



Ingeniería. Investigación y Tecnología

ISSN: 1405-7743

iit.revista@gmail.com

Universidad Nacional Autónoma de  
México  
México

Aguilar-Paz, Carol Julieth; Ochoa-Muñoz, Yasser Halil; Gaona-Jurado, Sonia; Rodríguez-Páez, Jorge Enrique

Obtención de polvos cerámicos representativos del sistema Pr/Sr-Mn-O utilizando el método de precursor polimérico (Pechini)

Ingeniería. Investigación y Tecnología, vol. XVII, núm. 3, julio-septiembre, 2016, pp. 309-316

Universidad Nacional Autónoma de México  
Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=40446487002>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

## Obtención de polvos cerámicos representativos del sistema Pr/Sr–Mn–O utilizando el método de precursor polimérico (Pechini)

### *Obtaining of Representative Ceramic Powders of the Pr/Sr–Mn–O System Using the Method of Polymer Precursor (Pechini)*

Aguilar-Paz Carol Julieth

Universidad del Cauca

Departamento de Física

Correo: carola@unicauca.edu.co

Gaona-Jurado Sonia

Departamento de Física

Universidad del Cauca

Correo: sgaona@unicauca.edu.co

Ochoa-Muñoz Yasser Halil

Universidad del Cauca

Departamento de Física

Correo: ychoa@unicauca.edu.co

Rodríguez-Páez Jorge Enrique

Universidad del Cauca

Departamento de Física

Correo: jnpaez@unicauca.edu.co

Información del artículo: recibido: febrero de 2015, reevaluado: abril, agosto y septiembre de 2015, aceptado: febrero de 2016

### Resumen

Los óxidos de manganeso, conocidos como manganitas, es uno de los sistemas de la materia condensada de mayor interés actual. Estos materiales presentan transiciones magnéticas y eléctricas tales como ferromagnética-paramagnética y conductor-aislante. El estudio de sus propiedades, en particular la magnetorresistencia gigante, es de gran interés por sus importantes aplicaciones. En este trabajo se obtuvieron polvos cerámicos del sistema Pr/Sr–Mn–O por el método de precursor polimérico (Pechini) usando como precursores el cloruro de manganeso y los acetatos de praseodimio y estroncio. Los principales objetivos del proyecto optimizaron los diferentes parámetros de síntesis, colocándole especial atención al contenido de estroncio, y determinar el efecto del método de síntesis sobre las características del polvo obtenido. El método de síntesis utilizado permitió obtener a baja temperatura, partículas micrométricas del sistema  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  con alta pureza química, bien cristalizadas. Las condiciones más adecuadas para obtener los polvos de  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  fueron: solución inicial a pH 8, calentamiento de esta solución a 140°C y calcinación de la resina a 250°C, por 24 horas. El óxido mixto se obtuvo tratando el polvo calcinado a 600°C, durante 2 horas.

### Descriptores:

- manganitas
- métodos de síntesis
- método de precursor polimérico
- caracterización

## Abstract

Manganese oxides, known as manganites, are one of the systems of condensed matter of current major interest. These materials show magnetic and electrical transitions such as ferromagnetic-paramagnetic and conductor-insulator. The study of their properties, in particular giant magnetoresistance, is of great interest for their important applications. In this work ceramic powders of the Pr/Sr-Mn-O system were obtained by the polymer precursor method (Pechini) using manganese chloride and praseodymium and strontium acetates as precursors. The principal objectives of the project were those of optimizing the different parameters of synthesis, placing special attention on the content of strontium, and determining the effect of the method of synthesis on the characteristics of the powder obtained. The method of synthesis used allowed obtaining, at a low temperature, micron particles of the  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  system, with a high chemical purity, well crystallized. The conditions most suitable for obtaining the powders of  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  were: initial solution at pH 8, heating of this solution to 140°C and calcining of the resin at 250°C, for 24 hours. The mixed oxide was obtained treating the calcined powder at 600°C, for 2 hours.

## Keywords:

- manganites
- synthesis method
- polymeric precursor method
- characterization

## Introducción

Actualmente existe un gran interés en el estudio de las manganitas, desde el punto de vista teórico y experimental (Li *et al.*, 2008 y Yang *et al.*, 2007), debido principalmente a tres aspectos:

- 1) La inesperada propiedad alta de magneto-transporte, que presentan y permiten con pequeños campos magnéticos, lo que ocasiona grandes cambios en varios órdenes de magnitud, en la resistencia de estos materiales (magneto-resistencia colosal).
- 2) El rico diagrama de fases que exhiben las manganitas permite obtener una gran variedad de fases con inusual valor de spin, carga, red cristalina y orden orbital, es decir, que al menos dos orbitales son activos por ión.
- 3) El hecho de que, aun contando con los mejores cristales disponibles, las manganitas son inhomogéneas intrínsecamente, tal que coexisten agrupaciones "clusters" de fases que compiten, por ejemplo fases ferromagnéticas y anti-ferromagnéticas.

Por otro lado, el creciente interés de las manganitas también se puede argumentar considerando su potencial uso en diversos campos de aplicación tecnológica (Dagotto *et al.*, 2001). Cuando las manganitas del sistema  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$  se utilizan como material para cátodo en celdas de combustible de electrolito sólido (SOFC) (Huang *et al.*, 2000 y Fergus *et al.*, 2009), los grandes retos se relacionan con el compromiso entre los requerimientos electroquímicos e ingenieriles, así como en la reducción de costos de la celda. En esta aplicación se requiere que los compuestos presenten buenas propie-

dades de transporte eléctrico, así como adecuadas propiedades mecánicas y químicas para garantizar una larga vida del electrodo en las condiciones de operación de la celda, donde el cátodo estaría sujeto a significativos esfuerzos debido al desacople en la expansión térmica entre los componentes de la celda. Es evidente el gran interés que existe en la comunidad científica en mejorar las propiedades eléctricas de las manganitas con base en lantano-estroncio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  - LMS), considerando la incorporación de otro metal de transición, para favorecer su potencial uso como cátodo en las pilas SOFC (Lu *et al.*, 2014). La optimización de la conductividad eléctrica y el sobre-potencial en la interfase electrolito-cátodo para estas manganitas, tipo perovskitas, se aborda considerando tanto su dopado con diferentes elementos de transición, tierras raras y alcalino térreos, como empleando diferentes técnicas de síntesis.

Por otro lado, aunque los óxidos con estructura perovskita, entre ellos las manganitas, no han encontrado todavía aplicación como catalizadores comerciales, hay que reconocer su importancia dadas sus propiedades catalíticas; lo anterior convierte a estos óxidos en modelos prototipo de materiales catalíticos con aplicaciones específicas. Estos compuestos se han utilizado en diferentes reacciones catalíticas (Tejuca *et al.*, 1989 y Fierro *et al.*, 2006), tales como: oxidación de CO, oxidación de hidrocarburos y compuestos oxigenados, reducción de NO, hidrogenación e hidrogenólisis de hidrocarburos, hidrogenación de CO y  $\text{CO}_2$ , reducción de  $\text{SO}_2$ , electrocatálisis y fotocátalisis, así como en la combustión de metano dada su buena estabilidad. Recientemente, Najjar *et al.* (2014), usando síntesis por combustión, obtuvieron perovskitas del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  dopadas

con Pr o Eu (Ln: Pr o Eu) para determinar la actividad catalítica de las mismas en la oxidación del metano. Ellos encontraron diferencias significativas en la segregación de La, Pr, Eu y Mn hacia la superficie, dependiendo de la composición del material, tal que la alta actividad del  $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MnO}_{3.11}$  en la oxidación del metano, se podría justificar con la existencia de un mínimo local de La y Eu y un máximo de segregación de Mn en la muestra; por otro lado, la baja actividad de los catalizadores que contenían praseodimio se debe a la alta difusión del Pr hacia la superficie.

Otra aplicación que ha reactivado el interés por las manganitas, tipo perovskita, es el *efecto magnético-calórico gigante* (EMC) que ellas podrían presentar, ocasionado por una transición estructural magnética de primer orden (Gschneidner *et al.*, 2005). El fenómeno EMC es el fundamento de la tecnología de refrigeración magnética que es energéticamente más eficiente y más amigable con el medio ambiente si se compara con la tecnología de refrigeración convencional. Dentro de los materiales que presentan un alto valor del cambio isothermal de la entropía magnética ( $\Delta S_m$ ) se encuentran las manganitas tipo perovskitas con fórmula general  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (R =  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , etcétera, y A =  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etcétera), para ciertas combinaciones de R y A y cierto grado de dopado x (Kuwahara *et al.*, 1996). Por lo tanto, actualmente es de interés sintetizar y conformar manganitas de esta familia que permitan incrementar el efecto magneto-calórico, tal como lo indican Kumar y Mahendiran (2010). Para ello hay que garantizar adecuados métodos de síntesis, reproducibles y económicos. Por ejemplo, Wan *et al.* (2014), sintetizaron nanopartículas de  $\text{Ln}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (Ln = La, Pr y Nd), por el método sol-gel, y encontraron que la temperatura de Curie y la magnetización de saturación de estas muestras se reducían, asimismo la transición de fases se ensanchaba por las sustituciones de Pr y Nd comparadas con las muestras dopadas con La. Todas las muestras exhibieron significativo efecto magneto-calórico, en un amplio rango de temperaturas, con valores máximos de  $\Delta S_m$  (en campos de 0 a 5 T) de 2.49, 1.94 y 0.93 J/Kg K para las muestras con Ln = La, Pr y Nd, respectivamente, con valores de poder de enfriamiento relativo de 225, 265 y 246 J/kg, valores que indican que estas nanopartículas pueden ser muy útiles para construir refrigeradores magnéticos en un amplio rango de temperatura.

Por las diversas aplicaciones que tienen las manganitas ilustradas anteriormente, se requieren métodos confiables, controlables y reproducibles de síntesis. Comúnmente estas manganitas se obtienen por reacción en estado sólido. Huang *et al.* (2000) obtuvieron mues-

tras de  $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) usando como materias primas polvos de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{MnO}_2$  de alta pureza. Después de mezclar los polvos y molerlos, en un mortero de ágata, los prensaron y las piezas obtenidas las trataron térmicamente a  $1000^\circ\text{C}$  durante 8 horas. Estas piezas sinterizadas se molieron y el polvo obtenido se volvió a prensar; el material prensado se trató térmicamente a  $1150^\circ\text{C}$  por 4 horas. Las piezas de  $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  que obtuvieron presentaron como estructura cristalina principal una tipo perovskita con presencia de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  para las muestras con  $x = 0$  y  $x = 0.01$ , y de  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6.87}$  para las muestras con  $x = 0.1-0.2$ . Con el fin de optimizar las condiciones de síntesis de las manganitas de praseodimio, los investigadores han optado por usar otras técnicas de síntesis. Tal es el caso de los trabajos de Kostoglouidis *et al.* (1997 y 1999), en el primero se obtuvieron polvos de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  por el método de síntesis pirólisis de citratos. Para ello disolvieron el  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  en ácido nítrico mientras que el  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  y el  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  los disolvieron en agua destilada. Mezclaron las soluciones y adicionaron una solución acuosa de ácido cítrico. De forma similar, en su segundo trabajo se obtuvieron polvos de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$  donde se analiza el efecto de la sustitución del Mn por el Co. Una condición que destacan los investigadores y que hay que garantizar, es que el sistema tenga un valor de pH menor que 7 para que no aparezcan en él hidróxido sales básicas. Después de que realizaron la pirólisis de la masa viscosa, que obtuvieron al calentar la suspensión previamente obtenida, el polvo homogéneo fino resultante lo calcinaron en aire a  $1100^\circ\text{C}$  por 15 horas; este polvo se sometió a molienda durante 72 horas y fue la materia prima que utilizaron para conformar las piezas de interés para su estudio. Los polvos de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  presentaron una estructura tipo perovskita con simetría ortorrómbica que se deformó a medida que se incrementaba el valor de x.

Recientemente, Azevedo *et al.* (2011) sintetizaron polvos de  $\text{Pr}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3\pm\delta}$  (PSM) por el método solución-combustión usando como precursores nitratos metálicos,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  –  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , como combustible urea,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , y como solvente de síntesis agua destilada. Ellos disolvieron los nitratos en el agua y lentamente le adicionaron la urea. Esta mezcla de nitratos se calentó entre  $300$  y  $400^\circ\text{C}$  para iniciar la reacción de combustión, tal que su proceso de auto-ignición se realizó, inicialmente, sobre una plancha calefactora para luego tratar térmicamente el polvo obtenido en un horno a  $900^\circ\text{C}$ , con el fin de remover todo el carbón de la muestra y propiciar su cristalización; posteriormente, los polvos obtenidos se molieron. El polvo de  $\text{Pr}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3\pm\delta}$  que ellos obtu-

vieron presentó una fase perovskita pura, con estructura ortorrómbica, y un tamaño de aglomerado entre 0.5 y 1  $\mu\text{m}$ , tal que las partículas con un tamaño menor a 1  $\mu\text{m}$  se presentaron homogéneas. Otras técnicas que se han utilizado para obtener las manganitas son: sol-gel (Jung *et al.*, 2003), hidrotermal (Wang *et al.*, 2007), co-precipitación controlada (Zi *et al.*, 2007) y combustión (Aruna *et al.*, 2007). Por otro lado, el método de precursor polimérico o Pechini es poco empleado en la síntesis de manganitas a pesar de ser un método que posee múltiples ventajas, tal como lo indican los resultados obtenidos en otros sistemas (Ávila *et al.*, 2004; Mosquera *et al.*, 2008; Mosquera *et al.*, 2008).

En este trabajo se reporta la obtención de manganitas del sistema Pr/Sr-Mn-O por el método de precursor polimérico (PECHINI). Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando difracción de rayos x (DRX), espectroscopias infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y Raman, y microscopia electrónica de barrido (MEB).

## Materiales y métodos

### Síntesis de los polvos cerámicos del sistema Pr/Sr-Mn-O

Para obtener los polvos cerámicos de Pr/Sr-Mn-O, por el método Pechini, se partió de una mezcla de etilenglicol (Mallinckodt) y ácido cítrico (Carlo Erba 99%), en una relación de 4:1 molar, agitando continuamente la solución a una temperatura de 70°C, hasta alcanzar una disolución completa del ácido cítrico en el polialcohol (etanodiol -  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ). Simultáneamente, y de forma independiente, se diluyeron en constante agitación (a 300 rpm) cloruro de manganeso, acetato de praseodimio y acetato de estroncio en agua. Cada una de las soluciones obtenidas, y que contienen los cationes de interés, se adicionaron de forma independiente a la solución de etilenglicol y ácido cítrico; la solución resultante se mantuvo en agitación por aproximadamente 10 minutos. Finalmente, a la solución transparente se le adicionó  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta llevarla a pH 8. Una vez que se alcanza el valor de pH, garantizando que no se forme precipitado alguno en el sistema, se calentó la solución a 140°C para eliminar los solventes utilizados y favorecer, además, las reacciones de poli-esterificación y por lo tanto, la conformación de la resina. Esta resina viscosa se calcinó a 250°C, por 24 horas. El polvo obtenido se sometió a un tratamiento térmico a 600°C durante dos horas en un horno para eliminar el material orgánico y obtener así el polvo cerámico con la fase de interés. Las composiciones consideradas en el presente trabajo, se indican en la tabla 1

## Caracterización estructural y morfológica de los polvos cerámicos

Para determinar las características de los polvos sintetizados, utilizando el método de precursor polimérico, se emplearon las siguientes técnicas de caracterización: espectroscopia infrarroja (FTIR) para determinar grupos funcionales presentes, donde los espectros se tomaron con un espectrofotómetro FTIR Nicolet Model IR200. El análisis con micro Raman se realizó para complementar el estudio de espectroscopia vibracional de las muestras, donde se empleó el equipo LambRamHR-high resolution Raman spectroscopy, acoplado a un microscopio Seico DM300, usando un láser de onda de 532 nm, y un tiempo de integración de 10 s para el espectro (Universidad de Brasilia - Brasil), a temperatura ambiente. La difracción de rayos x (DRX) se utilizó para conocer las fases cristalinas que existen en las muestras. Para este estudio se empleó un difractómetro marca Philips, con radiación  $\text{K}\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ) y en un rango de barrido entre 10–70° (2 $\theta$ ). Finalmente se usó microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar el tamaño de las partículas y para ello se empleó un microscopio JEOL 6460 LV.

## Discusión y análisis de resultados

### Caracterización de la fase sólida de las suspensiones

#### Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 1 se observan los espectros IR correspondientes de las muestras obtenidas mediante el método Pechini, tratadas térmicamente a 600°C durante 2 horas. Las bandas que predominan en los espectros IR de las diferentes muestras (figura 1) son las que corresponden al enlace Mn-O y las asociadas a las vibraciones de tracción de los grupos hidroxilo, así como las características del agua adsorbida, tal como se indica en la tabla 2. Las bandas por debajo de los 800  $\text{cm}^{-1}$  se asocian prin-

Tabla 1. Composición de los sistemas de Pr/Sr-Mn-O obtenidos por el método Pechini, utilizando como precursor del manganeso, el cloruro de manganeso

Estequiometría	Nomenclatura	Pr	Sr
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	P5S5	50	50
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	P6S4	60	40



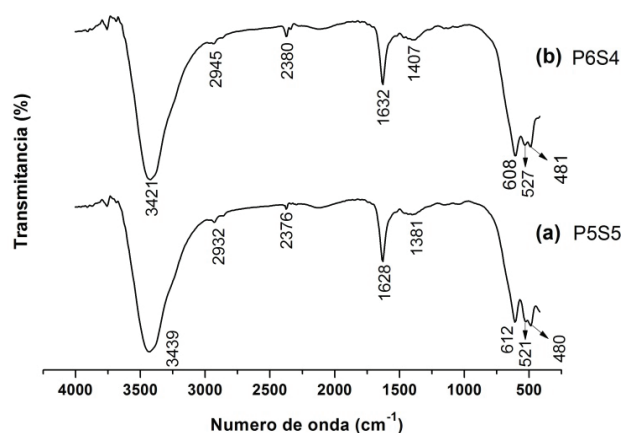


Figura 1. Espectros IR correspondientes a las muestras P5S5a y P6S4b, obtenidas por el método Pechini, calcinada durante dos horas a 600°C

Tabla 2. Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a las muestras P5S5 y P6S4 obtenidas por el método Pechini y calcinadas a 600°C (durante dos horas)

P5S5	P6S4	Grupo funcional
3439	3421	O-H
2932	2945	(CH <sub>3</sub> )
2376	2380	CO <sub>2</sub>
1628	1632	H-O-H
1381	1407	CH
1058	1045	(CH <sub>3</sub> )
612	608	Mn-O en coordinación Tetraédrica
521	527	Mn-O-Pr
480	481	Mn <sup>3+</sup> en coordinación octaédrica

principalmente, a grupos funcionales que contienen manganeso y que existen en los compuestos sintetizados; estas bandas corresponden a enlaces que forma el manganeso con otras especies y es por ello la zona que ofrece más información sobre la naturaleza de los complejos que forman este elemento en el sistema. Las bandas alrededor de 510–527 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace Mn–O–Pr (Rivera *et al.* 2009).

#### Análisis con Micro-Raman

Con el fin de complementar los datos sobre los diferentes modos vibracionales que presentan los polvos cerámicos sintetizados, obtenidos en las diferentes etapas del proceso de síntesis, se utilizó espectroscopia Raman. Se tomaron los espectros en un rango entre 200 y 1100 cm<sup>-1</sup>, a las muestras P5S5 y P6S4.

En las figuras 2a y 2b se muestran los espectros correspondientes a las muestras dopadas con estroncio P5S5 y P6S4, respectivamente, obtenidas por el método Pechini y que se trataron térmicamente a 600°C durante 2 horas. En ellas se observan bandas localizadas alrededor de 350 y 550 cm<sup>-1</sup>, donde la primera corresponde al grupo A<sub>g</sub>, “modo Jahn-Teller estática”, asociada a la inclinación de los octaedros [MnO<sub>6</sub>], y la otra relacionada con los modos B<sub>1g</sub>, “modo Breat-Hing”, asociada al estiramiento de los enlaces Mn–O (Vargas *et al.*, 2009 y Wei *et al.*, 2005). En los espectros es evidente la banda ubicada a 650 cm<sup>-1</sup> asociada a la extensión simétrica del oxígeno basal del octaedro (simetría B<sub>1g</sub>) y para la muestra P6S4 la banda a 450 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la extensión asimétrica (A<sub>g</sub> asimétrica) asociada a la distorsión Jahn-Teller (Wei *et al.*, 2005).

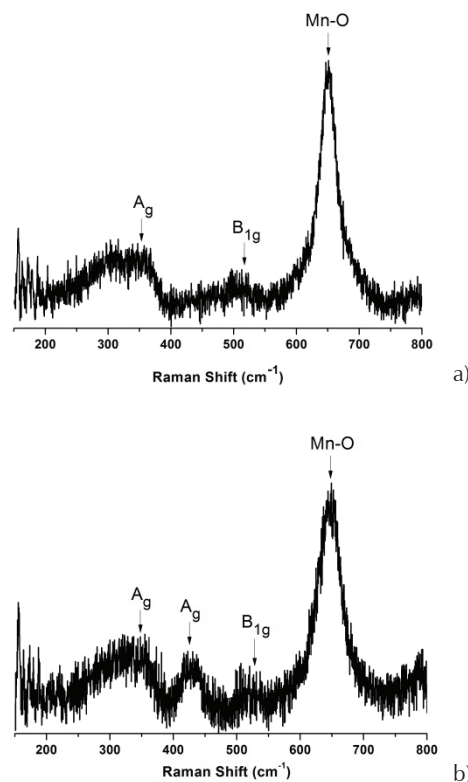


Figura 2. Espectros Raman correspondientes a las muestras P5S5a y P6S4b, obtenidas por el método Pechini, utilizando como precursor del manganeso al cloruro de manganeso, calcinadas a 600°C por 2 horas

#### Difracción de rayos x

El difractograma de rayos x correspondiente a la muestra P5S5 se observa en la figura 3a, donde se pueden observar los picos correspondientes a las fases cristalinicas: Pr<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> (PDF 81–821) y Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (PDF 42–1121).

En la figura 3b se muestra el difractograma de rayos x correspondiente a un sólido del sistema P6S4. En el difractograma se aprecia una fase secundaria, el  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (PDF 42-1121). Para determinar de manera precisa el porcentaje de fase secundaria en las muestras se requiere un estudio cuantitativo que incorpore un patrón (Cullity y Stock, 2001). La pequeña cantidad de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  presente en las muestras se debe a un exceso de Pr en la dosificación inicial de la manganita de praseodimio, aspecto que hay que considerar en trabajos futuros. Por otro lado, a diferencia de trabajos reportados en la literatura, aquí se logró obtener la fase de praseodimio deseada,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.4, 0.5$ ), a más baja temperatura,  $600^\circ\text{C}$  durante 2 horas frente a  $900^\circ\text{C}$  (Azevedo *et al.* 2011),  $1100^\circ\text{C}$  por 15 horas (Kostoglouidis *et al.* 1997),  $1400^\circ\text{C}$  por 1 hora (Pfluge *et al.* 2005) y  $1150^\circ\text{C}$  por 4 horas en el método convencional (Huang *et al.* 2000), lo que muestra que el método Pechini sería más favorable para obtener este tipo de manganitas.

### Microscopia electrónica de barrido

Las fotografías tomadas a la microestructura de las muestras sintetizadas (figura 4) permitieron apreciar el grado de formación de aglomerados de un tamaño entre 2 y  $8\ \mu\text{m}$ , conformados por partículas primarias de un tamaño  $< 100\ \text{nm}$ , que podrían ser fácilmente eliminados empleando un proceso de molienda; la distribución de tamaño de las partículas de los polvos calcinados no es homogénea. A pesar de que en este trabajo no se obtuvo un polvo cerámico con partículas submicrónicas, no se requirió, como lo reportan otros trabajos, de largas etapas de molienda para obtener tamaños de partícula similares a las que se muestran en la figura 4 (por ejemplo 72 horas en la investigación de Kostoglouidis *et al.* (1997).

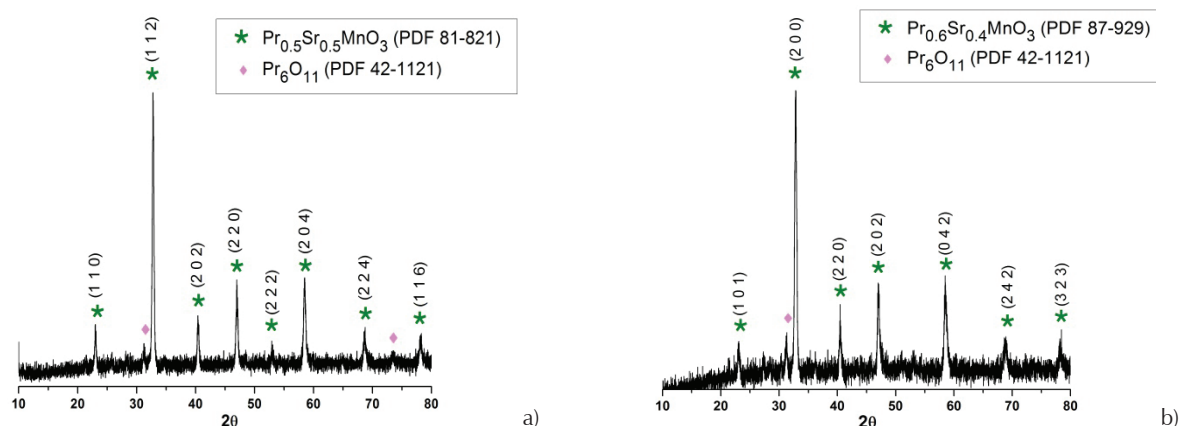


Figura 3. Difractogramas de rayos x de la muestra P5S5a y P6S4b, utilizando como precursor cloruro de manganeso y calcinada a  $600^\circ\text{C}$

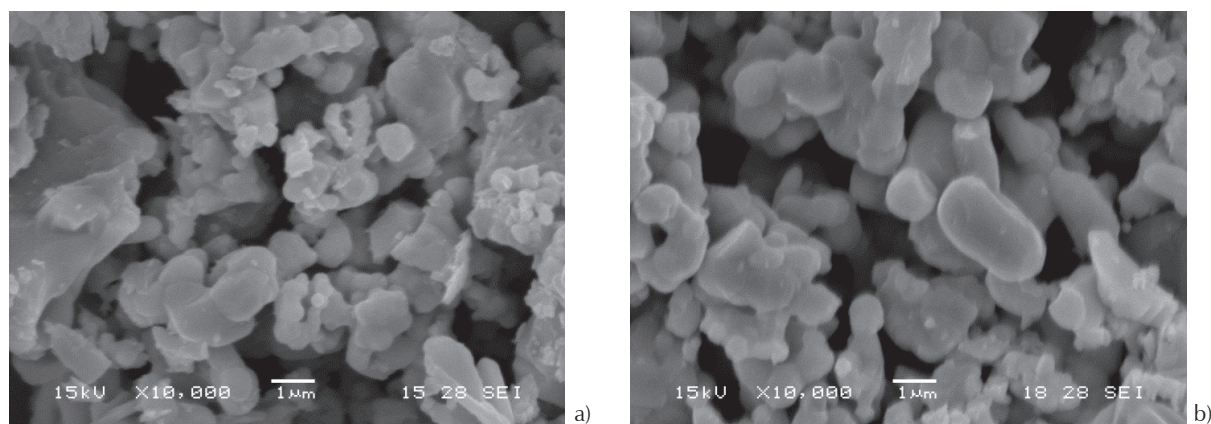


Figura 4. Fotografías obtenidas con MEB de los polvos: a)  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $\times 10000$  y b)  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ,  $\times 10000$ , sintetizados por el método de precursor polimérico (Pechini), tratados térmicamente a  $600^\circ\text{C}$  por 2 horas

## Conclusiones

Se estableció una metodología confiable y reproducible para obtener polvos cerámicos de manganitas de praseodimio y praseodimio-estroncio, Pr/Sr-Mn-O, utilizando como ruta de síntesis el método de precursor polimérico (Pechini). Las condiciones que se utilizaron: solución inicial a pH 8, calentamiento de esta solución a 140°C y calcinación de la resina a 250°C por 24 horas. El polvo obtenido se sometió a un tratamiento térmico de 600°C durante dos horas, y a este se le realizó una cuidadosa caracterización microestructural utilizando diferentes técnicas. En el presente trabajo se redujo apreciablemente, con respecto a trabajos reportados en la literatura, la temperatura y el tiempo requerido para sintetizar este tipo de manganitas.

Los resultados obtenidos de la caracterización muestran que al tratar térmicamente las muestras en polvo P5S5 y P6S4 a 600°C, se favoreció la presencia de las fases  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (PDF 81-821) y  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  (PDF 87-929), como principales fases cristalinas, respectivamente. Por otro lado, las fotografías tomadas con MEB, a las muestras sintetizadas, permitieron apreciar aglomerados de un tamaño entre 2 y 8  $\mu\text{m}$ , conformados por partículas primarias de tamaño < 500 nm. Para obtener este tamaño de partícula no se requirió de una etapa de molienda como lo reportan otros trabajos.

## Agradecimientos

Este trabajo se financió por el proyecto BANCO DE LA REPÚBLICA, ID 2637. Agradecimientos especiales a la Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina y la Universidad de Brasilia, Brasil por el uso de los equipos de laboratorio, asimismo a la VRI de la Universidad del Cauca por el co-financiamiento y apoyo logístico.

## Referencias

- Aruna S.T., Muthuraman M., Patil K.C. Studies on strontium substituted rare earth manganites. *Solid State Ionics*, volumen 120, 1999: 275-280.
- Ávila H., Cruz A.M., Villegas M., Caballero A.C., Rodríguez-Páez J.E. Estudio comparativo de dos métodos de síntesis para la obtención de polvos cerámicos de  $\text{ZnO-Pr}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ . *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, volumen 43, 2004: 740-744.
- Azevedo-Vargas R., Bonturim E., Chiba R., Andreoli M., Miyamaru-Seo E.S. Synthesis of  $\text{Pr}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3\pm\delta}$  and  $\text{Nd}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3\pm\delta}$  Powders by Solution-Combustion Technique. *Mater. Res.*, volumen 14 (número 2), 2011: 161-165.
- Cullity B.D. y Stock S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3a ed., Nueva Jersey, Prentice Hall, 2001.
- Dagotto E., Hotta T., Moreo A. Colossal Magnetoresistant Materials: the key role of phase separation. *Phys. rep.* volumen 344, 2001: 1-153.
- Fergus J.W., Hui R., Li X., Wilkinson D.P., Zhang J. *Solid oxide fuel cells: materials, properties and performance*, Nueva York, CRC Press Taylor & Francis Group LLC, 2009.
- Fierro J.L.G. *Metal oxides: chemistry and applications*, Nueva York, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, 2006.
- Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. Recent developments in magnetocaloric materials, *Rep. Prog. Phys.*, volumen 68, 2005: 1479-1539.
- Huang X., Liua J., Lua Z., Liua W., Peia L., Hea T., Liua Z., Su W. Properties of nonstoichiometric  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  as the cathodes of SOFCs. *Solid State Ionics*, volumen 130, 2000: 195-201.
- Jung M.W., Tao J., Kriven W.M., Schneider J., Preparation and characterization of praseodymium calcium manganite. *Materials Chemistry and Physics*, volumen 78, 2003: 778-784.
- Kakihana M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, volumen 6, 1996: 7-55.
- Kostoglouidis G.Ch., Fertis P., Ftikos Ch. Electronic conductivity in the  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-d}$  system. *Solid State Ionics*, volumen 118, 1999: 241-249.
- Kostoglouidis G.Ch., Vasilakos N., Ftikos Ch., Preparation and characterization of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5$ ) as a potential SOFC cathode material operating at intermediate temperatures (500-700°C). *J. Eur. Ceram. Soc.*, volumen 17, 1997: 1513-1521.
- Kumar V.S., Mahendiran R. A comparison of magnetocaloric effect in  $\text{Pr}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  (A = Ca and Sr;  $x = 0$  and 0.04). *Sol. Stat. Comm.*, volumen 150, 2010: 1445-1449.
- Kuwahara H., Tomioka Y., Moritomo Y., Asamitsu A., Kasai M., Kumai R., Tokurta Y. Striction-coupled magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides. *Science*, volumen 272, 1996: 80-82.
- Li H. *Synthesis of CMR manganites and ordering phenomena in complex transition metal oxides*, (Ph.D. thesis), RWTH Aachen University, 2008.
- Lu K., Shen F.Y. Long term behaviors of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  as cathodes for solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, volumen 39, 2014: 7963-7971.
- Mosquera A., Rodríguez-Páez J.E. Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de  $\text{SnO}_2$  utilizando el método pechini: estudio de la conformación de la resina. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, volumen 47 (número 5), 2008: 278-286.
- Najjar H., Batis H., Lamonier J.F., Mentré O., Giraudon J.M. Effect of praseodymium and europium doping in  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  (Ln:Pr o Eu,  $0 \leq x \leq 1$ ) perovskite catalysts for total methane oxidation. *Appl. Catal. A: General*, volumen 469, 2014: 98-107.
- Pfluge M.E., *Study of praseodymium strontium manganite for the potential use as a solid oxide fuel cell cathode*, (Theses Master of Science in Chemical Engineering), Bozeman, Montana, Montana State University, 2005, pp. 58.



- Rivera J., Sánchez J.E., Vargas-Hernández C., Jurado J.F. Análisis estructural y vibracional del compuesto  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . *Revista de la Sociedad Colombiana de Física*, volumen 41 (número 1), 2009: 1-3.
- Tejuga L.G., Fierro J.L.G., Tascón J.M.D. Structure and reactivity of perovskite-type oxides. *Advances in Catalysis*, volumen 36, 1989: 237-328.
- Vargas-Hernández C., Serna-Plata C., Sánchez J.E., Jurado J.F. Medidas de resistencia, XRD y Micro-Raman para el compuesto  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . *Rev. Latin. Am. Metal. Mater.*, volumen S1 (número 2), 2009: 485-488.
- Wang G.F., Li L. R., Zhao Z. R., Yu X. Q., Zhang X. F. Structural and magnetocaloric effect of  $\text{Ln}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (Ln = La, Pr y Nd) nanoparticles. *Ceram. Int.*, volumen 40, 2014: 16449-16454. 2014.
- Wang W.R., Xu D.P., Su W.H. Raman shift of  $\text{RMnO}_3$  (R = La, Pr, Nd, Sm) Manganites. *Chin. Phys. Lett.*, volumen 22 (número 3), 2005: 705-707.
- Wang Z.Q., Gao F., Wang K.F., Yu H., Ren Z.F., Liu J.M. Synthesis and magnetic properties of  $\text{Pr}_{0.57}\text{Ca}_{0.43}\text{MnO}_3$  nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. B*, volumen 136, 2007: 96-100.
- Yang Y.F. *Dynamical mean-field theory for manganites*, (Thesis Doctorate in Science), Stuttgart, Max Planck Institute, 2007, pp. 134.
- Zhu D., Cao P., Maignanc A., Raveau B. Phase separation and sharp magnetization steps in polycrystalline  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . *Solid State Communications*, volumen 144, 2007: 78-82.
- Zi Z.F., Sun Y.P., Zhu X.B., Yang Z.R., Dai J.M., Song W.H. Synthesis of magnetoresistive  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanoparticles by an improved chemical coprecipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.*, volumen 321 (número 15), 2009: 2378-2381.

#### Este artículo se cita:

##### Citación estilo Chicago

Aguilar-Paz, Carol Julieth, Yasser Halil Ochoa-Muñoz, Sonia Gaona-Jurado, Jorge Enrique Rodríguez-Páez. Obtención de polvos cerámicos representativos del sistema Pr/Sr-Mn-O utilizando el método de precursor polimérico (Pechini). *Ingeniería Investigación y Tecnología*, XVII, 03 (2016): 309-316.

##### Citación estilo ISO 690

Aguilar-Paz C.J., Ochoa-Muñoz Y.H., Gaona-Jurado S.G., Rodríguez-Páez J.E. Obtención de polvos cerámicos representativos del sistema Pr/Sr-Mn-O utilizando el método de precursor polimérico (Pechini). *Ingeniería Investigación y Tecnología*, volumen XVII (número 3), julio-septiembre 2016: 309-316.

#### Semblanzas de los autores

**Carol Julieth Aguilar-Paz.** Egresada del programa de ingeniería física (2009). Obtuvo su título de maestría en ingeniería física en 2013, ambos grados por la Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la educación de la Universidad del Cauca. Es miembro activo del grupo de investigación en ciencia y tecnología de materiales cerámicos (CYTEMAC). Sus temas de interés son: la síntesis, procesamiento y caracterización de óxidos metálicos con propiedades eléctricas.

**Yasser Halil Ochoa-Muñoz.** Egresado del programa de ingeniería física (2010). Obtuvo su título de maestría en ingeniería física en 2015, ambos grados por la Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la educación de la Universidad del Cauca. Es miembro activo del grupo de investigación en ciencia y tecnología de materiales cerámicos (CYTEMAC). Sus temas de interés son: la síntesis, procesamiento y caracterización de óxidos metálicos con propiedades eléctricas.

**Sonia Gaona-Jurado.** Egresada del programa de física de la Universidad del Valle, magíster en ciencias físicas y doctora en ciencias físicas por la Universidad Federal de Minas Gerais. Actualmente es docente investigador del Departamento de Física-FACNED/Universidad del Cauca, Colombia. Es miembro activo del grupo de investigación en ciencia y tecnología de materiales cerámicos (CYTEMAC). Sus temas de interés son: la síntesis, procesamiento y caracterización de óxidos metálicos con propiedades ferromagnéticas.

**Jorge Enrique Rodríguez-Páez.** Egresado del programa de física de la Universidad Nacional de Colombia (1983). Obtuvo su maestría en ciencia de materiales por la Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina (1990) y su doctorado en ciencias con énfasis en física de materiales por la Universidad Autónoma de Madrid, España (1999). Actualmente es docente investigador del Departamento de Física-FACNED/Universidad del Cauca, Colombia y coordina el Grupo CYTEMAC. Sus temas de interés son: nuevos métodos de síntesis de óxidos metálicos, conformado de electrocerámicos (sensores de gases) y uso de nanopartículas en remediación ambiental.