



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y ESTUDIO INICIAL DE TERMOCROISMO A BAJA TEMPERATURA EN PEROVSKITAS DE MANGANESO



EXAMENES PROFESIONALES FAC. DE QUIM.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
JOSE LUIS MORALES CRUZ

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

OCTUBRE DE 1994





## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente: Profra. Cira Piña Pérez

Vocal: Profr. Alberto Alarcón Díaz

Secretario: Profra. María Asunción Castellanos Román

1er. suplente: Profra. Silvia Castillo Blum

2do. suplente: Profra. Margarita Chávez Martínez


Sitio donde se desarrolló el tema: División de Estudios de  
Posgrado. Facultad de Química. U. N. A. M.

Asesor: Dra. Cira Piña Pérez



---

Sustentante: José Luis Morales Cruz



---

*Algunos hombres ansian el conocimiento debido a una curiosidad natural y un carácter inquisitivo; algunos para entretener la mente con variedad y satisfacción; otros para ornamento y reputación; una parte por victoria y contentación; muchos por lucro y apariencia de vida; y solamente unos cuantos para emplear el regalo divino de la razón, para uso y beneficio de la humanidad.*

-FRANCIS BACON, 1561-1626

**A mis padres:**

**Por su apoyo incondicional y porque gracias a ustedes concluí esta meta tan anhelada.**

**A mis hermanos:**

**Mary**

**Hugo**

**A mi tía Cecy:**

**Por la gran ayuda brindada durante mi carrera.**

**A Vicky:**

**Al corregir errores ortográficos e impulsarme a terminarla.**

# Indice

	pag.
I.- Introducción	1
II.- Perovskitas	3
-Estructura y propiedades de las perovskitas	3
a).- Alteraciones simples	5
b).- Diferente tipo de Iones B	7
c).- Diferente tipo de Iones A	9
d).- La no-estequiometría	10
e).- Perovskitas superconductoras: ricas en defectos	16
III.- Antecedentes	19
a).- Compuestos $AMnO_3$ (con A=Ca, Sr, La, Eu, y Pr)	19
b).- Compuestos $AA'MnO_3$ ( A= Ca y/o La. A'= Ca, Sr, Bi, Nd)	22
c).- Compuestos $AB'MnO_3$ ( A= Sr y/o La, B'= Co y/o Cu)	26
d).- Perovskitas $AMnO_3$ (con A= Ca, Sr, Ba, La y Li)	28
IV.- Parte experimental	37
a).- Reacciones al Estado Sólido	37
1.- Técnica experimental	41
b).- Método de polvos de rayos-x	48
1.- Fundamento	49
2.- Técnica experimental	51
c).- Análisis por Infrarrojo	52
d).- Termocroísmo	54
V.- Resultados y discusión	55
VI.- Conclusiones	88
VII.- Bibliografía	90

## I.- Introducción.

El presente trabajo y como su nombre lo indica, tiene el objetivo de realizar la síntesis de varios compuestos de manganeso encaminada específicamente a la estructura tipo perovskita.

Se hace un breve estudio sobre la estructura y alteraciones que esta presenta para tener una idea sobre la diversidad de compuestos que pueden ser sintetizados y estudiados con fines estructurales, catalíticos, de actividad electrocatalítica, materiales dieléctricos, cátodos electroquímicos, entre otros. Por otra parte, se hace un estudio especial para las perovskitas de calcio, bario, estroncio y el compuesto de litio. En los que básicamente se mencionan sus propiedades, estructura o estructuras que presentan, métodos de síntesis, estudios de alta presión, de conductividad eléctrica, y no-estequiometría principalmente.

En la parte experimental se da una corta información, pero básica, sobre las reacciones al estado sólido, el método de análisis por rayos-x y por infrarrojo. Así, todos los compuestos se sintetizaron a partir de reacciones al estado sólido, en las cuales se parte de óxidos o carbonatos de alta pureza, se pesan en una balanza analítica, reciben un proceso de molienda y se colocan a alta temperatura para que la reacción se realice.

La caracterización se realizó por el método de polvos de rayos-x para determinar la fase o fases que estuvieran presentes al término del tratamiento térmico. El análisis por infrarrojo proporcionó datos a cerca de la coordinación que el ión Mn presenta.

En los resultados, se presentan los difractogramas obtenidos al finalizar el tratamiento térmico y un estudio de cada uno de ellos y se ofrece una posible explicación a los datos presentados.

Estos materiales presentan diversas propiedades físicas, por lo que se intentó realizar pruebas encaminadas a observar cambios en su conductividad eléctrica [33], pero al agregar nitrógeno líquido sobre las pastillas para observar el cambio antes descrito, estas sufrieron una variación de color. El fenómeno se denominó "termocromismo", ya que el color se ve influenciado por la temperatura. De todos los compuestos sintetizados solamente  $\text{BaMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  mostraron el fenómeno de una manera clara, en la parte de resultados y discusión se presentan las fotografías de cada una de ellos a temperatura ambiente y bajo el efecto del nitrógeno líquido.

El estudio sobre absorción en el espectro visible se realizó con un equipo de reflectancia difusa y los datos aportados hacen suponer que las variaciones observadas en las gráficas, sean a nivel macroscópico, las responsables del cambio de color que se observa.

Este trabajo es solamente el inicio para un posterior estudio del fenómeno termocrómico a un nivel más profundo, por lo que se tiene previsto para un trabajo posterior, realizar la síntesis de otros compuestos, dopar a los ya sintetizados, obtener rayos-x a baja temperatura, entre otros.

Este fenómeno es novedoso y hasta la fecha (1994) no ha sido reportado para los compuestos que se mencionan en la presente tesis.

## II.- Perovskitas

La estructura de las perovskitas se basa en un mineral específico conocido como perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ), descubierto por un mineralógico ruso de nombre Alekséovich von Perovski y descrita por vez primera en la década de 1830 por el geólogo Gustav Rose. La perovskita posee un arreglo atómico específico, y los compuestos con este arreglo estructural son conocidos como de la familia cristológica de las perovskitas. Son materiales formados por la combinación de elementos metálicos con no metales usualmente oxígeno. [1]

### Estructura y propiedades de las perovskitas

La perovskita en su forma ideal es descrita por la fórmula generalizada  $\text{ABX}_3$ , consistente de tres elementos químicos distintos (A, B y X), presentes en una razón de 1:1:3. Los átomos A y B son cationes metálicos y los átomos X son aniones no metálicos. Tomando como base un cubo: El catión A - el más grande de las dos clases de átomos metálicos - ocupa el centro del mismo, el catión B ocupa todas los vértices del cubo y el anión X los puntos medios de las 12 aristas del cubo. figura 1.

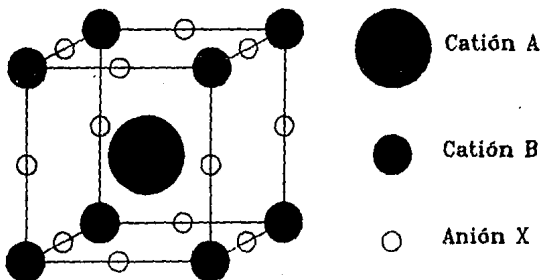


Fig. 1. Estructura perovskita



El mineral de perovskita en su variedad de titanato de calcio  $\text{CaTiO}_3$  de alta temperatura, cristaliza en la estructura ideal cúbica. El calcio al ser más grande que el titanio, ocupa el centro del cubo, los átomos de titanio ocupan todos los vértices y los oxígenos los puntos medios de las 12 aristas del cubo. Una gran cantidad de elementos pueden combinarse formando cientos de perovskitas ideales y/o dopadas conocidas hasta la fecha. Así, bario, potasio y elementos de tierras raras, son de los típicos elementos que pueden llenar la posición A. Un total aproximado de 50 diferentes elementos se conocen para adoptar los sitios B. La posición X puede ser ocupada no solamente por el oxígeno, sino también por no metales miembros de la familia de los halógenos: flúor, cloro, bromo. Docenas de compuestos que se conocen presentan la estructura ideal de la perovskita, tales como:  $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{CsCdBr}_3$ ,  $\text{LiBaF}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{EuAlO}_3$ , entre otros.

Algunas perovskitas ideales, son aislantes eléctricos: En ellas, todos los sitios atómicos están llenos, y los enlaces iónicos sujetan a los átomos y a los electrones firmemente en su lugar. Como consecuencia de esto los electrones se mueven con mucha dificultad a través del cristal.

Los fuertes enlaces que presentan muchas perovskitas las hace también resistente al marcado, difíciles de deformar y resistentes a la fundición. Sin embargo, el hecho de que los enlaces a lo largo de los tres ejes del cubo (x, y, z) son de entrada en tres dimensiones uniformes da una propiedad física conocida como isotropía, en la cual las propiedades del seno del material (tal como la compresibilidad o la conductividad eléctrica) son las mismas a lo largo

de cada uno de los ejes y por consiguiente a la largo, ancho y alto de todo el material.

No todas las perovskitas son estudiadas por el modelo de aislador isotrópico, antes mencionado. Así, un gran número de ellas deriva o se desvía de esta forma y por consiguiente son menos predecibles.

#### a).- Alteraciones simples

Muchas perovskitas son sometidas a distorsiones por que el catión central A es pequeño. Esta disparidad provoca que los átomos X y en algunos casos los átomos B se muevan fuera de posición.

Los cristalógrafos visualizaron cada movimiento pensando no en una celda unitaria como puede ser un simple cubo, sino como un cluster o grupo de poliedros. Cada catión B el cual define los vértices de un cubo, es rodeado con seis aniones, los cuales pasan a definir los vértices de un octaedro. El catión A, se considera ahora rodeado por ocho partes de octaedros, cada uno de los cuales contiene un catión B en el centro. Cuando el catión A es pequeño, los octaedros cuyos ejes estan alineados en la estructura perovskita, se inclinan. Como resultado de esto, la estructura se colapsa alrededor del catión A, bajando la simetría y pudiendo llegar a presentar otras propiedades, por ejemplo: ópticas, elásticas, eléctricas, etc. Docenas de diferentes perovskitas con estas características han sido identificadas.

Tanto en perovskitas distorsionadas, como en la forma ideal, los cationes B permanecen en el centro de los octaedros; En algunas perovskitas, sin embargo, los cationes B son ligeramente desplazados fuera del "centro" confiriéndole a los cristales una polaridad eléctrica, es decir, unos terminan cargados positivamente y otros terminan cargados negativamente. Sin embargo,

la dirección de fuera de centro puede ser cambiada colocando simplemente la muestra en un campo eléctrico. Los materiales que son a la vez polarizados y capaces de cambiar de polaridad bajo la influencia de un campo eléctrico son conocidos como materiales ferroeléctricos, los cuales tienen muchas aplicaciones.

Una perovskita ferroeléctrica (el titanato de bario  $\text{BaTiO}_3$ ) es la mejor electrocerámica conocida de uso comercial. El catión titanio fuera de centro almacena y libera energía eléctrica total y eficientemente. Es decir, cuando se les aplica un fuerte campo eléctrico, muchos de los cationes son energizados y desplazados, entonces, polarizan fuertemente al cristal. Cuando el campo eléctrico es removido, los cationes retornan lentamente a su posición normal y liberan la energía almacenada. [2]

El  $\text{BaTiO}_3$  se puede también incorporar en capacitores, estos pueden almacenar carga proveniente de corrientes de pulsos, para posteriormente liberar la carga almacenada entre cada pulso y producir de este modo una corriente directa estable. También tienen un amplio uso como protector en computadoras, así, cuando hay una descarga eléctrica, el cristal se "alarga" adsorbe el pulso eléctrico y lo disipa lentamente.

La piezoelectricidad del titanato de bario lo hace viable en la construcción de transductores que convierten la energía mecánica en energía eléctrica y viceversa. En bocinas por ejemplo, los transductores de titanato de bario, transfieren las vibraciones a una membrana como una respuesta a señales del tipo electrónicas, generando ondas de sonido. En micrófonos tales transductores almacenan y liberan energía eléctrica como una respuesta a la presión provocada por las ondas del sonido.

En la literatura se informa en años recientes, que el titanato de bario tiene también aplicación como un nuevo sensor de  $\text{CO}_2$  [3]. Basandose principalmente sobre cambios en su capacitancia.

Se encontró que presenta su más alta sensibilidad al  $\text{CO}_2$  en particular en la composición equimolar  $\text{CuO-BaTiO}_3$ , llegando a medir concentraciones de 100 a 60 000 ppm. Con una temperatura óptima de operación de 729 K y 10 Hz en frecuencia.

La principal ventaja de los electrodos a base de  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{CuO-BaTiO}_3$  sobre otros materiales para sensores son su alta estabilidad y su bajo costo, ya que por ejemplo, los electrodos de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  o bien  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -polietilenglicol en poros de alúmina, son bastante inestables además de que las medidas de resistencia dependen de la concentración de  $\text{CO}_2$  en solución con lo cual se aumenta el grado de error para una correcta determinación de este gas.

#### b).- Diferente tipo de iones B

Los óxidos tipo-perovskita de fórmula química  $\text{ABX}_3$  aparte de presentar cationes fuera de centro u octaedros distorsionados, existen muchos otros que también se desvían de la composición y sus sitios A y/o B pueden estar ocupados con dos o más tipos de cationes. Así, en el óxido de calcio uranio ( $\text{Ca}_2\text{CaUO}_6$ ), los átomos de calcio ocupan todos los sitios de A, pero los sitios octaédricos B son equitativamente ocupados por iones de calcio y uranio. Los cationes B se "ordenan" alternativamente en sus posiciones puntuales por toda la estructura, la cual está distorsionada por que los iones de calcio en la posición B son significativamente más grandes que los iones uranio.

Los centros octaédricos pueden estar ocupados con iones de diferente carga.

El óxido de bismuto bario, es un semiconductor y es descrito algunas veces por la fórmula  $BaBiO_3$ , está como una perovskita de "valencia mixta", es decir, presenta dos variedades distintas de iones bismuto. La designación usual es así:  $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_8$  y la distribución de iones bismuto es semejante al óxido de calcio uranio, solo que los sitios octaédricos B, son ocupados equitativamente por los iones  $Bi^{3+}$  y  $Bi^{5+}$  en forma alterna en todo el cristal.

El óxido de bario y plomo  $BaPbO_3$ , provee una dramática demostración en el cambio de propiedades como resultado de hacer pequeñas variaciones en los elementos que ocupan la posición B. Por reemplazar el plomo con incrementos de bismuto, se puede crear una serie continua de composición variante de óxido de plomo bario a óxido de bismuto bario ( $BaPbO_3 - BaBiO_3$ ). En la composición aproximada de  $BaPb_{0.8}Bi_{0.2}O_3$  el compuesto se comporta como un semiconductor. En adición a lo anterior, diferentes composiciones en la serie continua de estos óxidos (óxido de plomo bario y óxido de bismuto bario), dan lugar a los compuestos intermedarios, los cuales pueden presentar el fenómeno de superconductividad cuando estos son enfriados cerca del cero absoluto.

Las sustituciones del catión B son comercialmente importantes para un grupo de perovskitas conocidas como PZT (plomo-zirconio-titanio). La designación del grupo se inicia con la fase de titanato de plomo ( $PbTiO_3$ ) y la serie se crea cuando el zirconio sustituye al titanio hasta que se forma el zirconato de plomo ( $PbZrO_3$ ). Todos los cristales PZT presentan un fuerte efecto piezoeléctrico ( una pequeña compresión puede resultar en almacenar y

liberar 100 volts de potencial eléctrico ); haciendo que este material se encuentre en un amplio surtido de aparatos incluyendo entre otros, bocinas, cambiadores eléctricos, indicadores de presión y generadoras de chispa para cortadoras de pasto.

Los cristales de PZT de diferente composición, vibran a distintas frecuencias como respuesta a un campo eléctrico. Los fabricantes de televisores le sacan provecho a este efecto de composición y generalmente emplean algunas de estas perovskitas PZT como filtro para reducir sonidos no deseados (el cristal intercepta impulsos eléctricos no deseados y enmascara por lo tanto las frecuencias indeseables ).

#### c).- Diferente tipo de iones A

Otra clase de variación composicional (cationes múltiples en la posición A), se presentan en el silicato de hierro-magnesio  $(Mg,Fe)SiO_3$ , el cual adopta la estructura de perovskita a presiones de algunos cientos de miles de atmósferas. Los patrones de difracción de rayos-x, de difracción de neutrones y microscopía de alta resolución indican que la proporción de hierro y magnesio que ocupan los sitios A puede variar. Debido a que tanto el hierro como el magnesio son pequeños, los octaedros que encierran los átomos de silicio en las esquinas no pueden permanecer rectos o en su forma ideal y como una consecuencia de esto, los octaedros se distorsionan.

Estudios de alta presión sugieren que los silicatos de hierro-magnesio y los silicatos de calcio  $(CaSiO_3)$ , el cual también adopta la estructura de perovskita cuando es sometida a grandes presiones, son los compuestos dominantes en el manto más bajo de la tierra, una región que se extiende desde 670 kilómetros hasta aproximadamente 2900 kilómetros y constituyen por lo

tanto más de la mitad del volumen terrestre. Estudios hechos en el manto superior el cual contiene minerales de silicatos tales como: granate, olivinas, espinelas y piroxenos demuestran que estos pueden ser transformados en silicatos de hierro-magnesio y silicatos de calcio tipo perovskita, debido a las altas presiones y temperaturas que se encuentran en el interior de la tierra. Los estudios también sugieren que cuando los átomos de hierro en los silicatos de hierro-magnesio tienen una carga de +2, la perovskita resultante es un aislante y cuando los átomos de hierro tienen carga de +3, la perovskita se convierte en un conductor más eficiente del calor y la electricidad. [4]

Como resultado de lo anterior, si los silicatos de perovskitas son abundantes en hierro +3 en el manto más bajo, la mitad de la tierra tiende a ser un mejor conductor de lo que se había pensado. La evidencia adicional encontrada hace posible reexaminar las ideas acerca de la temperatura inicial de la tierra, la velocidad a la cual se enfría en un tiempo dado y que tan rápido es posible que pierda calor en un futuro inmediato.

#### d).- La no-estequiometría.

Hasta este momento se han descrito perovskitas distorsionadas o con composición variable, teniendo la particularidad de que todas son del tipo estequiométrico, es decir, tienen un total de dos cationes para tres aniones. Existe sin embargo, otra variedad de perovskitas o de estructuras relacionadas con perovskitas que son no-estequiométricas, estas poseen sitios vacantes que estaban ocupados inicialmente por átomos.

Treinta años de investigación en diferentes sistemas, desarrollando nuevas técnicas experimentales ha hecho que el conocimiento sobre la no-estequiometría se incremente en los últimos años [5]. El primer avance en este

sentido, fué realizado por Frenkel, Schottky y Wagner quienes proponen tres tipos de comportamiento no-estequiométrico: El primer tipo o la región estequiométrica cercana, el segundo tipo o región de defectos extendidos y el tercer tipo o defectos de comportamiento no-estequiométrico.

En el primer tipo o la región estequiométrica cercana, se caracteriza por que los defectos de concentración son muy pequeños y solo defectos puntuales ocurren.

El segundo tipo es la región de defectos extendidos, donde el límite de concentración excede al 0.1 % pudiendo llegar a interactuar con los defectos puntuales. La temperatura influye en la transición del primero al segundo tipo, donde el término entrópico se incrementa al aumentar la temperatura, desplazando la transición a defectos de concentración más altos.

Dependiendo de la magnitud de los defectos y en particular de su concentración, estos pueden extenderse e interactuar formando una nueva fase del tercer tipo de altos defectos de comportamiento no-estequiométrico. Esta transición orden/desorden es influenciada por la temperatura y concentración de modo muy similar al mencionado anteriormente.

La gran mayoría de las perovskitas deficientes en oxígeno, quedan agrupadas en el tercer tipo. La desviación en la estequiometría  $\delta$  en  $ABX_{3-\delta}$  puede llegar a ser de hasta 0.5. Sin embargo en otros sistemas,  $\delta$  puede ser mayor a 0.5 como en el caso del compuesto  $YBa_2Cu_3O_{7.5}$  con  $\delta = 0.75$  ( $Y_{1/3}Ba_{2/3}CuO_{2.25}$ ), en donde se observa que a grandes valores de  $\delta$ , grandes cambios en sus propiedades. De ahí que la no-estequiometría en perovskitas a llegado a jugar un papel importante en sus distintas propiedades.



Se puede visualizar la formación de grupos o racimos de perovskitas idealizadas (figura 2) en la que solamente hay octaedros sin distorsionar  $MO_6$ . En la figura 3, se puede representar la no estequiometría del compuesto  $LaMO_{3-\delta}$  formandose una coordinación de pirámide cuadrada y como ejemplo tenemos a  $LaMnO_{3-\delta}$  y  $SrMnO_{3-\delta}$ . Si la concentración de estos grupos es alta y comienzan a interactuar entre sí, se forman racimos más grandes y llegan a formar una nueva fase (dependiendo principalmente de la temperatura) existiendo dos posibles caminos para esta interacción, una interacción lineal y otra que es conocida como "vecindad".

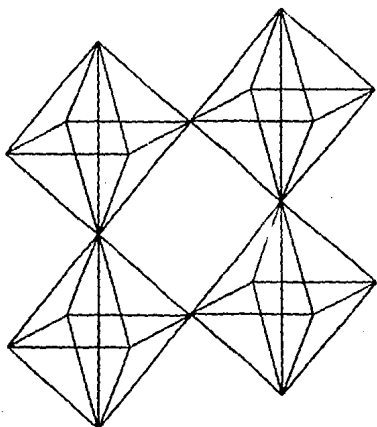
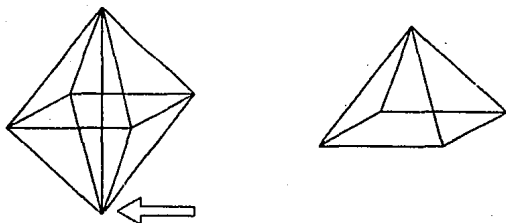


Fig. 2 octaedros

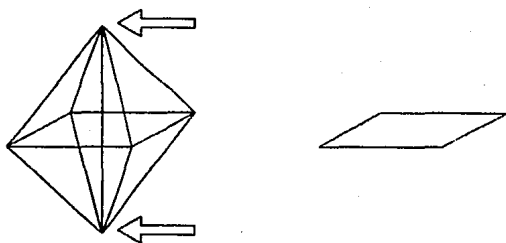
La interacción lineal se observa en la figura 4 en donde la coordinación del ión M puede cambiar de octaedro a cuadrado plano por el efecto de remover dos iones de oxígeno en una sola dimensión, y como ejemplo de este tipo de interacción tenemos la fase  $\text{La}_4\text{Ni}_4\text{O}_{11}$  ( $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ,  $\delta=0.25$ ) y los compuestos en la serie continua de la perovskita titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) hacia el compuesto oxígeno-deficiente de ferrita de calcio ( $\text{CaFeO}_{2.5}$ ) ilustran una secuencia de pérdida de átomos. En los compuestos superiores deficientes en oxígeno de titanato de calcio (tal como  $\text{Ca}_2\text{FeTiO}_{5.5}$  y  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_{5.33}$ ) el oxígeno deficiente resulta en capas consistentes de cationes hierro B que son rodeados por cuatro átomos de oxígeno en lugar de los anteriores seis.

Otra posible interacción es la conocida como "vecindad" en donde el octaedro  $\text{MO}_6$  pierda dos iones oxígeno vecinos en una arista y como resultado de esta remoción presenta una coordinación tetragonal, figura 5 y como ejemplo tenemos la fase  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$  con  $\delta=0.125$  o  $\text{La}_3\text{Mn}_8\text{O}_{11}$  y  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$  con  $\delta=0.25$  o bien  $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$ .

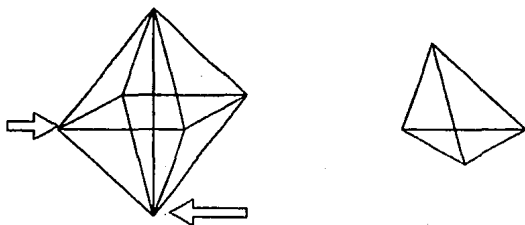
En general este tipo de defectos dependen de la configuración electrónica del ión metálico. Así el  $\text{Ni}^{2+}$  tiene una fuerte tendencia a la coordinación cuadrado plano, el  $\text{Cu}^{2+}$  se sabe que tiene diferente coordinación: tetragonal, cuadrado plano, pirámide cuadrada y bipirámide trigonal. El ión  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  posiblemente tetragonal y octaédrico.



**Fig. 3 Vacancia de un oxígeno**



**Fig. 4 Interacción lineal en una dimensión**



**Fig. 5 Interacción lineal de "vecindad"**

Tales complejidades como la no-estequiometría , octaedros desplazados, cationes fuera de centro y cationes múltiples pueden darse juntos o separados en cualquier combinación. Desde luego un número infinito de variantes de perovskitas es posible. En realidad algunas perovskitas y tipo-perovskitas, son no-uniformes es decir, tienen defectos dados al azar que no pueden ser anticipados de antemano. Son pequeños defectos que ocurren por ejemplo cuando un solo cubo queda fuera de sitio, o bien un poliedro está desplazado anómalamente, la existencia de una capa donde otro tipo de capa está normalmente, una ruptura en una secuencia de cationes alterados y defectos puntuales, los cuales aparecen en general cuando un solo átomo es desplazado o bien es reemplazado por un elemento distinto.

Los defectos en las perovskitas pueden ocurrir a gran escala. Por ejemplo, un fenómeno conocido como "maclado" o "enlace doble" es aquel en el que grandes secciones de un cristal pueden ser idénticas en todas partes, pero orientadas en una dirección diferente, ( se puede comparar como si cada grano tuviera un espejo y su grano vecino fuera su imagen especular ) en donde los límites de cada "macia" o grupo de cristales en posiciones opuestas, aparecen como estriaciones o fracturas en el cristal.

Como un rasgo característico de las perovskitas, el fenómeno de "macia" es parecido a lo que ocurre a cualquier espécimen que derive de una forma cúbica ideal, y puede tener efectos dramáticos favorables o desfavorables sobre propiedades eléctricas u otras propiedades. Por ejemplo, los campos eléctricos pueden desplazar los enlaces dobles, en un proceso que consume energía y reduce potencialmente la polarización de perovskitas ferroeléctricas. Para

asegurar su efectividad en aplicaciones comerciales, los fabricantes introducen impurezas que tienen el efecto de fijar los límites "dobles" y con ello logran prevenir que estos se muevan.

Por ejemplo: el titanato de bario presenta el fenómeno de macla, siendo este un problema ya que la eficiencia del material disminuye notablemente. Para minimizar el fenómeno, generalmente se adiciona manganeso con lo cual se logra fijar el enlace. [6]

#### e).- Perovskitas superconductoras: ricas en defectos

En las perovskitas, los efectos eléctricos debidos a variaciones estructurales o defectos en el cristal son comunes hasta un cierto punto, pero las más duramente afectadas por ellos son las más nuevas perovskitas: los superconductores de alta temperatura.

En febrero de 1987, Ching-Wu (Paul) Chu y colaboradores de la universidad de Houston y la universidad de Alabama en Houtsville mostraron una sustancia que desarrollaba la superconductividad a 93 grados K. Formaron el material a partir de óxidos de litio y cobre con carbonato de bario.

El principal problema se genera al tratar de saber la relación exacta de la muestra superconductoras, la cual resultó ser finalmente en una razón de 1: 2: 3 litio, bario y cobre respectivamente, por lo cual el superconductor fué llamado 1-2-3 o YBCO.

La principal incertidumbre en cuanto a la composición de la fase, fué el número exacto de átomos de oxígeno, porque la microsonda electrónica, no pudo distinguir nada con respecto a ese elemento.

Como se conoce la carga de los iones litio y bario +3 y + 2 respectivamente, los iones cobre pueden tener las cargas +1, +2 o +3 y el oxígeno carga de -2, se llegó a deducir que el contenido de oxígeno en la muestra era de 6.5 porque el cobre en la mayoría de los compuestos está como un ión +2. La fase se aproximaba a la composición  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ .

Los trabajos de Argonne National Laboratory, que emplearon técnicas de difracción de neutrones, determinaron las posiciones de los oxígenos. Ellos también mostraron que la muestra 1-2-3 puede tener hasta siete átomos de oxígeno y que el óxido de litio bario cobre, en algunas ocasiones tiene seis átomos de oxígeno, en otros casos siete y en otros solamente fracciones entre estos.

De particular interés es mencionar que los átomos de cobre no están rodeados de los usuales octaedros, mostrando en este caso, insistentemente coordinación cuadrado plano y pirámide de base cuadrada y están rodeados por lo tanto de cuatro o cinco átomos de oxígeno. En ambos arreglos los átomos de cobre descansan sobre el mismo plano, en donde los 1-2-3 y otros superconductores de alta temperatura presentan superconductividad, es decir, en direcciones paralelas a los planos del cobre. Algunas teorías suponen que este arreglo contribuye a remarcar las propiedades electrónicas de los materiales.

A pesar de tener rasgos únicos, los compuestos 1-2-3 tienen muchas de las características de otras perovskitas no ideales, tales como cationes ordenados, pérdida de átomos de oxígeno, macla, numerosos defectos puntuales y errores al ordenar capas.

Sin embargo, tal como los superconductores lo han dado a demostrar, las desviaciones también proveen de una gran oportunidad para el desarrollo de materiales electrónicos revolucionarios.[1]

### III.- Antecedentes.

Las perovskitas de manganeso son de gran importancia ya que muchas de ellas se estudian desde un punto de vista teórico en relación a su estructura y defectos que esta presenta y por sus usos y aplicaciones en diversas áreas de ciencia y tecnología.

A finales de los años 70 y durante los 80's, se llegó a comprobar que los óxidos con estructura tipo perovskita de fórmula general  $ABO_3$  en donde A = tierras raras y B = manganeso, son además de buenos conductores de la electricidad, excelentes materiales para ser usados como electrodos de aire o interconectores en celdas de combustible de alta temperatura y como catalizadores [7].

#### a).- Compuestos $AMnO_3$ (con A=Ca, Sr, La, Eu y Pr)

Los óxidos cúbicos tipo-perovskita de fórmula química  $ABX_3$  con A= iones alcalinotérreos (+2), X= oxígeno (-2) y B= Mn (+4), presentan interesantes propiedades eléctricas y magnéticas. Por ejemplo, el ión  $Mn^{4+}$  en  $SrMnO_3$  toma el estado de espín con la configuración electrónica  $(d_g)^3 (d_g)^0$ . Esto se conoce por medidas de resistencia eléctrica en donde el  $SrMnO_3$  no es conductor en comparación a los casos  $SrFeO_3$  y  $SrCoO_3$ . El  $SrMnO_3$  es antiferromagnético con una temperatura de Néel de 260 K.[8]



Con respecto a fases con deficiencia en oxígeno A. Reller y col. [9] comunican que cierta clase de catálisis oxidativa llevada a cabo por molibdatos de bismuto y un buen número de fases relacionadas con la perovskita [10] en la que aparece el compuesto  $\text{CaMnO}_{2.8}$  y otros, son particularmente atractivos como agentes potencialmente eficientes para la conversión de hidrocarburos lineales a aromáticos.

En el área de la actividad electrocatalítica y con relación a las propiedades de adsorción de  $\text{O}_2$  los óxidos tipo perovskita  $\text{LnMnO}_3$  ( $\text{Ln} =$  tierras raras) investigados por Sakaguchi y col. [11] encontraron que el electrodo con catalizador de  $\text{EuMnO}_3$  presenta la más alta actividad electrocatalítica y éste mismo mostró una habilidad en la adsorción química a temperatura ambiente, no así el  $\text{LaMnO}_3$  ya que solo la realiza a una temperatura mayor de  $200^\circ\text{C}$ .

Dentro del área de pantallas electroluminiscentes Matsuoka y col., desarrollaron un óxido dieléctrico al cual llamaron negro Pr-Mn [12], el cual aplicado en pantallas presenta un contraste alto y un manejo bajo de voltaje con una mejor claridad de lo que se observa en pantalla, el cual lo hace excelente para computadoras personales, instrumentos de panel en automóviles etc.

La fase química de este material es, una vez más, un óxido tipo perovskita de fórmula  $\text{PrMnO}_3$ , con una composición del 50 al 85 % de manganeso. Presentó un coeficiente de absorción de luz mayor a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  a  $50 \text{ nm}$ , una resistividad mayor a  $108 \Omega \cdot \text{cm}$  y una constante dieléctrica de 200-300 a  $10 \text{ KHz}$  lo cual lo hace un excelente material para pantallas.

Kertesz y col. al estudiar el compuesto  $\text{LaMnO}_3$  y otros más, comprobó que la resistividad varía y que es probable que se deba a desviaciones estequiométricas en el sistema  $\text{LaMnO}_{3-x}$ , en el cual los iones  $\text{Mn}^{4+}$  crean huecos en la banda de conducción [7].

Takeshi Sasaki y col. mencionan que el  $\text{LaMnO}_3$  puede sustituir muy bien a otros material como electrodo de aire para celdas de óxidos sólidos de alta temperatura, porque es químicamente estable a alta temperatura, tiene buenas propiedades catalíticas, alta conductividad iónica y una expansión térmica que rivaliza con el electrolito sólido óxido de litio estabilizado con zirconia que generalmente se usa. [13]

La mezcla de óxidos tipo perovskita son materiales que también se usan para el estudio en tratar de relacionar la estructura y propiedades que puedan ser aplicadas principalmente en el área de catálisis. El  $\text{LaMnO}_3$  presenta una alta actividad catalítica [14] así, Nitadori y col [15] lo emplean para tratar de elucidar las relaciones existentes entre las propiedades catalíticas y la composición del catalizador, haciendo énfasis sobre la reactividad del oxígeno en el interior del material y sobre la superficie del compuesto.

b).- Compuestos  $AA'MnO_3$  (A= Ca y/o La, A'=Ca, Sr, Bi, Nd)

Kertesz y col. al estudiar el compuesto  $La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_3$  para ser usado como electrodo de aire o interconector en celdas de combustible a alta temperatura [7], Encontró que la resistividad para este compuesto a una temperatura de 700 °C varía entre 0.06 y 10  $\Omega$  cm , y que es probable que se deba a desviaciones estequiométricas en el sistema  $LaMnO_{3-x}$  en el cual los iones  $Mn^{4+}$  crean huecos en la banda de conducción. La concentración de iones  $Mn^{4+}$  puede sin embargo ser incrementada por la sustitución de un catión divalente tal como el  $Sr^{2+}$  por  $La^{3+}$ . Aunque la conductividad eléctrica a temperatura ambiente de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  se incrementa con el contenido de estroncio hasta un valor de aproximadamente  $x = 0.8$ , pero para su aplicación en celdas de alta temperatura la concentración de estroncio debe ser limitada a un valor igual o menor a  $x = 0.16$  ya que a valores más altos de  $x$ , se lleva a cabo una reacción significativa entre el electrodo y el electrolito  $ZrO_2$  a la temperatura a la cual operan las celdas.

Nitadori y col. [15] al tratar de elucidar las relaciones existentes entre las propiedades catalíticas y la composición del catalizador, hacen un especial énfasis sobre la reactividad del oxígeno en el interior del material y sobre la superficie del compuesto. Encuentran que la actividad catalítica de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0 < x < 1.0$ ) para la oxidación de propano a 227 °C se incrementa gradualmente con la sustitución de Sr, pero la actividad oxidativa decrece en el extremo más alto de la sustitución, mostrando un máximo en  $x=0.6$ . La reducción de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  por pulsos de CO a 300 °C, para convertir CO a

CO<sub>2</sub> muestra que el catalizador fué reducido más fácilmente cuando x se incrementa inicialmente, pero muestra un máximo para La<sub>0,4</sub>Sr<sub>0,8</sub>MnO<sub>3</sub> y después comienza a declinar.

Esto puede indicar que la reducción de Mn<sup>4+</sup> a Mn<sup>3+</sup> fué suprimido por dopar con Sr<sup>2+</sup> y que las vacancias de oxígeno se forman a altos valores de x teniendo una posible estructura deficiente en oxígeno, siendo muy probable que como el valor de x se incrementa, el ión óxido en la superficie tienda a desorber formandose coordinación insaturada en el sitio B sobre la superficie. El incremento de la coordinación insaturada del ión Mn explica el incremento de la velocidad de equilibrio y la actividad catalítica, el cambio de estas propiedades ocurre en x=0.6 causado probablemente por la presencia de la fase SrMnO<sub>3</sub>, es también viable según Nitadori, que parte de la superficie para x > 0.6 fuese cubierta por la fase menos activa y rica en Sr.

También se han hecho estudios para la descomposición de N<sub>2</sub>O (óxido nitroso) en el sistema La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> para ver la actividad de los iones Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup>. Este metal, al presentar valencias variables y que se pueden controlar, las hace ideales para este tipo de estudios. Así, S. Louis Raj y col. [16] indican un mínimo en la energía de activación a x = 0.41 correspondiente a un 50 % de Mn<sup>4+</sup>, el proceso de catálisis posee entonces el máximo de actividad catalítica. De esto ellos sugieren que los iones Mn<sup>4+</sup> y Mn<sup>3+</sup> no actúan de manera individual ya que son parte de un gran grupo que actúa tanto como donador de electrones como aceptor de electrones, es decir, el par redox Mn<sup>3+</sup> / Mn<sup>4+</sup> tiene la capacidad de facilitar la transferencia de carga en la reacción de descomposición. Se puede por consiguiente postular que en la reacción de descomposición al inicio, el N<sub>2</sub>O se adsorba como una especie aniónica

preferentemente en los sitios  $Mn^{3+}$ . Esto se puede seguir por la reacción de superficie y las especies  $O^{2-}$ , provocando que migre a los sitios adyacentes  $Mn^{4+}$  desde el cual se desorbe como oxígeno molecular, después el electrón se transfiere hacia la superficie. El electrón que se transfiere en los pasos anteriores no es necesariamente de los iones  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$  que se menciona, ya que el contenido del par  $Mn^{3+} / Mn^{4+}$  en la muestra se encontró ser el mismo antes y después de ser usado en la reacción, con lo cual se puede llegar a deducir que ambos iones están activos al principio y al final de la reacción.

Otros estudios sobre la actividad catalítica de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  en soporte de alúmina para la oxidación de CO han mostrado que se tiene un máximo de actividad catalítica en el intervalo  $x=0.3-0.5$ . La oxidación de  $NH_3$  sobre  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  estudiado por Vrieland [17] ha revelado que la selectividad hacia  $N_2O$  decrece en  $x = 0.4$ . Estos trabajos son consistentes con los resultados anteriormente descritos por Raj y se puede explicar su actividad en base al par redox  $Mn^{3+} / Mn^{4+}$ .

Gallagher al estudiar una serie de catalizadores y comprobar su reactividad, encuentra que el compuesto  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  tiene una mejor actividad catalítica que otros materiales basados en  $LaMnO_3$ . [18]

Takeda y colaboradores al realizar comparaciones con distintos óxidos de manganeso tipo perovskita, encuentran que el compuesto  $LaSrMnO_3$  presenta una actividad electrocatalítica regular. [19]

En el área de electroquímica, Karlsson menciona que el cátodo de aire alcalino es un versátil componente electroquímico, cuyas aplicaciones son por ejemplo: celdas de combustible alcalino [20], baterías metal-aire y electrodos cloruros-álcalis. Existiendo un amplio número de compuestos que pueden ser sugeridos como electrocatalizadores para los cátodos de aire. Estos catalizadores se agruparon en tres grandes grupos: 1.- metales nobles, 2.- catalizadores carbón- organometálicos y 3.- óxidos metálicos.

Los óxidos metálicos tienen un bajo costo en comparación a los de carbón, los cuales aun siendo termodinámicamente inestables, bajo ciertas condiciones, presentan un mayor tiempo de vida útil.

Así, se tiene pensado fabricar cátodos de aire con carbón y óxidos metálicos, capaces de descargar una alta densidad de corriente [21]. Las perovskitas de manganeso  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$  y  $\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{MnO}_3$  según Karlsson pueden ser usadas para la fabricación de electrodos de difusión-gas con una aceptable vida útil y desempeño. Teniendo como inconveniente su sensibilidad de casi todas ellas hacia una destrucción reductiva durante su manufactura y en la reducción del oxígeno catódico.

Se sabe que los sistemas  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_2$  y  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_2$  tienen un doble cambio al interaccionar y como resultado de esta interacción, las propiedades ferromagnéticas y conductividad metálica aparecen simultáneamente. En estos sistemas, los iones manganeso presentan una mezcla de valencias y sus estados de espín fluctúan entre estados trivalentes y estados cuadrivalentes. Esta fluctuación de espín es muy similar a la de los superconductores de alta Tc. De esta observación, Toshiyuki Ohno y colaboradores [22] proponen que la

fluctuación de espín puede transportar algún tipo de información sobre el par cobre a través de la tricapa  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y / \text{La}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MnO}_z / \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Concluyen que la dependencia de la temperatura en los campos resonantes y la intensidad de las señales no son muy diferentes entre una película de perovskita y la superconductor en tricapa, pero la línea de resonancia es más ancha cuando la capa  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_z$  (perovskita) se encuentra entre las dos capas superconductoras. Con esto se da una evidencia que éste nuevo efecto de proximidad observado en la tricapa YBCO/LSMO/YBCO fué relacionado con las fluctuaciones de espín de este sistema.

c).- Compuestos  $\text{AB}'\text{MnO}_3$  ( A= Sr y/o La, B'= Co y/o Cu)

En el sistema  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , la solución sólida es formada sobre todo el intervalo de composición con la estructura cúbica tipo-perovskita. Existiendo un cambio de ferromagnetismo a antiferromagnetismo en aproximadamente  $x=0.33$  para este sistema según Yoshiasa y col. [8] en la cual explican también, que las variaciones en las distancias entre los iones Co y Mn al ión óxido más cercano es debido a que los iones  $\text{O}^{2-}$  son más fuertemente atraídos hacia el ión  $\text{Mn}^{4+}$  en la combinación Co-O-Mn.

El sistema  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-y}$  estudiado por Gallagher y col [18] da una muestra más de una variante de perovskita que se puede sintetizar, estudiar y donde el manganeso está una vez más presente. Así Gallagher estudia el sistema antes mencionado en un intervalo de  $0 < x < 0.8$ , en donde las muestras colocadas en cerámica o en polvos de alúmina presentaron actividad catalítica

para la oxidación de CO, (con una potencial área de aplicación en el control de emisiones automovilísticas altamente contaminantes) principalmente para  $0.4 < x < 0.7$  donde la actividad fue más alta y para  $x=0.5$  es comparable con la cromita de cobre y más grande que de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  mencionado en un párrafo anterior. Este sistema presenta también al igual que otros catalizadores un "envenenamiento" con  $\text{SO}_2$  este envenenamiento se puede reducir incorporando Pt por sustitución según Gallagher. Comparó también la actividad catalítica en donde las constantes de velocidad por unidad de área de 200 a 400 °C siguieron el siguiente orden para los catalizadores estudiados:  $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Pt} > \text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-y} > \text{cromita de cobre} > \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 > \text{otros materiales basados en LaMnO}_3$ . En donde el  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-y}$  es más estable que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  al ser calentado en una atmósfera de 10%  $\text{H}_2$  + 90%  $\text{N}_2$ .

En su trabajo sobre el fenómeno de polarización catódica Takeda y col. [19] comparan el comportamiento relativo en la reducción de oxígeno en película fina de electrodo para la serie de óxidos de perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-z}$  (M= Mn, Fe, Co,  $0 < x < 1$ ). Presentando el compuesto  $\text{LaSrCoO}_3$  una excelente actividad electrónica seguida de  $\text{LaSrMnO}_3$  y  $\text{LaSrFeO}_3$ .



d).- Perovskitas  $AMnO_3$  (con A= Ca, Sr, Ba, La y Li )

J. B. MacChesney y col. al estudiar fases de manganatos menciona: "fueron preparadas (las fases) por técnicas convencionales de cerámica" [23]. Por medidas magnéticas encuentra que la fase  $CaMnO_3$  es débilmente ferromagnética y posteriormente antiferromagnética y al dopar con estroncio preserva su ferromagnetismo pero hay un significativo aumento en la temperatura a la cual se da el cambio (temperatura de Néel). Al hacer medidas de resistividad a  $CaMnO_3$  a 198 K y a 78.5 K, encontraron 1.6 y  $3.2 \times 10^3 \Omega cm$  respectivamente.

Vacancias de oxígeno en  $CaMnO_{3-x}$  estudiados por A. Reller y colaboradores, muestran esquemas de estructuras no estequiométricas, así por ejemplo, para  $CaMnO_{2.75}$  ( $a = 5.35 \text{ \AA}$ ,  $b = 21.0 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.47 \text{ \AA}$ ) maneja estructuras basadas sobre octaedros y pirámides cuadradas, detectables solo por difracción de electrones, difracción de rayos-x y difracción de neutrones en presencia de la fase pura. [24]

El artículo sobre las propiedades eléctricas de  $CaMnO_3$  estudiadas por Taguchi [25], menciona la síntesis para este compuesto, "La muestra se preparó partiendo de compuestos grado reactivo de  $CaCO_3$  y  $MnCO_3$  calcinados primeramente a 800 °C y colocados después a 1300 °C bajo un flujo de oxígeno puro por un tiempo de 24 horas". Presentando una estructura perovskita ortorrómbica con débil ferromagnetismo con una  $T_N = 123 \text{ K}$  la cual se incrementa cuando disminuye el contenido de oxígeno. Los parámetros de celda que él obtiene son:  $a = 5.28 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.45 \text{ \AA}$  y  $c = 5.26 \text{ \AA}$ , las cuales son independientes del contenido de oxígeno en la muestra para cuando el

subíndice 3 toma el valor de 2.85, 2.92 y 2.97. Todas las muestras son semiconductoras tipo-n cuya resistividad eléctrica decrece cuando disminuye el contenido de oxígeno.

Los parámetros de celda se incrementan al aumentar X en el sistema  $(Ca_{1-x}La_x)MnO_3$  y la estructura cambia de ortorrómbica a tetragonal cuando  $x = 0.2$ . Por análisis térmico diferencial obtienen dos picos endotérmicos a 890 y a 915 °C. Al estudiar los compuestos por difracción de alta temperatura a 900 °C y 920 °C en donde se dan los picos antes mencionados, se encontró que a temperatura ambiente es ortorrómbica, a 900 °C es tetragonal con  $a = 5.33 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.53 \text{ \AA}$  y a 920 °C la estructura es cúbica con  $a = 3.77 \text{ \AA}$  [26].

Tamura y Kurtyama en su artículo [27] concluyen que para  $Ca_{0.2}La_{0.8}MnO_{3.5}$  la deficiencia de oxígeno tiende a incrementar la temperatura de Debye a temperatura ambiente. También proporcionan datos de puntos de transición magnética obtenidos por mediciones de calor específico.

"La síntesis de compuestos no-estequiométricos -según Poeplmeier y colaboradores- depende en gran parte del material de partida, del cual sus características pueden influir grandemente en la reactividad del material" [28]. Sus resultados revelan un ordenamiento de las vacancias de oxígeno no visto antes en estructura tipo perovskita y una inusual coordinación de pirámide cuadrada para el catión  $Mn^{3+}$ . Sintetizaron  $CaMnO_3$  partiendo de un precursor de calcita ( $CaMn(CO_3)_2$ ) y lo redujeron a  $CaMnO_{2.5}$  por calentamiento de 300-325 °C y un flujo de 10%  $H_2 / He$ . Los cuales caracterizaron por rayos-x y espectroscopía infrarroja, en donde la posición de las bandas en el espectro, son características de un cierto carácter  $\pi$  de el enlace entre el Mn y el O.

Encontraron que  $\text{CaMnO}_{2.5}$  presenta una celda unitaria ortorrómbica con  $a = 5.43$  Å,  $b = 10.24$  Å y  $c = 3.74$  Å. Por otra parte, evidenciaron una valencia mixta para la fase  $\text{CaMnO}_{2.75}$  y mencionan que la coordinación del catión  $\text{Ca}^{2+}$ , cambia de 12 (4+4+4) en  $\text{CaMnO}_3$  a 10 (3+4+3) en  $\text{CaMnO}_{2.5}$  [29].

En su artículo sobre propiedades magnéticas de  $\text{SrMnO}_3$ , Battle y col. mencionan: "el interés a menudo ha sido centrado sobre el fenómeno de ferromagnetismo o antiferromagnetismo a temperaturas relativamente altas, ya que ésta estructura tiene la habilidad de estabilizarse con cationes de alto estado de oxidación y contener una gran cantidad de aniones en los sitios vacantes, todas las perovskitas presentan un empaquetamiento compacto esencialmente de capas  $\text{AO}_3$  con el metal de transición ocupando los huecos octaédricos entre las capas, las cuales pueden ser apiladas en arreglos cúbicos o hexagonales y algunos casos, mezclas de estos dos tipos de secuencia de empaquetamientos son posibles." Estos autores mencionan también que el compuesto  $\text{SrMnO}_3$  presenta una celda unitaria hexagonal con los siguientes parámetros  $a = 5.449$  Å y  $c = 9.078$  Å. Para realizar estudios de espectroscopía Mossbauer, agregaron un 1.3 % de  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y observaron una absorción asimétrica, lo cual es un indicio de la presencia de  $\text{Fe}^{4+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en la muestra. Mencionan que esta baja concentración de  $^{57}\text{Fe}$  en la muestra para medir la temperatura de Néel no puede diferir significativamente de la muestra sin dopar. La fase en estudio reveló ser paramagnética a 290 K contradiciendo reportes anteriores, la espectroscopía mostró una  $T_N = 278$  K [5].

La estructura de  $\text{SrMnO}_3$  es hexagonal con  $a = 5.669 \text{ \AA}$  y  $c = 9.38 \text{ \AA}$  y cristales violeta oscuro según Kuruda y colaboradores [30] teniendo una diferencia notable con los datos que proporciona anteriormente Battle. Ofrecen también una tabla comparativa de distancias interatómicas de  $\text{SrMnO}_3$  y  $\text{BaMnO}_3$  donde estas son bastantes parecidas en dimensiones. Las distancias de enlace para el compuesto  $\text{SrMnO}_3$  de Mn-O y Mn-Mn son 1.87 y 2.49  $\text{Å}$  respectivamente, son cortas, como resultado de las interacciones metal-metal a través del traslape de orbitales d.

Chamberland y col. [31] hacen medidas de susceptibilidad magnética a  $\text{SrMnO}_3$  encontrando  $T_N = 350 \text{ K}$  en donde también se nota una gran disparidad con los datos obtenidos por Battle. La fase de alta presión para este compuesto presentó una  $T_N = 90 \text{ K}$ .

Se estudió la fase  $\text{SrMnO}_{3-x}$  la cual presentó un arreglo hexagonal denominado fase  $\alpha$  por Kuroda y col. [32], en donde la conductividad eléctrica como una función de la temperatura absoluta recíproca, muestra un casi monótono incremento conforme se aumenta la temperatura y una posible transformación polimórfica que se puede asociar con un cambio brusco en la conductividad eléctrica.

Los sistemas  $\text{BaMnO}_{3-x}$  y  $\text{SrMnO}_{3-x}$  para Negas y Roth (1970-1971) son de particular interés, ya que presentan una amplia variedad de tipos de estructuras y un gran intervalo de no-estequiometría. En sus investigaciones llegaron a relacionar que la cantidad de empaquetamiento cúbico se incrementa y que el contenido de oxígeno decrece al incrementar la temperatura final de

reacción. Como una importante conclusión del trabajo de Negas y Roth según Jacobson y Horrox [33], es que las transformaciones entre las estructuras no son verdaderamente polimórficas, porque los cambios asociados con el contenido de oxígeno y el incremento en el empaquetamiento cúbico en ambos está directamente relacionado con el contenido de estroncio y la temperatura de preparación de la muestra en cuestión, así, se incrementa o se disminuye el número de vacancias de oxígeno. Sin embargo se sugiere que en los límites de composición de las fases con diferentes secuencias de empaquetamiento puede ser racionalizado en términos de esquemas de coordinación preferidos por los iones de  $Mn^{3+}$ .

Shibahara menciona en su artículo sobre un estudio de microscopía electrónica para  $BaMnO_3$  [34] que los sistemas  $BaMnO_{3-x}$  y  $SrMnO_{3-x}$  son conocidos por presentar capas de estructuras con empaquetamiento compacto relacionadas con las perovskitas con deficiencias de oxígeno sobre capas  $BaO_3$  o  $SrO_3$  con el Mn ocupando los sitios octaédricos en la intercapa. Su estudio a cerca de la modificación estructural en el sistema  $BaMn_{1-x}M_xO_{3-x}$  ( $M=Ta$  y  $Zn$ ), demostrable solo con microscopía electrónica de alta resolución, concluyó que la sustitución de los iones Mn por iones Ta por ejemplo, inducen una transformación de fase. Para su estructura reporta los siguientes parámetros de celda  $a = 5.7 \text{ \AA}$  y  $c = 4.8 \text{ \AA}$ .

También hace una mención a Shannon y Prewitt quienes reportan el radio iónico efectivo para el  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  en los sitios octaédricos y los cuales son:  $1.5 \text{ \AA}$ ,  $1.3 \text{ \AA}$  y  $1.2 \text{ \AA}$  respectivamente. En base a lo anterior se observa que el estroncio y el calcio, presentan un radio efectivo muy semejante. Consecuentemente,  $Sr^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  tienen un radio iónico efectivo un poco más

pequeño que los iones  $Ba^{2+}$ , pudiendo esto llegar a jugar un papel importante en crear una especie de corte para evitar las repulsiones electrostáticas en las capas  $AO_3$ , debido a un decremento en el tamaño de las capas.

Estudios de difracción de rayos-x para la fase  $BaMnO_{3-x}$  realizados por Calngaert y col. [35] muestran que la secuencia de empaquetamiento para la capa  $BaO_3$  es hchhc (h=hexagonal y c=cúbico), en donde comunmente se encuentra la secuencia hcc denominada 6H (como por ejemplo para las fases  $BaTiO_3$ ,  $BaFeO_{3-x}$  y  $BaCrO_{3-x}$ ). La comparación entre los sistemas  $BaMnO_{3-x}$  y  $BaFeO_{3-x}$  muestra una estructura según los autores antes indicados, que puede ser denotada como 6H' la cual es favorecida por la presencia de manganeso. Reportan que los parámetros de red se incrementan conforme se incrementa x, debido a que los iones Fe que reemplazan a los iones Mn son más grandes, la secuencia observada fué hchhc, la cual fué previamente observada para  $BaMnO_{2.90}$ . Otra imperfección para éste sistema ( $BaMn_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ), es la presencia de enlaces de antifase o "macia".

El compuesto  $LaMnO_3$  es interesante ya que por ejemplo Jonker lo obtuvo ortorrómbico el cual presentó ferromagnetismo y que sin embargo se puede obtener en su estructura cúbica a temperaturas ordinarias y básicamente dependiendo de el contenido de  $Mn^{4+}$ , la estructura de  $LaMnO_{3-\delta}$  se reporta que cambia de ortorrómbico a romboedral con un alto contenido de  $Mn^{4+}$ . Si este compuesto presenta un alto contenido de  $Mn^{4+}$  ( 20 % ) es también ferromagnético y con una temperatura de Curie de 170 K. Para estudiar las transiciones que ocurren en éste compuesto, Vereist y col. lo preparan por varias rutas químicas [36] seguido por un tratamiento de aire u oxígeno para

obtener variantes de contenido de  $Mn^{4+}$  en las muestras. Llegando a concluir que a bajos valores de porcentaje de  $Mn^{4+}$ , el compuesto  $LaMnO_3$  es ortorrómbico hasta un 20 % de  $Mn^{4+}$ . A concentraciones más altas de  $Mn^{4+}$  es romboedral. Cuando el contenido de  $Mn^{4+}$  es superior al 30 %, el ángulo romboedral comienza a cerrarse hasta  $90^\circ$  y se da la fase cúbica. Las dimensiones de la celda unitaria depende no solamente del contenido de  $Mn^{4+}$ , sino también del tratamiento térmico que se le dá posteriormente a la muestra.

Los parámetros de celda dados por Vereist son: para la perovskita con un porcentaje de  $Mn^{4+}$  aproximado de un 10%,  $a = 5.543 \text{ \AA}$  y  $5.495 \text{ \AA}$  y  $c = 7.804 \text{ \AA}$ . Para  $Mn^{4+}$  28%  $a = 5.479 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60.54^\circ$  y finalmente  $Mn^{4+}$  con 40% en la muestra tiene  $a = 7.792 \text{ \AA}$ . Todas las muestras presentaron características de resistencia máxima. Esta temperatura de resistencia máxima está muy cercana a la temperatura de Curie. Es también interesante notar que conforme se incrementa el contenido de  $Mn^{4+}$ , la temperatura de resistencia máxima también se incrementa.

Hacen notar que el contenido de  $Mn^{4+}$  en la muestra decrece cuando se incrementa la temperatura a la cual se le da tratamiento térmico para sinterización. El área superficial decrece con el aumento en la temperatura de tratamiento debido al incremento en el tamaño de las partículas. La resistividad eléctrica presenta un comportamiento parecido, es decir, decrece al aumentar la temperatura y finalmente observaron que la magnetización disminuye marcadamente cuando el tamaño de partícula es pequeño.

Así, su baja resistividad como también su ferromagnetismo es debido al salto electrónico de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$ . Lo anterior es comparable al sistema  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ , cuando el salto electrónico entre  $Co^{3+}$  y  $Co^{4+}$  provoca un comportamiento metálico así como también ferromagnetismo.

Con un contenido suficientemente alto de  $Mn^{4+}$  en la muestra, el compuesto presenta una baja resistividad a temperaturas ordinarias o ambiente, pero conforme la temperatura decrece, la resistividad aumenta hasta comportarse como un óxido semiconductor debido a que el salto de electrones entre  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  decrece.

El compuesto  $Li_2MnO_3$ , se conoce que cristaliza en la estructura tipo sal de roca  $Li_2SnO_3$ ; sin embargo según Strobel y Lambert, existe en la literatura una confusión a cerca de la simetría de celda que presenta el compuesto  $Li_2MnO_3$ , se dice que es ortorrómbico o monoclinico pero las formas cúbicas y hexagonales también han sido reportadas, le asigna el grupo espacial  $C2/m$ . [37]

Los parámetros de celda a 293 K son  $a = 4.937 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.532 \text{ \AA}$  y  $c = 5.03 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.46^\circ$ . La prueba para conocer si presenta el fenómeno de piezoelectricidad resultó ser negativo. A una temperatura de 4.2 K presentó los siguientes parámetros  $a = 4.929 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.503 \text{ \AA}$  y  $c = 10.04 \text{ \AA}$  con  $\beta = 109.29^\circ$ , con prácticamente el doble del parámetro  $c$ , correspondiente a momentos opuestos o alternados de capas que contienen Mn. Estos rasgos confirman según los autores, antiferromagnetismo con el valor de la  $T_N = 36.5 \text{ K}$ .

El compuesto  $Li_2MnO_3$  fue también preparado por Rossouw y col. [38], partiendo básicamente de  $Li_2CO_3$  y  $MnO_2$  el cual recibió un tratamiento térmico de  $400^\circ \text{ C}$  en aire por un lapso de tiempo de 2 semanas siendo caracterizado por rayos-x. La estructura tipo sal de roca  $Li_2MnO_3$  presenta un arreglo en el cual los iones oxígeno estan desplazados y distorsionan el empaquetamiento cúbico compacto y en el cual la capa de iones litio alterna con la capa que contienen los iones  $Mn^{4+}$  en una relación 2:1.



Investigaciones realizadas por estas personas mostraron que los compuestos  $\text{Li}_y(\text{Mn}_z\text{Li}_{1-z})\text{O}_2$  derivados de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , presentan muy buenas propiedades electroquímicas para usarse como electrodos en baterías recargables de litio.

## IV.- Parte experimental.

### a).- Reacciones al estado sólido.

El método de preparación de sólidos policristalinos más ampliamente usado son las reacciones al estado sólido, la cual se realiza a partir de una mezcla de sólidos.

Usualmente los compuestos no reaccionan a temperatura ambiente y resulta necesario calentar a temperaturas del orden de 900 °C a 1500 °C para que la reacción ocurra a velocidades apreciables. Esto da un indicio de que tanto los factores termodinámicos como los cinéticos son importantes en este tipo de reacciones; las consideraciones termodinámicas para una reacción en particular nos indican si es posible que ocurra o no al considerar los cambios en la energía libre; los factores cinéticos determinan la velocidad a la cual ocurre la reacción.

De una manera general, se puede decir que las reacciones al estado sólido dependen en gran parte del orden de los constituyentes químicos en el cristal (por ejemplo que una cara de un octaedro tenga únicamente átomos de un solo tipo, los cuales pueden reaccionar "en forma directa" con otro tipo de átomos), de su estructura e imperfecciones que éste presenta, así como del tamaño de partícula, temperatura, atmósfera, impurezas, irradiación, etc. que se impongan.

Este tipo de reacciones son difíciles de realizar debido a que el contacto entre las partículas solo ocurre en la interfase, en donde se lleva al cabo la nucleación de manera difícil, ya que existen diferencias estructurales entre los reactantes y el producto a formar, muchos enlaces se rompen y los átomos tienden generalmente a emigrar y solo en el caso de muy altas temperaturas los

iones tienen la suficiente energía térmica para saltar de su red y difundirse a través de la interfase. La siguiente dificultad, es la misma interfase, debido a que una vez iniciada la nucleación su tamaño va en aumento y los iones se tienen que mover a través de distancias mayores. [39]

Las reacciones al estado sólido se clasifican en 5 tipos principales [ 40 ] que son:

a) Sólido  $\longrightarrow$  productos

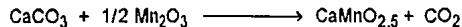
Son comunes a este primer tipo, las reacciones de descomposición, deshidratación y polimerización.

b) Sólido + gas  $\longrightarrow$  producto

Un ejemplo típico es la oxidación de la mayoría de metales.

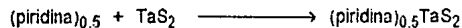
c) Sólido + sólido  $\longrightarrow$  productos

Por ejemplo formación de fases de óxidos, fases de óxidos y/o carbonatos



d) Sólido + líquido  $\longrightarrow$  producto

Como las reacciones de intercalación



e) reacciones en superficie sólida

Por ejemplo uso de zeolitas para la descomposición de hidrocarburos y algunos catalizadores.

Muchas de estas reacciones involucran uno o más de los siguientes pasos elementales.

- 1.- Adsorción y en otros casos desorción de especies gaseosas en la superficie.
- 2.- Reacción química a escala atómica.
- 3.- Nucleación de una nueva fase.
- 4.- Fenómenos de transporte.

De ésta clasificación el tipo C, sólido más sólido, para dar producto, se lleva a cabo a través de esta tesis.

En este tipo de reacciones, existen dos posibles casos:

El primero consiste en que uno de los cationes se mueva a través de la interfase a velocidad apreciable, dejando por lo tanto que la reacción se lleve al cabo en la frontera entre el catión móvil, el inmóvil y los aniones. En este caso, el anión debe ser también transportado hacia la frontera por difusión o esperar que el catión se le acerque para reaccionar.

En el segundo caso, existe la posibilidad de que ambos cationes se muevan en direcciones opuestas y se encuentren en la interfase, donde se realiza la nucleación. Como en el caso de la formación de la espinela  $MgAl_2O_4$ .

Para ambos, el flujo se debe en parte a la diferencia de carga entre los iones, los cuales se unen durante la reacción para mantener la electroneutralidad. Así también, se ha observado que la velocidad de difusión y la velocidad de reacción se ven disminuidas conforme la interfase se hace más grande.

Un ejemplo del primer caso puede ser:



y para el segundo caso:



También se ha llegado a deducir que la nucleación se facilita si se cuenta con una estructura similar entre el producto y uno o más de los reactivos, debido principalmente a que se reduce la cantidad de reorganización estructural necesaria para que la nucleación exista [ 41 ].

Las características esenciales que se deben de observar en este tipo de reacciones son:

Los óxidos o carbonatos deben ser grado reactivo con una pureza mayor al 99.0 %. Si el compuesto es higroscópico, se deben secar en una estufa antes de ser pesados en la balanza analítica. Si este último paso no se toma mucho en cuenta, las consecuencias al final pueden ser las no esperadas ya que se estaría favoreciendo la formación de otra fase o la contaminación por reactivos, la cual no está contemplada por la persona que realiza la síntesis y en el caso de que se desee en estado puro será un grave problema el purificarla o bien se inicia una nueva síntesis con el consiguiente "tiempo perdido". Por lo cual se hace necesario tener muy en cuenta el factor de sustancias higroscópicas y pureza de los reactivos.

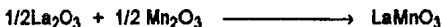
Otra característica fundamental, es la temperatura de descomposición que puede sufrir cada una de los reactivos durante el proceso de síntesis, ya que en el caso de que uno de los reactivos a 700 °C por ejemplo se descarbonate y sufra por consiguiente una descomposición, se hace necesario llegar a ésta temperatura de manera lenta con respecto a la velocidad de calentamiento de la mufla (10 °C / hr ) y mantenerla por 24 horas en promedio, para asegurar una reacción de descomposición total.

### 1.- Técnica experimental.

Con lo referente a la parte experimental las reacciones al estado sólido se realizaron en general de la siguiente manera.

Se utilizaron compuestos grado reactivo: CaO, BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO y una mezcla de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO.

1.- Se balancea la ecuación de acuerdo al producto deseado. Así por ejemplo, si se desea sintetizar LaMnO<sub>3</sub>, se parte básicamente de óxidos y/o carbonatos (los cuales se llegan a descarbonatar antes de que reaccionen, quedando como óxidos de alta pureza).



2.- Una vez que la ecuación química está totalmente balanceada, se procede a realizar los cálculos estequiométricos de rigor y se procede a pesar cada uno de los reactivos en una balanza analítica.

3.- Molienda. En este paso, todos los reactivos pesados en el punto anterior se pasan a un mortero con su correspondiente pistilo, los cuales deben ser de ágata ya que este material es resistente a los abrasivos, presentan baja porosidad y por consiguiente no contamina la muestra al ser molida ya que no detiene material de moliendas anteriores.

Una vez en el mortero de ágata, se procede a colocar en éste aproximadamente 5 ml de acetona y con el pistilo se muelen los reactivos de manera que se tengan homogéneos y con tamaños de partícula casi uniformes. Esto se realiza hasta que la muestra queda como un polvo fino, una vez que toda la acetona se ha evaporado.

En el caso de no tener un polvo fino, se recomienda colocar más acetona y continuar con la molienda.

4.- La muestra, una vez molida se coloca en un crisol tarado, y se lleva a una mufla. Es muy aconsejable tener tarado el crisol antes de colocar la muestra en él, ya que puede servir para indicar si hay posible pérdida de material de partida como por ejemplo, la pérdida de dióxido de carbono al descomponerse los carbonatos, los cuales dan lugar a la formación de óxidos que tomarán parte en el producto final una vez que hayan reaccionado.

La temperatura a la cual se coloca la muestra en la mufla queda en función de los materiales de partida dependiendo de sus características especiales de cada uno de ellos. Pero de manera general se puede decir que la velocidad de calentamiento para la mayoría de las reacciones se manejó en aproximadamente 10 °C / hr. hasta una temperatura de 700 °C. Posterior a este tratamiento térmico, se llevaba a una temperatura de 800 a 900 °C (dependiendo del material) y por último todas los compuestos obtenidos se

empastillan con una presión promedio de 4 T / met. teniendo una dimensión cada pastilla de aproximadamente 1 cm de diametro por 0.4 cm de grueso, siendo sinterizadas a 1000 °C por 24 horas.

5.- Como paso final, se da seguimiento a la reacción iniciada hasta llegar al producto deseado. Esto se realiza básicamente por medio de difracción de rayos-x, empleando el método de polvos.

Para dar un ejemplo de la gran ayuda que da este método, a continuación se da el caso para la perovskita de  $\text{SrMnO}_3$ .

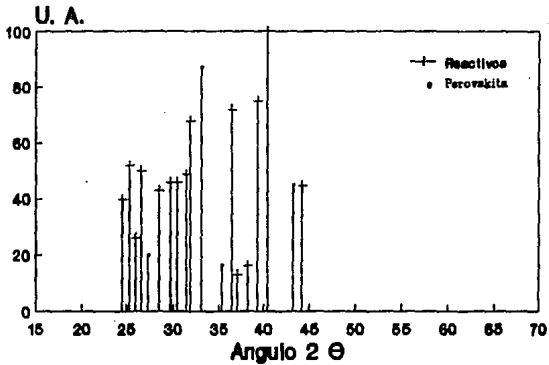
Para este compuesto se trató de obtener lo que se conoce como un seguimiento de la reacción, es decir, desde el momento en que se lleva a alta temperatura hasta que se obtiene el compuesto de forma pura, en este ejemplo el óxido de partida es el  $\text{MnO}$  y el  $\text{SrCO}_3$ .

Después de aumentar gradualmente la temperatura y permanecer ésta alrededor de 800 °C por un intervalo de tiempo de 44 hr. el patrón de difracción que se obtuvo se presenta en la gráfica 1, en donde se aprecia una serie de picos muy juntos entre sí, en donde los marcados con una cruz superior indican materia prima y los otros representan la fase perovskita, los cuales están en menor cantidad. El difractograma se corrió desde un ángulo de 18 a 45 °.

Posterior a este tratamiento térmico, la muestra se coloca a 900 °C por 72 hr. y se obtiene el patrón de difracción el cual se representa en la gráfica 2. En esta se puede apreciar que los picos marcados con una cruz en la parte superior son mucho más pequeños y se encuentran en menor cantidad, y el número de picos que corresponden al compuesto  $\text{SrMnO}_3$  aumenta, así como la intensidad de cada uno de ellos. El patrón se obtuvo desde 20 hasta 64 °.

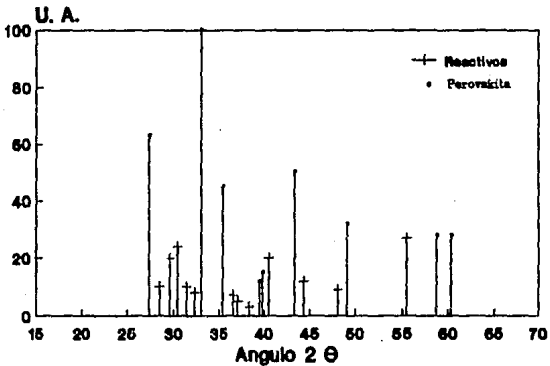


MnO + SrCO<sub>3</sub>  
800 °C \* 44 hr.



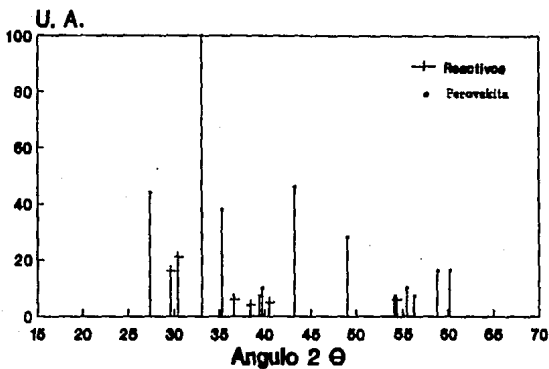
Gráfica 1

MnO + SrCO<sub>3</sub>  
900 °C \* 72 hr.



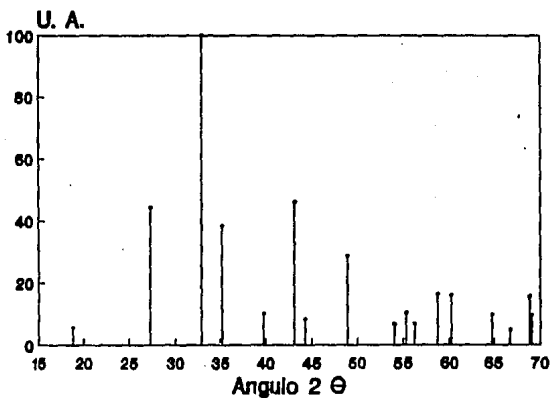
Gráfica 2

**MnO + SrCO<sub>3</sub>**  
**900 °C + 146 hr. totales**



Gráfica 3

**PATRON DE DIFRACCION SrMnO<sub>3</sub>**



Gráfica 4.

El tercer difractograma se obtuvo después de ser sometida la muestra a 900 °C por un tiempo total de 146 hr. y se representa en la gráfica 3. En ésta se aprecia que tanto en número de picos, así como en su intensidad relativa de cada uno de los reactivos que se colocaron al inicio de la reacción, disminuyen de una manera más clara. En cambio, las señales que corresponden a la fase SrMnO<sub>3</sub> se definen de una manera mucho mejor. El difractograma fue corrido desde un ángulo de 20 a 65 °.

Y para terminar con este análisis, en la gráfica 4 solo se observa las señales correspondientes a la fase SrMnO<sub>3</sub> después de 1100 °C / 48 hr. La cual es igual al resultado obtenido para cuando se parte de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SrCO<sub>3</sub>.

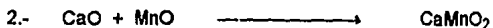
El patrón fue obtenido desde un ángulo de 15 a 70 grados.

Cada vez que se retire un poco de material para su análisis por rayos-x, es necesario realizar nuevamente un proceso de molienda con el fin de dar uniformidad a las partículas.

En la siguiente lista de reacciones, solo se hace mención al tratamiento térmico final debido a que el tratamiento de inicio es muy semejante.



800 °C. a razón de 24 horas y se le llevó a 900 °C por 24 horas. Se dividió la muestra. La primera mitad se muestra en la gráfica 5 (pag. 59) la cual se llevó a sinterizar por 1000 °C por 24 hr. A la otra mitad se le dejó en polvo, teniendo un tratamiento térmico de 900 °C por un tiempo total de 96 hr. El difractograma se muestra en la gráfica 6 (pag. 59).



Una vez empastillada la muestra se coloca a 800 °C por 44 hr. mas 900 °C por 146 hr mas 1100 °C por 48 hr. Y el resultado final llevado al cabo por rayos-x se muestra en la gráfica 7 (pag. 64).



El tratamiento térmico y el hecho de dividir la muestra, es igual que para la reacción número uno. El resultado final es el mismo para ambos tratamientos térmicos y se muestra en la gráfica núm. 8 (pag. 64).



Se le dió un tratamiento térmico final de 800 °C por 44 hr. mas 900 °C por 146 hr mas 1100 °C por 48 hr. El último difractograma se muestra en la gráfica 8.

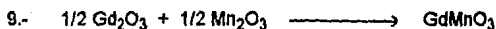


Se dividió la muestra de la cual una parte se sinteriza a 1000 °C por 25 hr. y la otra parte se llevó a 900 °C por un tiempo total de 90 hr. El difractograma para ambos casos se muestra en la gráfica 9 (pag.67).



El compuesto de manganeso es una mezcla de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}$ .

Se le dió al material un tratamiento térmico final a 800 °C por 24 hr, 900 °C por 48 hr. y sinterización por 24 hr. a 1000 °C. El difractograma resultó ser el mismo que para la reacción anteriormente descrita.



Se colocaron a 600 °C por un periodo de tiempo de 100 hr. Posteriormente a 750 °C por 24 hr. más 800 °C por 48 hr y finalmente a 900 °C por 42 hr. Los difractogramas se muestra en la gráfica 10 para  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{YMnO}_3$  en la gráfica 13 y  $\text{GdMnO}_3$  en la gráfica 11 (pags. 67-69).



El tratamiento térmico final fue de 800 °C por 12 hr. y 900 °C por 42 hr. El difractograma de esta reacción se encuentra en la gráfica número 12 (pag. 68).



Se lleva de temperatura ambiente hasta 900 °C de manera lenta, pero la muestra fundió en la parte cercana al crisol a esta temperatura, por lo que se repite hasta 800 °C en donde permanece por 20 hr. Se continúa la reacción por 72 hr. mas, se sinteriza a 850 °C por un intervalo de tiempo de 48 horas. El difractograma se muestra en la gráfica 14 (pag. 69).

#### b).- Método de polvos de rayos-x.

La difracción de rayos-x usando el método de polvos para sustancias cristalinas, es útil en cuanto a saber, si es un compuesto es puro o existe mezclado, se puede evaluar la porción relativa de una determinada sustancia, se estudian también soluciones sólidas, hacer un seguimiento de la reacción y

determinar el tamaño de los cristallitos, entre otras. [42] [43]

Para el presente trabajo, se utilizan los rayos-x básicamente para hacer un seguimiento de la reacción, conocer si la sustancia es cristalina y comprobar si la fase es única o existe la posibilidad de tener una mezcla de fases.

## 1.- Fundamento.

Descubiertos por Roentgen en 1895 quien los llamó X, por no saber como designarlos, para 1912 Laue descubre la difracción de estos rayos por los cristales y finalmente Bragg encuentra una ecuación sencilla para la difracción de los rayos-x.

Estos rayos, pertenecen a una parte del espectro electromagnético situados entre los rayos ultravioleta y los rayos gamma, teniendo un intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ) que va de 0.1 a 100 Å y se caracterizan por ser ondas o fotones de alta energía.

Para generar este tipo de radiación, se usa generalmente un filamento de tungsteno (cátodo) como fuente de electrones los cuales son acelerados por la aplicación de una diferencia de potencial de algunas decenas de KV y con una intensidad de corriente de algunas decenas de mA y por último chocan contra un blanco de cobre (ánodo o anticátodo). En este momento, el electrón que llega desprende un electrón de la capa interna del cobre (capa K), dejando al átomo en estado inestable y altamente energético  $K^+$  y los electrones del cobre que están en las capas más externas cubren el hueco y la transferencia de un electrón por ejemplo de la capa L, reduce el estado energético de  $K^+$  a  $L^+$ , lo cual finalmente provoca el desprendimiento de fotones de alta energía (rayos-x), debido básicamente al exceso ( $K^+ - L^+$ ). Figura 6. Los cuales son conducidos por colimadores y filtros hasta la muestra.

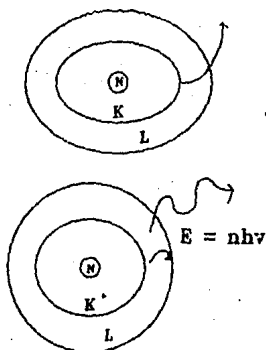


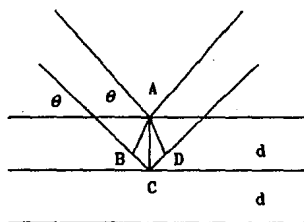
Figura 6

Es importante hacer notar que solo una pequeña parte de esta energía se transforma en radiación X y que el resto se disipa en el ánodo en forma de calor. Esto último hace que el equipo generador de rayos-x sea constantemente enfriado por agua, para evitar su rápido deterioro y alargar por consiguiente su vida útil.

La radiación que se produce es característica para cada elemento que se use como ánodo. Así, para el blanco de cobre se produce una radiación X con  $\lambda$  de 1.5418 Å, pero como ésta no es del todo monocromática, se usa un filtro de níquel que atenúa el espectro continuo y las líneas  $K\beta$  del cobre, permitiendo de esta manera, que la línea  $K\alpha$  de cobre con  $\lambda = 1.5418$  Å quede prácticamente monocromática.

Por otra parte se representan a los cristales contruidos por familias de planos los cuales actúan como espejos semitransparentes, donde al incidir los rayos-x, interaccionan con la muestra y se difractan en acuerdo a la ley de Bragg.

Esta ley dice:  $n \lambda = 2 d \sin \theta$ , en donde  $n =$  es un número entero 1, 2, 3, ..., y  $\lambda$  es el valor de la longitud de onda que incide sobre la muestra y que es constante,  $d$  es la distancia que existe entre cada uno de los planos dentro del arreglo cristalino que presenta la muestra y que le es característico y por último  $\theta$  que representa el ángulo con el que incide  $\lambda$  sobre la muestra. Figura 7.



$$\text{Sen } \theta = BC/d$$

$$BC=CD$$

$$d \text{ Sen } \theta = BC$$

$$2 d \text{ sen } \theta = n \lambda$$

Figura 7. Ley de Bragg

## 2.- Técnica experimental.

La técnica experimental en sí, consiste en colocar parte de la muestra en un mortero de ágata, moler lo más fino posible y colocar parte de la muestra en un portaobjeto, tratando de que la muestra quede "pegada" al portaobjeto y finalmente se introduce en una cámara en donde recibirá los rayos-x y los difractará en función de los planos cristalográficos que la muestra posea.



El equipo de rayos-x empleado se conoce como difractómetro de polvos y está constituido básicamente por: una fuente de rayos-x, colimadores, rejillas, filtros, goniómetro, una cámara para la muestra, un detector, amplificador y un graficador (figura 8, pag 53).

Así, los rayos-x generados, son colimados, filtrados y se dirigen hacia la muestra donde interaccionan con ella y difractan los rayos-x los cuales son contados como radiación e impresos en un registrador. Este registrador da lo que se conoce como difractograma, el cual es una gráfica que presenta en el eje de las X los valores de  $2\theta$  y en el eje de las Y da las intensidades relativas de cada señal. Gráficas 4A y 4B (pags. 56 y 57).

### c).- Análisis por infrarrojo.

Las muestras de  $\text{SrMnO}_3$ ,  $\text{BaMnO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  fueron analizadas por radiación infrarroja. Para esto se colocaron en un mortero cada una de ellas y se procedió a molerlas junto con el bromuro de potasio que se utiliza para este tipo de análisis. Una vez realizado lo anterior se coloca la muestra con la base de KBr en un juego de dados para hacer pastillas y se le aplica presión. La pastilla se coloca en un contenedor del propio equipo y se comienza a emitir la radiación. Al interaccionar con la muestra, deja pasar solo un tipo de radiación la cual no interacciona con el compuesto y finalmente emite un patrón con bandas de absorción en la región del infrarrojo.

Los resultados se muestra en la gráfica 15 para  $\text{SrMnO}_3$ ,  $\text{BaMnO}_3$  en la gráfica 16 y finalmente  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  en la gráfica 17 (pags. 71 y 72).

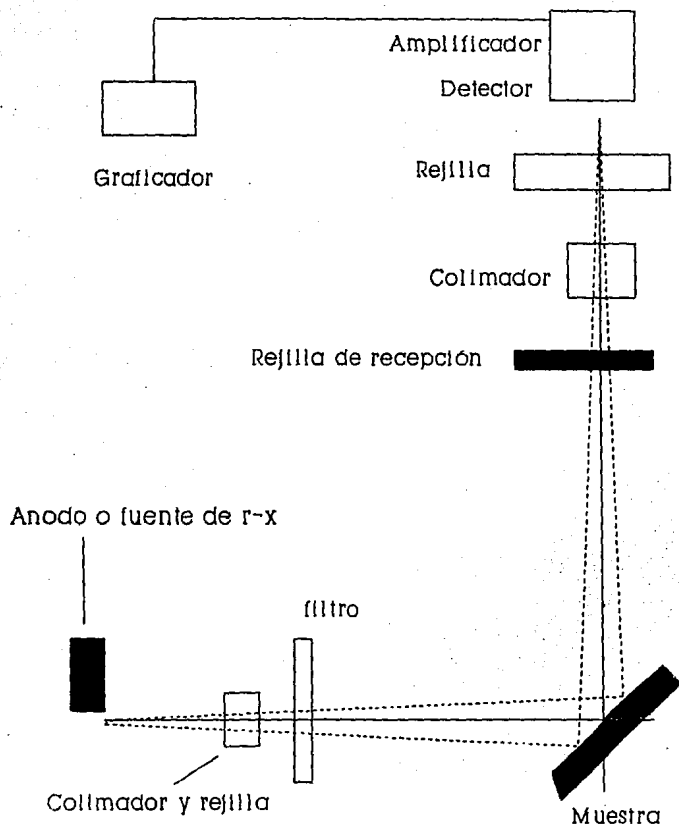


Figura 8. Equipo de difracción de polvos

d).- Termocroísmo.

Las muestras de  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$ ,  $\text{BaMnO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  una vez sinterizadas en pastillas, fueron colocadas en nitrógeno líquido. En la fotografía 1 (pag. 83) se observa la perovskita de  $\text{CaMnO}_3$  a temperatura ambiente y en la 2 bajo la temperatura del nitrógeno líquido. En la fotografía 3 (pag. 84) se observa el  $\text{SrMnO}_3$  a temperatura ambiente y en la 4 a la temperatura del nitrógeno líquido.  $\text{BaMnO}_3$  se muestra en 5 (pag. 85) a temperatura ambiente y en 6 bajo el efecto del nitrógeno líquido. La fotografía 7 (pag. 86) muestra dos pastillas de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , la de la derecha esta a temperatura ambiente y la de la izquierda a temperatura del nitrógeno líquido.

Debido a que muestran un cambio de color bajando la temperatura con nitrógeno líquido, las muestras se llevaron a un equipo de reflectancia difusa CARY 5E Uv- Vis- NIR. Se colocaron en un portamuestras, se irradiaron en el intervalo uv-visible obteniéndose una gráfica la cual presenta en el eje de las "x" valores de  $\lambda$  en nm. y en el eje de las "y" valores de absorbancia.

Las gráficas de los compuestos se obtuvieron de 175 a 200 nm. El portamuestras se coloca a temperatura del nitrógeno líquido y como el tiempo que permanece el color en la muestra es de más de dos minutos, se lleva al equipo para obtener la gráfica. Posteriormente se obtiene a temperatura ambiente. (pags 74-79)

## V.- Resultados y discusión.

A continuación se enlistan los resultados obtenidos de la parte experimental. Los difractogramas para cada una de las reacciones realizadas, las bandas de absorción en la región del infrarrojo y del uv-visible, así como las fotografías de los compuestos que presentaron un cambio de color a baja temperatura.

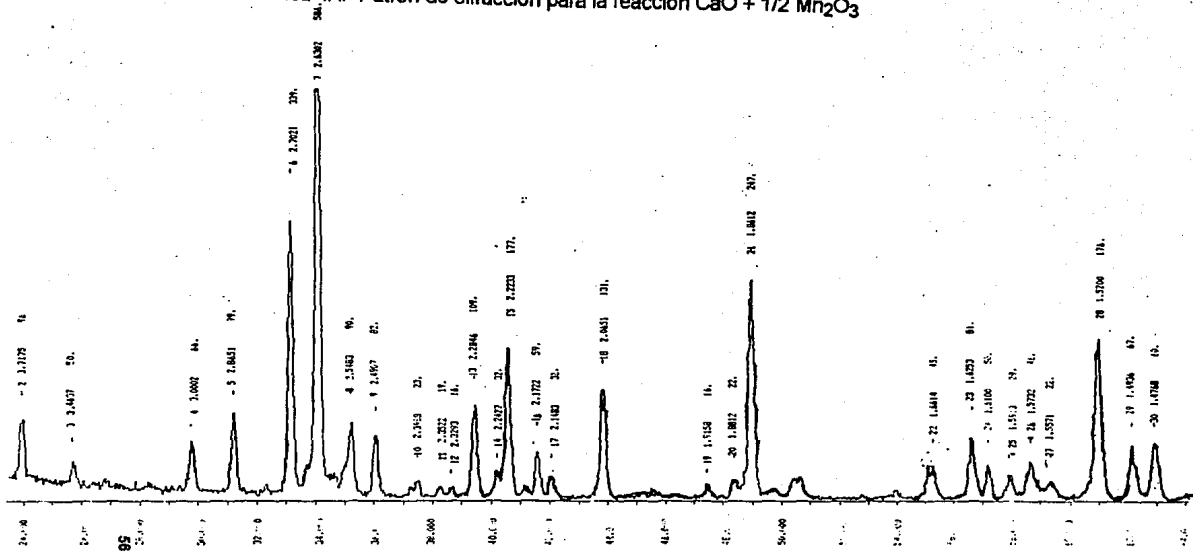
### PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X

Las gráficas 4A y 4B muestran los patrones de difracción para la reacción  $\text{CaO} + 1/2 \text{Mn}_2\text{O}_3$  y para el compuesto  $\text{SrMnO}_3$  respectivamente tal y como se obtuvieron de rayos-x. Por estética y facilidad en el manejo de los difractogramas se acordó ejemplificarlos como se observa en la gráfica 5 para la mezcla de reacción  $\text{CaO} + 1/2 \text{Mn}_2\text{O}_3$  y en la gráfica 8 para el compuesto  $\text{SrMnO}_3$ .

En la gráfica número 5 se observa en el difractograma, los compuestos  $\text{CaMnO}_3$  cúbico y  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  tetragonal. Comparado con las tarjetas del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) números 3-0830 y 19-236 respectivamente. De acuerdo a la parte experimental (1000 °C/ 24hrs.) y a los reactivos de partida, una cantidad del Mn (III) se oxida a Mn (IV) para dar lugar a la formación de  $\text{CaMnO}_3$  y el resto de Mn (III) forma el compuesto  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ .

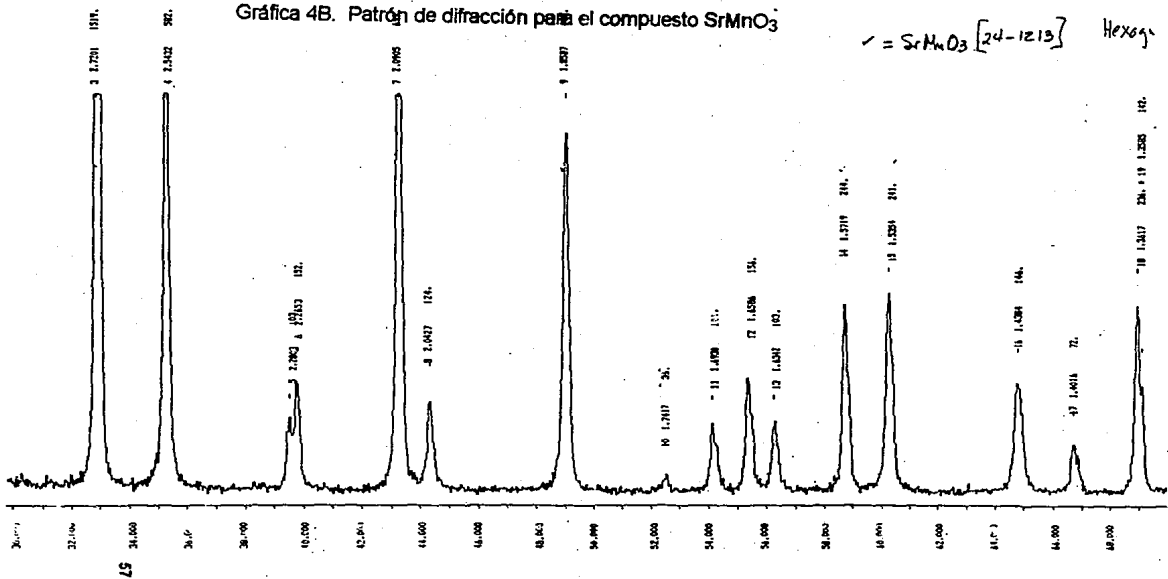
La perovskita  $\text{CaMnO}_3$  presenta un sistema cristalino cúbico con  $a = 7.46 \text{ \AA}$  y las principales distancias interplanares son: 100 %, 2.64  $\text{ \AA}$  ; 50%, 1.86  $\text{ \AA}$  ; 40% , 1.52  $\text{ \AA}$  y 15% 3.73  $\text{ \AA}$ .

Gráfica 4A. Patrón de difracción para la reacción  $\text{CaO} + 1/2 \text{Mn}_2\text{O}_3$



Gráfica 4B. Patrón de difracción para el compuesto SrMnO<sub>3</sub>

$\checkmark = \text{SrMnO}_3 [24-1213]$  Hexogi P6



En la gráfica 6 se observan además de los picos característicos para la perovskita  $\text{CaMnO}_3$  y el compuesto  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  una fase deficiente en oxígeno  $\text{CaMnO}_{2.5}$  (tarjeta JCPDS 36-1131) la síntesis se realizó con los mismos reactivos pero sin empastillar a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  / 96 hrs.

La formación de estos compuestos se puede explicar en base a los estados de oxidación que presenta el Mn antes y después de la reacción. Así, el manganeso parte de un estado de oxidación de +3, si pasa al siguiente estado +4 se favorece la formación de  $\text{CaMnO}_3$ , pero si conserva el estado de oxidación de +3 se sintetiza el  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{CaMnO}_{2.5}$ .

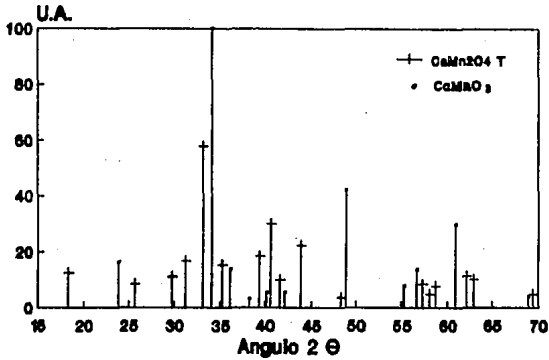
De acuerdo a las condiciones de reacción tales como: temperatura, tiempo y presión, los productos varían [36, 28 y 33] y en las condiciones señaladas no se obtuvo la perovskita  $\text{CaMnO}_3$  pura.

El difractograma # 7 (pag. 64) muestra al compuesto  $\text{CaMnO}_{2.5}$ . En este caso se utilizó como reactivo el Mn (II) que se oxida a Mn (III) dando lugar a la formación del compuesto anteriormente mencionado.

Todas las distancias interplanares corresponden a  $\text{CaMnO}_{2.5}$ , sin embargo  $\text{CaMnO}_3$  presenta picos de difracción similares a  $\text{CaMnO}_{2.5}$  por lo que puede estar presente.

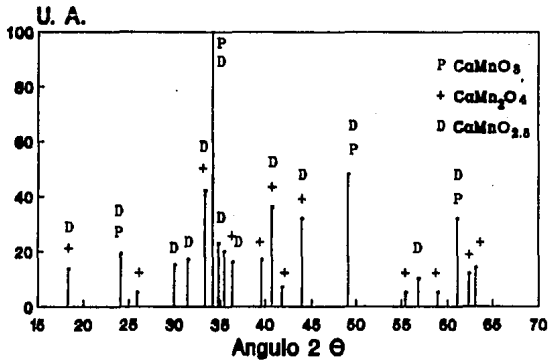
La perovskita  $\text{CaMnO}_{2.5}$  presenta un sistema cristalino ortorrómbico con los siguientes parámetros de celda:  $a = 5.43\text{ \AA}$ ,  $b = 10.24\text{ \AA}$  y  $c = 3.74\text{ \AA}$

## PATRON DE DIFRACCION PARA LA REACCION $\text{CaO} + 1/2\text{Mn}_2\text{O}_3$



Gráfica 5. 1000 °C / 24 hr.

## PATRON DE DIFRACCION PARA LA REACCION $\text{CaO} + 1/2\text{Mn}_2\text{O}_3$



Gráfica 6 900 °C/ 96 hr.



El mismo procedimiento utilizado para la perovskita de calcio se realizó para la perovskita de estroncio a 1000 °C / 24 hrs. y a 900 °C / 96 hrs. La fase perovskita SrMnO<sub>3</sub>, se muestra en la gráfica 8 (pag 64). Se obtiene a partir de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un estado de oxidación de (III) y se oxida a Mn (IV) para formar SrMnO<sub>3</sub>. Lo anterior significa la oxidación total de Mn (III) en Mn (IV).

Cuando se parte de MnO, se da lugar a la formación de SrMnO<sub>3</sub>. Lo anterior significa que todo el Mn (II) se oxida hasta Mn (IV) para formar la perovskita. El difractograma se comparó con la tarjeta JCPDS 24-1213.

El compuesto SrMnO<sub>3</sub> presenta un sistema hexagonal con los siguientes parámetros de celda:  $a = 5.44 \text{ \AA}$  y  $c = 9.08 \text{ \AA}$  y sus principales líneas de difracción son: 100%, 2.73 $\text{\AA}$  ; 55%, 3.27 $\text{\AA}$  ; 50%, 2.55 $\text{\AA}$  y 6%, 4.72 $\text{\AA}$ .

A continuación se da una tabla comparativa de los resultados obtenidos y los reportados en las tarjetas JCPDS, para la reacción  $\text{CaO} + 1/2 \text{Mn}_2\text{O}_3$

d (A) exp.	l / l exp.	d (A)*	l / l *	
4.8160	12.5	4.83	30	T
3.7175	16.4	3.73	15	P
3.4637	8.5	3.45	30	T
3.0	11.3	3.0	60	T
2.8651	16.9	2.86	70	T
2.7020	57.8	2.69	100	T
2.6302	100	2.64	100	P
2.5483	15.4	2.58	60	T
2.4907	14.0	2.48, 2.49	1, 60	P y T
2.3522	3.2	2.35	2	P
2.2846	18.6	2.29	70	T

2.2427	5.5	2.25	31	P
2.2233	30.2	2.22	100	T
2.1722	10.1	2.16	60	T
2.1483	5.5	2.14	3	P
2.0851	22.4	2.05, 2.05	2,100	PyT
1.8812	3.8	1.875	10	T
1.8612	42.2	1.86	50	P
1.6614	7.7	1.67	5	P
1.6253	13.8	1.63, 1.62	2, 60	PyT
1.61	8.5	1.604	60	T
1.5913	4.9	1.586	30	T
1.5732	7.8	1.567	70	T
1.52	30	1.52	40	P
1.4936	11.4	1.491	100	T
1.4768	10.2	1.471	100	T
1.362	4.1	1.35	1	P
1.3532	4.9	1.356	30	T

\*Datos tomados de las tarjetas JCPDS, 3-830 (P) y 19-236 (T).

P = perovskita  $\text{CaMnO}_3$ ; T = tetragonal  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$

Tabla comparativa de los resultados obtenidos para la perovskita de estroncio.

d (Å) exp.	l / l exp.	d(Å) *	l / l *
4.7079	5.6	4.719	6
3.2642	44.2	3.272	55
2.7201	100	2.725	100
2.5432	38.3	2.548	50
2.2803	6.7	2.284	7
2.2653	10	2.27	9
2.0905	46	2.093	50
2.0427	8.2	2.047	8
1.8587	28.6	1.861	30
1.7417	2.4	1.7440	2
1.693	6.6	1.6947	7
1.6586	10.3	1.6601	10
1.6342	6.8	1.6356	6
1.5719	16.1	1.5733	14
1.5354	15.9	1.5366	17

\*Datos tomados de la tarjeta JCPDS, 24-1213.

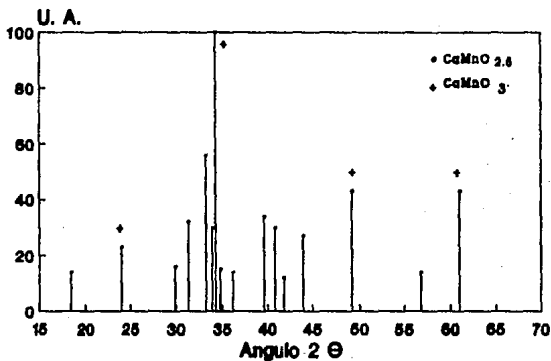
Tabla comparativa de los resultados obtenidos para la perovskita de bario.

d (A) exp.	I/I exp.	d (A) *	I/I *
3.4357	73.1	3.45	80
2.8417	100	2.849	100
2.4604	3.3	2.467	3
2.4	9.3	2.407	9
2.1909	46.3	2.196	60
2.1601	19.1	2.164	30
1.8348	3.6	1.8399	6
1.7358	17.3	1.7394	25
1.721	13.4	1.7238	18
1.6421	14.1	1.6453	17
1.5234	4.7	1.5267	6
1.4726	9.2	1.4748	15
1.4228	12.2	1.4248	18

Las anteriores tablas son representativas de los resultados obtenidos para cada uno de los demás difractogramas. Las tendencias mostradas son muy parecidas en todos los casos.

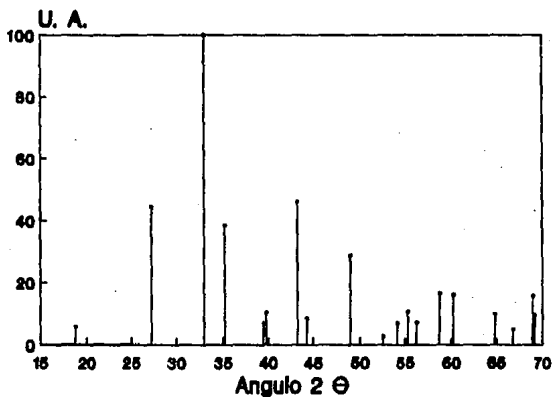
\*Datos tomados de la tarjeta JCPDS, 26-168.

## PATRON DE DIFRACCION PARA LA REACCION $\text{CaO} + \text{MnO}$



Gráfica 7      110 °C / 48 hr.

## PATRON DE DIFRACCION $\text{SrMnO}_3$



Gráfica 8.

El patrón de difracción para el compuesto  $\text{BaMnO}_3$ , el cual se muestra en la gráfica 9 (pag 67), presenta la fase de perovskita. Se obtiene a partir de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  con un estado de oxidación de (III) y se oxida a Mn (IV) para formar  $\text{BaMnO}_3$ .

Para formar este compuesto también se partió de una mezcla de óxidos de manganeso ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}$ ), teniéndose como producto final la perovskita de bario, tarjeta JCPDS 26-168

La perovskita  $\text{BaMnO}_3$  es hexagonal, con los siguientes parámetros de celda:  $a = 5.69 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.81 \text{ \AA}$  y sus principales líneas de difracción son: 100%,  $2.85 \text{ \AA}$  ; 80%,  $3.45 \text{ \AA}$  y 60%,  $2.20 \text{ \AA}$ .

Las perovskitas  $\text{TrMnO}_3$  (Tr= La, Gd, Er y Y.) se obtuvieron con un tratamiento térmico de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  en un tiempo total de 42 hrs. a partir de Mn (III) y óxidos de Tr (III). En estos casos, el manganeso conserva su estado de oxidación.

El compuesto  $\text{LaMnO}_3$  presenta una estructura ortorrómbica y sus principales parámetros son:  $a = 5.53 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.72 \text{ \AA}$ , y  $c = 7.69 \text{ \AA}$ . Tarjeta JCPDS 33-713

Esta pastilla fué la única que manifestó una alta conductividad eléctrica, con lo cual se corrobora lo ya existente en las referencias [7 y 13].

La perovskita  $\text{GdMnO}_3$ , presenta un sistema ortorrómbico con  $a = 5.31 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.84 \text{ \AA}$  y  $c = 7.43 \text{ \AA}$ , y sus principales distancias interplanares e intensidades relativas son:  $2.70 \text{ \AA}$ , 100% ;  $3.47 \text{ \AA}$ , 30% ;  $2.72 \text{ \AA}$ , 30% ;  $3.93 \text{ \AA}$ , 12%. Tarjeta JCPDS 25-337

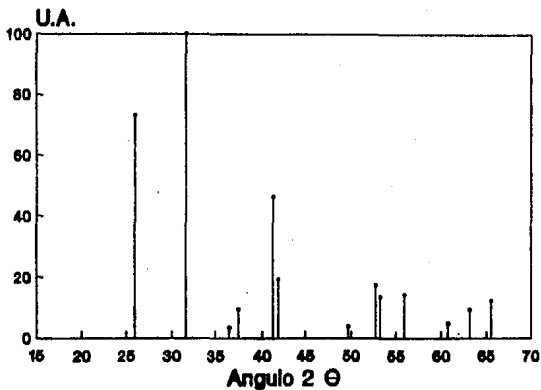
La perovskita de  $\text{ErMnO}_3$  presenta un sistema cristalino hexagonal con  $a = 6.11\text{\AA}$  y  $c = 11.43\text{\AA}$  y sus principales líneas de difracción son: 100%,  $2.70\text{\AA}$ ; 50%,  $3.08\text{\AA}$ ; 45%,  $1.77\text{\AA}$ . y 30%,  $5.72\text{\AA}$ . Tarjeta JCPDS 14-689

La perovskita de  $\text{YMnO}_3$  presenta un patrón de difracción similar al de la perovskita  $\text{ErMnO}_3$ , aunque su síntesis ya se ha realizado desde 1968 no se ha reportado el patrón de difracción ni parámetros de la celda unitaria en las tarjetas JCPDS; por lo que se están realizando estas determinaciones.

El patrón de difracción para el compuesto  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , se muestra en la gráfica 14, este compuesto cristaliza en una estructura denominada sal de roca, con un sistema cristalino monoclinico con los siguientes parámetros de celda:  $a = 4.92\text{\AA}$ ,  $b = 8.53\text{\AA}$ ,  $c = 9.80\text{\AA}$  y  $\beta = 99.5^\circ$  y sus principales líneas de difracción son:  $4.74\text{\AA}$ , 100% ;  $2.02\text{\AA}$ , 90% y  $2.03\text{\AA}$ , 50%. Tarjeta JCPDS 27-1252.

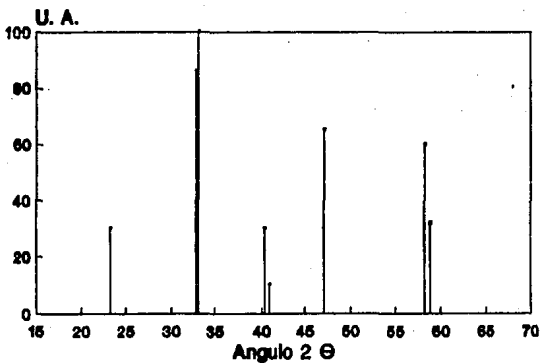
En este caso, todo el Mn (III) se oxida a Mn (IV), para dar lugar al compuesto de Mn.

## PATRON DE DIFRACCION BaMnO3



Gráfica 9.

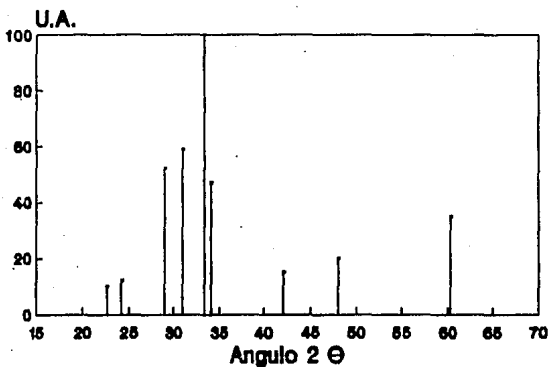
## PATRON DE DIFRACCION LaMnO3 900 °C / 42 hr.



Gráfica 10

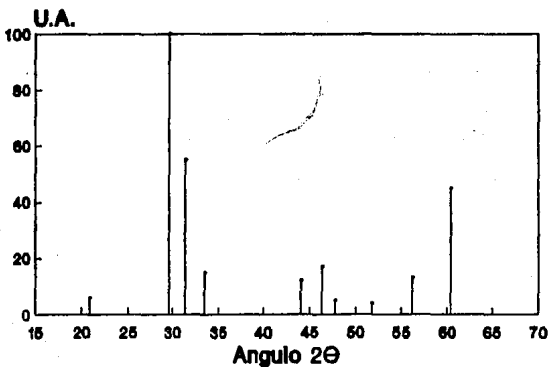


**PATRON DE DIFRACCION GdMnO3**  
900 °C / 42 hr.



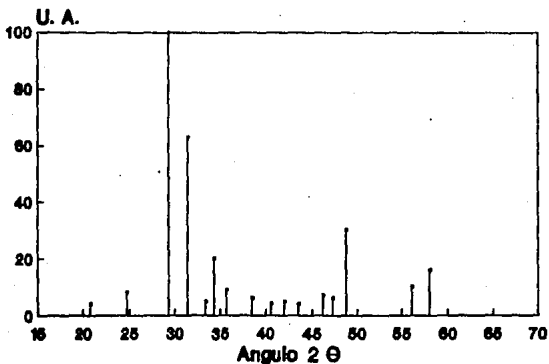
Gráfica 11

**PATRON DE DIFRACCION ErMnO3**  
900 °C / 42 hr.



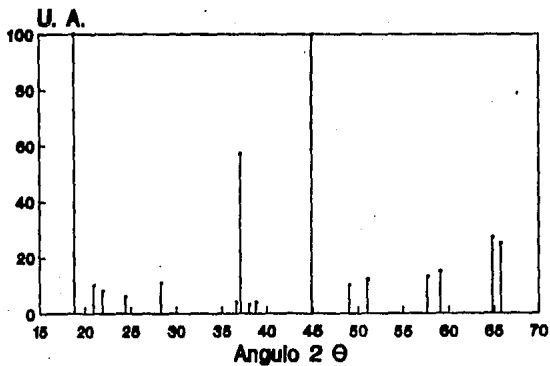
Gráfica 12

**PATRON DE DIFRACCION YMnO3**  
900 °C / 42 hr.



Gráfica 13

**PATRON DE DIFRACCION Li2MnO3**  
850 °C / 48 hr.



Gráfica 14

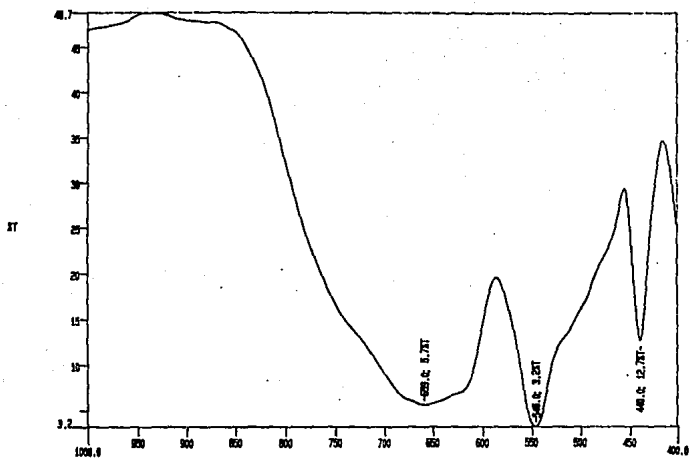
## INFRARROJO

Las bandas de absorción al infrarrojo para el compuesto de estroncio, bario y litio se muestran en las gráficas 15, 16 y 17. (pags 71 y 72)

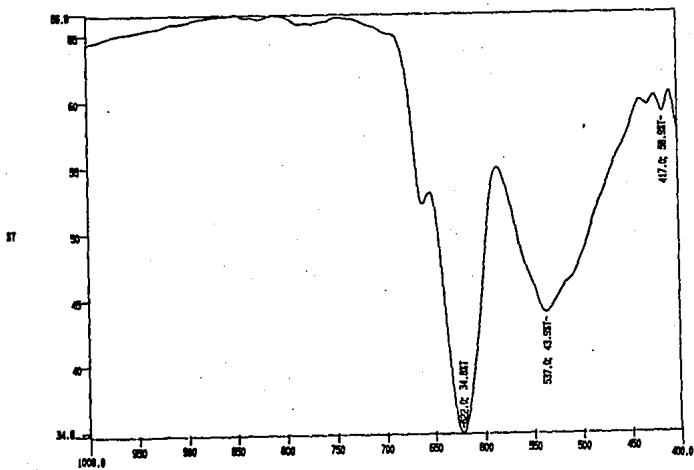
En estas gráficas se puede observar que presentan 3 bandas de absorción, las cuales corresponden a un Mn octaédrico [44], las frecuencias de vibración son: de  $665\text{ cm}^{-1}$ ,  $560\text{ cm}^{-1}$  y  $395\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SiF}_6$ . Estos valores son muy próximos a los obtenidos experimentalmente.

Compuesto	frecuencias de vibración en $\text{cm}^{-1}$
$\text{SrMnO}_3$	659, 546, 440
$\text{BaMnO}_3$	622, 537, 417
$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	541, 451, 424

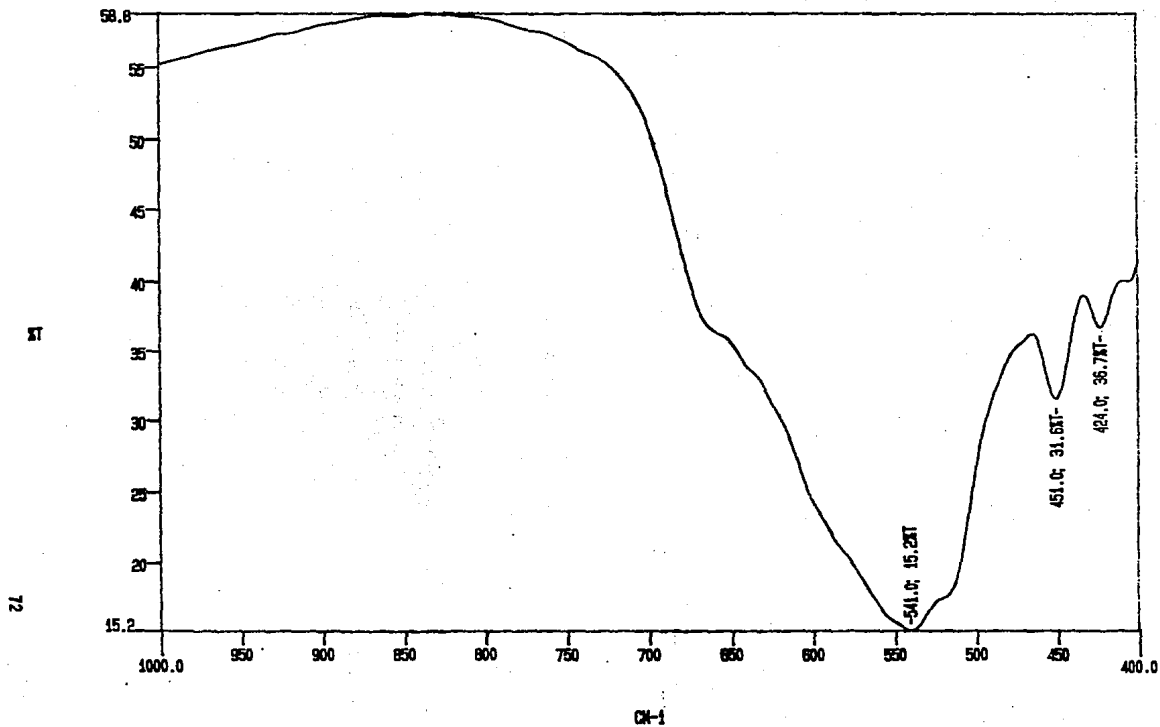
Gráfica 15.- Infrarrojo de SrMnO3



Gráfica 16.- Infrarrojo de BaMnO3



Gráfica 17.- Infrarrojo de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$



## UV-VIS

La perovskita de estroncio se muestra en la gráfica 18 a temperatura ambiente y en la 19 a temperatura del nitrógeno líquido. (pags 74 y 75)

A temperatura ambiente los valores de máxima absorbanca están en 534 y 246 nm. Con base en la ecuación  $E = h\nu$ , se obtiene una energía de  $3.72 \text{ E-19 J}$  y  $8.08\text{E-19 J}$  respectivamente.

El compuesto de bario se muestra a temperatura ambiente en la gráfica 20 y en nitrógeno líquido en 21. (pags 76-77)

El compuesto de litio se muestra a temperatura ambiente en la gráfica 22 y en nitrógeno líquido en 23. (pags 78-79)

Los datos de las gráficas 18 a 23 se reportan en las siguientes tablas:

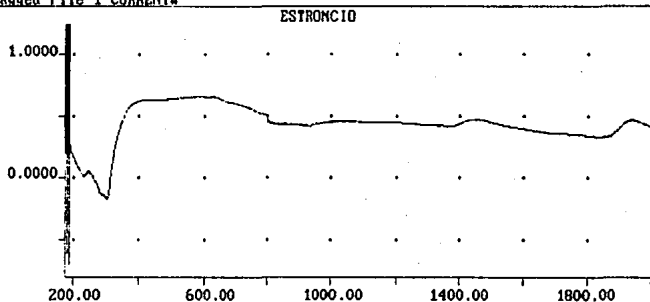
T. amb.	SrMnO <sub>3</sub>		BaMnO <sub>3</sub>	
	nm	E (xE-19J)	nm	E (x E-19J)
	534	3.72	604	3.29
	246	8.08	464	4.28
N <sub>2</sub> lq.	588	3.38	664	2.99
	404	4.91	510	3.89
	262	7.58		

0.32368

7 Jun 1994

2000.000

Energy 1 SBW 20.00  
Baseline ON Page 3  
Tagged File 1 CURRENT#



ABS : -0.8002 -> 1.2425 NM : 175.00 -> 2000.00  
Baseline Erase View Re-scale Zoom Cursor Label More  
Use the graphics cursor, track, slope

ABS 0.44857 NM 534.000  
ABS 0.05266 NM 246.000

Gráfica 18.- UV-VIS de SrMnO<sub>3</sub> a temperatura ambiente

0.32567

Energy  
Baseline

1 SBW 20.00  
ON Page 3

7 Jun 1994

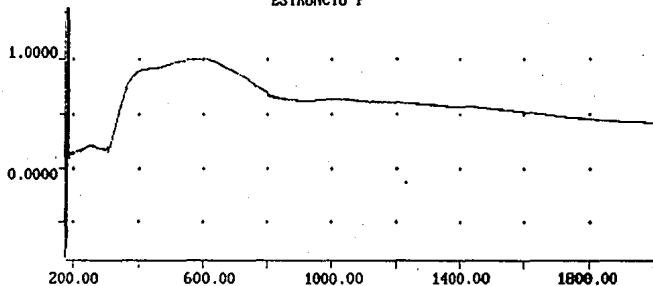
2000.000

ABS

NI

Tagged File 1 CURRENT#

ESTRONCIO F



ABS : -0.8450 -> 1.4694

NI : 175.00 -> 2000.00

Baseline Erase View Re-scale Zoom Cursor Label More

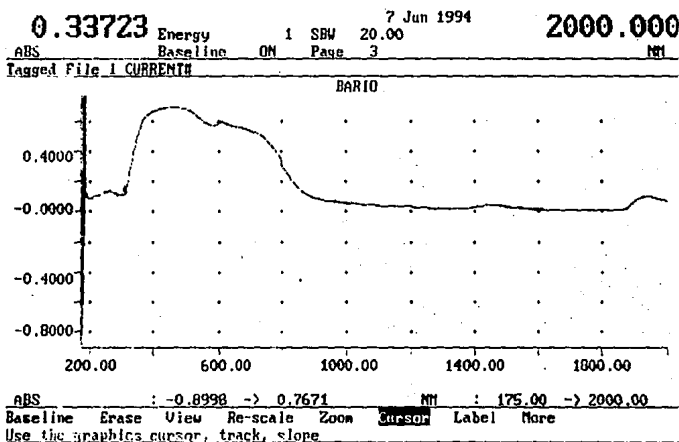
Use the graphics cursor, track, slope

485 1.00470 NI 588.000  
485 0.70625 NI 494.000  
485 0.20301 NI 282.000

Gráfica 19.- UV-VIS de SrMnO<sub>3</sub> a temperatura del N<sub>2</sub> líquido



Gráfica 20.- UV-VIS de BaMnO<sub>3</sub> a temperatura ambiente.



ABS 0.33723 W 104.000  
HE 0.41350 W 414.000

0.35529

Energy

7 Jun 1994

2000.000

ABS

Baseline

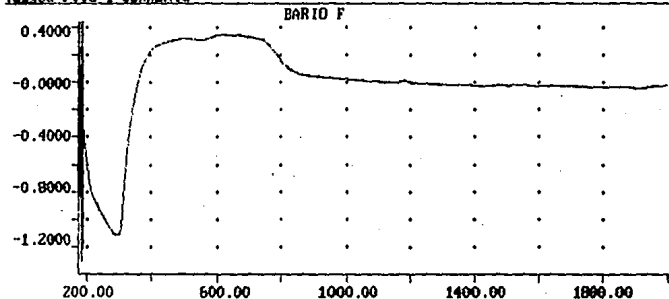
ON

1 SBW 20.00

Page 3

NM

Loaded File 1 CURRENT#



ABS

: -1.3908 -&gt; 0.4280

NM

: 175.00 -&gt; 2000.00

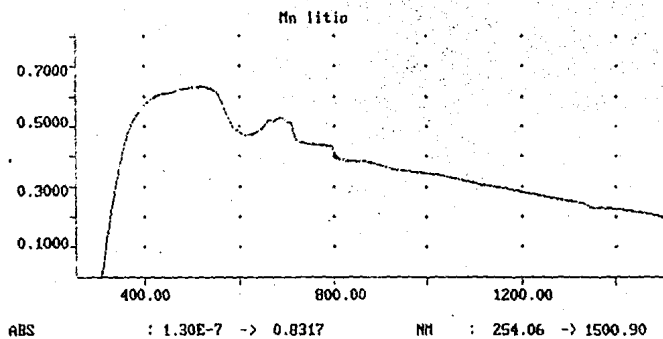
Baseline Erase View Re-scale Zoom Track Label More

Use the graphics cursor, track, slope

ABS 0.33797 NM 664.000

ABS 0.31227 NM 510.000

Gráfica 21.- UV-VIS de BaMnO<sub>3</sub> a temperatura del N<sub>2</sub> líquido.



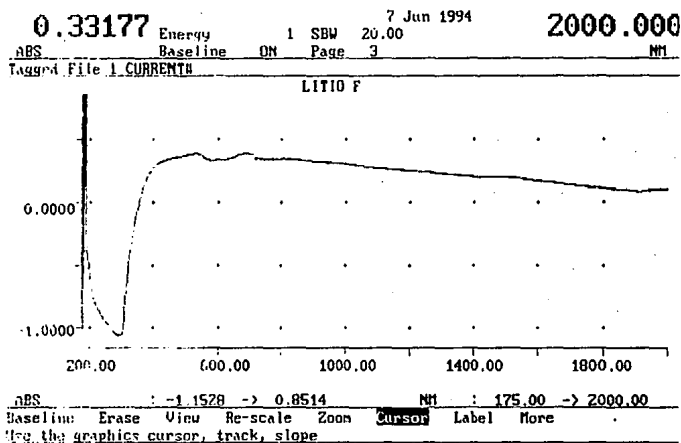
REPORTS DISPLAY

ABS	0.53065	NM	689.000
ABS	0.63421	NM	518.000

Gráfica 22.- UV-VIS de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  a temperatura ambiente.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Gráfica 23.- UV-VIS de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  a temperatura del  $\text{N}_2$  líquido.



		$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	
T. amb.	nm	E(xE-19J)	
	689	2.88	
	519	3.83	
$\text{N}_2$ líq.	696	2.85	
	535	3.72	

### TERMOCROISMO

La palabra termocroismo proviene de los vocablos griegos termos = temperatura, cromos = color y ismo = acción o efecto, y se utilizó para nombrar a este fenómeno físico debido al cambio de color o tonalidad que presentaron los compuestos cuando se someten a un cambio de temperatura.

El palabra color se usa en diferentes situaciones, puede ser en términos de calidad o cantidad de color. La cantidad del estímulo es una propiedad medible por medio del fotómetro. La calidad, es la propiedad por la cual un color se identifica con una longitud de onda particular en el espectro visible, por ejemplo, al decir "la luz amarilla de una lámpara de sodio", se está refiriendo a la relación causa-efecto entre la luz, el color y  $\lambda$ , con respecto al espectro visible, aunque no siempre es uno a uno ya que las condiciones del observador pueden influenciar en un cambio de color, así, si en un cuarto existe por ejemplo una luz roja, la persona observa una luz verde en vez de una amarilla.

El término termocroismo se ha utilizado dentro de la química orgánica, para hablar de cambios en las propiedades ópticas que presentan algunos polímeros. En un artículo sobre polisilanos, Kaatz y colaboradores [45] estudiaron los polímeros poli(di-n-hexilsilileno) y el copoli(di-n-hexil, heximetilsilileno), los cuales mostraron un "termocroismo" en donde la temperatura de transición y las propiedades espectrales están en función de la cantidad de copolímero adicionado.

El comportamiento termocrómico ha sido explicado en base a la "cristalización" de las cadenas alquílicas laterales a bajas temperaturas, las cuales estabilizan todas las conformaciones trans en la cadena principal del polímero. A altas temperaturas las cadenas laterales "funden" y la cadena principal del polímero adopta una conformación más desordenada. La baja secuencia de conformaciones trans hace posible que la deslocalización de electrones sea menos efectiva para su conjugación y queda en función de la temperatura a la cual se coloca la muestra. Estos materiales presentan la característica en la cual los electrones  $\sigma$  se deslocalizan a lo largo de la cadena principal del cromóforo. Al realizar estudios de susceptibilidad magnética, observaron también que cambia al pasar la temperatura de transición termocrómica, correspondiendo a cambios en la conformación de la cadena principal cromófora del polímero.

Otros fenómenos físicos asociados con el cambio de temperatura se tiene por ejemplo en:

-Los materiales superconductores, en donde la conductividad del material cambia drásticamente al cambiar la temperatura.

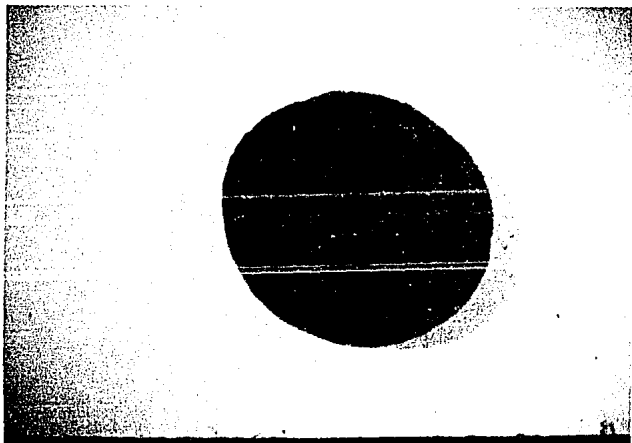
-Un cristal de titanato de bario presenta efectos termoópticos, en donde los valores de los índices de refracción están en función de la temperatura. [46]

-Los cristales de iodato de potasio  $KIO_3$  tipo perovskita, muestran claramente que los patrones y las intensidades de difracción de la luz cambian cuando la temperatura decrece. [47]

En la literatura del estado sólido no se ha informado este fenómeno para los compuestos  $SrMnO_3$ ,  $BaMnO_3$  y  $Li_2MnO_3$  que presentan los colores violeta oscuro, café oscuro y rojo oscuro respectivamente. Cuando se les adiciona nitrógeno líquido a estos compuestos, en forma de pastillas, los colores o tonalidades cambian. El  $BaMnO_3$  pasa al color verde, el  $SrMnO_3$  a violeta menos oscuro y el  $Li_2MnO_3$  a un tono rojo claro. (ver fotografías pags 83-86)

Para encontrar elementos de explicación a este fenómeno, se determinó uv-vis-ir con una tonalidad a temperatura ambiente y con otro color o tonalidad bajo el efecto de agregar nitrógeno líquido.

En la serie de valores de absorbancia que presentan los compuestos a temperatura ambiente y bajo el efecto del nitrógeno líquido, se observa un corrimiento hacia el rojo y un cambio en el tamaño de las mesetas de los espectros.

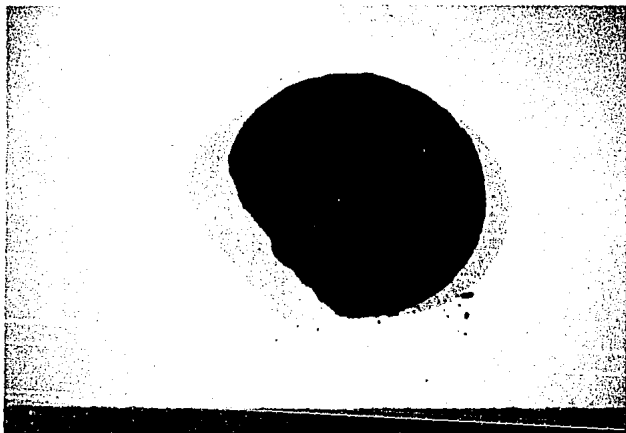


Fotografía 1.-  $\text{CaMnO}_3$  a temperatura ambiente.

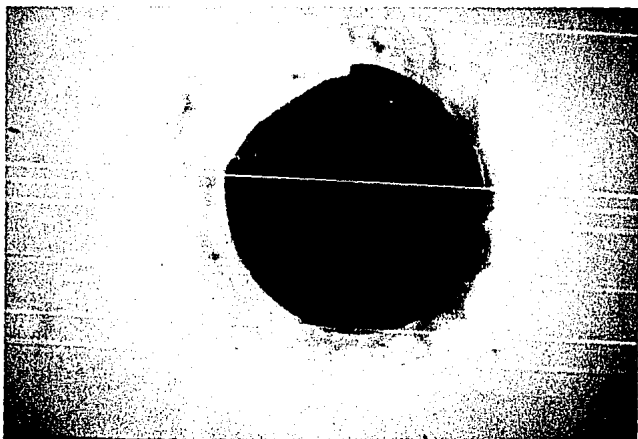


Fotografía 2.-  $\text{CaMnO}_3$  a temperatura del nitrógeno líquido.

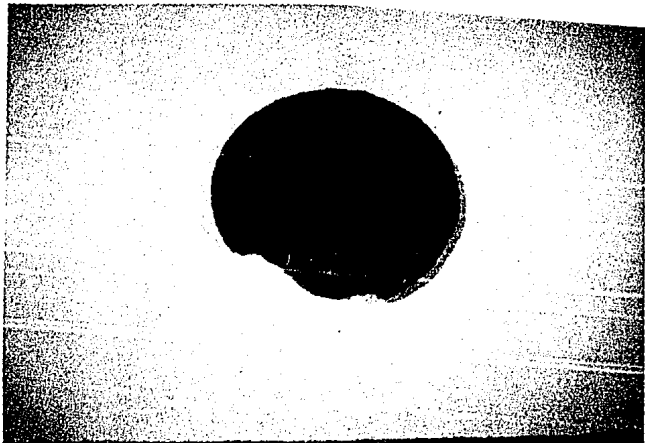




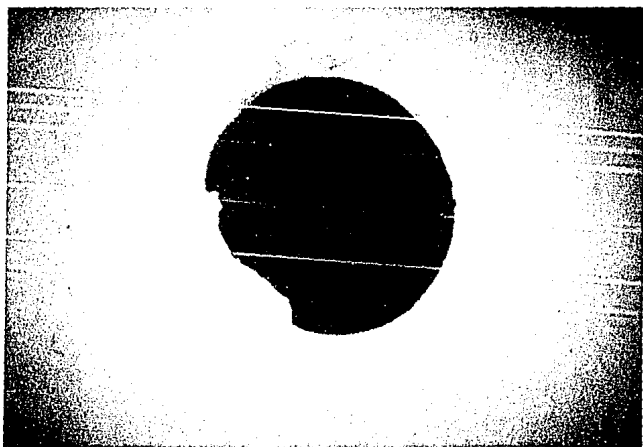
Fotografía 3.-  $\text{SrMnO}_3$  a temperatura ambiente.



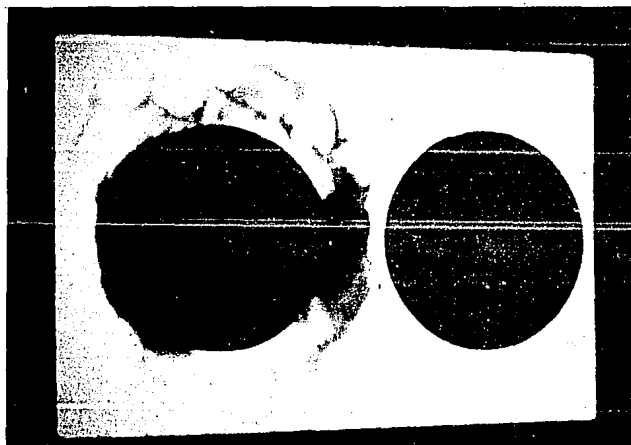
Fotografía 4.-  $\text{SrMnO}_3$  a temperatura del nitrógeno líquido.



Fotografía 5.-  $\text{BaMnO}_3$  a temperatura ambiente.



Fotografía 6.-  $\text{BaMnO}_3$  a temperatura del nitrógeno líquido.



Fotografía 7.- Pastillas de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . La derecha a temperatura ambiente y la izquierda a temperatura del nitrógeno líquido.

Estas modificaciones y el corrimiento de las bandas pueden explicar el cambio de color observado a nivel macroscópico, aunque a nivel microscópico los factores que pueden dar lugar al fenómeno observado pueden ser: transiciones electrónicas del Mn, transferencia de carga entre los iones metálicos o con los ligandos, modificación de parámetros, transformación de fase, etc.

Estudios llevados a cabo por Strobell y Lambert [37] para determinar el antiferromagnetismo en  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , les puso de manifiesto que el parámetro de celda C a temperatura ambiente es de  $5.03 \text{ \AA}$  y a una temperatura de  $4.2 \text{ K}$  prácticamente es el doble ( $10.04 \text{ \AA}$ ).

Lo anteriormente expuesto puede explicar el fenómeno basándose sobre una modificación en los parámetros de celda con los datos aportados por Strobell y Lambert.

Se estan realizando estudios para tener elementos de explicación a este fenómeno que se reporta por primera vez.

## VI.- Conclusiones.

1.- Se sintetizaron las perovskitas  $AMnO_3$   $A = Sr$  y  $Ba$  a partir de los óxidos de  $Mn(II)$  y  $Mn(III)$  y los carbonatos de estroncio y bario. El compuesto de  $Li_2MnO_3$  se sintetizó a partir de los óxidos de  $Li$  y de  $Mn(III)$ .

2.- El  $SrMnO_3$  y el  $BaMnO_3$  se pueden formar a partir de  $Mn(II)$  y/o  $Mn(III)$  con lo cual se puede afirmar que, su cinética de formación es relativamente fácil.

3.- La síntesis de las perovskitas  $TrMnO_3$  ( $Tr = La, Gd, Er$  y  $Y.$ ) se llevaron al cabo a partir de óxidos de  $Mn(III)$  y de  $Tr(III)$ .

4.- Los estudios por infrarrojo mostraron que la coordinación del  $Mn$  para los compuestos  $SrMnO_3$ ,  $BaMnO_3$  y  $Li_2MnO_3$  es octaédrico.

5.- Se reporta por primera vez en esta tesis el fenómeno denominado termocroísmo que presentan los compuestos  $SrMnO_3$ ,  $BaMnO_3$  y  $Li_2MnO_3$

6.- Los espectros de absorbanza, a temperatura ambiente y en nitrógeno líquido presentan un corrimiento de bandas, las cuales podrían explicar el fenómeno a nivel macroscópico.

7.- Los estudios llevados a cabo por Strombell y Lambert, hacen suponer que el fenómeno de termocroísmo, podría deberse a modificaciones en los parámetros de celda para el  $Li_2MnO_3$ .

**Se presentaron los siguientes trabajos en congresos.**

**1.- "Perovskitas de manganeso de metales alcalinotérreos"**

Del 20 al 25 de septiembre de 1992, en el marco del "II Congreso Nacional en Ciencias de Materiales" En Cancún México.

**2.- "Síntesis y estudio inicial de termocroismo a baja temperatura en perovskitas de manganeso"**

Del 18 al 21 de mayo de 1993, en el marco del "IV Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica" Realizado en Guanajuato, México.

Reconocimiento al Servicio Social que otorga la Universidad Nacional Autónoma de México, mediante el premio "GUSTAVO BAZ PRADA", en su VIII emisión. Con diploma y medalla de primer lugar en el área "Apoyo a la investigación"

## VII.- Bibliografía

- 1.- M. Hazen Robert  
"Perovskites"  
Scientific American pp 52-61 (1988).
- 2.- R. West Anthony  
"Solid state chemistry and its applications"  
Ed: John Wiley & Sons.  
Great Britain, pp 540-551 (1989)
- 3.- Tatsumi Ishihara., K. Kometani, y colaboradores.  
"Mixed oxide capacitor of CuO-BaTiO<sub>3</sub> as a new type CO<sub>2</sub> sensor"  
J. Am. Ceram. Soc., 75, [3], 613-618, (1992).
- 4.- Takehiko Yagi., H. Mao y P. M. Bell  
"Structure and crystal chemistry of perovskite-type MgSiO<sub>3</sub>"  
Physics and chemistry of minerals 3, [2] 99-110 (1978)
- 5.- P. D. Battle, T. C. Gibb y C. W. Jones  
"The structural and magnetic properties of SrMnO<sub>3</sub>: a reinvestigation"  
Journal of Solid State Chemistry 74, 60-66 (1988)
- 6.- Da Yu Wang y Kazumasa Umeya.  
"Spontaneous polarization screening effect and trap-state density at grain boundaries of semiconducting barium titanate ceramics."  
J. Am. Ceram. Soc., 74, [2], 280-286 (1991).
- 7.- M. Kertesz; I. Riess; D. S. Tannhauser; R. Langpape y F. J. Rohr.  
"Structure and electrical conductivity of La<sub>0.84</sub>Sr<sub>0.16</sub>MnO<sub>3</sub>"  
Journal of Solid State Chemistry 42, 125-129 (1982)
- 8.- A. Yoshida., Y. Inoue., F. Kanumaru., y K. Koto.  
"Local structure and spin state of Co<sup>4+</sup> ions in the perovskite-type SrCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> solid-solution"  
Journal of Solid State Chemistry 86, 75-81, (1990).
- 9.- A. Reller., D. A. Jefferson., J. M. Thomas y M. K. Uppal.  
"Oxygen vacancy ordering in a selective oxidation catalyst: CaMnO<sub>2.8</sub>"  
J. Phys. Chem. 87, 913-914 (1983)
- 10.- W. Sleight Arthur  
"Heterogeneous catalysts"  
Science 208, 895-900 (1980)

- 11.- M. Sakaguchi., K. Uematsu., A Sakata y M. Sato.  
 "Electrocatalytic activity and oxygen adsorption property of perovskite -  
 type oxides,  $\text{LnMnO}_3$  (Ln: rare earth)"  
 Electrochimica Acta 35, [1], 65-67, (1990).
- 12.- T. Matsuoka., J. Kumata., Y Fujita y A. Abe.  
 "Black Pr-Mn oxide dielectric material for AC thin-film electroluminescent  
 display"  
 J. Electrochem. Soc., 135, [7], 1836-1839, (1988).
- 13.- T. Sasaki; Y. Matsumoto; J. Hombo y M. Nagata.  
 "Electroless deposition of  $\text{LaMnO}_3$  perovskite film on yttria stabilized  
 zirconia substrate"  
 Journal of Solid State Chemistry 105, 255-262 (1993)
- 14.- W. F. Libby  
 "Promising catalyst for auto exhaust"  
 Science (Washington, D. C. ) 171, 499-500 (1971)
- 15.- T. Nitadori., S. Kurihara y M. Misono.  
 "Catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A=Sr, Ce, Hf.)"  
 Journal of Catalysis. 98, 221-228, (1986).
- 16.- S. Louis Raj., B. Viswanathan., V. Srinivasan.  
 "The activity of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  in lanthanum strontium manganite for the  
 decomposition of nitrous oxide"  
 Journal of Catalysis 75, 185-187, (1982).
- 17.- Vrieland  
 Journal of Catalysis 32, 412, (1974)
- 18.- P. K. Gallagher., D. W. Johnson jr., E. M. Vogel.  
 "Preparation, structure, and selected catalytic properties of the system  
 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-y}$ "  
 Journal of the American Ceramic Society, 60 ( 1-2 ) 28-33 (1977).
- 19.- Y. Takeda., R. Kanno., M. Noda y O. Yamamoto.  
 "Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with  
 stabilized zirconia"  
 J. Electrochem. Soc., 134, [11], 2656-2661, (1987).
- 20.- G. Karlsson.  
 "Perovskite catalysts for air electrodes"  
 Electrochimica Acta, 30, [11], 1555-1561, (1985).



- 21.- C. E. Baumgartner., R. H. Arendt., C. D. Iacovangelo y B. R. Karas.  
"Molten carbonate fuel cell cathode materials study"  
J. Electrochem. Soc., 131, [10], 2217-2221, (1984).
- 22.- Toshiyuki Ohno., Masahiro Kasai., Yoko Kanke y col.  
"Ferromagnetic resonance study on  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_2$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y / \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_2 / \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ "  
Solid State Comm., 81, [12], 993-997, (1992).
- 23.- J. B. MacChesney., H. J. Williams., J. F. Potter y R. C. Sherwood.  
"Magnetic study of the manganate phases:  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaMnO}_4$ "  
Physical Review 164, [2], 779-785, (1967).
- 24.- Reller Armin., A Jefferson., M. Thomas., A. Beyerlein y K.R. Poeppelemer.  
"Three new ordering schemes for oxygen vacancies in  $\text{CaMnO}_{3-x}$  superlattices based on square-pyramidal Co-ordination of  $\text{Mn}^{3+}$ "  
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1378-1380, (1982).
- 25.- H. Taguchi.  
"Electrical properties of  $\text{CaMnO}_{3.8}$ "  
Phys. Stat. Sol. (a), 88, K 79 (1985)
- 26.- H. Taguchi., M. Nagao., T. Sato y M. Shimada.  
"High-temperature phase transition of  $\text{CaMnO}_{3.8}$ "  
Journal of Solid State Chemistry 78, 312-315, (1989).
- 27.- Syuzo Tamura y Masaaki Kurtyama.  
"Magnetic specific heat and Debye temperature of  $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_{3+y}$ "  
Physics letters 70A, [5,6] 469-471 (1979).
- 28.- K.R. Poeppelemer., M. E. Leonowicz y J. M. Longo.  
" $\text{CaMnO}_{2.5}$  and  $\text{Ca}_2\text{MnO}_3.5$ : New oxygen-defect perovskite-type oxides"  
Journal of Solid State Chemistry 44, 89-98 (1982).
- 29.- K. Poeppelemer., M. Leonowicz., J. Longo., J. C. Scanlon y W. B. Yelon.  
"Structure determination of  $\text{CaMnO}_3$  and  $\text{CaMnO}_{2.5}$  by X-ray and neutron methods".  
Journal of Solid State Chemistry 45, 71-79 (1982)
- 30.- K. Kuroda., N. Ishizawa., N. Mizutani y M. Kato.  
"The crystal structure of  $\alpha\text{-SrMnO}_3$ "  
Journal of Solid State Chemistry 38, 297-299, (1981).

- 31.- B. L. Chamberland, A. W. Sleight, y J. F. Weimer  
Journal of Solid State Chemistry 1,506, (1970).
- 32.- Koji Kuroda; K. Shinozaki; K. Uematsu; N Mizutani y M. Kato.  
"Oxygen-deficiency-induced polymorph and electrical conductivity of  $\text{SrMnO}_{3-x}$ "  
Journal of The American Ceramic Society 63 [1-2] 109-110 (1980)
- 33.- A. J. Jacobson y A. J. W. Horrox  
"A powder neutron diffraction investigation of the oxygen vacancy distribution in  $4\text{H Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.84}$  and Magnetic structure of  $4\text{H Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.96}$ "  
Acta Cryst. B32, 1003-1008 (1976).
- 34.- H. Shibahara  
"Electron microscopic study on the layered structure substituted for cation sites in  $\text{BaMnO}_3$ "  
Journal of Solid State Chemistry 81, 40-50 (1989)
- 35.- V. Calgnaert; M. Hervieu; B. Domenges; N. Nguyen; J. Pannetier y B. Raveau  
" $\text{BaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3.5}$ , an oxygen-deficient 6H' oxide: Electron microscopy, powder diffraction, and Mossbauer study"  
Journal of Solid State Chemistry 73, 107-117 (1988)
- 36.- M. Verelst; N Rangavittal; C. N. R. Rao y A. Rousset  
"Metal-insulator transitions in anion-excess  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  controlled by the  $\text{Mn}^{4+}$  content"  
Journal of Solid State Chemistry 104, 74-80 (1993)
- 37.- Pierre Strobel y Bernadette Lambert-Andron  
"Crystallographic and magnetic structure of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ "  
Journal of Solid State Chemistry 75, 90-98 (1988).
- 38.- M. H. Rossouw; D. C. Liles y M. M. Thackeray  
"Synthesis and structural characterization of a novel layered lithium manganese oxide,  $\text{Li}_{0.36}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$ , and its lithiated derivative,  $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$ "  
Journal of Solid State Chemistry 104, 464-466 (1993)
- 39.- R. West Anthony  
"Solid state chemistry and its applications"  
Ed: John Wiley & Sons.  
Great Britain, pp 5-10 (1989)

- 40.- Roo, C.N.R. y Balakrisnan, J. G.  
 "New directions in solid state chemistry"  
 Cambridge Solid State Series pp421-449 (1986).
- 41.- Chávez García Ma de Lourdes  
 "Reactividad de Sólidos"  
 Cuadernos de posgrado 33. Química Inorgánica VII  
 Fac. Química. UNAM. pp145-159 (1992).
- 42.- Castellanos Román María Asunción  
 "Difracción de rayos X: Método de polvos"  
 Cuadernos de posgrado 29. Química Inorgánica VI  
 Fac. Química. UNAM. pp 21-43 (1990)
- 43.- Bosch G. Pedro; Domínguez José Manuel; y col.  
 "Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores"  
 Series Científicas Vol. 2 I.M.P. pp 19-23 (1986)
- 44.- Kazuo Nakamoto  
 "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds"  
 Second edition  
 John Wiley & Sons. pp 167 U. S. A. (1970)
- 45.- P. G. Kaatz; G. D. Patterson; H. K. Kim; H. Frey y K. Matyjaszewski  
 "Third-order nonlinear optical properties of polysilane films"  
 Material Research Society Symposium Proceedings 214 pp17-22  
 Materials Research Society (1991)
- 46.- K. Buse; S. Riehemann; S. Lohlede y col.  
 "Refractive indices of single domain BaTiO<sub>3</sub> for different wavelength and  
 temperatures"  
 Physica Status Solidi (a) 135, pp K 87-K 89 (1993)
- 47.- Xiu Wang; Xiaofu Lu; Heping Li y col.  
 "90° polarization changed light diffraction bands of KIO<sub>3</sub> single crystals at  
 low temperatures"  
 Phys. Stat. Sol. (a) 129, 539-548 (1992)