

Estabilidad térmica de manganitas tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ obtenidas mediante mecano-síntesis

I. A. Lira Hernández*, A.M. Bolarín Miró, F. Sánchez De Jesús
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo –AACTyM
Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma 42184, Hidalgo, México

C.A. Cortés Escobedo
Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN
Cda. Cecati S/N, Col Sta. Catarina, CP 02250, Azcapotzalco, D.F. Mexico
 (Recibido: 30 de abril de 2009; Aceptado: 22 de julio de 2009)

In this work is evaluate the thermal stability of manganites of lanthanum doped with calcium of type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. The synthesis was carried out using of mechanical milling of energy high were mixed in stoichiometric proportions of metallic oxides, La_2O_3 , CaO y Mn_2O_3 as precursors varied x from 0 to 1 in increments of 0.1. The equipment employ was a SPEX 8000D mixer/mill, realize during milling different interlude of time at room temperature, at an oxide atmosphere and using an relation in weight of balls to powder of 10:1. We uses thermogravimetric analysis, TGA/DTA and differential scanning calorimetry DSC, for determine the compositions with major thermal stability, in function of milling time and doped level. The results obtained allowed establish the produced reaction during the thermal treatment. They were identified process of oxidation-reduction during the heating of the ceramics as well as structural changes when increasing the milling time for the composition fixed, is low the temperature necessary for propitiate the formation of the manganite with structure orthorhombic, attributable to major increase of energy during the process of milling. The results indicate that the compositions more stables are those with level doped (x) beetwen 0.4 y 0.5, Should due to what possess a factor of tolerance more near to 1 and therefore major thermal stability.

Keywords: Lanthanum Manganite; Mechano-synthesis; Thermal Stability; Crystal Structure; Activation Energy

En este trabajo se evalúa la estabilidad térmica de manganitas de lantano dopadas con calcio del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. La síntesis se llevó a cabo mediante molienda mecánica de alta energía, utilizando mezclas estequiométricas de óxidos metálicos La_2O_3 , CaO y Mn_2O_3 como precursores, variando x desde 0 hasta 1, en intervalos de 0.1. El equipo empleado fue un molino SPEX 8000D, realizando moliendas durante distintos intervalos de tiempo a temperatura ambiente, en atmósfera oxidante y empleando una relación en peso de bolas:polvo de 10:1. Se empleó análisis termogravimétrico, TGA/DTA y calorimetría diferencial de barrido, DSC, para determinar las composiciones con mayor estabilidad térmica, en función del tiempo de molienda y el nivel de dopaje. Los resultados obtenidos permitieron establecer las reacciones producidas durante el tratamiento térmico. Se identificaron procesos de oxidación-reducción durante el calentamiento de los cerámicos así como cambios de fase. Al incrementar el tiempo de molienda, para una composición fija, es menor la temperatura necesaria para propiciar la formación de la manganita con estructura ortorrómbica, atribuible al mayor aporte de energía durante el proceso de molienda. Los resultados señalan que las composiciones más estables son aquellas con niveles de dopaje (x) entre 0.4 y 0.6, debido a que poseen un factor de tolerancia más cercano a 1 y por lo tanto mayor estabilidad estructural.

Palabras Clave: Manganitas de Lantano; Mecano-síntesis; Estabilidad Térmica; Estructura Cristalina; Energía de Activación

1. Introducción

Los diferentes tipos de manganitas pertenecen a la familia de las perovskitas, con manganeso como su elemento central, en los sitios B, su composición química es de la siguiente manera: $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$; generalmente $\text{A} = \text{La}$, Pr y $\text{B} = \text{Sr}$, Pa , estos materiales fueron descubiertos por Jonner y Van Santen [1]. Para ciertos dopajes de A y B, estas manganitas presentan transiciones a estados ferromagnéticos acompañados de cambios en las conductividades térmicas y eléctricas, la estructura cristalina base de las manganitas es una perovskita cúbica, las perovskitas ABO_3 constituyen una de las estructuras más básicas e importantes en el área de la ciencia del

estado sólido. Esto no sólo se debe a su relativa simplicidad, sino también al hecho de que la estructura permite una amplia variedad de sustituciones químicas en los lugares A, B y O, en función de los radios iónicos y que satisface los criterios de neutralidad de carga proporcionando versatilidad en una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, donde se busca cada vez más desarrollar materiales con una temperatura crítica más alta a fin de operar en un intervalo de temperatura más amplio por encima de la temperatura ambiente.

Cuando un cierto dopante bivalente es introducido en el sitio del La, modifica los huecos en el sistema, provocando cambios directamente en la propiedades magnéticas,

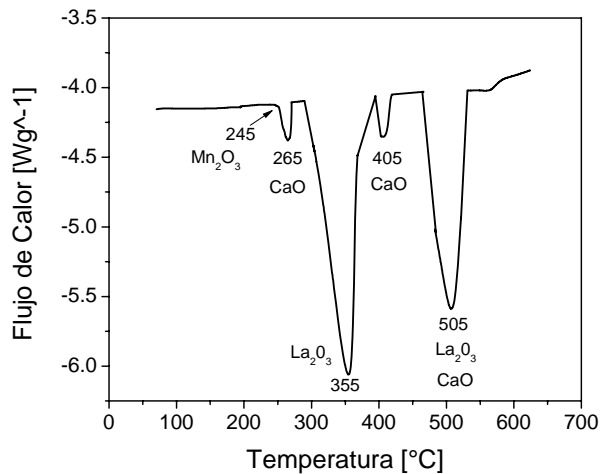


Figura 1. Calorimetría diferencial de barrido de los óxidos de partida.

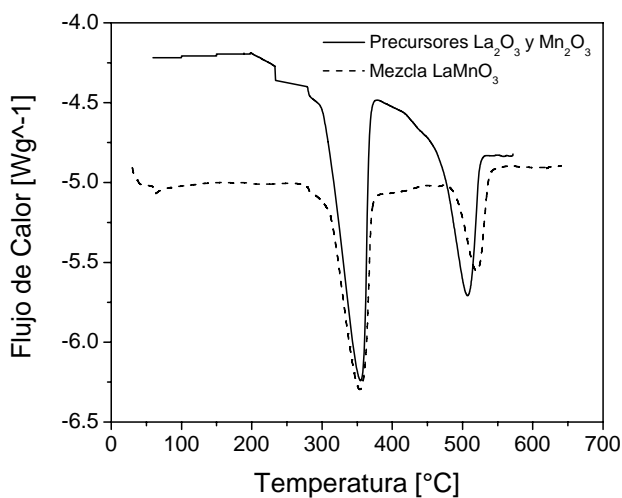


Figura 2. DSC de la manganita de lantano mediante el método cerámico.

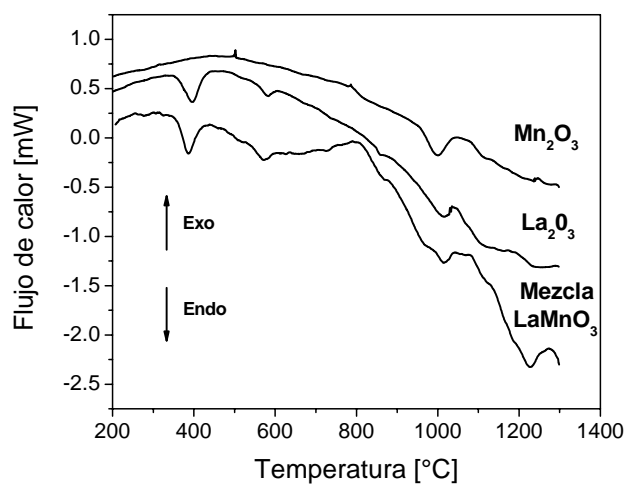


Figura 3. SDTA de la mezcla de la manganita de lantano sin molienda.

eléctricas, estructurales y de transporte. Goldsmidt definió el factor de tolerancia, t de la perovskita de la forma [2]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Donde r_A y r_B son los radios de los cationes A y B, respectivamente, y r_O (equivalente a r_X) es el radio del anión. La composición $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ posee un rico diagrama de fases, en el cual el paramagnetismo (P), ferromagnetismo (F), antiferromagnetismo (AF) y orden de carga (CO) están determinados por la temperatura T y el nivel de dopaje x . En general, el radio iónico medio y el desorden catiónico juegan roles determinantes en las propiedades físicas de las manganitas. El transporte eléctrico esta fuertemente correlacionado con las propiedades magnéticas, siendo en general tipo semiconductor la fase P, metálica la fase F y aislante el CO. Debido a esta correlación, las manganitas suelen presentar el fenómeno de magnetorresistencia colosal.

Los análisis de estabilidad térmica de diferentes materiales dependen de un gran número de factores, entre estos están, los elementos empleados para generar dopajes, como se menciona en el párrafo anterior y el método de síntesis utilizado para generar diversas aleaciones de materiales, lo anterior provoca que existan transformaciones de fase, crecimiento de granos, cristalización de precursores y generación de vacancias entre otros efectos.

Existen diversos métodos para lograr la síntesis de materiales, tales como la descomposición térmica, coprecipitación, sol gel, hidrotérmica y mecano-síntesis, que es la técnica utilizada por tener ciertas ventajas con respecto a las otras, como el corto tiempo empleado para obtener el producto final. Éste último fue el utilizado en este trabajo, empleando un molino Spex 8000D de alta energía, siendo una forma versátil y económica de síntesis de manganitas mediante molienda, capaz de producir materiales en no equilibrio, incluyendo materiales amorfos, nanoestructurados, compuestos y sistemas sólidos supersaturados, dando lugar a transformaciones de fase debido a las fuerzas de impacto y altas energías sucesivas de colisión [3-5].

Los métodos de análisis térmico diferencial se han utilizado para el estudio de diversos minerales (silicatos, arcillas, ferritas), cerámicas y vidrios. Obteniendo información sobre procesos como fusión, absorción, oxidación y reducción. Tienen amplia aplicación en el estudio de diagramas de fases, transiciones cristalinas, calores de reacción y calores específicos.

Los compuestos del tipo manganita han captado el interés de los investigadores, debido principalmente al efecto de la magnetorresistencia colosal (MRC). Efecto muy importante en el desarrollo de dispositivos utilizados como sensores, se ha encontrado que esta propiedad depende fuertemente de: el elemento dopante y la cantidad (concentración de x), deficiencia de oxígeno, estructura cristalina del material y la temperatura.

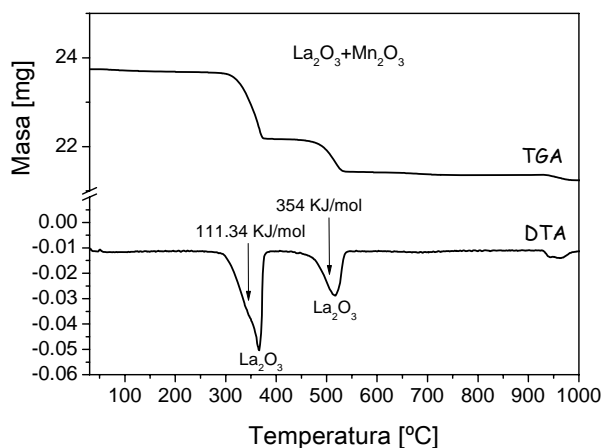


Figura 4. TG y DTA de la mezcla de la manganita de lantano sin molienda.

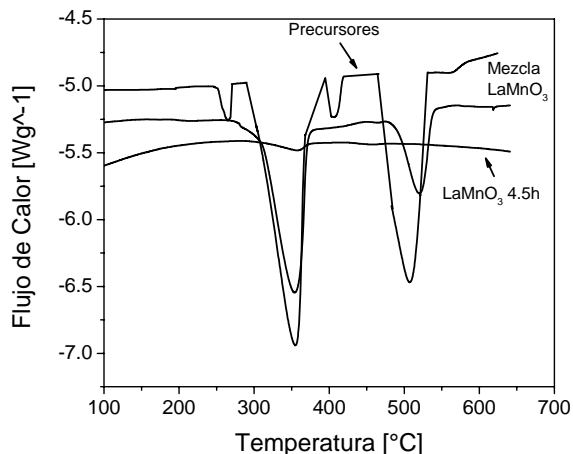


Figura 5. DSC Mezcla LaMnO₃ contra LaMnO₃ a 4.5 horas de molienda.

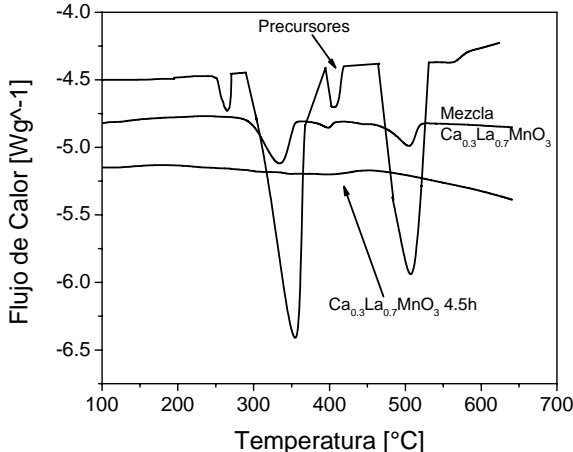


Figura 6. DSC Mezcla Ca_{0.3}La_{0.7}MnO₃ contra Ca_{0.3}La_{0.7}MnO₃ a 4.5 horas de molienda.

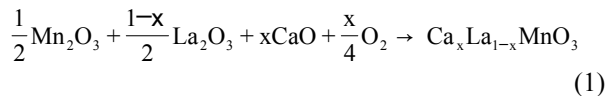
Además otro de los factores que influye directamente en las propiedades de transporte eléctrico y magnético, son las distorsiones locales de la red, originados por la presencia entre los iones alcalinos y los de la serie de los lantánidos, de ahí la importancia de considerar el factor de tolerancia [6].

En el presente trabajo se analizaron térmicamente todas las composiciones generadas a partir de la siguiente expresión: La_{1-x}Ca_xMnO₃. desde x= 0 hasta x= 1 con incrementos de 0.1. A diferentes tiempos de molienda desde t=0 horas, 3, 4.5 y 7 horas [7]. Teniendo como objetivo determinar la estabilidad térmica de las diferentes manganitas obtenidas por mecano-síntesis.

2. Parte Experimental.

Para la síntesis de las manganitas se emplearon como materiales precursores los siguientes óxidos de polvo marca Aldrich: Mn₂O₃ (con una pureza igual a 99%), La₂O₃ (> a 99.99%), CaO (> a 99.9%). Se mezclaron los materiales precursores en las proporciones estequiométricas como se muestra en la ecuación 1, variando el porcentaje de calcio desde X=0 hasta X=1 con incrementos de 0.1.

Para llevar a cabo la reacción se proceso la mezcla inicial en un molino SPEX 8000D de alta energía con dos viales de acero inoxidable de 60 cm³ con balines de acero de 10 mm de diámetro durante 3, 4.5 y 7 horas de molienda, efectuadas en intervalos de 1.5 horas dejando lapsos de 30 minutos entre cada ciclo hasta completar el tiempo de molienda correspondiente a temperatura ambiente, cabe resaltar que en estudios anteriores sean realizado moliendas entre 4.5 y 7 horas donde sea determinado el tiempo de molienda en el que se obtiene la manganita de acuerdo a los resultados previos. [8-9]



Posteriormente de la síntesis de los óxidos de partida y una vez obtenidas las diversas manganitas, se sometieron todas las muestras a análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA y DSC respectivamente). Se realizó el análisis térmico de los polvos precursores utilizados, así como de los polvos mezclados estequiométricamente de acuerdo con la ecuación 1, a diferentes tiempos de molienda y con diferentes niveles de dopaje, también se analizaron algunas mezclas sin molienda, de las composiciones representativas de los diferentes niveles de dopaje, con la finalidad de determinar las temperaturas a las que ocurren los diferentes eventos térmicos y cuantificar la energía necesaria para que éstos se lleven a cabo.

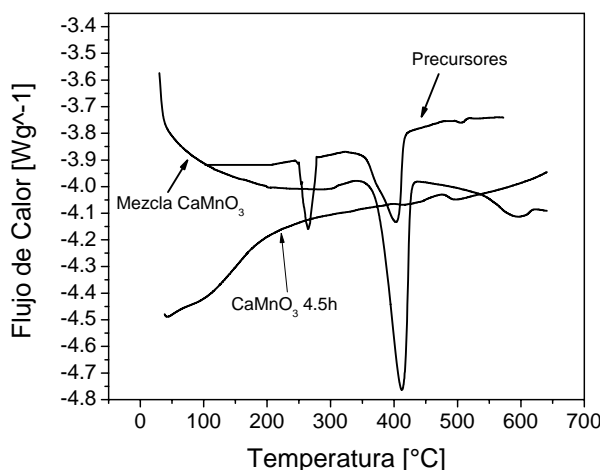


Figura 7. DSC Mezcla CaMnO_3 contra CaMnO_3 a 4.5 horas de molienda.

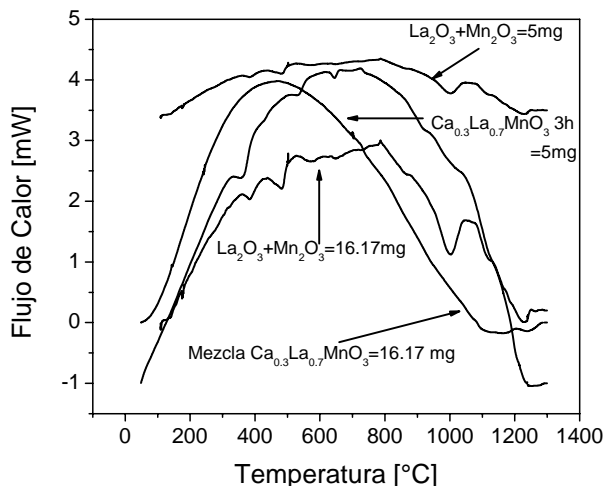


Figura 8. SDTA Precusores contra Mezcla y contra Molienda a 4.5 horas de $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$.

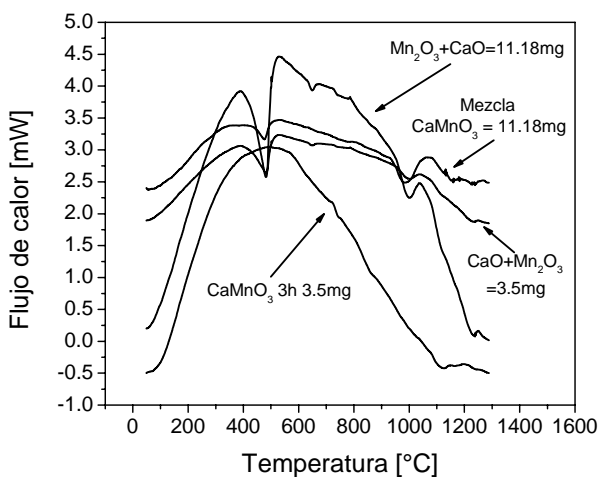


Figura 9. SDTA Precusores contra Mezcla y contra Molienda a 4.5 horas de CaMnO_3 .

Los análisis se hicieron en un equipo Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA 851° capaz de registrar cambios de peso de una muestra en el rango de microgramos, alcanzando una temperatura máxima de 1600°C. El análisis mediante calorimetría diferencial de barrido se realizó en un equipo de la misma marca, modelo 822e, sólo que en este equipo se registran los cambios de energía en función de la temperatura, alcanzando una temperatura máxima de operación de 725°C.

Para los dos análisis se emplea el software STARe versión 7.01 y en ambos análisis se utilizaron crisoles abiertos de alúmina de 70 μl , en atmósfera de nitrógeno con flujo de 40 mLmin^{-1} , con una velocidad de calentamiento de 10°Cmin^{-1} , cambiando únicamente el rango de operación, siendo de 30°C a 1300°C para los análisis termogravimétricos y de 30°C a 650°C para los análisis de calorimetría diferencial de barrido.

En ambos métodos se utilizan la muestra objeto de estudio y una muestra de referencia de alúmina, sin embargo en el TGA, se hace por separado, mientras que en el DSC se lleva a cabo al mismo tiempo. Ambas técnicas son sometidas a un incremento de temperatura a velocidad constante.

En el análisis térmico diferencial se registra la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, mientras que en la calorimetría de barrido se registra el calor agregado a la muestra o a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Cabe señalar que para éste trabajo se llevaron a cabo las dos técnicas mencionadas anteriormente. Con la finalidad de corroborar los resultados, haciendo los cálculos pertinentes para poder compararlos.

3. Resultados y Discusión.

La discusión de los resultados se hará en función de los materiales de partida utilizados, así como de las técnicas de análisis térmico utilizadas de manera independiente pero buscando lograr la complementación de éstas, con la finalidad de determinar las características térmicas de cada una de las diferentes composiciones de manganitas, con los diferentes tiempos de molienda.

Es importante destacar que en los estudios realizados mediante análisis térmico es muy difícil llevar a cabo una comparación con respecto a otros métodos o rutas de síntesis, por lo que en este estudio sólo se reportan los análisis térmicos a partir de la mecosíntesis, siendo esta una ruta alternativa para obtener directamente un extenso número de sistemas de soluciones sólidas.

Se realizaron análisis de calorimetría diferencial de barrido para cada uno de los precusores utilizados como se puede apreciar en la fig.1 donde se muestran todos los picos de los óxidos de partida en forma conjunta, en el óxido de calcio se pueden apreciar tres picos, los tres son claramente endotérmicos, el primero se encuentra en 265 °C, mientras que el segundo se encuentra cerca de los 400°C, correspondiendo a una fase αCa , mientras que el tercero por encima de los 500°C quien corresponde a una fase βCa ,

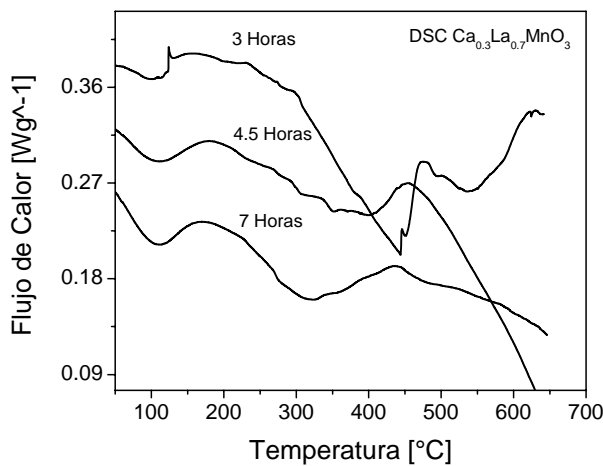


Figura 10. DSC $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ a diferentes tiempos de molienda 3 horas, 4.5 horas, 7 horas.

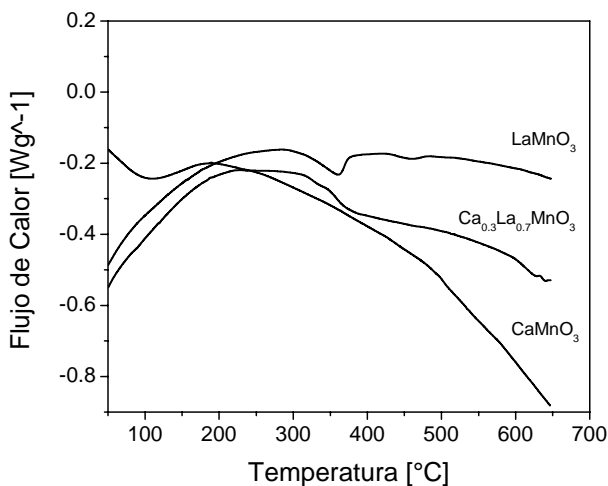


Figura 11. DSC de manganitas con diferentes niveles de dopaje a 4.5 horas de molienda.

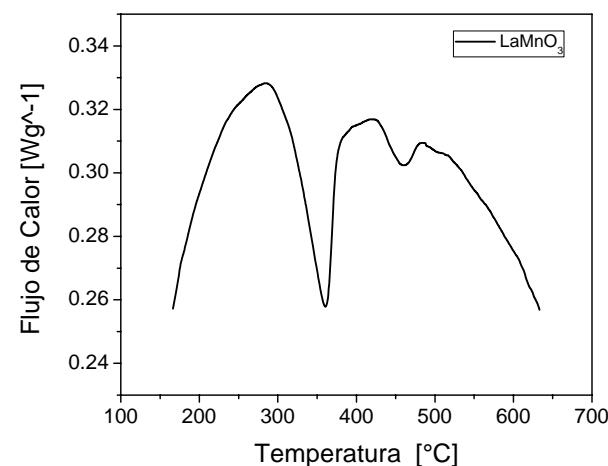


Figura 12. DSC de LaMnO_3 a 4.5 horas de molienda.

presentando un grupo espacial $p63/mmc$, correspondientes a las fases que presenta el calcio.

En la figura 1 también se muestra al óxido de lantano quien contiene dos picos endotérmicos claramente definidos a 355°C y 505°C , como se observará en figuras posteriores, estos picos se presentan igualmente en los termogramas de las mezclas de óxidos sin molienda excepto para el caso de la manganita de calcio, ya que esta carece de la fase del óxido de lantano.

Por último tenemos el óxido de manganeso, que sufre un ligero evento endotérmico justamente donde inicia también el pico endotérmico del óxido de calcio alrededor de 245°C señalado mediante la flecha que aparece en la figura 1. Posteriormente a esta temperatura no se observa ningún cambio.

En la figura 2 se lleva a cabo una comparativa entre los precursores y la mezcla sin molienda mediante la técnica DSC con la finalidad de observar cuales son los picos que se manifiestan con mayor claridad, en el caso de la figura 2 la curva correspondiente a la manganita de lantano mantiene los picos del óxido de lantano alrededor de 355°C , para el caso del segundo pico sufre un desplazamiento ligeramente a la derecha.

Para verificar el comportamiento de la manganita de lantano percatado en el DSC realizado en la figura anterior, se hizo una conversión de los datos obtenidos mediante TGA (SDTA) a datos de DSC, donde podemos observar que se vuelven a corroborar los resultados, como se puede apreciar en la fig. 3. De manera que podemos afirmar con toda seguridad que los picos del óxido de lantano son los que prevalecen en la mezcla de la manganita de lantano sin molienda la cual al momento de someterla al calentamiento a través del análisis térmico produce difusión en estado sólido, Las curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial de mezclas de La_2O_3 y Mn_2O_3 sin molienda nos establecen variación de masa y la cantidad de energía requerida para que se forme la reacción entre los óxidos, mejor conocida como la energía de activación.

Y nuevamente mediante el TG y DTA se corroboraron los datos obtenidos por medio de DSC, coincidiendo los dos picos endotérmicos característicos del óxido de lantano, alrededor de 355°C y 505°C , mismos que se mantienen en la mezcla de la manganita de lantano sin molienda.

En las gráficas siguientes se hace una comparación entre las mezclas sin molienda y las moliendas a un tiempo de 4.5 horas, con el propósito de observar el efecto de la molienda sobre la activación térmica de mezclas contra moliendas. En la figura 5 observamos que en la manganita de lantano (LaMnO_3) a 4.5 horas de molienda desaparecen los picos de los óxidos precursores, especialmente los correspondientes al óxido de lantano, quienes se seguían manifestando hasta en la mezcla sin molienda con un ligero

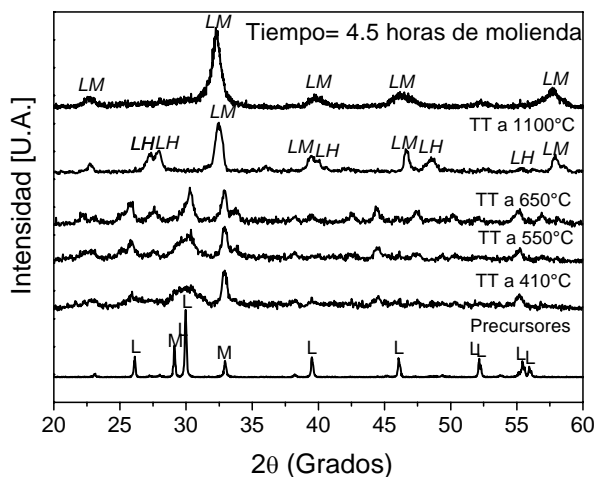


Figura 13. Patrones de difracción de manganitas de lantano con diferentes tratamientos térmicos. Siendo L= La_2O_3 , M= Mn_2O_3 , LM= LaMnO_3 .

desplazamiento hacia la derecha del segundo pico, por lo que podemos afirmar que el proceso de molienda a través de la alta energía provoca cambios principalmente en los enlaces ya que estos tienden a romperse e inciden directamente sobre la energía requerida para que se lleve a cabo la reacción y como resultado tenemos un producto diferente al de los precursores iniciales.

En la figura 6 se presenta la comparación entre la mezcla y la molienda a 4.5 horas para la misma composición $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$, donde podemos observar que los picos de la mezcla sin molienda coinciden claramente con los picos endotérmicos de los precursores del óxido de lantano entre 355°C y 505°C , mientras que en la molienda desaparecen completamente dando lugar a un producto totalmente diferente.

Por último se hizo la comparación entre los óxidos precursores de partida, la manganita de calcio CaMnO_3 sin moler y con molienda, sin embargo en ésta a diferencia de las anteriores existe un comportamiento diferente, ya que la composición CaMnO_3 sin molienda presenta sólo un pico de los precursores el cual pertenece a la fase de calcio manifestada alrededor de los 405°C , mientras que para el caso de la manganita de calcio con molienda de 4.5 horas presenta un mayor desprendimiento de energía debido a que por encima de 150°C la curva presenta un ligero incremento.

3.1. Conversión de los datos obtenidos mediante TGA (SDTA) a datos de DSC

Los resultados obtenidos en el DSC se verificaron a través del TGA haciendo la transformación con el software del equipo utilizando los datos generados por el TG para convertirlos a SDTA, con la finalidad de verificar si realmente obtenemos el mismo comportamiento observado mediante DSC, además de verificar el comportamiento de la manganita a una temperatura por encima de 700°C . La conversión se realizó de la siguiente manera, en primer

lugar se hizo el cambio de los TGA a SDTA, posteriormente se tuvo que poner el blanco en cero, después se realizó la sustracción del blanco a cada una de las muestras, posteriormente se llevaron a cabo los cálculos estequiométricos de acuerdo a la ecuación (1), esto con la finalidad de determinar la cantidad de peso de cada uno de los óxidos y así escalar cada uno de estos con relación al peso de cada uno de los experimentos de la mezcla y la molienda registrados en el equipo empleado para hacer estos análisis, una vez que se determinó lo anterior se efectúa la adición de curvas de los precursores para dejar solo una curva que tenga el peso de la mezcla y el de la molienda, por último se crea una línea base para sustraerla en cada una de las curvas generadas.

En lo que respecta al termograma que se generó mediante TG podemos observar que el comportamiento es similar al que se manifestó en el DSC, debido a que aparecen los picos característicos en la mezcla de los óxidos precursores, mientras que para el caso de la composición $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ a 4.5 horas de molienda presenta una curva exotérmica sin ningún pico como también se manifiesta en el DSC. Por lo que podemos afirmar que es posible cotejar estas técnicas de manera que han permitido complementar los resultados.

De igual manera podemos apreciar que la composición CaMnO_3 a 4.5 horas presentada en la figura 9, tiene el mismo comportamiento que el DSC, demostrando que la mezcla mantiene los picos característicos de los picos precursores, sin embargo la manganita de calcio a través de mecanosíntesis no presenta ningún pico, debido a que los precursores desaparecen y es más estable el compuesto en ese rango de temperaturas que los óxidos precursores, los cuales sufren cambios de fase y cambios químicos (oxidación y reducción),

3.2. Efecto del tiempo de Molienda

Se estudio la composición de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ a diferentes tiempos de molienda en un rango de 0 a 1300°C . a 3,4,5,7 y 12 horas de molienda a través de los datos obtenidos por el SDTA y no se observó ningún efecto provocado al variar el tiempo de molienda de acuerdo a los datos utilizados. Ya que las curvas presentan el mismo efecto con una curva endotérmica alrededor de 200°C y una curva exotérmica entre 400°C y 500°C .

Sin embargo nuevamente al igual que los análisis anteriores se sometió la misma composición a los diferentes tiempos de molienda, pero mediante calorimetría diferencial de barrido, donde podemos apreciar que si existen cambios al variar el tiempo de molienda tal como se aprecia en el gráfico 10, a un tiempo de molienda de 3 horas se empiezan a transformar los óxidos de partida en la nueva manganita deseada con un dopaje de 0.3, pero el tiempo de molienda no es suficiente para que se lleve a cabo la reacción completamente, mientras que a partir de 4.5 horas ya se completa la reacción ya que el comportamiento es más uniforme, así como también para 7 horas de molienda, para un tiempo de 12 hrs en adelante la

curva se deforma por completo. Si calculas la energía involucrada en cada evento térmico, puedes determinar el tipo de cambio que sucede, si es una transformación de fase o una transformación química. Así, para ésta comparación de diferentes tiempos de molienda puedes obtener que la mezcla de 3h de molienda sufre cambios que podrían ser químicos (la reacción de obtención de la manganita).

3.3. Efecto del nivel de dopaje a 4.5 h de molienda

Se realizaron los termogramas de las diversas composiciones dopadas con calcio, con un tiempo de molienda de 4.5 horas, con el propósito de identificar cual de todas estas presentan las mejores propiedades, estudiadas bajo DTA y DSC. De la misma forma como se creyo para el caso de los diferentes tiempos de molienda donde en algun momento se llevo a pensar que no sucedia nada, sin embargo es necesario hacer una ampliación de la curva para visualizar los picos que se forman. En la figura siguiente se presentan sólo las tres siguientes composiciones LaMnO_3 , $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ y CaMnO_3 , donde podemos notar que si existen picos y de esta manera se ha observado que hay notables diferencias entre estas al tener curvas en diferentes temperaturas observando que las composiciones de la parte central tienen una mayor estabilidad.

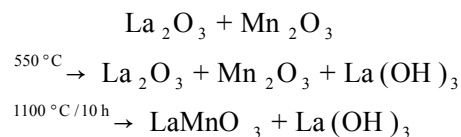
En la figura 12 se presenta la manganita de lantano (LaMnO_3) a 4.5 horas de molienda, la cual presenta cinco picos importantes que en la figura anterior no se alcanzan a distinguir, por que es necesario analizar de forma separada.

Podemos apreciar que existe una notable diferencia entre la manganita de lantano, la manganita de calcio y la de Calcio-Lantano con dopaje de calcio de 0.3. Para el caso de la composición LaMnO_3 observamos que el primer pico se presenta entre 200 y 350°C ° y corresponde a un pico exotérmico, seguido de un pico endotérmico alrededor de 350°C, por encima de 400°C tenemos un pico exotérmico, y antes de 500°C nuevamente otro endotérmico y por último un pico ligeramente exotérmico.

Para complementar todo lo analizado anteriormente a través de análisis térmico se realizaron análisis de difracción de rayos X de mezclas de polvos La_2O_3 y Mn_2O_3 tratados térmicamente a diferentes temperaturas con la finalidad de conocer las fases que se podrían generar después de cada tratamiento tal como se observa en la figura 13.

De acuerdo al difractograma anterior podemos observar que existen transformaciones de fase para el óxido de lantano a 410°C de romboédrico a hexagonal en 550°C a cúbico. A partir de 650°C comienzan a aparecer los picos de la manganita de lantano. Por lo que las reacciones que presentan los eventos térmicos se pueden explicar de acuerdo a la presente ecuación, donde por encima de 550°C contamos con la presencia de las fases de cada uno de los óxidos por separado y aunado a estos la aparición del hidróxido de lantano formado completamente a 1100°C, a diferencia de la molienda a 4.5 horas donde esa fase del

hidróxido de lantano no aparece tal como nos permitió verificar en los picos obtenidos a través del DSC.



4. Conclusiones

Se ha podido comparar los resultados obtenidos con la técnica de difracción de rayos X, mediante análisis térmico, de igual manera se logro comparar los análisis de TGA a través de transformarlos a SDTA para complementar los DSC, ya que es posible conocer el comportamiento de las manganitas a temperaturas superiores a 1000°C, aspecto relevante debido a que se pretenden aplicar como material para construir el cátodo de una celda de combustible del tipo óxido sólido las cuales funcionan en un rango de operación entre 800 y 1000°C. Se ha determinado que la estabilidad térmica está en función del tiempo de molienda y el nivel de dopaje.

En este momento se conoce con certeza que tanto el nivel de dopaje como el tiempo de molienda influyen directamente sobre las propiedades de las manganitas provocando diversos cambios sobre cada una de las composiciones incidiendo directamente en la estabilidad térmica. Se observo que las manganitas siguientes: LaMnO_3 , $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_3$ y CaMnO_3 a 4.5 horas de molienda presentan comportamientos diferentes entre estas, para el caso de la manganita de lantano existe una mayor inestabilidad térmica ya que presento variabilidad al contar con varios desprendimientos y absorbimientos de calor, para el caso de la manganita con un dopaje de $X=0.3$ existen sólo dos eventos de tipo exotérmico y endotérmico, en lo que respecta a la manganita de calcio después de 200°C presenta ligeramente variaciones térmicas de acuerdo al análisis mediante DSC y al someterla a una temperatura por encima de 700°C a partir de 800°C empieza a perder energía., por lo que las composiciones con dopajes intermedios presentan mejores propiedades, puesto que pierden menos peso y energía manteniendo de esta manera una mejor estabilidad, sin embargo es importante resaltar que será necesario complementar con otra técnica de caracterización.

Referencias

- [1] D. Varshney and N.Kaurav, Eur. Phys. J. B **37**,301-309 (2004).
- [2] R. Kumar, R. J. Choudhary and S. I. Patil, Radiation Effects in Solids, **535-574**. (2007).
- [3] E. Ivanov and Suryanarayana., Journal of Materials Synthesis and Processing, **8**, Nos. 3/4, (2000).
- [4] C.Suryanarayana, E. Ivanov, V.V.Boldyrev, A **304** 151 (2001).
- [5] K. A. Krivoroutchko, T. Kulik, V.I. Fadeeva and V.K.Portnoy, J.Alloys and Compounds. **333**, 225 (2002).

- [6] B.V.Slobodin, E.V.Vladimirova, S.L. Petukhov, L.L. Surat, and I.A. Leonidov, **41**, 869 (2005).
[7] K. Zhao, L. Zhang, H. K. Wong, *Thin Solid Films* **471**, 287 (2005).

- [8] A. M. Bolarin F. Sanchez, S. Palomares, J. A. Aguilar, G. Torres, J. Alloys Comp. **436** 335 (2006).
[9] A.M. Bolarin F. Sanchez, A. Ponce, E. E. Martinez, *Mat. Sci.Eng.* **454**, 69 (2007).