

ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION Y RAYOS-X
DE LA PEROVSKITA $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

Oel Guzmán M. y Paz del Angel V.

Subd. General de Investigación Aplicada, I.M.P.
Eje Central Lázaro Cárdenas 152, 07730 México, D.F.

Se sintetizó con métodos cerámicos una serie de óxidos tipo perovskita con estequiometría $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Las técnicas de caracterización usadas fueron la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y la Difracción de Rayos-X. Los resultados demuestran que a bajas sustituciones de cobre el sólido resultante está principalmente conformado de la fase LaMnO_3 , pero al ir aumentando x va apareciendo la fase La_2CuO_4 de manera tal que para $x=1$, es la fase predominante.

INTRODUCCION.

Las perovskitas se representan con la fórmula ideal ABO_3 y tienen una estructura cristalográfica cúbica [1], la cual puede distorsionarse y cambiar a ortorrómbica o tetragonal [2] principalmente, y esto tiene como consecuencia que tales materiales adquieran nuevas propiedades, siendo ejemplo de estas su utilización como catalizadores [3].

Se han realizado sustituciones parciales tanto en el catión A como en el B, encontrándose que las realizadas en el átomo A mejora el funcionamiento de la perovskita en las reacciones de tipo reductivo [4], en tanto que las llevadas a cabo en el átomo B se obtienen perovskitas de buen funcionamiento en las reacciones de tipo oxidativo [5]. La utilización como catalizadores de estos materiales en diferentes reacciones, están reportadas en la literatura científica [6,7,8].

En particular, se han llevado a cabo estudios de la perovskita LaMnO_3 , substituyendo parcialmente el átomo B con otros cationes [9], con el objeto de estudiar el papel que juegan estas sustituciones en reacciones tales como en la síntesis del metanol a partir de la conversión del gas de síntesis [10], en la reacción de hidrogenación del CO_2 [9], etc..

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de una serie de perovskitas parcialmente subs-

tituidas en la posición del Mn con el átomo de Cu de acuerdo a la fórmula $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, donde $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 , sintetizadas con el método de reacciones en estado sólido. El objetivo de este trabajo es determinar la presencia de fases a medida que se va incrementando la concentración de Cu, para ello se utilizaron las técnicas de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión.

PREPARACION Y TECNICAS EXPERIMENTALES

Los catalizadores $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ fueron preparados utilizando métodos cerámicos, y como reactivos se usaron los óxidos La_2O_3 , MnO_2 y CuO , con una pureza de 99.9%, 99% y 99.64%, respectivamente. La adición de Cu se hizo de acuerdo a los diferentes valores de $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 . Inicialmente los reactivos se mezclaron y homogeneizaron, para después ser sometidos a un tratamiento térmico único a 900°C durante 26 hrs. con flujo de oxígeno. El tratamiento térmico de los materiales se llevó a cabo en una mufla programable con entrada/salida de gas calibrada a un flujo constante. Las muestras fueron tratadas térmicamente en forma simultánea, colocandolas en diferentes crisoles para asegurarse que las síntesis sean realizadas bajo las mismas condiciones de tratamiento.

La caracterización por rayos-X se llevó a cabo en un Difractómetro Siemens D500, equipado con tubo de ánodo de cobre y un monocromador que garantiza la monocromatización a $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. La caracterización a nivel microscópico se hizo en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 100CX Analítico, con el cual se obtuvieron patrones de difracción electrónica, por la técnica convencional de área selecta. Con estas técnicas se determinaron las fases presentes en cada una de las síntesis resultantes.

RESULTADOS.

Las muestras fueron sintetizadas a las mismas condiciones experimentales, y al término del tratamiento, se observa que las generadas con bajo contenido de Cu, esto es para $x=0.2$ y 0.4 , presentan una coloración gris, y para las de mayores concentraciones de Cu, $x=0.8$ y 1.0 , la coloración es negra. El sólido preparado con $x=0.6$ tiene una coloración intermedia.

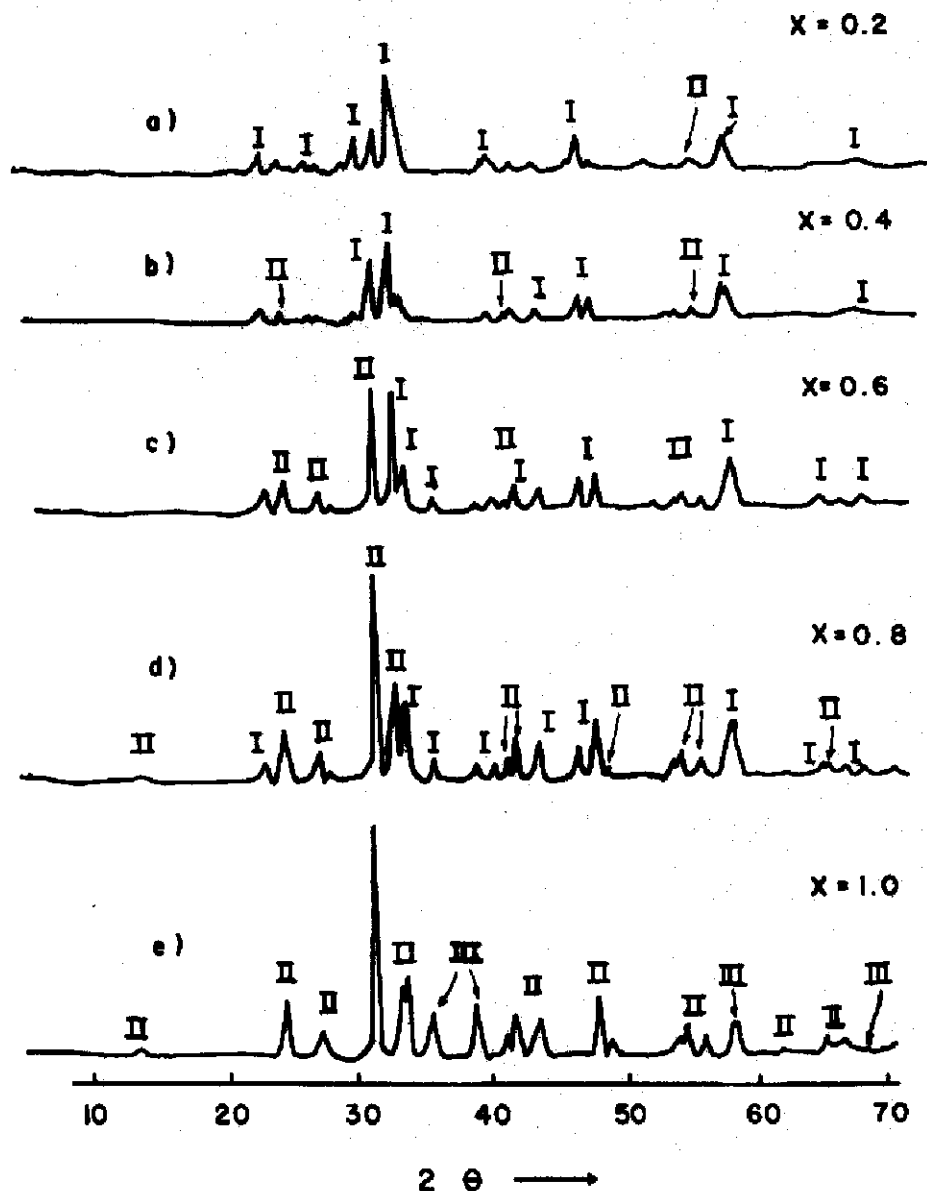


Fig.1.-Patrones de difracción de rayos-X para las muestras $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, con $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 , y etiquetados como a, b, c, d y e, respectivamente. Donde I= LaMnO_3 , II= La_2CuO_4 y III= CuO .

En la Fig. 1 se presentan los patrones de difracción de rayos-X de las muestras sintetizadas de acuerdo a $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 . La interpretación de estos patrones se realizó basándose en los datos reportados [9]. Para las preparaciones realizadas con $x=0.2$ y 0.4 sus difractogramas respectivos, figs. 1a y 1b, demuestran que la fase LaMnO_3 está en forma mayoritaria, identificándose pocos picos, máximo 2, como La_2CuO_4 . Las reflexiones correspondientes se encuentran etiquetadas con I y II.

En la fig. 1c se muestra el difractograma para $x=0.6$, y en el se identificaron los picos como pertenecientes a las fases LaMnO_3 y La_2CuO_4 , encontrándose que aunque la fase LaMnO_3 es mayoritaria, se observa un crecimiento de la fase La_2CuO_4 , lo que se hace evidente por el incremento en los respectivos número de picos. En la fig. 1d se presenta el difractograma para $x=0.8$, y a esta concentración de Cu las fases identificadas, LaMnO_3 y La_2CuO_4 , se encuentran en la misma proporción. Finalmente, para la muestra con $x=1.0$, su patrón de difracción de rayos-X, fig. 1e, demuestra que está formada por las fases La_2CuO_4 y CuO , con los picos de CuO etiquetados con III.

La microscopía electrónica de transmisión se utilizó en los modos de difracción de área selecta y de campo claro. En general, se encontró que las síntesis con bajas concentraciones de Cu son de naturaleza policristalina y sus respectivos patrones se identifican como LaMnO_3 , pero esto hace que sea difícil obtener patrones de difracción de electrones de monocristales. Sin embargo, para la preparación realizada con el más bajo contenido de cobre, $x=0.2$, se logran encontrar algunos monocristales; así, en la Fig.2 se presenta un patrón de

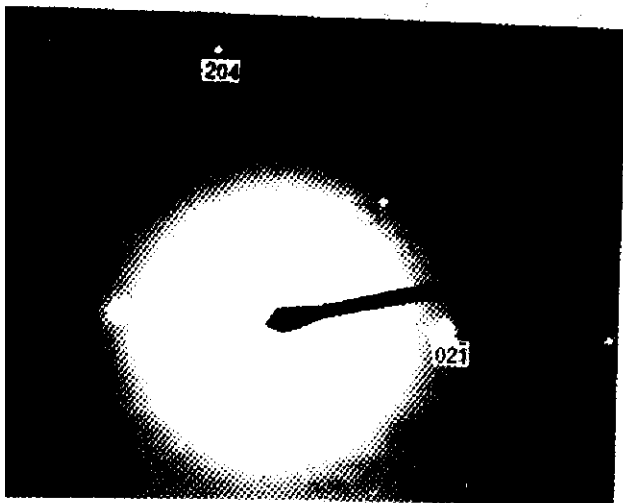


Fig.2.-Patrón de Difracción Electrónica para la muestra con $x=0.2$, e indexado como LaMnO_3 , con eje de zona $[410]$.

difracción de área selecta de un cristal identificado como LaMnO_3 con eje de zona $[410]$ y de simetría ortorrómbica. Para la muestra con $x=0.4$ se encontraron cristales que fueron identificados como LaMnO_3 y La_2CuO_4 , y para esta última fase se presenta en la fig.3, un patrón de difracción de electrones con eje de zona $[101]$. Respecto a la muestra preparada con $x=0.6$, los resultados de microscopía son similares a los obtenidos para la síntesis con $x=0.4$.

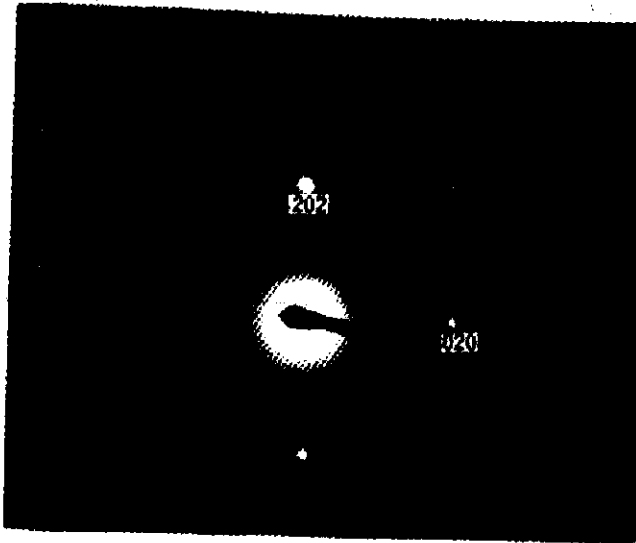


Fig.3.-Patrón de Difracción Electrónica de la muestra con $x=0.4$, identificado como La_2CuO_4 con eje de zona $[101]$.

La muestra obtenida con $x=0.8$ está conformada por cristales de naturaleza similar a las encontradas en las anteriores preparaciones, pero aparecen nuevas fases y en las figuras 4, 5 y 6, se presentan ejemplos de patrones de difracción obtenidos para ellas, se identifican como $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$, LaCuO_3 y $(\text{LaMn}_7\text{O}_{12})_{40\text{M}}$, respectivamente, con sus correspondientes ejes de zona son $[411]$, $[441]$ y $[101]$. Con respecto al análisis realizados a los patrones de difracción de electrones obtenidos para la muestra sintetizada con $x=1.0$, se encontró que los cristales estudiados fueron identificados como La_2CuO_4 .

CONCLUSIONES.

Por difracción de rayos-X se encontró que las muestras con bajo contenido de Cu, $x=0.2$ y 0.4 , la fase mayoritaria corresponde a la LaMnO_3 , apareciendo pocas reflexiones que se identifican como La_2CuO_4 . Al irse incrementando el contenido de Cu, las muestras resultantes empiezan a mostrar un crecimiento importante de la fase

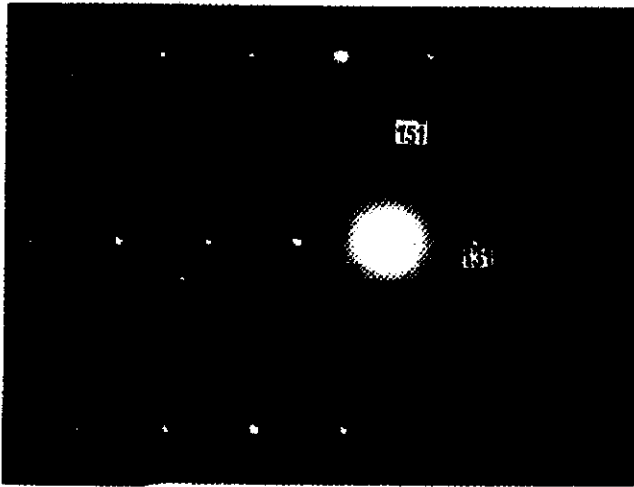


Fig.4.-Patrón de Difracción Electrónica de la muestra sintetizada con $x=0.8$, identificado como $\text{La}_2\text{Mn}_4\text{O}_{11}$ con eje de zona $[411]$.

La_2CuO_4 , en tanto que la fase LaMnO_3 va disminuyendo. Para la muestra con $x=1.0$ no se observa la fase LaMnO_3 y solo aparecen las fases La_2CuO_4 y CuO .

La microscopía electrónica de transmisión demuestra que las preparaciones sintetizadas con bajas concentraciones de Cu son altamente policristalinas; sin embargo, a medida que el contenido de cobre aumenta, la policristalinidad disminuye y las dimensiones de los cristales se incrementan, lo que permite con facilidad obtener patrones de difracción de monocristales. El análisis sistemático de estos patrones demuestra que con el incremento de la cantidad de cobre, la fase LaMnO_3 pasa de ser mayoritaria a su total desa-

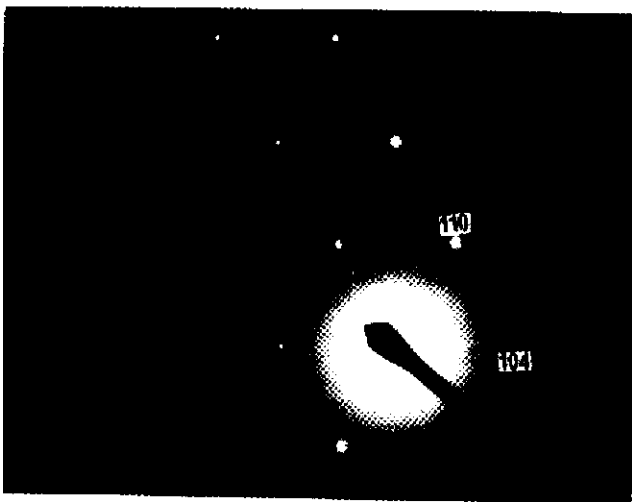


Fig.5.-Patrón de Difracción Electrónica de la muestra con $x=0.8$, identificado como LaCuO_3 con eje de zona $[441]$.

parición, siendo esto último para el caso de la síntesis realizada con $x=1.0$. El decrecimiento en la fase LaMnO_3 , se compensa por la presencia de nuevas fases como son $\text{La}_2\text{Mn}_4\text{O}_{11}$, LaCuO_3 y $(\text{LaMn}_7\text{O}_{12})_{40\text{M}}$, hasta llegar al extremo en donde únicamente aparece la fase La_2CuO_4 .

Los resultados de microscopía electrónica de transmisión, demuestran la existencia de fases que por rayos-X no se detectaron, lo cual implica que dichas fases están presentes en pequeñas concentraciones. El papel que desempeñan estas pequeñas concentraciones de fases, en las reacciones donde son evaluados estos catalizadores, no se conoce.

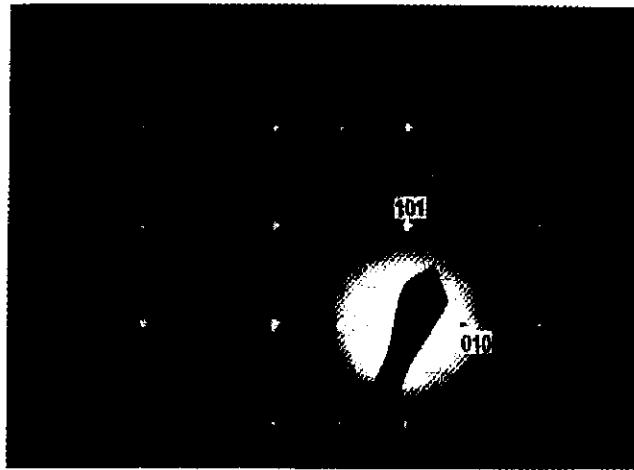


Fig.6.-Patrón de Difracción Electrónica de la muestra con $x=0.8$, indexado como $(\text{LaMn}_7\text{O}_{12})_{40\text{M}}$ con eje de zona $[10\bar{1}]$.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- R.J.H. Voorhoeve et al., Science 191(4281), 827(1977).
- 2.- R.M. Hazen, Scientific American, 52 June(1988).
- 3.- P.G. Dickens y M.S. Whittingham, Trans. Faraday Soc. 61, 1226(1965).
- 4.- R.J.H. Voorhoeve et al., J. Solid State Chemistry 14, 395(1975).
- 5.- P.K. Gallagher et al., J. Amer. Ceramic Soc. 60(1-2), 28(1977).
- 6.- R. Pitchai et al., Catal. Rev.-Sci. Eng. 28(1), 13(1986).
- 7.- S.M. Decorso, Power 25, 60(1981).
- 8.- J.P. Coattures et al., High Temp. Science 13, 331(1980).
- 9.- M.L. Rojas et al., J. Catal. 124, 41(1990).
- 10.- J.A.B. Bourzuztschky et al., J. Catal. 124, 52(1990).