

# Síntesis, sinterización y propiedades eléctricas de soluciones sólidas $\text{YNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ preparadas a partir de Precursores Poliméricos

D. GUTIÉRREZ, J. TARTAJ, P. DURÁN, C. MOURE

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Departamento de Electrocerámica, 28500 Arganda, Madrid, España.

Las soluciones sólidas  $\text{YNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0.2\dots0.5$ ), son materiales semiconductores con estructura perovskita, simetría ortorrómbica y grupo espacial Pbnm. La obtención de estos compuestos a partir del método convencional de mezcla de óxidos está caracterizada por la alta temperatura de síntesis ( $\geq 1000$  °C) y una vigorosa molienda. Mediante un método de polimerización (Pechini, con pequeñas modificaciones) se ha obtenido un material amorfo, poroso y muy blando, a partir del cual se sintetizan las manganitas de Itrio modificadas con Ni como fase única, con tamaño de partícula nanométrico, a una temperatura de síntesis comprendida entre 750–800°C. Se ha estudiado, cualitativamente, la cinética de reacción de formación para el compuesto representativo  $\text{YNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_3$ , empleando las técnicas de absorción de infrarrojo (FTIR) y difracción de rayos X (DRX) para su seguimiento. Además, se hace una comparación de la sinterización y del comportamiento eléctrico entre el compuesto representativo y el correspondiente preparado mediante la técnica convencional de mezcla de óxidos.

*Palabras Clave:* polimerización, manganitas de Itrio, propiedades eléctricas

## Synthesis of solid solutions $\text{YNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ via Polymeric Precursors

The solid solutions  $\text{YNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  are semiconducting materials which show perovskite-like structure, orthorhombic symmetry, and spatial group Pbnm. Their electrical and magnetic properties are typical of materials with potential applications in sensor systems or as cathodes in solid oxide fuel cells (SOFC's). Usually, the conventional method of mixing oxides used to obtain these materials requires high-temperature synthesis and vigorous milling. By means of a polymerization method (the Pechini method, slightly modified) we have obtained an amorphous, porous, and soft material from which the Ni-modified yttrium manganite, as a single phase, can be synthesized. The powder was characterized by a nanometric particle size, a low temperature of synthesis within the interval 750–800 °C, and it did not require much milling. The formation reaction has been studied for the compound  $\text{YNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_3$ , using X-Ray diffraction (XRD) and the infrared absorption technique (FTIR). Also, a comparison of the electrical behaviour and the sinterization process is made between the sample prepared by the chemical and the mixing oxides method.

*Keywords:* polymerization, Yttrium manganites, electric properties

## 1. INTRODUCCIÓN

Por sus interesantes propiedades eléctricas y magnéticas, las manganitas de Tierras Raras son objeto de gran interés desde hace varios años. Sobre las manganitas de Tierras Raras ligeras se ha desarrollado un extenso trabajo, particularmente de las características del compuesto  $\text{LaMnO}_3$ , modificado mediante la incorporación de  $\text{Sr}^{2+}$  o  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$  (1). La utilización de estas soluciones sólidas como electrodos cerámicos en celdas de combustible de óxidos sólidos ("SOFC's") ha sido estudiada desde hace muchos años (2,3). En la actualidad, el efecto de magnetorresistencia colosal, encontrado tanto en el material cerámico como en monocristales de estas soluciones sólidas, es ampliamente estudiado por muchos autores (4).

Adicionalmente, se ha estado desarrollando el estudio de la manganita de itrio ( $\text{YMnO}_3$ ) (5), que modificada por la incorporación de cationes, como  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , en la subred del manganeso presenta algunas propiedades similares a las manganitas de Tierras Raras (6,7).

Se han observado características , eléctricas y magnéti-

cas, muy interesantes en las soluciones  $\text{YNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  e  $\text{YCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ , obtenidas mediante el método convencional de mezcla de óxidos. Particularmente, para las soluciones semiconductoras  $\text{YNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ , de simetría ortorrómbica y grupo espacial Pbnm, se observó una alta conductividad eléctrica con un valor máximo para  $x = 1/3$ . Este comportamiento ha sido asociado a la relación entre los cationes  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , inducida por el reordenamiento de cargas en el sistema al incorporar el catión  $\text{Ni}^{2+}$  en la subred del  $\text{Mn}^{3+}$  (8). En cuanto a las propiedades magnéticas, se ha observado un claro cambio en el comportamiento del momento magnético efectivo para  $x=x_{\text{crit}} = 1/3$ , presentando un valor constante para  $x \leq x_{\text{crit}}$  y disminuyendo para mayores concentraciones de  $\text{Ni}^{2+}$  (9). Las medidas magnéticas mostraron que para  $x \leq x_{\text{crit}}$ , las soluciones sólidas se comportan como un material antiferromagnético, mientras que para  $x > x_{\text{crit}}$  se observaron características típicas de los materiales ferromagnéticos.

Desde el punto de vista de la síntesis de estos materiales, la reacción en estado sólido de los diferentes cationes requiere una distribución uniforme de las especies atómicas para obtener un producto homogéneo y completamente reaccionado. La molienda y el tamizado, normalmente empleado para obtener una buena mezcla, introduce cierto grado de contaminación, además de problemas asociados al proceso como son la presencia de aglomerados fuertemente ligados, el crecimiento anormal del grano, las fases no deseadas y poca reproducibilidad.

Las características del polvo pueden mejorarse con la utilización de métodos químicos en su preparación, ya que se obtienen mezclas más uniformes y homogéneas que presentan una baja escala de segregación de los cationes para completar la reacción (10), reduciendo la temperatura de calcinación y disminuyendo la intensidad de la molienda.

En este trabajo se describe la obtención de la solución sólida  $YNi_xMn_{1-x}O_3$  ( $x=0.33$ ) mediante precursores poliméricos, de los cuales a partir de una resina organometálica (11,12) en la que se encuentran los cationes en proporciones estequiométricas, se obtienen las soluciones sólidas de la manganita de itrio modificada con Ni. El proceso se caracteriza por las bajas temperaturas de síntesis, un tamaño de partícula nanométrico y un tiempo de molienda reducido en comparación con el método tradicional de la mezcla de óxidos.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La preparación de los compuestos se realiza mediante un procedimiento de formación de resinas organometálicas, (el método de Pechini (13,14), ligeramente modificado), en el que se polimeriza una solución acuosa de etilenglicol, un ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico) y los iones metálicos disueltos como sales, dejando la composición estequiométrica deseada de la mezcla químicamente combinada. Básicamente, el proceso consiste en la formación de quelatos (fijación química del catión a la molécula orgánica) entre los cationes mezclados y el ácido cítrico. Mediante un procedimiento de pirólisis se obtiene la resina precursora sólida y amorfa.

Como sales de los cationes se utilizaron nitratos, puesto que han dado muy buenos resultados en la preparación de manganitas de lantano, las cuales poseen algunas propiedades muy semejantes a las manganitas de itrio. La Figura 1 muestra el diagrama de flujo del proceso de preparación. Inicialmente, los nitratos de los correspondientes cationes se disuelven en agua, en recipientes separados y en las cantidades estequiométricas para formar el compuesto. La relación Etilenglicol:Ácido Cítrico utilizada fue 4:1, asegurando que para cada grupo funcional del ácido cítrico pueda producirse el proceso de esterificación (15). Se utilizó 1 mol de ácido cítrico disuelto en una masa equivalente de agua; luego fue mezclado mediante agitación magnética con el Etilenglicol a una temperatura de 40 °C. Para mantener el grado de acidez adecuado y evitar la posible precipitación de los cationes, además de actuar como catalizador durante el proceso de esterificación, se añadieron varias gotas de  $HNO_3$ . A esta mezcla homogénea se le añadió lentamente la solución acuosa que contiene los nitratos de los cationes. El proceso se realizó a 80 °C, manteniéndose en constante agitación

La disolución se llevó lentamente hasta 130 °C, para favorecer el proceso de esterificación, hasta formar un gel más viscoso y de color oscuro. Al aumentar la temperatura, el gel pasa por varias etapas: eliminación de alcoholes (~85 °C), eliminación de agua (~100 °C), formación de poliéster (150–180 °C) y estabilización del material organometálico como gel polimérico

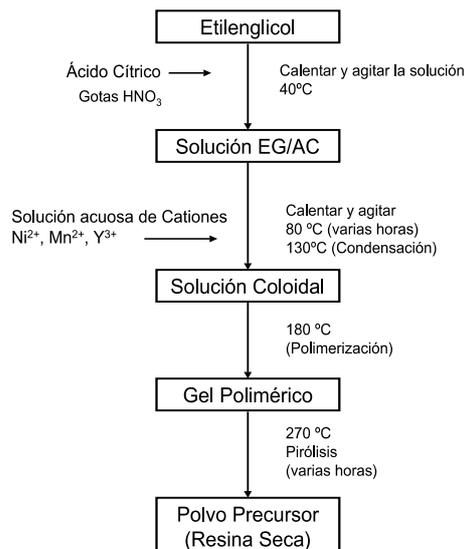


Figura 1. Esquema del procedimiento experimental utilizado para la preparación de la resina organometálica de  $YNi_{0.33}Mn_{0.67}O_3$ .

con la correspondiente expulsión de los gases derivados del proceso, entre ellos la evaporación parcial de los solventes. El proceso de poliesterificación tiene lugar con formación de espuma y burbujas, "puffing", que es conveniente mantener durante algunas horas para obtener una resina esponjosa.

Al final de esta etapa, se obtiene una resina precursora oscura, porosa y lo suficientemente blanda como para ser pulverizada en un mortero de ágata. La resina se somete a un tratamiento térmico ~400 °C para eliminar gases de carbono y evitar la formación, en etapas posteriores, de compuestos más complejos que puedan influir en la reproducción del método. La eliminación del material orgánico restante ocurre a temperaturas relativamente bajas (600–900 °C).

La preparación de los compuestos por el método de mezcla de óxidos se realizó mediante la mezcla estequiométrica de polvos de óxidos  $NiO$ ,  $MnO$  e  $Y_2O_3$  (de tamaño de partícula submicrónico), homogenizados en un molino de atricción en un medio líquido de alcohol isopropílico. Después del secado y tamizado a 63  $\mu m$ , se calcinó a 1000 °C durante 2 h, para luego ser molido, secado y tamizado nuevamente.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) fue realizado tanto en polvo como en la superficie de muestras sinterizadas, utilizando un difractómetro D-5000 Siemens ( $Cu K\alpha$ ). El polvo fue identificado a una velocidad de barrido de 2 °2 $\theta$ /min. La morfología del polvo y la microestructura del material cerámico sinterizado fueron observadas mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). Las medidas de superficie específica se realizaron utilizando la técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Los espectros de análisis de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer, modelo 1720X, utilizando bromuro de potasio (KBr) para dispersar el polvo. Los análisis ATD/TG se realizaron sobre el polvo de la resina precursora (270 °C) a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, utilizando un equipo comercial Netzsch TASC 414/2. Los análisis dilatométricos se realizaron utilizando un dilatómetro de la marca Netzsch, modelo 402 E/7; a una velocidad constante de calentamiento de 2°/min en el intervalo de temperatura de 25 a 1500 °C. La densidad aparente de las muestras sinterizadas se determinó por inmersión en agua (método de Arquímedes). La conductividad eléctrica se midió por el método de dos puntas en corriente continua, sobre muestras electrodadas con pasta de plata, sinterizada posteriormente a la temperatura de 750 °C durante 1 h.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Síntesis y Propiedades del Polvo

La Figura 2 muestra una micrografía (MEB) de la resina precursora para la composición  $YNi_{0.33}Mn_{0.67}O_3$  tratada a 270 °C. Se observa una elevada porosidad, debida a la emisión violenta de gases durante el fenómeno de formación de la espuma "puffing". Del análisis simultáneo de las curvas de ATD y TG (Figura 3) puede deducirse que a temperaturas inferiores a 500 °C se produce la deshidratación y se elimina gran cantidad de los productos volátiles (proceso exotérmico por combustión). De hecho, en el intervalo de temperatura de 300 a 500 °C, la curva de ATD presenta un amplio efecto exotérmico como consecuencia de complejas reacciones de descomposición/oxidación y eliminación de los materiales orgánicos y de los nitratos, especialmente de posibles carbonatos intermedios, observados por ensayos de espectroscopía de infrarrojos. La correspondiente pérdida total de peso al final del proceso (~70 %) se debe, además, a la evaporación del exceso de solvente y a productos de las reacciones de condensación del polímero precursor. Por encima de 500°C la pérdida de peso es prácticamente nula y se inicia la cristalización de la fase perovskita.

Las muestras en polvo, sometidas a diferentes tratamientos térmicos, fueron enfriadas rápidamente por extracción directa del horno desde la temperatura de tratamiento. La Figura 4a muestra el diagrama de difracción de rayos X (DRX) para varias temperaturas y tiempos de cocción, para el compuesto preparado químicamente. Se observa que la formación de la estructura perovskita aparece a partir del estado amorfo de la resina (600-650 °C) en un estado muy puro, lo que hace suponer que de formarse compuestos intermedios de carbono (oxicarbonatos), poseen una alta reactividad para formar a baja temperatura la estructura perovskita. Contrariamente, para el material preparado por el método de mezcla de óxidos (Figura 4b), se observa la formación de fases intermedias y la aparición de la fase perovskita a temperaturas muy superiores.

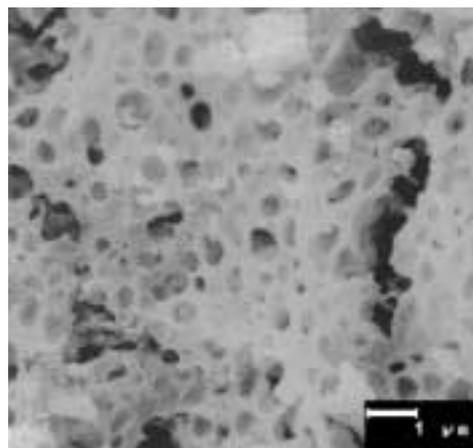


Figura 2. Morfología de la resina precursora a ~270 °C, correspondiente a la solución sólida  $YNi_{0.33}Mn_{0.67}O_3$ .

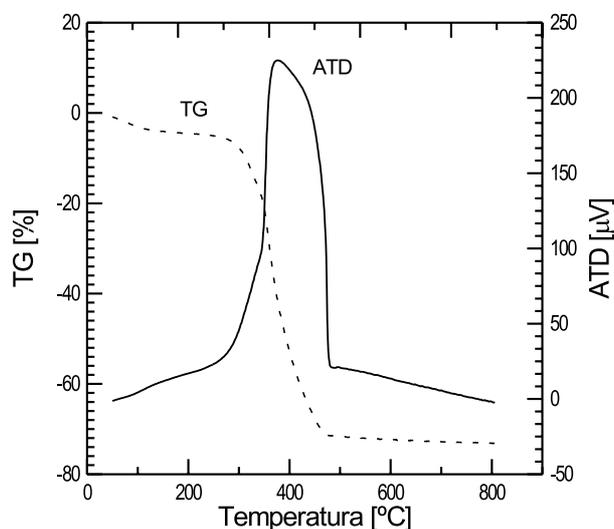
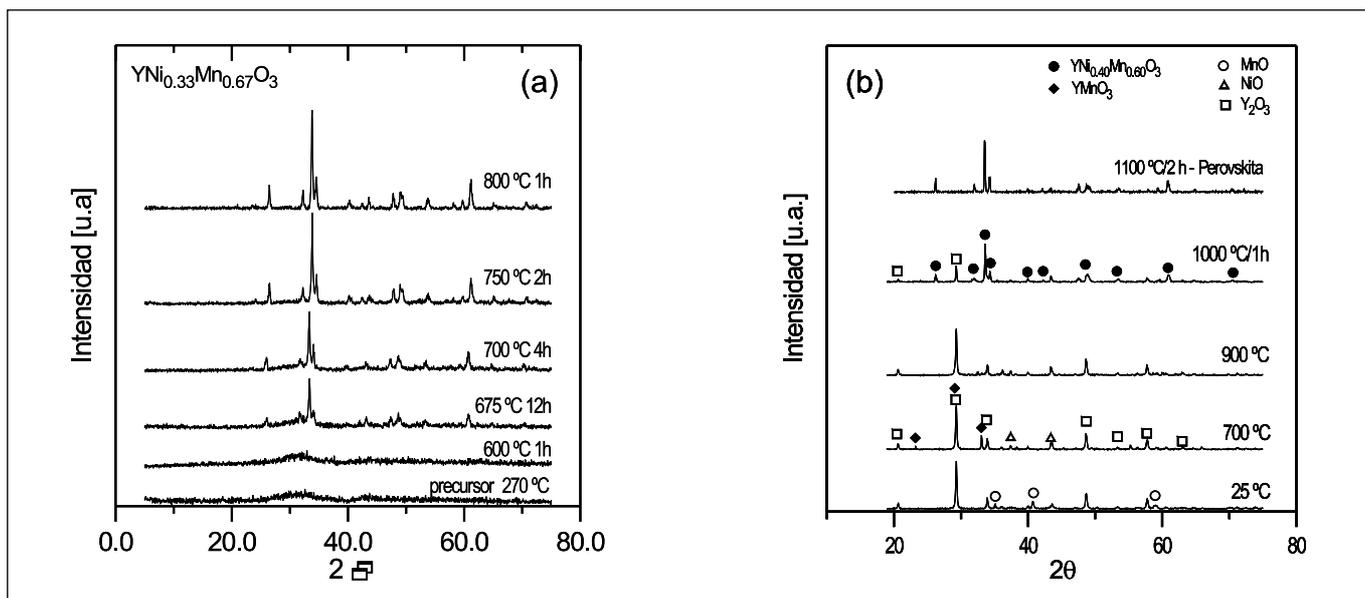


Figura 3. Curvas ATD/TG (5 °C/min) para la resina organometálica hasta la temperatura de 800 °C.



En la *Figura 5* se observa el análisis de espectros infrarrojo en diferentes estadios del proceso de formación de la perovskita. En el intervalo de frecuencia de 3250 – 3750  $\text{cm}^{-1}$  se observan enlaces de tipo O–H, debidos a la presencia de agua, tanto del polímero precursor como la absorbida por el *KBr*. Hasta 800  $^{\circ}\text{C}$ , en el intervalo de frecuencias de 1000–3000  $\text{cm}^{-1}$ , se observa la desaparición paulatina de compuestos de carbono, principalmente grupos carboxilo. Desde 600  $^{\circ}\text{C}$ , aparece ya una banda ancha que se desdobra con el aumento de la temperatura. Estas bandas, que corresponden a las frecuencias bajas del espectro [600–400 $\text{cm}^{-1}$ ], se deben a los enlaces metal-oxígeno M–O (M= Ni, Mn) propios de la estructura perovskita (16,17).

El material precursor fue calcinado a 800 $^{\circ}\text{C}$  durante 1h. El polvo cerámico fue molido durante 2 h en un molino de atrición en un medio líquido de alcohol isopropílico. La superficie específica determinada por el método BET fue de  $\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ , muy superior a las tradicionalmente determinadas para polvos preparados mediante el método convencional de mezcla de óxidos ( $\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). El tamaño de partícula determinado por medio de DRX, muestra un valor promedio de 20 nm, que se corresponde con el valor estimado a partir de la medida de la superficie específica.

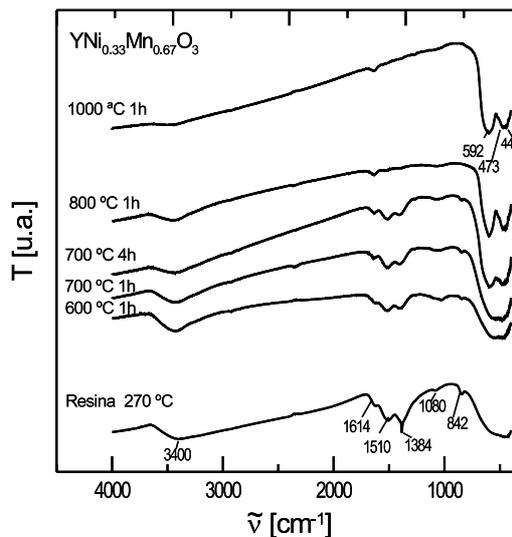


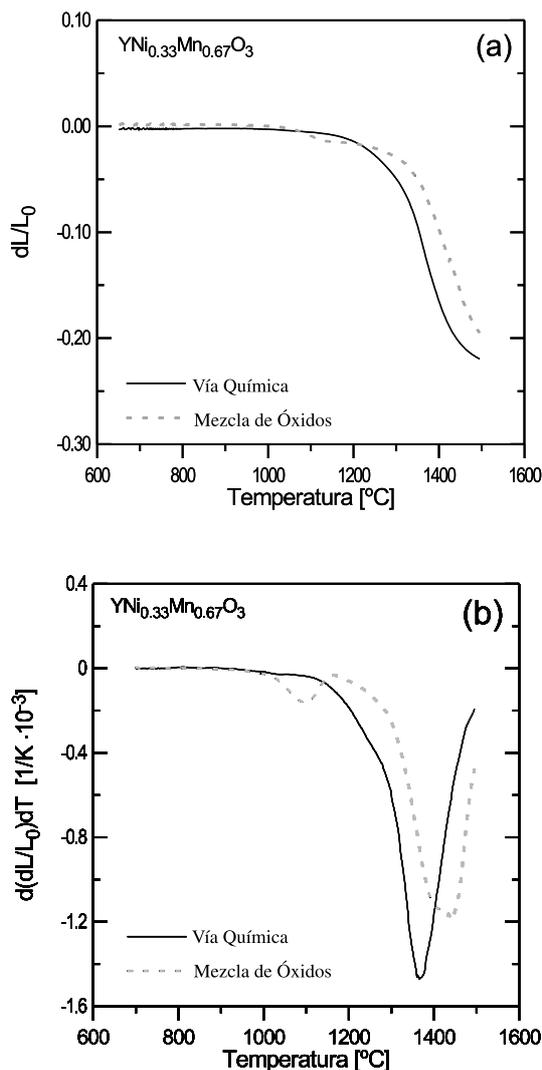
Figura 5. Espectros infrarrojo (FTIR) de la resina precursora sometida a diferentes tratamientos térmicos.

### 3.2. Sinterización

Sobre el material compactado isostáticamente a 200 Mpa, los ensayos de dilatometría (*Figura 6a–6b*) mostraron que este comienza a densificar a  $\sim 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y la máxima densificación se encuentra entre 1300 y 1360  $^{\circ}\text{C}$ . Para la muestra preparada por mezcla de óxidos (MO) se observa una velocidad máxima de contracción inferior a la de la muestra preparada químicamente (MQ), además de ocurrir a una mayor temperatura  $\sim [1400\text{--}1450 \text{ }^{\circ}\text{C}]$ . La muestra MQ presenta una contracción total ( $\sim 22 \%$ ) que es superior a la de la muestra MO, con un proceso de densificación que está prácticamente acabado a 1500  $^{\circ}\text{C}$ , mientras que para la muestra MO aún no ha concluído. Además, la muestra MO presenta dos máximos en la velocidad de contracción, mientras que la muestra MQ solo presenta uno, lo que da idea de la mayor uniformidad del compacto. El material en forma de cilindros fue sinterizado con una velocidad de calentamiento de 1.5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , manteniendo 2h a 1300  $^{\circ}\text{C}$  y enfriado a una velocidad de 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La densificación conseguida (96-98%) de la densidad teórica, fue superior a la obtenida mediante el método convencional en el cual se requiere un tratamiento térmico en dos etapas para obtener una densificación  $\sim 90\text{--}95 \%$ . La microestructura de las muestras MO es relativamente heterogénea y se observan algunos granos de gran tamaño ( $> 2 \mu\text{m}$ ) contrastando con granos más pequeños, mientras que en el caso de las muestras MQ el tamaño de grano es muy similar pero la distribución de tamaños es más uniforme (*Figuras 7a–7b*).

### 3.3. Propiedades eléctricas

Respecto a las propiedades eléctricas, las soluciones sólidas preparadas a partir de precursores poliméricos muestran un comportamiento semiconductor semejante a las muestras preparadas por mezcla mecánica de óxidos (*Figura 8a*). El mecanismo de conducción es por el salto térmicamente activado de pequeño polarón entre los cationes  $\text{Mn}^{3+}\text{--}\text{Mn}^{4+}$  (*Figura 8b*). La conductividad eléctrica y la energía de activación presentan valores con pequeñas diferencias ( $\sim 0.3 \text{ eV}$ ), debidas posiblemente a variaciones en la densidad, respecto a las obtenidas para las muestras preparadas a partir del método de mezcla de óxidos.



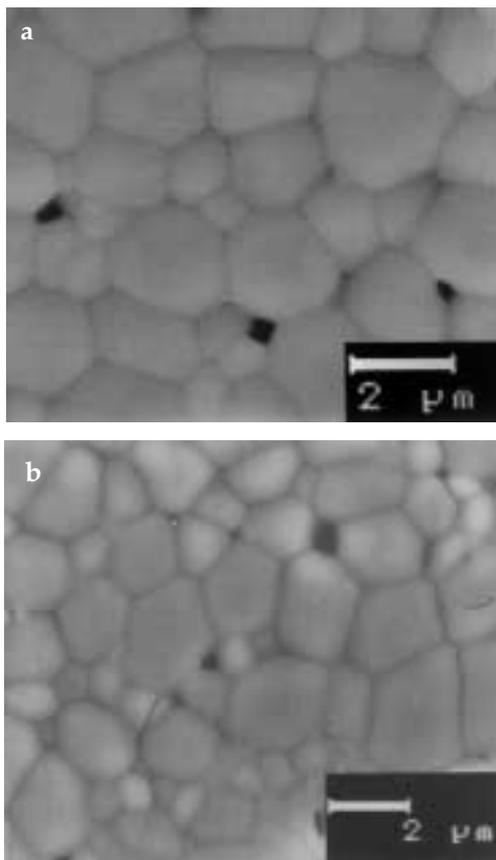


Figura 7. a) Microestructura del material cerámico preparado mediante precursores poliméricos, sinterizado a 1300 °C–2h, observado mediante SEM. b) Microestructura del material cerámico preparado mediante mezcla de óxidos, sinterizado a 1380 °C–2h, observado mediante SEM.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han sintetizado soluciones sólidas semiconductoras de composición  $\text{YNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0.33$ ) a partir de un método de precursores poliméricos. Los resultados muestran diferencias importantes cuando se comparan con el material obtenido por el método convencional de mezcla de óxidos. El tamaño de partícula nanométrico de los polvos obtenidos por el método de citratos, favoreció la síntesis de la fase perovskita a menor temperatura (750–800 °C), contrastando con el reportado para el método convencional, en el que a 1000 °C la reacción aún es incompleta. Adicionalmente, la síntesis a menor temperatura permitió obtener un polvo calcinado de alta superficie específica (40–60  $\text{m}^2/\text{g}$ ), incidiendo favorablemente en su sinterabilidad. En el proceso de sinterización, la preparación del polvo a partir de precursores poliméricos muestra una mayor densificación a menor temperatura (1300–1360 °C) y una distribución más uniforme en el tamaño de grano. Respecto a las propiedades eléctricas, el comportamiento es el de un semiconductor, muy semejante al preparado por el método de la mezcla convencional de óxidos.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia de España, el apoyo recibido a través del proyecto CICYT–MAT–97–0679–C02–01.

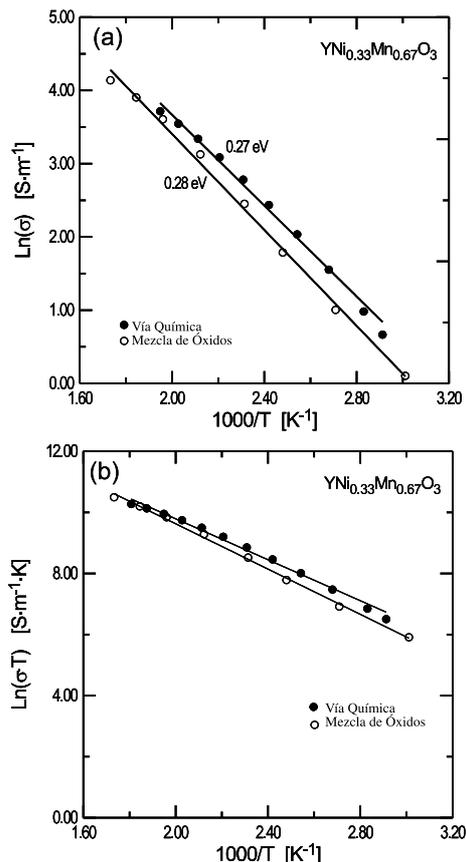


Figura 8. Curvas (a)  $\ln(\sigma)$  frente  $1/T$ , (b)  $\ln(\sigma T)$  frente a  $1/T$  para las muestras  $\text{YNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_3$  preparadas químicamente y mediante el método de mezcla de óxidos.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. J. Tanaka, K. Takahashi, K. Yukino, S. Horiuchi. "Electrical conduction of  $(\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20})\text{MnO}_3$  with homogeneous ionic distribution". *Phys. Status Solidi*, **80** 621–630 (1983).
2. A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou. "Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  for high temperature Solid Oxide Fuel Cell". *Mater. Res. Bull.*, **24** 367–80 (1989).
3. M. Ostergar, M. J. L. & Mogensen. "AC impedance study of the oxygen reduction mechanism on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  in SOFC". *Electrochimica Acta* **38** 2015–2020 (1993).
4. Y. Urishabara, A. Moritomo, Y. Arima, T. Asatmisu, A. Kido, G & Yokura. "Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ". *Phys. Rev. B* **14** 103–114 (1995-II).
5. C. Moure, J.F. Fernández, M. Villegas, P. Durán. "Non-Ohmic Behavior and Switching phenomena in  $\text{YMnO}_3$  based ceramic materials". *J. European Cer. Soc.* **19** 131–137 (1999).
6. C. Moure, M. Villegas, J.F. Fernández, P. Durán. "Phase transition and electrical conductivity in the system  $\text{YMnO}_3$ – $\text{CaMnO}_3$ ". *J. Mater. Sci.* **34** 2565–2568 (1999).
7. C. Moure, D. Gutiérrez, J.F. Fernández, J. Tartaj, P. Durán, O. Pena. "Phase transitions induced on hexagonal manganites by the incorporation of aliovalent cations on A or B sites". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **38** [5] 417–420 (1999).
8. D. Gutiérrez, J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure. "Crystalline structure and electrical properties of solid solutions  $\text{YNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **38** [6] 653–657 (1999).
9. O. Peña, D. Gutiérrez, J. F. Fernández, P. Durán and, C. Moure. "Critical Behavior in the Perovskite-Like System  $\text{Y}(\text{Ni,Mn})\text{O}_3$ ". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, [61]12 2019–2024 (2000).
10. D. A. Warner and, R. E. Riman. "Role of Intermediate Phase Formation in the Preparation of  $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_7\text{CO}_2$ ". *Chem. Mater.* **4** 197–204 (1992).
11. S. Kumar and G. Messing. "Metal Organic Resin Derived Barium Titanate:II, Kinetics of  $\text{BaTiO}_3$  Formation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**[11] 2940–48 (1994).
12. M. Gülgün et al. "Polymerized Organic-Inorganic Synthesis of Mixed Oxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**[3] 556–60 (1999).
13. M. Pechini, "Method of Preparing Lead and Coating Method Using The Same to Form a Capacitor", U.S. Pat. No. 3 330 697, July 11, 1967.
14. M. Pechini, "Barium Titanium Citrate, Barium Titanate and Processes for Producing Same," U.S. Pat. No. 3 231 328, January 25, 1966,
15. P. A. Lessign, "Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors," *Ceramic Bulletin*. Vol. 68, No. 5, 1989.
16. Subba, G. V. And J.R. Ferraro, "Infrared and Electronic Spectra of Rare Earth Perovskites: Ortho-Chromites, -Manganites and Ferrites," *Applied Spectroscopy*. **24**[4] 436–445 (1970).
17. Couzi, M. et P. V. Huang, "Spectres Infrarouge et Raman des Pérovskites," *Ann. Chim.*, **9**[1] 19–29 (1974).