

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**

**ESCUELA DE QUÍMICA**



**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MANGANITAS DE NEODIMIO CON ESTRUCTURA PEROVSKITA DOPADA CON COBRE Y NÍQUEL PARA SU USO COMO CÁTODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLES”.**

**TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:**

**NATHALIE CARMELINA GALICIA SHUL**

**PARA OPTAR AL GRADO DE:**

**LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, DICIEMBRE DE 2013**

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**

**ESCUELA DE QUÍMICA**



**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MANGANITAS DE NEODIMIO CON ESTRUCTURA PEROVSKITA DOPADA CON COBRE Y NÍQUEL PARA SU USO COMO CÁTODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLES”.**

**TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:**

**NATHALIE CARMELINA GALICIA SHUL**

**PARA OPTAR AL GRADO DE:**

**LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, DICIEMBRE DE 2013**

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**  
**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**  
**ESCUELA DE QUÍMICA**

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MANGANITAS DE NEODIMIO CON ESTRUCTURA PEROVSKITA DOPADA CON COBRE Y NÍQUEL PARA SU USO COMO CÁTODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLES”.**

**TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:**

**NATHALIE CARMELINA GALICIA SHUL**

**PARA OPTAR AL GRADO DE:**

**LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ASESOR:**

**LIC. JOSÉ ALFREDO DÍAZ**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, DICIEMBRE DE 2013**

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

RECTOR

**ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO**

SECRETARIA GENERAL

**DRA. ANA LETICIA ZAVALA DE AMAYA**

FISCAL GENERAL

**LIC. FRANCISCO CRUZ LETONA**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**

**DECANO**

**MSC. MARTIN ENRIQUE GUERRA CACERES**

**SECRETARIO**

**LIC. CARLOS ANTONIO QUINTANILLA APARICIO**

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a todas aquellas entidades que generosamente contribuyeron en la elaboración de mi trabajo de graduación.

En especial:

A mi asesor: *Licenciado José Alfredo Díaz*, quien con su apoyo, su paciencia y entrega me oriento en la elaboración del presente trabajo de graduación.

AL CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO EN SALUD (CENSALUD), en especial a la *Doctora Vianney Castañeda Monroy de Abrego*, por habernos proporcionado el uso del microscopio electrónico de barrido, en el cual se realizó la caracterización morfológica del material a investigar, el cual proporcionó un aporte importante para el desarrollo del presente trabajo de graduación.

A HOLCIM EL SALVADOR, en especial al *Ingeniero Roberto Guandique*, por el apoyo para realizar los ensayos de difracción de Rayos X, en el laboratorio de control de calidad, sin el cual el presente trabajo de graduación no se hubiera podido llevarse a cabo. Y a la *Licenciada Claudia Obispo*, por su amabilidad, entusiasmo y disponibilidad para realizar los análisis ya que sin su colaboración no se hubiese llevado a término esta investigación.

Al *Doctor Rafael Gómez Escoto*, por su ayuda en la caracterización de las propiedades eléctricas de la muestra proporcionando un aporte más en esta investigación

Al Licenciado *Roberto García* de la Facultad de Química y Farmacia por permitirme realizar los análisis de propiedades mecánicas del material estudiado en este trabajo de graduación en su laboratorio.

A Todos ellos quiero expresarles lo valiosa que fue su ayuda y que sin ella no hubiese sido posible llevar a cabo la investigación y a todas las personas que siempre estuvieron pendientes de la realización de este trabajo

***MIL GRACIAS.***

*Nathalie Carmelina Galicia Shul.*

## **DEDICATORIA.**

Dedico este trabajo a:

### *A DIOS TODO PODEROSO:*

Porque en ti he encontrado todo el apoyo desde el principio hasta el fin de mi carrera, por darme la sabiduría, la fuerza, la dedicación, la determinación necesaria para seguir adelante hasta culminarla mi carrera.... Así como tú eres infinito; infinitas gracias.

### *A MI MADRE:*

*Lilian Aydee Shul de Galicia*, por su amor, por darme su apoyo incondicional a lo largo de mi vida y de mi carrera, por su confianza depositada en mí, por sus consejos, su comprensión, su paciencia en esos momentos de sacrificio, Diosito te me bendiga siempre.

### *A MI PADRE:*

*Marcos Galicia Tepas*, por su amor, por sus consejos valiosos, por su confianza depositada en mí, por estar siempre pendiente y por su fe puesta en mí, por ser un modelo a seguir de responsabilidad, fortaleza, compromiso y coraje.

### *A MI FAMILIA:*

Por creer en mí, por darme su apoyo moral para poder acrecentar mi fortaleza y poder seguir adelante con mis estudios.

### *A MIS AMIGOS:*

Por los amigos que encontré en esta travesía, quienes saben de los sacrificios, aflicciones, alegrías, tristezas y de toda la gama de sentimientos por los que se tiene que pasar para lograr este triunfo en la vida.

*A MI ASESOR:*

*Lic. José Alfredo Díaz*, le agradezco de una manera muy especial pues desde el principio de la tesis, estuvo dispuesto a colaborar, me guio por todo el proceso, poniendo todo su entusiasmo y sobre todo su paciencia en este trabajo.

*AL ALMA MATER:*

Como no agradecer al centro de estudio en donde no solo recolecte conocimiento, sino que también una gran gama de experiencias que me han enseñado tanto de la vida, me deja los más bellos recuerdos, agradecida por haber pertenecido a esta casa de estudios, mi querida Universidad.

Y a todas aquellas personas que me apoyaron dándome ánimos, que creyeron en mí, y que me hacen ser mejor cada día les quiero decirles gracias, porque estoy por cumplir uno de los más importantes sueños de mi vida y por eso, esto se los dedico a ustedes.

*Nathalie Carmelina Galicia Shul.*

## INDICE DE CONTENIDO.

1	FUNDAMENTO TEORICO .....	1
1.1	¿Qué es una celda de combustible? .....	2
1.2	Tipos de celdas de combustible. ....	3
1.3	Diseños de celdas de combustible. ....	7
1.4	Celda de combustible de óxido sólido (SOFCs).....	9
1.5	Materiales utilizados en la fabricación de celdas de combustibles de óxido sólido SOFCs.....	11
1.5.1	Características de los componentes en celdas de combustible de óxido sólido SOFCs. ....	11
1.5.2	Materiales convencionales utilizados en las SOFCs.....	12
1.5.3	Perovskita.....	15
1.6	Cátodo.....	16
1.7	Síntesis de polvos. ....	19
1.7.1	Métodos convencionales.....	20
1.7.2	Métodos no convencionales.....	21
1.8	Caracterización del Cátodo.....	22
1.8.1	Difracción de rayos X. ....	22
1.8.2	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	24
1.8.3	Superficie específica y porosidad. ....	24
1.8.4	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (ft-ir). ....	25
1.8.5	Densidad Aparente.....	26
1.8.6	Característica eléctrica de los materiales semiconductores. ....	27
1.8.7	Propiedad mecánica del material. ....	29
2	METODOLOGIA.....	31
2.1	Obtención de cerámicos con estructura de Perovskita.....	33
2.2	Obtención de polvos cerámicos a partir de solución de complejos polimerizables (PCS). 33	
2.3	Obtención de polvos cerámicos a partir de Co-precipitación de hidróxidos.....	34
2.4	Calcinación de las muestras por el método PCS y Co-precipitación de hidróxido. ....	35
2.5	Molienda de polvos calcinados obtenidos por ambos métodos.....	36
2.6	Elaboración de pastillas de las muestras obtenidas por el método PCS y Co-precipitación de hidróxido. ....	36
2.7	Sinterización (densificación) de los polvos calcinados obtenidos por los métodos de PSC y Co-precipitación de hidróxidos. ....	37
2.8	Tratamiento de las muestras para las diferentes caracterizaciones.....	38

2.8.1	Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (IR).....	38
2.8.2	Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	39
2.8.3	Caracterización por Difracción de Rayos X. ....	39
2.8.4	Determinación de las propiedades eléctricas. ....	40
2.8.5	Determinación de propiedades mecánicas. ....	41
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	43
3.1	Síntesis de la manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) a partir de solución de complejos polimerizables PCS. ....	43
3.2	Caracterización de la Manganita de Neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) obtenida por el método de solución de complejos polimerizables (PCS). ...	44
3.2.1	Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (IR) de los polvos sin calcinar de la manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) obtenida por método PCS.....	44
3.2.2	Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (IR) de los polvos calcinado de la manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) obtenida por método PCS.....	48
3.2.3	Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de los polvos precursores de la manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) obtenida por el método PCS.....	50
3.2.4	Caracterización por Difracción de Rayos X de los polvos precursores de la Manganita de Neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) obtenida por método PCS.....	51
3.2.5	Densificación de la manganita de neodimio con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) por el método PCS.....	52
3.3	Síntesis de la manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) a partir de Co-precipitación de hidróxido.....	54
3.4	Caracterización de la manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) calcinada y obtenida por Co-precipitación de hidróxidos. ....	55
3.4.1	Espectroscopia infrarroja (IR).....	55
3.4.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	56
3.4.3	Difracción de Rayos X.....	57
3.4.4	Densificación de la manganita de Neodimio pura ( $\text{NdMnO}_3$ ).....	59
3.5	Caracterización de la manganita de neodimio con estructura de Perovskita dopada con cobre ( $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ ) por el método de solución de complejos polimerizables (PCS)	61
3.5.1	Espectroscopia Infrarroja (IR). ....	61
3.5.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	63
3.5.3	Difracción de Rayos X de la Manganita dopada con cobre sinterizada a $1000^\circ\text{C}$ por 1 hora por el método PCS.....	65
3.5.4	Densificación de la Manganita dopada con cobre. ....	68
3.5.5	Determinación de las propiedades eléctricas de la manganita dopada con cobre...	69

3.6	Caracterización de la Manganita de Neodimio con estructura de Perovskita dopada con níquel $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ por método de solución de complejos polimerizables (PCS). ...	71
3.6.1	Espectrometría Infrarroja (IR). .....	72
3.6.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). .....	74
3.6.3	Difracción de Rayos X de la manganita de neodimio dopada con níquel por método PCS. ....	76
3.6.4	Determinación de las propiedades eléctricas de la Manganita dopada con níquel obtenido por el método PCS. ....	79
3.7	Caracterización de las repeticiones sinterizadas de la manganita de neodimio dopada con níquel $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ . .....	82
3.7.1	Espectrometría Infrarroja (IR) para la repetición 1. ....	82
3.7.2	Difracción de Rayos X. ....	84
3.7.3	Determinación de la densidad aparente de las repeticiones de la Manganita de Neodimio dopada con níquel por el método PCS. ....	88
3.7.4	Determinación de las propiedades Eléctricas de las repeticiones de la Manganita de Neodimio dopada con níquel obtenida por el método de solución de complejos polimerizables (PCS). ....	89
3.7.5	Determinación de propiedades mecánicas de las repeticiones de la Manganita de Neodimio dopada con níquel por el método PCS. ....	96
4	CONCLUSIONES. ....	98
5	RECOMENDACIONES. ....	101
6	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS. ....	102
7	ANEXOS .....	106

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de una celda de combustible de óxido sólido.....	3
Figura 2. Tipos de celdas de combustible en función de la temperatura de trabajo e ion transportado por el electrolito.....	4
Figura 3. Diseño de construcción de celda planar.....	8
Figura 4. Diseño de construcción de celda tubular.....	8
Figura 5. Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido alimentada con hidrógeno.....	10
Figura 6. YSZ con estructura tipo fluorita (AO <sub>2</sub> ), dónde A normalmente es un catión grande y tetravalente. El catión Zr <sup>4+</sup> es demasiado pequeño para estabilizar la estructura, por esta razón es necesaria la sustitución parcial por otro catión como el Y <sup>3+</sup> .....	12
Figura 7. LSM con estructura tipo Perovskita (ABO <sub>3</sub> ), dónde A es una tierra rara y B un metal de transición. Presentan la posibilidad de sustitución catiónica en dos posiciones, ampliando el espectro de posibles conductores.....	14
Figura 8. a) Perovskita con estructura cubica b) Perovskita con estructura distorsionada.....	16
Figura 9. Difractograma de rayos X de la manganita dopada con cobre y dopada con níquel.....	23
Figura 10. a) Sistema para la obtención de la manganita de neodimio NdMnO <sub>3</sub> por solución de complejos polimerizables. b) producto obtenido fenómeno puffing.....	34
Figura 11. Sistema para la obtención de la manganita de neodimio NdMnO <sub>3</sub> por Co-precipitación.....	35
Figura 12. Molino de atrición.....	36
Figura 13. a) molde de la prensa y deposito de la muestra; b) prensa y proceso de prensado de la muestra; c) pastilla obtenida y pesada.....	37
Figura 14. A) Espectrómetro infrarrojo; B) Elaboración de la pastilla; C) Prensa para formar la pastilla.....	38
Figura 15. a) Porta muestras con polvos de la muestra; b) Muestras sometidas a tratamiento de deposición de oro; c) Porta muestras fijado en el microscopio.....	39
Figura 16. Polvos compactados en porta muestra para el análisis de Difracción de Rayos X.....	40
Figura 17. Dispositivo utilizado para realizar la técnica de las cuatro puntas y calcular la conductividad eléctrica del material.....	41
Figura 18. . A) Durómetro; B) Durómetro con la muestra; C) Muestra fracturadas.....	42
Figura 19. A) Sistema para la obtención de la muestra por método soluciones complejos polimerizables, B) resina polimérica y C) manganita producto final (fenómeno puffing).....	43
Figura 20. Espectro infrarrojo de la manganita pura MdMnO <sub>3</sub> , sin calcinar por el método PCS.....	44
Figura 21. Mecanismo 1 (vía oxalatos).....	45

Figura 22. Mecanismo 2 (vía formiatos).....	47
Figura 23. Espectro infrarrojo de la manganita pura $MdMnO_3$ , obtenido por el método PCS calcinado. .	49
Figura 24. A) Micrografía (MEB) del gel polimérico (PCS) tratado a $700^\circ C/2h$ ; B) Micrografía (MEB) del gel polimérico (PCS) tratado a $700^\circ C/3h$ .....	50
Figura 25. Difractograma de los polvos de $NdMnO_3$ tratada a $700^\circ C/3h$ por método PCS. ....	51
Figura 26. A) sistema Co-precipitación con cationes metálicos precursores, B) filtración de la Manganita y C) Manganita producto final (polvo precursor). ....	54
Figura 27. Espectro infrarrojo de la manganita pura $MdMnO_3$ , calcinado por el método Co-precipitación. ....	56
Figura 28. Micrografía (MEB) del polvo precursor obtenido por Co-precipitación y tratado a $700^\circ C/3h$ .	57
Figura 29. Difractograma de los polvos de $NdMnO_3$ tratada a $700^\circ C/3h$ .....	58
Figura 30. Espectro Infrarrojo (IR) de la manganita dopada con cobre sin calcinar. ....	61
Figura 31. Espectro infrarrojo (IR) de la manganita dopada con cobre calcinada a $700^\circ C/3h$ .....	62
Figura 32. Micrografía MEB del exterior de la manganita $NdMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ calcinado a $700^\circ C$ por 3h.	63
Figura 33. Micrografía MEB del interior de la manganita $NdMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ calcinado a $700^\circ C$ por 3h.....	62
Figura 34. A) y B) Micrografía MEB del exterior de la manganita $NdMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ sinterizada a $1000^\circ C$ por 1h. 64	
Figura 35. A) y B) Micrografía MEB del interior de la manganita $NdMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ sinterizada a $1000^\circ C$ por 1h. ....	64
Figura 36. Difractograma de rayos X de manganita de cobre sinterizada a $1000^\circ C$ . ....	66
Figura 37. Difractograma de rayos X de manganita de cobre sinterizada a $1350^\circ C$ . ....	67
Figura 38. Izq. Manganita de Neodimio dopada con Níquel. Dcha. Manganita de Neodimio dopada con Cobre.....	68
Figura 39. Espectro infrarrojo (IR) de la Manganita dopada con níquel sin calcinar. ....	72
Figura 40. Espectro infrarrojo (IR) de la Manganita dopada con níquel calcinada a $700^\circ C/3h$ . ....	73
Figura 41. Micrografía MEB del exterior .....	74
Figura 42. Micrografía MEB del interior.....	74
Figura 43. A) y B) Micrografía MEB del exterior de la manganita $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ sinterizada a $1000^\circ C$ por 1h. ....	75

Figura 44.A) y B) Micrografía MEB del interior de la manganita $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ sinterizada a $1350^\circ\text{C}$ por 1h. ....	76
Figura 45. Difractograma de rayos X de manganita de níquel sinterizada a $1350^\circ\text{C}$ . ....	77
Figura 46. Espectro infrarrojo, repetición N°. 1 Manganita dopada con Níquel $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ sin calcinar. ....	83
Figura 47. Espectro infrarrojo, repetición N°1 de la Manganita dopada con Níquel $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ calcinada. ....	83
Figura 48. Difractograma para la repetición N°.1 del sistema $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ . ....	84
Figura 49. Espectro infrarrojo, repetición N°2 de la manganita dopada con Níquel $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ sin calcinar. ....	86
Figura 50. Espectro infrarrojo, repetición N°2 de la manganita dopada con Níquel $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ calcinada. ....	87
Figura 51. Difractograma para la repetición N°.2 del sistema $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ . ....	88
Figura 52. Equipo para medir la conductividad de la $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ ; B análisis de la muestra elevando su temperatura. ....	89
Figura 53. Bal-TecSputterCoater SCD 050 (CENSALUD-UES).....	106
Figura 54. Dispositivo para asegurar los porta muestras. ....	107
Figura 55. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 5510 (CENSALUD-UES).....	107
Figura 56. Sistema de filtración método Co-precipitación de hidróxido. ....	108
Figura 57. Filtración por método Co-precipitación de hidróxido. ....	108
Figura 58. Horno Barnstead international modelo FDI 1500M; $25^\circ\text{C}$ a $1200^\circ\text{C}$ , utilizado para la calcinación de los materiales. ....	109
Figura 59. Horno tubular MTI corporation modelo GSL 1600X; $25^\circ\text{C}$ a $1600^\circ\text{C}$ ; utilizado para la sinterización de los materiales. ....	109

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Comparación de los diferentes tipos de celda ventajas y desventajas [41].	5
<b>Tabla 2.</b> Pesos de los polvos precursores para 1g. de muestra.	33
<b>Tabla 3.</b> Valores de densidad con respecto a la temperatura por método PCS.	53
<b>Tabla 4.</b> Valores de densidad con respecto a la temperatura por método Co-presipitación.	59
<b>Tabla 5.</b> Valores de densidad con respecto a la temperatura de la manganita dopada con cobre.	69
<b>Tabla 6.</b> Valores de conductividad a lapsos cortos y a 298K de la manganita dopada con cobre de formula general $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ sinterizada a 1000°C.	70
<b>Tabla 7.</b> Valores de conductividad con aumento de temperatura en un rango de 327.2K hasta 427.3K de la manganita dopada con cobre de formula general $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ sinterizada a 1000°C.	71
<b>Tabla 8.</b> Valores de densidad con respecto a la temperatura de la manganita dopada con níquel.	78
<b>Tabla 9.</b> Valores de conductividad a lapsos cortos a 298 K de la manganita dopada con níquel de formula general $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ sinterizada a 1350°C.	79
<b>Tabla 10.</b> Valores de conductividad con aumento de temperatura en un rango de 358.7 K hasta 405.9 K, de la manganita dopada con níquel de formula general $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ sinterizada a 1350°C.	80
<b>Tabla 11.</b> Valores de densidad y porcentaje de densificación de las diferentes repeticiones de las manganitas de neodimio dopada con níquel de formula general $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ .	88
<b>Tabla 12.</b> Valores de conductividad a lapsos cortos de tiempo a 298 K de la manganita dopada con Níquel de formula general $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ sinterizada a 1350°C, como repetición 1.	90
<b>Tabla 13.</b> Valores de conductividad con aumento de temperatura en un rango de 327.8K hasta 399.1 K, de la manganita dopada con níquel de formula general $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ sinterizada a 1350°C, como repetición 1.	90
<b>Tabla 14.</b> Valores de conductividad a lapsos cortos de tiempo a 298 K de la manganita dopada con Níquel de formula general $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ sinterizada a 1350°C, como repetición 2.	91
<b>Tabla 15.</b> Valores de conductividad con aumento de temperatura en un rango de 327.8K hasta 399.1 K, de la manganita dopada con Níquel de formula general $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ sinterizada a 1350°C, como repetición 2.	92
<b>Tabla 16.</b> Dureza de la manganita dopada con cobre y de la manganita dopada con níquel con sus repeticiones.	97

## INDICE DE GRAFICOS

Grafico 1. Densidad aparente en función de la temperatura de sinterización. ....	53
Grafico 2. Densidad aparente en función de la temperatura de sinterización. ....	60
Grafico 3. Densidad aparente en función de la temperatura de sinterización de la manganita dopada con cobre. ....	69
Grafico 4. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a tiempo (s); $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ . ....	70
Grafico 5. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a temperatura (K); $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ . ....	71
Grafico 6. Densidad aparente en función de la temperatura de sinterización. ....	78
Grafico 7. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a tiempo (s); $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ . ....	80
Grafico 8. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a Temperatura (K); $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ . ....	81
Grafico 9. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a Tiempo (s); $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ . ....	90
Grafico 10. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a Temperatura (K); $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ . ....	91
Grafico 11. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a Tiempo (s); $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ . ....	92
Grafico 12. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a Temperatura (K); $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ . ....	92
Grafico 14. Resistencia de la manganita dopada con níquel como segunda muestra. ....	92
Grafico 15. Resistencia de la manganita dopada con níquel como tercera muestra. ....	92
Grafico 16. Comportamiento elástico de la manganita dopada con níquel $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ . ....	97

## RESUMEN

El trabajo desarrollado en esta tesis ha consistido principalmente en preparar un material con propiedades adecuadas, para su uso como cátodos en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia, así como también el estudio de la temperatura óptima de sinterización, pues este material trabajara en conjunto con otros materiales de la celda (electrólito/ánodo), esto se ha logrado en primer lugar a través del estudio minucioso de la composición de los materiales que formarán la celda, así como de un control exhaustivo posterior de cada una de las etapas de procesamiento implicadas, por esta razón, se han planteado dos vías alternativas de preparación de polvos cerámicos  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{O}_3$ ; en la primera se parte de una solución acuosa que contiene los cationes correspondientes y que son co-precipitados y la segunda en la cual se obtiene solución de complejos polimerizados PCS, que permite obtener polvo nanométrico con una elevada homogeneidad de los distintos cationes. Se ha estudiado el catión metálico (Me) más idóneo, para que tenga conductividad eléctrica adecuada, que posea, alta porosidad, y compatibilidad termoquímica y termomecánica con el electrolito GDC.

Como uno de los objetivos principales de esta investigación es obtener un material cerámico basado en manganita con estructura de Perovskita que tenga propiedades adecuadas para su uso como cátodo, por tanto para evitar problemas de incompatibilidades químicas y térmicas, como ocurre en las manganitas de lantano dopadas con cationes alcalinotérreos, se ha optado por estudiar manganitas dopadas en posiciones A con un catión de menor radio iónico como es el neodimio. Los cationes sustituyentes en posiciones B serían metales de transición como el níquel o el cobre,  $\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  donde  $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}$ . La selección de sistemas Perovskita como cátodos es debida a las excelentes propiedades eléctricas que éstas presentan y si mismo evitar problemas de compatibilidad con los otros materiales que componen la celda.

El material ha sido caracterizado en cada etapa del proceso de preparación, se ha estudiado su comportamiento en la calcinación, sinterización, la obtención de la mejor fase cristalina y su microestructura, además de su conductividad eléctrica. La selección final de dicha temperatura viene determinada principalmente por la temperatura a la cual el cátodo presenta una microestructura menos densa en comparación del electrolito, además de la caracterización de su propiedad mecánicas de la fractura con ella se establece el esfuerzo máximo que puede soportar el material, si contiene defectos de cierto tamaño y geometría.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos tiempos, las manganitas de lantano son investigadas ampliamente [2, 5, 11, 12, 13] así como también las modificadas con iones alcalinotérreos y han sido empleadas como electrodos cerámicos particularmente conocidos como cátodos para celdas de combustible de óxido sólido. Sin embargo presentan algunos problemas y es que el lantano reacciona a altas temperaturas con los electrólitos de zirconio estabilizado con itrio (YSZ), formando fases secundarias como  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Los cationes alcalinotérreos también pueden reaccionar con la circonita o con los electrólitos basados en cerio formando respectivamente circonatos tipo Perovskita,  $\text{SrZrO}_3$ , o ceratos principalmente de Ba y Sr. Todas estas fases secundarias producen una baja conductividad e incluso llegan a ser malos conductores eléctricos cuando están formando parte de la celda.

El propósito de esta investigación fue para evitar los problemas mencionados anteriormente, por tanto se estudiaron como posibles cátodo para celdas de combustibles de óxidos sólidos (SOFCs) de temperatura intermedia, manganitas de neodimio con estructura de Perovskita de fórmula general  $\text{ABO}_3$ , donde el lantano fue sustituido por un catión más pequeño como el neodimio en la posición A y además, estas manganitas fueron dopadas parcialmente en las posiciones B, con cationes divalentes de metales de transición tales como Ni o Cu; la fórmula química para este tipo de materiales es la siguiente  $[\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3]$ , donde (Me = Ni, Cu).

En la actualidad hay diversidad de métodos de síntesis para este tipo de materiales, pero en vista de las condiciones de laboratorio y en busca de mejorar los rendimientos en la obtención de la manganita de neodimio y prevenir la contaminación ambiental, se sintetizaron por el método de solución de complejos polimerizables (PCS-EG) y por el método de co-precipitación de hidróxidos; posteriormente se caracterizaron por técnicas como: Espectroscopia Infrarroja (IR), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), propiedades eléctricas como la conductividad y propiedades mecánicas que sirvieron para comprobar que el material obtenido tiene las propiedades necesarias para la aplicación que se requiere.

## 1 FUNDAMENTO TEORICO

A principios de los años 90 y en la época actual el mundo se encuentra en un periodo de crisis energética, ya que dentro de algunos años, la producción mundial de petróleo convencional empezara a disminuir, al haber alcanzado actualmente el límite de producción y mientras tanto la demanda mundial no deja de aumentar. Por ello se tomó la iniciativa de persuadir a los gobiernos sobre la necesidad de invertir en investigación y en el desarrollo de nuevas fuentes de energía y, por supuesto, hay que añadir la creciente preocupación de la sociedad por el deterioro progresivo del medio ambiente.

En la actualidad se conocen diversos tipos de celdas de combustible que pueden ser empleadas en aplicaciones tan diversas como propulsión de vehículos, sistemas de calentamiento de edificios y también aplicaciones de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial, o bien, en aplicaciones de baja potencia como teléfonos móviles o portátiles. Sin embargo, todavía falta por resolver algunos aspectos técnicos, como aumentar su durabilidad y mejorar su estabilidad térmica, para lo cual, hay que desarrollar materiales más eficientes e idóneos, y con una mejor integración en los dispositivos.

Los fundamentos de las celdas de combustible fueron dados a conocer por primera vez en 1839 por Sir William Grove, a pesar de que fue Christian Friedrich Schoenbein quien descubrió los efectos de la "electrolisis inversa" un año antes. La celda de Grove usaba ácido sulfúrico como electrolito y trabajaba a temperatura ambiente. Las celdas de combustible utilizando nuevos materiales como cerámicas vendrían mucho más tarde, en 1899, cuando se inicia el desarrollo de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs), con el descubrimiento de la zirconia estabilizada con itria como electrolito sólido por parte de Nernst [59]. En 1937, gracias a las investigaciones desarrolladas por Baur y Preis [5], se pone en funcionamiento la primera celda cerámica a 1000°C.

Las Celdas de Combustible de Oxido Sólido (SOFC) en la década de los 60 fueron a base de platino poroso. Sin embargo, se trataba de un material muy costoso dado que los componentes de la celda son de una naturaleza cerámica. Posteriormente, se propusieron varios óxidos dopados y óxidos mixtos a fin de ser utilizados como cátodos [2, 3]; por ejemplo  $\text{LaCoO}_3$ ; óxido de Níquel

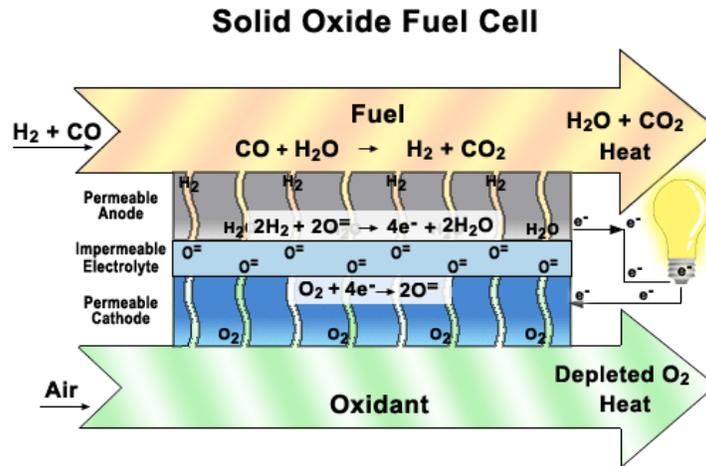
(NiO) dopado con Li; óxido de Zinc (ZnO) dopado con Titanio, zirconia estabilizada con itria (YSZ) entre otros, sin embargo, presentan desajustes en los coeficientes de expansión térmica respecto a los restantes componentes de la celda o su conductividad resulta insuficiente. Existen ciertos materiales que podrían acabar con todo los problemas mencionado anteriormente, entre estos materiales que se han estudiado destacan los cátodos de manganitas de lantano pero modificados, en la cual se plantea la sustitución del lantano por un catión más pequeño como el neodimio, además otra modificación es que estas manganitas son dopadas parcialmente en las posiciones B con cationes divalentes de metales de transición tales como Ni ó Cu,  $\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , donde (Me = Ni, Cu) para SOFCs de temperatura intermedia.

De esta forma, se han desarrollado nuevos conceptos y tecnologías que hagan posible un incremento de la eficiencia de las celdas de combustible y aumenten su competitividad en forma de costos significativamente menores.

### **1.1 ¿Qué es una celda de combustible?**

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente la energía química de un combustible y de un oxidante en electricidad, con una alta eficiencia energética y una baja emisión de contaminantes.

En general las celdas de combustibles constan básicamente de un ánodo en el que el combustible es oxidado, un cátodo en el que el oxígeno es reducido y un electrólito (*ver figura 1*). El electrólito puede ser sólido o líquido y separa los electrodos, los aísla eléctricamente y forma un puente iónico entre ellos.



*Figura 1. Esquema de una celda de combustible de óxido sólido.*

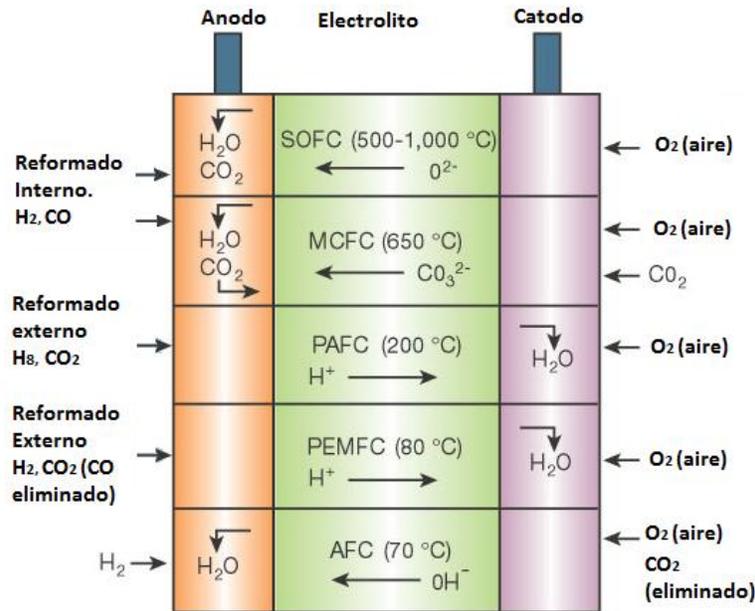
El proceso químico básico en el que se fundamenta el funcionamiento de las celdas de combustible, en el caso más sencillo, es la reacción que aprovecha la formación de agua a partir de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ). Las moléculas de oxígeno contenidas en el aire, que es el oxidante que normalmente se usa, se reducen en el cátodo de la celda transformándose en iones  $\text{O}^{2-}$ , los cuales migran hacia el ánodo, a través del electrólito. En la interface ánodo-electrólito, los iones  $\text{O}^{2-}$  reaccionan con el combustible [ $\text{H}_2$  o hidrocarburos ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,)] para formar agua y/o  $\text{CO}_2$  liberándose un cierto número de electrones, ellos migran a través del circuito externo que conecta el ánodo y el cátodo, combinándose de nuevo en este último con otras moléculas de oxígeno, generando más iones  $\text{O}^{2-}$  (ver *figura 1*). El proceso puede continuar mientras se alimente la celda con un combustible y un oxidante [26].

El proceso que tiene lugar en las celdas de combustible es diferente de la combustión tradicional de hidrógeno y oxígeno, ya que en lugar de que toda la energía libre sea liberada en forma de calor, como ocurre en la combustión, parte de la energía se libera directamente como electricidad. A diferencia de lo que sucede en las baterías tradicionales, los electrodos no se consumen en la reacción sino que actúan meramente como superficies que permiten la transferencia de carga.

## 1.2 Tipos de celdas de combustible.

Actualmente, las celdas de combustible se clasifican en función del electrólito empleado, variando así las condiciones de funcionamiento, como la temperatura y el combustible utilizado.

En la *figura 2*, se resumen los cinco grandes grupos de celdas de combustible que existen [3]: alcalinas (AFC), de membrana polimérica (PEMFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de óxido sólido (SOFC).



**Figura 2. Tipos de celdas de combustible en función de la temperatura de trabajo e ion transportado por el electrolito [4].**

De todas ellas, las celdas de combustible basadas en electrolitos sólidos, celdas de combustible de membrana polimérica y celdas de combustible de óxido sólido, son las que presentan actualmente un mayor interés científico por sus ventajas, en el cuadro siguiente se mencionan sus ventajas y desventajas.

El reformado del material se refiere al cambio químico que sufre el combustible al entrar en contacto con el electrodo en este caso el ánodo y efectuare la reacción química correspondiente (oxidación ó reducción), esto también depende de la naturaleza del combustible a utilizar así como también la clase de material utilizado en la celda de combustible.

**Tabla 1. Comparación de los diferentes tipos de celda ventajas y desventajas [41].**

TIPO DE CELDA COMBUSTIBLE	VENTAJA	DESVENTAJA	EFICIENCIA CONV. ELÉCTRICO COGENERACIÓN	TEMPERATURA DE OPERACIÓN APROXIMADA
Pilas Óxido Sólido (SOFC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficiencia</li> <li>• Aprovechamiento calor en turbinas de gas y vapor para aumentar las eficiencias.</li> <li>• Larga duración</li> <li>• Elimina manejo electrolitos líquidos.</li> <li>• Rápida cinética electroquímica eliminando el uso de metales nobles en electrodos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altas temperaturas de operación</li> <li>• Altos Costos</li> <li>• Baja potencia</li> </ul>	80%	1000
Pilas Carbonato fundido (MCFC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficacia</li> <li>• Aprovechamiento calor en turbinas de gas y vapor para aumentar las eficiencias.</li> <li>• No hay envenenamiento de ánodos por CO.</li> <li>• Posibilidad de emplear otros combustibles (Gas natural, gas de síntesis, biogás).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrolito inestable y corrosivo.</li> <li>• Electrodo inestable y frágil.</li> <li>• Altas temperaturas de operación.</li> <li>• Elevado Costo.</li> </ul>	70%	650
Pilas Ácido Fosfórico (PAFC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiencia de hasta un 85% (con cogeneración de calor y Electricidad). Posibilidad de usar H<sub>2</sub> impuro como combustible.</li> <li>• Tecnología bien desarrollada.</li> <li>• Excelente estabilidad química, electroquímica y térmica.</li> <li>• Fabricación relativamente sencilla</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajo rendimiento</li> <li>• Duración limitada</li> <li>• Catalizadores Pt: costosos y escasos.</li> <li>• Peso y tamaño elevado</li> </ul>	80%	200

<p>Celdas de membrana polimérica (PEMFC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Larga duración de operación</li> <li>• Alta densidad de corriente y potencia a bajas temperatura</li> <li>• Rápido arranque y enfriamiento por las bajas temperatura de operación.</li> <li>• Sistema no corrosivo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Intolerante al CO (envenenamiento de catalizadores ) y en menor grado al CO<sub>2</sub></li> <li>• Materiales nobles</li> <li>• Membranas costosas</li> </ul>	<p>&gt;70%</p>	<p>800</p>
<p>Celda Alcalina (AFC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiales económicos</li> <li>• Tolerante al CO</li> <li>• Elevada prestación de corriente (rápida reacción catódica)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrolito corrosivo</li> <li>• Intolerante al CO<sub>2</sub></li> <li>• (Se debe eliminar del aire y Combustible)</li> </ul>	<p>-----</p>	<p>-----</p>

La eliminación del uso de líquidos fuertemente corrosivos es una ventaja fundamental frente a las celdas de ácido fosfórico y de carbonatos fundidos.

En la actualidad las celdas de combustible de membrana polimérica se caracterizan por poseer como electrólito una membrana de intercambio catiónico en la que los iones transportados son protones. El mayor problema de estas celdas es que no admiten CO y requieren un catalizador que sea activo a las bajas temperaturas de trabajo como el platino, encareciendo mucho su costo. Mientras que las celdas de combustible de óxido sólido cubren el rango de potencia al que no llegan las celdas de combustible de membrana polimérica, de esta forma sus aplicaciones se centran mayoritariamente en la producción continua de energía en sistemas estáticos.

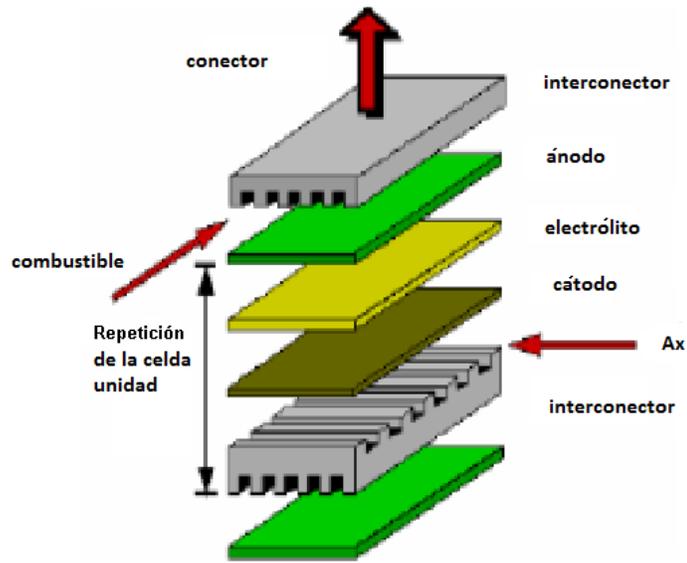
La principal ventaja de las celdas de óxidos sólidos frente a las de combustible de membrana polimérica es que al operar a temperaturas elevadas ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) las cinéticas de reacción son rápidas, permitiendo el uso de catalizadores baratos (Ni, Co, Fe) [5].

### **1.3 Diseños de celdas de combustible.**

La forma de integración del interconector con el resto de los componentes que forman la celda se puede englobar en dos grandes bloques, las de geometría planar y geometría tubular.

- **Diseño Planar**

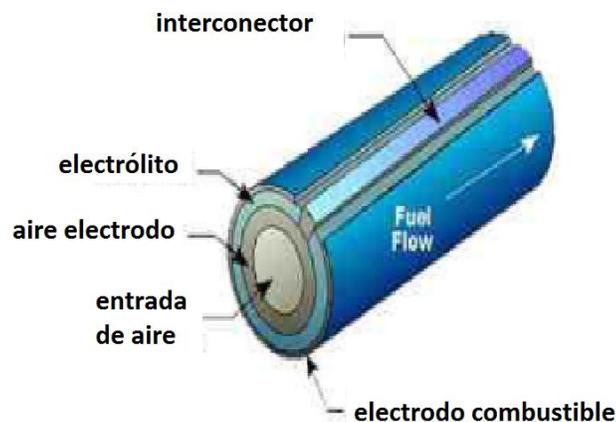
Los electrodos y el electrólito se configuran como elementos planos y delgados y, es el material de interconexión el que forma los canales por donde circulan los gases. Los diseños planares permiten obtener densidades de potencia por unidad de volumen tan elevadas como de  $1 \text{ MW/m}^3$ . En su fabricación se pueden utilizar técnicas convencionales no costosas tales como el colaje en cinta o la deposición química y el control de calidad se simplifica muchísimo en cuanto a que la fabricación de cada componente se realiza de forma individual. Sin embargo, presenta algunas desventajas que deben tenerse en cuenta como es la dificultad del sellado en los bordes de la celda y el control de los gradientes de temperatura que pueden provocar su rotura



*Figura 3. Diseño de construcción de celda planar. [27]*

- **Diseño tubular.**

La geometría tubular soporta el depósito de los componentes de la celda de combustible en finas capas sobre un tubo cerámico. El soporte tubular está constituido por un tubo poroso de manganita de lantano (cátodo), sobre el que se deposita el electrolito, el ánodo y el interconector. Utilizan tubos de diámetros superiores a 15  $\mu\text{m}$ , y las microtubulares que utilizan tubos de diámetros comprendidos entre 1-5  $\mu\text{m}$  y espesores entre 100 y 200  $\mu\text{m}$  [9]. Entre sus desventajas, la densidad de potencia es menor comparada con otros diseños y los procesos de fabricación de las capas finas son más costosos.



*Figura 4. Diseño de construcción de celda tubular. [28]*

Conociendo el diseño y las formas de integración de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs), ahora profundizaremos en qué consisten estos dispositivos energéticos.

#### **1.4 Celda de combustible de óxido sólido (SOFCs).**

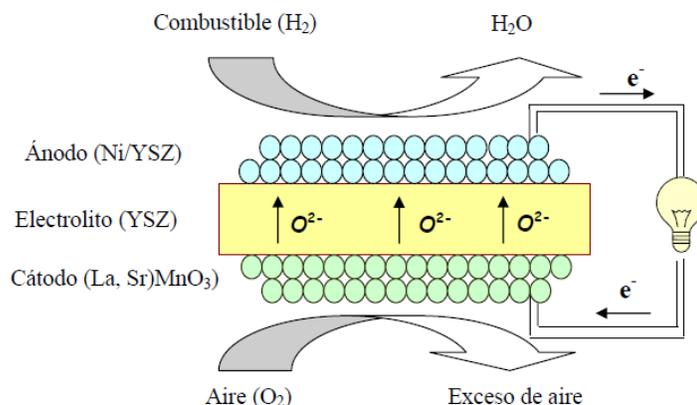
Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) son hasta el momento, los dispositivos energéticos más eficientes que existen, con rendimientos próximos al 60% y, en el caso de ciclos combinados de cogeneración de electricidad y calor, superiores al 85%, estos porcentajes comparados con los otros tipos de celdas ( *ver tabla 1*)[6]. También presentan otras ventajas como es la versatilidad de los combustibles que pueden ser utilizados, que van desde el hidrógeno a los hidrocarburos pesados como los derivados del petróleo [7]. Además es importante remarcar que los productos resultantes de la reacción son fundamentalmente H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> (dependiendo del combustible utilizado) y que los gases eliminados en el proceso poseen un bajo impacto en el medioambiente, también, el CO<sub>2</sub> resultante puede a su vez hidrogenarse y reciclarse.

Actualmente muchas de las investigaciones se centran en la reducción de costos en sistemas de conversión basados en SOFCs para conseguir desarrollar tecnologías de generación de potencia atractivas para un mercado muy competitivo. En este sentido, hoy en día existen varios diseños de prototipos de celdas de combustible de óxido sólido SOFCs que están siendo investigados, en el marco de nuevos programas de investigación tanto en Europa como EEUU y Japón.

Estas investigaciones no sólo se centran en conseguir reducir los costos sino también en ampliar las aplicaciones en el sector del transporte, residencial y militar.

El principio de operación de las celdas de combustible de óxido sólido se ilustra en la *figura 5* en ella se puede observar que la celda posee tres componentes uno de ellos el cátodo que es un material altamente poroso que está unido a un electrólito cerámico denso, que es conductor iónico a las temperaturas de trabajo comprendidas generalmente entre 600 y 1000°C.

La misión del electrólito es la de transportar los iones óxido entre los dos electrodos, como se mencionó anteriormente.



**Figura 5. Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido alimentada con hidrógeno [29].**

El oxidante, generalmente aire o aire enriquecido con oxígeno, se alimenta al cátodo, responsable de la activación del oxígeno gaseoso, y es en la superficie del electro-catalizador catódico donde se produce la reducción del oxígeno con 4 electrones procedentes del circuito de carga externo.



$\text{O}_2 (\text{gas})$ = oxígeno en estado gaseosos;  $2V''_{\text{o}}$  = voltaje inicial;  $4e^-$  = electrones;  $2^{\text{ox}}_{\text{o}}$ = oxígeno reducido.

Estos iones liberados se transportan mediante un mecanismo de vacantes a través del electrólito sólido hasta el ánodo y allí se recombinan con el combustible, generalmente hidrógeno, dando lugar a la reacción de oxidación de éste.



$2\text{H}_2$ = hidrógeno como combustible;  $2^{\text{ox}}_{\text{o}}$ = oxígeno reducido;  $2\text{H}_2\text{O}$  = agua producida;  $4e^-$ = electrones liberados de la reacción;  $2V''_{\text{o}}$ = voltaje producido que genera corriente eléctrica.

Los electrones liberados en esta reacción se recogen en el circuito externo y este flujo de electrones del ánodo al cátodo es lo que produce directamente la corriente eléctrica.

Se sabe que ambas reacciones electroquímicas tienen lugar en las interfaces de los electrodos o también conocidas como capas funcionales de los electrodos, localizadas a una distancia inferior de 10-20  $\mu\text{m}$  de la superficie del electrólito [8].

## **1.5 Materiales utilizados en la fabricación de celdas de combustibles de óxido sólido SOFCs.**

Hay una gama inmensa de materiales que pueden formar parte de las celdas de combustible de óxido sólido, entre estos materiales tenemos como ejemplo óxido de lantano y cobalto  $\text{LaCoO}_3$ , óxido de níquel  $\text{NiO}$  dopado con  $\text{Li}$ , óxido de cinc  $\text{ZnO}$  dopado con titanio- circonia estabilizada con itria, etc., pero estos materiales deben poseer características que ayuden a la compatibilidad química y térmica para que trabajen en conjunto (cátodo/electrólito/ánodo); una vez formen parte de la celda; entre ellas tenemos.

### **1.5.1 Características de los componentes en celdas de combustible de óxido sólido SOFCs.**

La necesidad de una elevada temperatura de trabajo en este tipo de celdas se debe en parte a la baja conductividad iónica del electrólito (GDC) a temperaturas inferiores a las de trabajo. Este hecho va combinado con la naturaleza multi-componente de la celda y la necesidad de un elevado tiempo de vida estimado para la celda, restringe el abanico de materiales a utilizar.

Además, a la hora de escoger los materiales debemos de tener en cuenta las consecuencias de su procesado a elevada temperatura y el efecto sobre estos a los ambientes oxidantes o reductores.

De esta forma, además de los requisitos específicos para cada material (cátodo/electrólito/ánodo), se debe tener en cuenta lo siguiente:

- Los componentes estructurales (de soporte) deben poseer valores de tensión de fractura, tenacidad y resistencia al choque térmico razonables.
- La selección de los componentes y los métodos de fabricación debe ser tal que minimice los costos totales.
- Las etapas del procesamiento de los distintos componentes, deben de realizarse de tal forma que no afecten a los componentes ya fabricados.

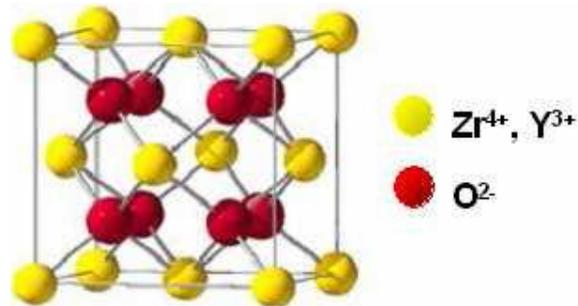
Por las propiedades y temperaturas a las cuales trabajan las celdas de combustible de óxido sólido, se tienen poca variedad de materiales para ser utilizados en la síntesis de los componentes de dicha celda, para ello profundizaremos un poco en el estudio de ellos [1].

### 1.5.2 Materiales convencionales utilizados en las SOFCs.

Las Celdas de Combustible de óxido sólido (SOFCs) emplean usualmente electrólitos sólidos de Zirconia (dióxido de zirconio,  $ZrO_2$ ) estabilizada en fase cúbica con óxido de itrio (YSZ, “YttriaStabilized Zirconia”), con una composición de  $ZrO_2$  y 8-10% molar de  $Y_2O_3$ , ya que tienen una alta conductividad iónica a temperaturas de 800-1000°C y una excelente estabilidad química [10].

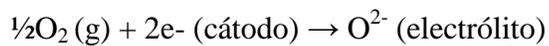
La zirconia estabilizada con itria (YSZ) es un óxido con estructura tipo fluorita, es decir, se trata de un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (FCC) de los cationes ( $Zr^{4+}$  y  $Y^{3+}$ ), con el 100% de los huecos tetraédricos ocupados por los aniones  $O^{2-}$  y con el 100% de los huecos octaédricos vacíos ver *Figura 6*.

La menor valencia del itrio ( $3^+$ ) comparada con la del Zirconio ( $4^+$ ) genera vacantes de oxígeno en la red cristalina que junto a la presencia de los huecos octaédricos vacíos permiten el transporte de iones  $O^{2-}$  vía vacantes e intersticios.



**Figura 6.**YSZ con estructura tipo fluorita ( $AO_2$ ), donde A normalmente es un catión grande y tetravalente. El catión  $Zr^{4+}$  es demasiado pequeño para estabilizar la estructura, por esta razón es necesaria la substitución parcial por otro catión como el  $Y^{3+}$ . [26]

Los materiales para cátodo también se han estudiado extensamente. Éstos deben favorecer la reacción de reducción del oxígeno:



Por tanto deben tener alta conductividad electrónica, para proveer y transportar los electrones necesarios en la reacción, e iónica para transportar los aniones  $\text{O}^{2-}$  generados hasta el electrolito.

Dado que esta reacción se produce en los puntos de contacto triple [gas/cátodo/electrolito], el cátodo debe ser poroso para permitir el acceso del  $\text{O}_2$  a la interface [cátodo/electrolito].

Además, es importante que no reacciona con el electrolito y que posea una expansión térmica a altas temperaturas compatible con la del electrolito.

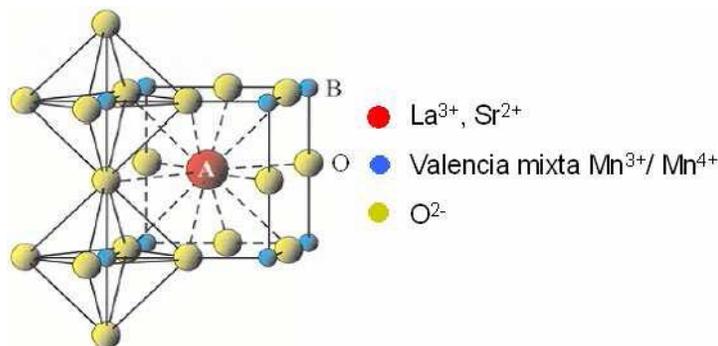
Si bien se han propuesto distintos materiales, se acepta que los cátodos más adecuados para la operación de celdas con electrolitos de zirconia estabilizada con itria (YSZ) son las manganitas de lantano y estroncio (LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , con  $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) [10].

Las manganitas de lantano y estroncio (LSM) presenta una estructura tipo Perovskita de  $\text{LaMnO}_3$ , en la cual se sustituye parcialmente el lantano por estroncio y con el fin de mantener la electro-neutralidad (se tiene  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ ), Estos pares se generan al introducir los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  ó  $\text{Cu}^{2+}$ , según el caso, sustituyendo a los cationes  $\text{Mn}^{3+}$ , en estos casos se induce la aparición de  $\text{Mn}^{4+}$  junto a  $\text{Mn}^{3+}$ . La compensación de carga se da mediante la transformación de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ , resultando una conductividad *tipo p* [30].

La conductividad *tipo p* se da al introducir un catión de valencia de menor carga ( $\text{Ni}^{+2}$  o  $\text{Cu}^{+2}$ ) esto produce una carga positiva adicional en la estructura luego para mantener el equilibrio de carga se forma un vacante en el lugar donde habitualmente estaría un  $\text{Mn}^{+3}$ , está vacante son las responsables de la conducción electrónica en el material.

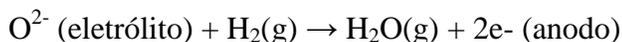
Ahora bien otro material utilizado como cátodo que trabaja muy bien con el electrolito de ceria gadolinio (GDC), es el sistema de la manganita de neodimio con estructura de Perovskita dopada en este caso con níquel  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , donde el catión  $\text{Ni}^{2+}$  no contribuiría al mecanismo de conducción de valencia controlada, porque teóricamente no se tiene la presencia de  $\text{Ni}^{3+}$  en estas soluciones, por lo tanto, no se forman pares  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{3+}$ . Por otra parte y a priori, se debería esperar que al introducir un 50% de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  una cantidad

equivalente de cationes  $Mn^{3+}$  deberían pasar a ser  $Mn^{4+}$ , debido a la conservación de la carga. En este caso, la fórmula teórica sería  $[Nd^{3+}Mn_{0.5}^{4+}Ni_{0.5}^{2+}O_3]$  en la que no se vería un mecanismo de conducción posible. Sin embargo, se ha encontrado que estos sistemas conducen eléctricamente, lo que podría explicarse mediante una deficiencia en la estequiometría del oxígeno. Esta deficiencia provocaría que no todos los cationes  $Mn^{3+}$  pasen al estado de valencia correspondiente a los cationes  $Mn^{4+}$ , por lo que existirían pares  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  en una pequeña cantidad lo suficientemente representativa como para contribuir a la conductividad. De igual modo al anterior ocurre en los sistemas dopados con cobre, donde la obtención de una considerable conducción eléctrica se puede explicar por las deficiencias en la estequiometría del oxígeno, fenómeno que induciría la aparición de  $Mn^{3+}$ , ver Figura 7.



**Figura 7. LSM con estructura tipo Perovskita ( $ABO_3$ ), donde A es una tierra rara y B un metal de transición. Presentan la posibilidad de sustitución catiónica en dos posiciones, ampliando el espectro de posibles conductores.[26, 30]**

En el ánodo se produce la oxidación del combustible tal como se indica en la reacción



y por tanto debe tener, como el cátodo, alta conductividad electrónica e iónica y elevada porosidad.

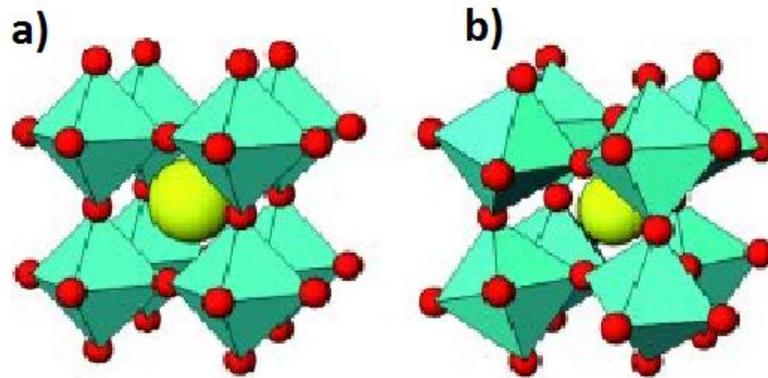
Hay una gama inmensa de minerales descubiertos desde el siglo pasado hasta el presente siglo, entre estos minerales hay unos muy indispensables para la vida y otros que no se les han encontrado una función idónea por el grado de complejidad estructural, pero no así se han dejado de estudiar, en esta oportunidad hablaremos de la Perovskita que fue descubierta en las montañas Urales de Rusia por Gustav Rose en 1839 y es nombrado después por el

mineralogista ruso, L. A. Perovski (1792-1856).  $\text{CaTiO}_3$  (calcio-titanio-óxido) puede ser tomado como ejemplo clásico para esta familia de compuestos, como se mencionó anteriormente.

### 1.5.3 Perovskita.

La estructura Perovskita puede presentar variaciones en la composición ideal basados en la forma  $\text{ABO}_3$ , es decir es susceptible de realizar variaciones en los cationes A y B. Lo anterior puede ser representado como  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ ,  $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$  con vacancias catiónicas como  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{BO}_3$ , sistemas con deficiencia de oxígeno y ordenamiento catiónico como en el tipo A ( $\text{B}'\text{B}''$ )  $\text{O}_3$ . Ahora el tipo de estructura se presta para poder acomodar elementos con distintos estados de oxidación lo cual puede ser expresado de la forma  $\text{A}(\text{B}'_x\text{B}''_y)\text{O}_3$  ( $x + y = 1$ ) y son generalmente denominados como sistemas de Perovskita complejas. Estos sistemas de Perovskita complejas pueden ser divididos en: [31]

- Tipo  $\text{A}(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$  donde ambos contienen un menor estado de valencia que el elemento con valencia mayor.
- Tipo  $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$  donde ambos contienen un mayor estado de valencia que el elemento con menor valencia.
- Tipo  $\text{A}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$  donde B está en iguales cantidades
- Tipo  $\text{A}(\text{B}'_x\text{B}''_y)\text{O}_{3-\delta}$  con fases deficientes en oxígeno
- Tipo  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  consideradas Perovskita hexagonales



*Figura 8.a) Perovskita con estructura cubica b) Perovskita con estructura distorsionada.[31]*

Aunque los compuestos más comunes de Perovskita contienen el oxígeno, hay algunos compuestos de Perovskita que se forman sin oxígeno. Uno de la familia de tales compuestos se puede representar por el  $RT_3M$  (R: ion de tierras raras, T: ion del metal de transición y M: metaloides ligeros).  $RPd_3B$ ,  $RRh_3B$  y  $CeRu_3C$  son miembros de esta familia.  $MgCNi_3$ .

Como se mencionó anteriormente en esta investigación nos enfocaremos en la síntesis y sinterización de un material que tenga las propiedades y características deseadas para ser utilizado como cátodo en la celda de combustible por tanto hablaremos a continuación acerca de él:

### **1.6 Cátodo.**

Para hablar del cátodo en esta parte nos referiremos a los tipos de materiales que se han estudiado, pues en el apartado 1.4 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) hemos aclarado la función que lleva a cabo este electrodo en la celdas de combustible. El material para que pueda ser aplicado como cátodo en las celdas de combustible debe poseer conductividad electrónica e iónica, en los últimos tiempos las manganitas modificadas con cationes alcalinos térreos han sido ampliamente investigadas y son las que mejor rendimientos han tenido cuando se aplican como cátodo en celdas de combustible

En general podemos decir que el cátodo es una fina capa porosa situada en la parte del electrólito donde se lleva a cabo la reducción del oxígeno. El material que compone el cátodo

debe ser conductivo eléctricamente y una pequeña conducción iónica que transporte los iones oxido producidos en la reacción de reducción a la interface cátodo/electrólito, en los últimos tiempos, las manganitas de lantano han sido ampliamente investigadas [11-13] y en concreto, las modificadas con iones de alcalinotérreos han sido los electrodos cerámicos mejor conocidos como cátodos para celdas de combustible de óxido sólido, a raíz de eso se puede sustituir el lantano en estas manganitas por un catión más pequeño como el neodimio y además, se dopar parcialmente en las posiciones B con cationes divalentes de metales de transición tales como Co, Fe, Ni o Cu,  $\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , donde (Me = Co, Ni, Cu). La sustitución del lantano por neodimio en las posiciones A y de metales de transición en las posiciones B de la estructura Perovskita (*ver figura 7*), se plantea como alternativa para obtener unos sistemas más estables. De este modo, con el reemplazo del lantano por otros cationes de tierras raras más pesadas podrían evitar reacción con los electrolitos basados en Ceria. Además estos sistemas poseen un coeficiente de expansión térmica similar al del electrolito de óxido de cerio estabilizado con gadolinio (CGO) así como una conductividad electrónica e iónica adecuad [13].

El cátodo debe poseer ciertas características indispensables para su óptimo funcionamiento cuando este acoplado en la celda de combustible, entre las características que debe tener se menciona:

**Conductividad:** Debe poseer una elevada conducción electrónica que evite elevados sobre potenciales en el cátodo, igualmente, la conducción iónica debe ser adecuada, para poder hacer llegar los iones óxido  $\text{O}^{2-}$ , producidos en la semirreacción de reducción, a la superficie del electrolito, debe poseer una alta actividad electrocatalítica hacia la reducción del oxígeno gaseoso.

**Microestructura:** Es necesario que posea una microestructura porosa, que permita el transporte rápido del oxígeno a los centros activos, sin problemas de transferencia de materia por difusión.

**Estabilidad:** Estables a altas temperaturas, a los sucesivos ciclos térmicos y a la variación local de las condiciones de trabajo. Debe soportar las condiciones oxidantes extremas que se da en el entorno catódico.

**Compatibilidad:** Debe tener compatibilidad termomecánica y química con el electrólito pues es crucial para alargar el tiempo de vida estimado para la celda.

**Densidad:** debe tener una baja densidad y una alta porosidad.

De las manganitas de lantano modificadas, la más usual es la de estroncio, ya que este catión tiene un tamaño muy similar al del lantano permitiendo una fácil sustitución:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.10-0.50$ ). Además, cuando el ion  $\text{La}^{3+}$  se sustituye por  $\text{Sr}^{2+}$ , se forma un hueco electrónico en el sitio de  $\text{Mn}^{3+}$  para mantener la neutralidad eléctrica, con lo que se produce un incremento en el valor de la conductividad eléctrica debido al incremento de iones  $\text{Mn}^{4+}$  [14, 15]:

La química de defectos, conductividad electrónica y la polarización catódica asociada a estos materiales ha sido estudiada en detalle [2, 42]. Sin embargo, este tipo de estructuras presenta algunos problemas cuando se usan en una pila SOFC [16-17].

1. A alta temperatura, se producen reacciones interfaciales con el electrólito YSZ, dando lugar a la formación de una fase aislante de lantano y zirconio,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , en la interface cátodo-electrólito.
2. Al aumentar el contenido de estroncio con el fin de aumentar la conductividad electrónica, se forma una fase aislante  $\text{SrZrO}_3$ , al elevar la temperatura por reacción interfacial con el electrólito YSZ. Como consecuencia de la presencia de esas fases, el cátodo y el electrólito se aíslan entre sí, cortando el circuito interno de la pila y haciendo que baje su eficacia rápidamente.
3. Al sustituir un catión trivalente por otro divalente, la estructura tiene que readaptarse para mantener la neutralidad eléctrica. Aunque en el caso de las manganitas de lantano el mecanismo no está del todo claro, pero hay evidencias experimentales de que la introducción de estroncio no incrementa el número de vacantes de oxígeno, sino que

produce la oxidación del manganeso. Por lo que no existe prácticamente conducción iónica.

Por tanto, la reducción del oxígeno se debe producir en los sitios activos del cátodo en la interface cátodo-electrólito-aire (TPB) [18, 19], para que el ión óxido formado pueda ser captado directamente por el electrólito. Esto hace que la mayor parte del cátodo no sea activo.

Para corregir este problema de una conducción mixta muy baja se puede recurrir a dos soluciones:

- Incluir en la estructura del cátodo una segunda fase cristalina que sí sea conductora iónica, de manera que toda la masa del electrocatalizador sea activa [1].
- Dopar el electrocatalizador LSM con iones que den lugar a vacantes de oxígeno, aumentando la conductividad iónica, como por ejemplo  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (LSMC) Ambos métodos, aunque aumentan la conductividad iónica del cátodo y el área efectiva de activación del oxígeno, no permiten bajar la temperatura por debajo de 800°C manteniendo niveles de actividad adecuados.

Debido al avance de la tecnología en la fabricación de componentes y a la introducción de nuevos materiales como electrólito, las posibilidades para el uso de nuevos sistemas que sean activos como cátodo se ha ampliado enormemente. [1, 5]

Las Perovskita son los materiales más adecuados para la utilización como cátodo en celdas de combustible de óxidos sólidos, pero para sintetizarlas hay que saber elegir los métodos de síntesis con los que se obtengan los mejores resultado a continuación se mencionan algunos.

### **1.7 Síntesis de polvos.**

Dentro de la amplia gama de técnicas de procesamiento por vía química existentes, las basadas en la obtención de partículas sólidas a partir de una fase líquida son potencialmente más adecuadas para obtener polvos cerámicos con una morfología homogénea y un tamaño de grano controlado. Este hecho se debe, fundamentalmente, a que los precursores se mezclan a nivel atómico. La homogeneidad de los componentes en dicha disolución y en el polvo precursor permite reducir las temperaturas de calcinación del polvo cerámico. Esto es un

primer paso hacia la producción de materiales cerámicos que sintericen a baja temperatura. Para la obtención del material del cátodo, la síntesis se da a través de la preparación y síntesis de polvos precursores, conformando la densificación y sinterización de estos materiales. Existen dos métodos para la síntesis de polvos cerámicos, ellos son llamados métodos convencionales y no convencionales, para hablar de los métodos convencionales se puede mencionar las reacciones en estado sólido, la fusión-cristalización y la (co-)precipitación; si hablamos de métodos no convencionales uno de los más utilizado en este tipo de investigaciones es el método sol-gel, reacciones en fase líquida no acuosa, reacción de combustión, depósito mediante cortes con láser para la formación de láminas delgadas y el método de Pechini (o de citratos) [20].

### 1.7.1 Métodos convencionales.

Los métodos de síntesis *vía cerámicos convencionales*, que requieren técnicas de molienda reactiva, en la que se pueden mezclar carbonatos, metales en proporciones de reacción apropiada para la composición deseada, llevados posteriormente a elevadísimas temperaturas para favorecer la fusión que permita la movilidad de los iones para formar la nueva fase y el crecimiento de los cristales, luego el tratamiento mecánico en molinos de alta energía de molienda (*mechanical alloying*), que conduce a la obtención de materiales con propiedades mejoradas [20].

La *(co-)precipitación* parte de una disolución que contiene los precursores de los cationes deseados, a la que se le adiciona un agente precipitante, ambas en la concentración necesaria para obtener el pH óptimo al que precipitan los hidróxidos.

Una vez calcinados los hidróxidos se transformarán en el material deseado. Este método tiene las mismas desventajas que la mezcla de óxidos, agravadas por la necesidad de controlar el pH de la solución y la posibilidad de que no precipiten los compuestos que se desean o que al filtrar se obtengan pérdidas de los productos y afectando así su estequiometría [21].

La *fusión/cristalización* consiste en la mezcla de óxidos y/o carbonatos que se calienta hasta que se da la fusión completa, siguiendo la solidificación/cristalización y posteriormente se lleva a cabo la molienda. Este método es utilizado para materiales cerámicos tradicionales y

avanzados. La gran desventaja de este método es la necesidad de emplear temperaturas demasiado altas para que se dé la fusión, y esto puede provocar la volatilización de alguno o varios de los precursores [21].

### 1.7.2 Métodos no convencionales.

Dentro de estos métodos está el *sol-gel*, que consiste en una dispersión coloidal de óxidos e hidróxidos que conforman el sol (solución), con partículas entre 1 nm y 1  $\mu\text{m}$ , es luego deshidratado para formar un gel que posteriormente es calcinado, lo que produce un aumento considerable en el tamaño de partícula. El proceso sol-gel de compuestos organometálicos (alcóxidos) implica una hidrólisis irreversible en medio ácido o básico. De la hidrólisis ácida, electrófila, resulta un gel que después de calcinado forma el óxido correspondiente, y de la básica, nucleófila, directamente el óxido. Los polvos obtenidos por sol-gel son nanométrico, de gran pureza y homogeneidad [21].

Las *reacciones en estado gaseoso*, utilizadas principalmente para la preparación de materiales cerámicos no oxídicos de gran pureza, se basan en la reacción entre gases o entre sólidos y gases, alimentada por “calentamiento” eléctrico.

Este tipo de “calentamiento” no garantiza unos polvos homogéneos, es decir, no garantiza el control de la nucleación, crecimiento y agregación de partículas. Por lo que son más eficaces otros métodos de “calentamiento” caracterizados por un rápido calentamiento y enfriamiento, es decir, con tiempos de reacción realmente cortos, por ejemplo, el “calentamiento” por láser de alta potencia o por radio frecuencia inductiva [21].

La *síntesis hidrotermales* utilizada para preparar polvos monodispersos a través del calentamiento de soluciones de sales en condiciones hidrotérmicas, es decir, en unas condiciones de presión y temperatura del orden de 100 MPa y 600 K. El mecanismo de la reacción consiste en una hidrólisis de los precursores, donde las especies hidrolizables son la fuente de nucleación [21].

El *método de Pechini de citratos*, consiste en la reacción entre un precursor metálico soluble en agua tipo alcóxidos, óxidos hidratados o carbonatos, y el ácido cítrico. El quelato resultante de la reacción es poliesterificado en caliente (polimerización por condensación o

policondensación) con etilenglicol (polialcohol). Del producto se retira el exceso de disolvente, obteniéndose una resina sólida con los cationes metálicos ligados. Esta resina es sometida a una descomposición térmica, de donde se obtiene un polvo fino, que a veces no le hace falta la etapa de calcinación para obtenerlo bien cristalizado. En los últimos tiempos han surgido modificaciones de este método, como la introducción de nitratos, ácido poliacrílico, ácido láctico, etc., como precursores [21].

Como **método de combustión** están consideradas todas aquellas síntesis que se dan gracias a la exotermicidad de la reacción de síntesis, y que gracias a esa energía liberada se puede llevar a cabo dicha síntesis [22]. El descubrimiento en 1967 del fenómeno de llama sólida, proceso de combustión, en el que tanto los reactivos como los productos están en estado sólido. El desarrollo de las bases del método de síntesis auto propagada a alta temperatura, SHS (self-propagating high-temperature synthesis), estimuló los estudios teóricos y experimentales de la síntesis por combustión de compuestos y materiales inorgánicos, que sirvieron en la formulación de los principios de la combustión tecnológica y en aplicaciones industriales no convencionales.

A pesar de la gama de métodos de síntesis que se han expuesto en esta investigación se elegirán solo dos métodos, los cuales son el método de solución de complejos polimerizables (PCS) y el de co-precipitación, puesto que presentan innovación y viabilidad en comparación con los demás métodos.

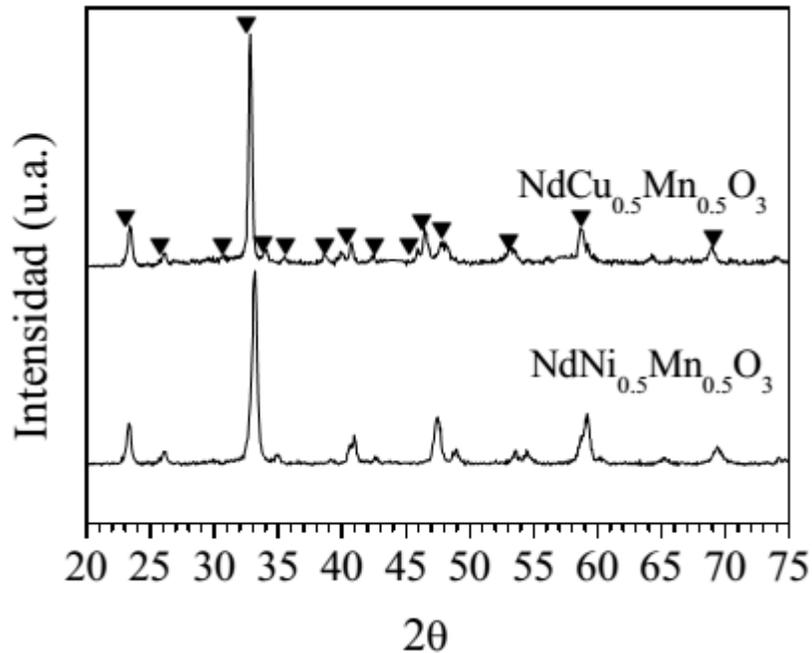
Para saber si el cátodo que se ha obtenido o para verificar la evolución de la síntesis, se debe caracterizar el material, para ello se utilizan varias técnicas que se mencionan a continuación.

## **1.8 Caracterización del Cátodo.**

### **1.8.1 Difracción de rayos X.**

Esta es una de las técnicas más importantes y útiles en la química del estado sólido, se ha utilizado desde los primeros años de este siglo; el uso de esta técnica puede tener varias finalidades, entre las que están la determinación de las fases presentes, la identificación estructural y la determinación del tamaño de cristal, la disposición de los átomos en una celda,

su simetría; porque cada sustancia presenta un difractograma característico por la posición e identidad de los picos se pueden considerar como la huella dactilar del compuesto por ejemplo *figura 9* que correspondiente al difractograma de la manganita de neodimio dopada con níquel y dopada con cobre. Para el estudio de los materiales por Difracción de Rayos X se explicará la técnica de polvo de Hull-Debye-Scherrer [24].



**Figura 9.** Difractograma de rayos X de la manganita dopada con cobre y dopada con níquel.

- **Tamaño de cristalito de polvo calcinado**

Una partícula cristalina generalmente presenta una estructura tipo mosaico conformada por la agregación de numerosas partículas más pequeñas. Éstas son consideradas como las unidades de la estructura y su tamaño se le denomina *tamaño de cristalito*. La anchura de los picos de difracción está relacionada directamente con el tamaño de cristalito, de forma que midiendo su semi anchura ( $\beta$  muestra) y eliminando el efecto intrínseco del equipo de medida, se puede calcular el valor de este parámetro. La contribución del instrumento se determina utilizando una muestra patrón, generalmente silicio o alúmina, con cristalitos de un tamaño  $>100-200$  nm. El tamaño de los dominios de difracción que conforman la partícula se calculará mediante el programa *PeakFit4* basado en la ecuación de Sherrer [24]:

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Dónde:

**K**: es la constante de Scherrer que depende de la forma del cristalito (para el caso de esferas toma un valor de 0.94)

**$\lambda$** : es la longitud de onda de la línea  $K\alpha_1$  del cobre.

**$\theta$** : el ángulo de máxima intensidad del pico en radianes.

**$D(hkl)$** : el tamaño de cristalito medido perpendicularmente a la familia de planos  $(hkl)$ .

**$\beta$** : es la semi anchura del pico debido al tamaño de cristalito.

Donde a su vez:

$$\beta^2 = \beta_{muestra}^2 - \beta_{patrón}^2$$

Siendo  $\beta_{muestra}$  y  $\beta_{patrón}$  las anchuras (en radianes) de pico a la mitad de la altura de los máximos de difracción de la muestra y del patrón respectivamente. El pico se que se medirá será siempre el de mayor intensidad, a condición de que no interfiriera con otros, y solamente se tendrá en cuenta la componente  $K\alpha_1$  de la radiación.

### 1.8.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Tanto los polvos precursores como los calcinados, así como la fractura de los compactos en verde, se estudiarán mediante microscopía electrónica de barrido con el objeto de conocer la morfología de los mismos y su estado de aglomeración. Las superficies tratadas térmicamente, así como las fracturas, pueden ser observadas mediante microscopía electrónica de barrido para analizar su microestructura, tamaño de grano y fases presentes.

Las muestras en forma de polvo se dispersarán directamente sobre el porta muestras y posteriormente se metaliza con una capa de oro para conseguir una superficie conductora.

### 1.8.3 Superficie específica y porosidad.

La estructura de un sólido se caracteriza, considerando dos aspectos relacionados entre sí, la superficie específica y la porosidad. La superficie específica ( $S_g$ ) de un sólido representa el

área que el material posee por cada gramo de sustancia, en sólidos porosos el valor de  $S_g$ , generalmente se expresa en unidades de  $[m^2/g]$ .

La existencia de poros o cavidades en ciertos tipos de sólidos, les confiere a estos, grandes valores de superficie específica, así materiales como, las zeolitas pueden presentar valores de  $S_g$  de 600 a 700  $[m^2/g]$ , y los carbones activados pueden llegar a tener valores de  $S_g$  de más de 2000  $[m^2/g]$ .

La densidad aparente ( $\Delta_{ap}$ ), considera el volumen aparente del sólido, esto es el volumen geométrico, sin considerar la existencia de porosidad.

Según la **IUPAC** (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) establece una clasificación del tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos:

- **Microporos:** poros con diámetros medios inferiores a 2 [nm] o 20 [Å].
- **Mesoporos:** Poros con diámetros medios comprendidos entre 2 a 50 [nm] o entre 20 a 500 [Å].
- **Macroporos:** poros con diámetros medios superiores a 50 [nm] o 500 [Å].

Las principales metodologías tendientes a entregar información de los volúmenes de poros y su distribución de tamaño, se basan en la adsorción de gases, en la introducción de mercurio a altas presiones (Porosimetría de mercurio) la cual mide poros desde 1.8 nm hasta 950 $\mu$ m y microscopía electrónica de transmisión o barrido (TEM y SEM) 0.2nm [23].

#### **1.8.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (ft-ir).**

Es útil para establecer estructuras de complejos que contienen aniones, identificar y cuantificar los constituyentes de una mezcla de varias fases cristalinas, o bien, para seguir una determinada reacción química.

El principio de esta técnica se basa en la absorción de fotones, por parte de la muestra, con energía correspondiente a la región del infrarrojo. Cuando la frecuencia del haz que incide sobre la molécula coincide con el valor de uno de sus modos vibracionales, este modo se

excita y genera una transición entre niveles de vibraciones de la molécula, dentro del estado electrónico en el que se encuentre. Esta excitación produce un cambio en el momento dipolar eléctrico de la molécula, dando lugar a una serie de bandas que configuran el espectro IR.[32]

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre  $12800-10\text{ cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR):  $12800-4000\text{ cm}^{-1}$ , IR medio:  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ; IR lejano:  $400-10\text{ cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales. Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies son algunos ejemplos.

Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración. En el caso que nos ocupa, esta alteración guarda relación con cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

### **1.8.5 Densidad Aparente.**

La sinterización es la etapa de consolidación del material cerámico durante la cual, a una temperatura suficiente, partículas adyacentes se unen entre sí eliminando la porosidad entre ellas, lo que conlleva a la contracción de la muestra acompañado de un crecimiento de las partículas. Los fenómenos básicos que ocurren durante el proceso de sinterización son: la formación de cuellos, la contracción de poros y el crecimiento de granos, los cuales se originan debido a la disminución de energía libre en las superficies, en las fronteras de grano y en las fases, hasta alcanzar el estado de mínima energía [43].

Este descenso en el valor de la energía libre total del sistema se consigue a través de la reducción del área superficial total de las partículas libres, mediante la sustitución de interfaces sólido-vapor (partículas-poros) con valores de energía altos, por bordes de grano que son uniones sólido-sólido de menor energía. Es decir, la densificación ocurre por un flujo de masa desde las partículas esféricas de un polvo ideal que son superficies convexas con altos valores de potencial químico (fuentes de masa) a los poros entre las partículas, que utilizan esta masa para llenar los huecos donde la curvatura es cóncava y el potencial químico menor. Cuando no existen cambios de composición o de estado, ni la presencia de fases líquidas, los materiales policristalinos densifican mediante un mecanismo de sinterización en estado sólido y los mecanismos de transporte se dividen en mecanismos de no densificación (difusión superficial, evaporación-condensación y difusión por volumen desde la superficie) y de densificación (difusión por volumen desde los bordes de grano, difusión en los bordes de grano y flujo plástico) [44]

La densidad aparente de los compactos en verde, se calcula a partir de las dimensiones geométricas de la muestra. Suponiendo todas las muestras como cilindros, la densidad en verde viene dada mediante la siguiente relación. [29]

$$\rho_{verde} = \frac{m}{V} = \frac{m}{r^2 h \pi}$$

Donde  $m$  es la masa de la muestra,  $r$  es el radio de la muestra y  $h$  su altura.

### **1.8.6 Característica eléctrica de los materiales semiconductores.**

Según la teoría de las bandas, las propiedades eléctricas de un material están determinadas por las propiedades de las bandas de electrones que están parcialmente llenas [35]. En los metales, una o más bandas están parcialmente llenas y sus resistividades están dentro del rango de  $10^{-6}$  y  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ . En los semiconductores, una o dos bandas están ligeramente llenas o ligeramente vacías y sus resistividades oscilan entre  $10^{-4}$  y  $10^{10} \Omega \text{ cm}$ .

La diferencia fundamental entre ambos materiales es su comportamiento eléctrico frente a la temperatura. Así, mientras en los materiales semiconductores la conductividad crece cuando aumenta la temperatura, en los metales sucede lo contrario.

Esto se debe a que los portadores de carga en los metales son electrones libres que existen en una concentración finita a cualquier temperatura. A causa de las oscilaciones térmicas del cristal, al aumentar la temperatura, el portador de carga choca con los defectos de la red mientras se desplaza a través de él, y en consecuencia el movimiento del portador es desordenado y disminuye la conductividad.

Por el contrario, en los semiconductores se requiere suministrar energía para activar la formación de portadores de carga. Este fenómeno se da como resultado de que las bandas llenas y las vacías están separadas por un intervalo prohibido de energía llamada gap. La excitación térmica eleva algunos electrones a través de la barrera de energía (gap) llegando a la banda de conducción, por lo que en el semiconductor la conductividad crece con el aumento de la temperatura. La concentración de portadores de carga en la banda de conducción depende de la temperatura y la composición del material.

A su vez, los semiconductores se clasifican en dos subtipos, semiconductor *típo n* este fenómeno se da cuando por ejemplo se tiene un átomo tetravalente y se dopa con un pentavalente; cuatro electrones del pentavalente participan en el enlace covalente y el electrón adicional entra en el nivel de energía en el estado de donación justo debajo de la banda de conducción, como ese electrón no está bien unido con los átomos, con un pequeño incremento de energía pasa de la banda de estado de donación a la banda de conducción, por tanto los portadores de carga son electrones.

Los semiconductores *típo p* se dan cuando un semiconductor se dopa con un átomo de valencia inferior, no existen suficientes electrones para completar el proceso de enlace covalente, por ejemplo se tiene un átomo trivalente y se dopa con uno divalente por el fenómeno de compensación de carga se crean huecos de electrones en la banda de valencia que se pueden llenar con electrones de otras posiciones de la banda, en este caso los huecos actúan como aceptores de electrones. Los huecos formados poseen energía mayor y crean niveles que aceptan energía de electrones por encima de la banda de valencia, un electrón debe ganar un nivel de energía para crear un hueco en la banda de valencia este hueco entonces se mueve portando la carga, por tanto los huecos son los portadores de carga para un semiconductor tipo p.

Como ya es sabido, el fenómeno de conducción se debe los dos tipos de portadores de carga y la conductividad total es igual a la suma de las conductividades parciales de cada portador.

Los electrones o huecos, aun en pequeñas concentraciones, poseen una movilidad alta comparada con la movilidad iónica.

Las propiedades eléctricas de los semiconductores, pueden ser modificadas mediante la incorporación de pequeñas cantidades de impurezas u otro tipo de defectos, puesto que estos generan otra gama de niveles de energía.

El método de valencia controlada consiste en introducir en la red una fracción de iones, con una carga tal que se establezca el balance de la carga de los iones con valencia variable. La conducción electrónica en este tipo de compuestos está asociada con la presencia de iones del mismo elemento pero con diferente valencia, situados en puntos equivalentes de la red cristalina [36]. Esta condición se presenta frecuentemente en compuestos de óxidos que contengan átomos metálicos de la serie de elementos de transición.

#### **1.8.7 Propiedad mecánica del material.**

La mecánica de fractura es la disciplina que se enfoca al estudio del comportamiento de materiales con fisura u otros pequeños defectos es cierto que todos los materiales tienen algún defecto. Lo que se desea saber es el esfuerzo máximo que puede soportar un material, si contiene defectos de un cierto tamaño y geometría. La tenacidad a la fractura mide la capacidad de un material que contiene un defecto, a resistir una carga aplicada, a diferencia de los resultados del ensayo de impacto, la tenacidad a la fractura es una propiedad cuantitativa del material. El ensayo típico de la tenacidad a la fractura se realiza aplicando un peso, este peso se intensifica hasta lograr su fractura, en este caso se realizó con un durómetro el cual tiene la capacidad de aplicar 20Kg/f al material. La capacidad que tiene un material para resistir el crecimiento de una grieta depende del gran número de factores:

- 1- Defectos más grandes reducen el esfuerzo permitido. Técnicas especiales de fabricación como retener impurezas al filtrar materiales líquidos y la compresión en caliente de partículas para producir componentes cerámicos, pueden reducir el tamaño de defectos y mejorar la tenacidad a la fractura.

- 2- La capacidad de deformación de un material es crítica. En los materiales dúctiles, el material cerca del extremo del defecto se puede deformar, haciendo que el extremo de cualquier grieta se redondee, reduciendo el factor de intensidad de esfuerzo e impidiendo el crecimiento de la grieta. Al incrementar la resistencia de un material dado, por lo general se reduce su ductilidad y se obtiene una menor tenacidad a la fractura. Materiales frágiles, como los cerámicos y muchos polímeros tienen tenacidad a la fractura menor que los metales.
- 3- Materiales más gruesos y más rígidos tienen una tenacidad a la fractura menor que los delgados.
- 4- Al incrementar la rapidez de aplicación de la carga, como en el caso de un ensayo de impacto, por lo general se reduce la tenacidad a la fractura del material.
- 5- Al aumentar la temperatura, normalmente se incrementa la tenacidad a la fractura, similar a lo que ocurre en el ensayo de impacto.
- 6- Normalmente una estructura de grano pequeña mejora la tenacidad a la fractura, en tanto que mayor cantidad de defectos puntuales y dislocaciones reduce esta cualidad. Así un material cerámico de grano fino puede originar una mejor resistencia al crecimiento de grietas.

## 2 METODOLOGIA

Para poder desarrollar esta investigación se utilizaron diversos materiales y equipos, contando con algunos en los laboratorios de la escuela de Química, para los que no teníamos, se solicitó la colaboración de unidades dentro y fuera de la Universidad, entre los materiales y equipos utilizados están.

### MATERIALES

- \* Vaso de precipitado 1000 mL.
- \* Vaso de precipitado 100mL.
- \* Probeta de 100mL
- \* Probeta de 10mL.
- \* Espátulas metálicas
- \* Vaso de precipitado 1000 mL.
- \* Mortero de Ágata
- \* Tamiz de tela
- \* Tamíz de U.S.A STANDARD TEST SIEVE 53 $\mu$ m; N° 270: 0.0021 pulg.
- \* Agitadores de vidrio
- \* Crisoles de Alúmina
- \* Kit de destilación
- \* Agitadores magnéticos
- \* Pinzas de sostén
- \* Pinzas versátiles
- \* Soportes metálicos
- \* Pie de Rey
- \* Desecadores

### EQUIPO

- \* Balanza analítica ADVENTURE PRO
- \* Hot plate TermolyneCimarec

- \* Hot plate CORNING PC-420D
- \* Termómetro digital *TraceableThermometer*
- \* Termómetro de mercurio 150°C
- \* Molino atrición vertical GT Series Stirrer variable speed- reversible Glas –Col; 333rpm-4000rpm.(*Escuela de Química*).
- \* Espectrómetro infrarrojo Avatar 330 FT-R ThermoNicolete(*Esc. Química*)
- \* Difractometro de Rayos X PanalyticalCubix PRO (*HOLCIM*)
- \* Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 5510 (*CENSALUD-UES*)
- \* Bal-Tec Sputter Coater SCD 050 (*CENSALUD-UES*)
- \* Prensa CARVER 0-2400lb; 0-7000 psi (*Esc. Química*)
- \* Molde CARVER 13mm ID PELLET DIE (*Esc. Química*)
- \* Multimetro de Precisión Digital FLUK 8846 (*Esc. Física*)
- \* Multimetro Digital. HP-IL; HP 3468<sup>a</sup> (*Esc. Física*)
- \* Fuente de corriente. KIORITSU 1-10 mA; 10- 100 mA(*Esc. Física*)
- \* Termocupla Fisher Scientific (*Esc. Física*)
- \* Durómetro STOKES HARDNESS-TESTER (*Facultad de Química y Farmacia*)

Entre los reactivos que se utilizaron para elaborar las muestras en estudio están.

## **REACTIVOS**

- \* Nitrato de neodimio hexahidratado Nd (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O Sigma-Aldrich 99.9% de pureza.
- \* Nitrato de manganeso monohidratado Mn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O Sigma-Aldrich 98% de pureza.
- \* Nitrato de níquel monohidratado Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O Sigma-Aldrich 99 % de pureza.
- \* Nitrato de cobre hexahidratado Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O Sigma-Aldrich 98% de pureza.
- \* Etilenglicol
- \* Ácido nítrico
- \* Alcohol etílico 90%
- \* Hidróxido de amonio NH<sub>4</sub>OH
- \* Perlas de zirconia.

## 2.1 Obtención de cerámicos con estructura de Perovskita.

La formulación química de los materiales que han sido estudiados responde a las siguientes composiciones: Se han obtenido, para su uso como cátodos, materiales cerámicos basados en manganitas de neodimio dopadas al 50% en las posiciones B de la estructura Perovskita,  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{O}_3$  siendo  $\text{Me} = \text{Ni}$  o  $\text{Cu}$  y de la manganita pura con fórmula  $\text{NdMnO}_3$ .

Para preparar estos materiales en esta investigación se estudiaron dos métodos de procesamiento, el de Solución de Complejos Polimerizables (PCS) y Co-precipitación de hidróxidos y se aplicaron técnicas de caracterización para los materiales cerámicos de polvos precursores como a los materiales sinterizados.

## 2.2 Obtención de polvos cerámicos a partir de solución de complejos polimerizables (PCS).

En primer lugar y con la finalidad de obtener 4 gramo del producto final en forma de óxidos, se disolvieron las cantidades adecuadas de los nitratos metálicos correspondientes en la menor cantidad de agua destilada posible esto para obtener una mejor homogenización y contacto de las sales precursoras. [Anexo I].

**Tabla 2. Pesos de los polvos precursores para 1g de muestra.**

COMPUESTO	$\text{NdMnO}_3$ PARA 1 GRAMO	$\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ PARA 1 GRAMO	$\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ PARA 1 GRAMO
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7.0916g.	7.0384g.	6.9704g.
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.1868g.	1.5812g.	1.5660g
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	****	2.3340g.	****
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	****	****	1.6544g.

Una vez disueltos todos los iones y obtenida una disolución perfectamente traslucida de un color morado, verde o celeste (en función del catión dopante), se añadió 32 mL de etilenglicol y 8mL de ácido nítrico concentrado, después se sometió lentamente a calentamiento a 80°C durante 14h. Posteriormente se da un segundo calentamiento de 120 a 130°C durante 3h y se calentó 2h más, a esa temperatura.



**Figura 10. a) Sistema para la obtención de la manganita de neodimio  $NdMnO_3$  por solución de complejos polimerizables. b) producto obtenido fenómeno puffing.**

### **2.3 Obtención de polvos cerámicos a partir de Co-precipitación de hidróxidos.**

En el método de síntesis por Co-precipitación se calculó y peso de la misma forma que en el método PCS, determinadas cantidades de las sales precursoras en forma de nitratos metálicos en agua destilada hasta obtener una solución de 0.1 M y dejándolo en agitación por 24 horas a una temperatura de 80°C con el fin de obtener una disolución perfecta y homogenización de precursores metálicos, una vez la disolución de color morado lila fue perfectamente translúcida, se añadió gota a gota sobre la misma una solución al 50% de  $NH_4OH/H_2O$ . La adición del agente precipitante se hizo una gota cada 5min acompañada de una agitación vigorosa y constante. Después se filtró con papel filtro y una membrana polimérica de tamaño de poro de 0.45 $\mu m$ , el precipitado se lavó para mejorar su pureza, primero con agua destilada para eliminar los posibles restos de ion  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  etc., y a continuación con etanol (99.5% de pureza). Luego este filtrado fue secado en una estufa a 60°C durante 24 horas y molido en un mortero de ágata. Finalmente fue tamizado en una malla de 53  $\mu m$ .



*Figura 11. Sistema para la obtención de la manganita de neodimio  $NdMnO_3$  por Co-precipitación.*

#### **2.4 Calcinación de las muestras por el método PCS y Co-precipitación de hidróxido.**

Los polvos obtenidos en la etapa de síntesis tanto por el método de solución de complejos polimerizables PCS como por el método de Co-precipitación de hidróxidos una vez tamizados en una malla de asbesto de  $53\ \mu\text{m}$ , se procedió a su calcinación a  $700^\circ\text{C}$  por tres horas para ello se utilizó un horno Barnstead international modelo FD1500M con una capacidad de alcanzar una temperatura máxima de  $1200^\circ\text{C}$ .

Concluida la calcinación se procedió a la caracterización de los materiales en primer lugar se analizó por espectroscopia infrarroja utilizando un espectrómetro infrarrojo Avatar 330 FT-R Thermo Nicolete, luego se analizó por difracción de rayos X utilizando un Difractómetro de Rayos X Panalitical CubiX PRO, y por ultimo microscopia electrónica de barrido utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 5510.

## 2.5 Molienda de polvos calcinados obtenidos por ambos métodos.

Una vez calcinadas las muestra se molieron por atrición, utilizando un molino de atrición vertical GT Series Stirrer variable speed- reversible Glas – Col; 333 rpm - 4000 rpm. Esta técnica consiste en introducir los polvos calcinado en un molino de atrición vertical agregándole perlas de zirconia y alcohol etílico y luego se vierte el contenido del molino en un recipiente refractario (pírex), rescatando así por medio de un colador las perlas de zirconia, una vez hecho esto se lleva el refractario (pírex) a la estufa a una temperatura de 80°C por 24h, una vez secos los polvos se somete a la elaboración de pastillas.



*Figura 12. Molino de atrición.*

## 2.6 Elaboración de pastillas de las muestras obtenidas por el método PCS y Coprecipitación de hidróxido.

Una vez secos los polvos se procedió a la elaboración de las pastillas utilizando una prensa CARVER con una capacidad de presión de 0-2400lb; 0-7000 psi y un Molde CARVER 13mm ID PELLET DIE, para esta técnica se pesó aproximadamente 0.70g de los polvos calcinados de la manganita y se le agregó una gota aglutinante de metilcelulosa al 10% en agua esto porque los polvos son muy finos y no se lograba compactar la pastilla, dicho aglutinante permitió la compactación de los polvos y formar la pastilla, se homogenizó bien con ayuda de un mortero ágata, luego se introdujo en el molde como muestra la *figura 13*, se

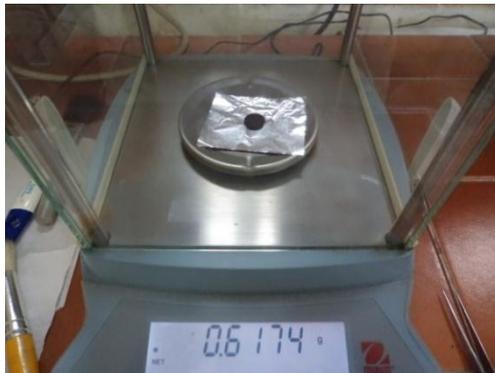
lleva el molde a la prensa y se le ejerce una presión de 1500 psi, se extrajo la pastilla del molde, luego se pesó, se midió tanto su diámetro como su altura con un pie de rey y se identificó cada una de las pastillas.



a.



b.



c.

*Figura 13. a) molde de la prensa y depósito de la muestra; b) prensa y proceso de prensado de la muestra; c) pastilla obtenida y pesada.*

## **2.7 Sinterización (densificación) de los polvos calcinados obtenidos por los métodos de PSC y Co-precipitación de hidróxidos.**

Las pastillas se sometieron a un tratamiento de densificación, calentándolas en un rango de temperatura de 800°C hasta los 1450°C, utilizando un horno tubular MTI corporation modelo GSL1600X con una capacidad de máxima temperatura de 1600°C. Luego se realizó el estudio a las muestras dopadas con metales de transición níquel y cobre para comprobar que metal presenta una mejor densificación y finalmente las repeticiones con el metal más óptimo.

La densidad aparente, se calculó a partir de las dimensiones geométricas de la muestra, suponiendo todas las muestras como cilindros, se midió su altura y diámetro con el fin de calcular el volumen y se pesaron para obtener la masa y así calcular su densidad.

Posteriormente se aplicaron las técnicas de caracterización Microscopia Electrónica de Barrido (ME), Difracción de Rayos X, Propiedades Eléctricas y Propiedades Mecánicas, en especial a las muestras dopadas y las repeticiones.

## 2.8 Tratamiento de las muestras para las diferentes caracterizaciones.

### 2.8.1 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (IR).

El análisis de espectroscopia infrarroja se realizó utilizando un espectrómetro infrarrojo Avatar 330 FT-R Thermo Nicolet, la preparación de la muestra se realizó de la siguiente manera:

Se trituro en un mortero de ágata el bromuro de potasio KBr y se secó en una estufa por 24h a 120°C, para que estuviera libre de agua que podría haber absorbido del ambiente, una vez seco se pesó 0.01g de bromuro de potasio y 0.003g de la muestra, se homogenizó bien con la ayuda de un mortero de ágata, luego se coloca en el porta muestra una pequeña cantidad *figura 14B* y se lleva a la prensa *Figura 14C*; una vez hecha la pastilla se introduce en el espectrómetro infrarrojo para analizar dicha muestra *Figura 14A*.



A



B

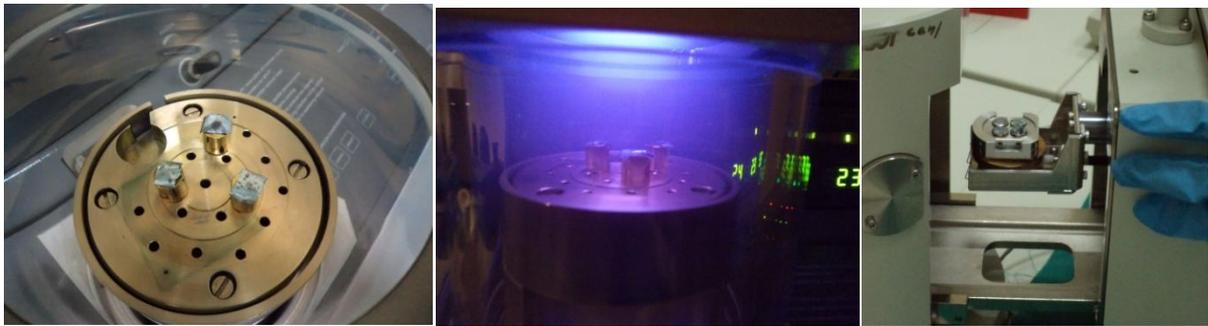


C

***Figura 14.A) Espectrómetro infrarrojo; B) Elaboración de la pastilla; C) Prensa para formar la pastilla.***

### 2.8.2 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Para la obtención de las micrografías se utilizaron porta muestras cilíndricos de aproximadamente 1cm de diámetro por 1 centímetro de alto, en el cual se coloca una fracción de cinta de carbono y en ella se deposita la muestra (polvo esparcidos o un trozo pequeñísimo de la muestra) *figura 15 a*; una vez hecho esto se procede a colocar estos porta muestras en un Bal-TecSputterCoater SCD 050, en el cual se somete la muestra a una deposición de oro al vacío *figura 15 b*; efectuado esto se lleva al microscopio electrónico de barrido un JOEL 5510, en el cual se introducen los porta muestras y se aseguran *figura 15 c* (se pueden observar 4 muestras por cada análisis), luego se procede a tomar las micrografías.



A

b

c

*Figura 15. a) Porta muestras con polvos de la muestra; b) Muestras sometidas a tratamiento de deposición de oro; c) Porta muestras fijado en el microscopio.*

### 2.8.3 Caracterización por Difracción de Rayos X.

Este análisis se realizó en los laboratorios de HOLCIM ubicados en Metapán; una de las muestras se preparó haciendo una pastillas de los polvos calcinados, esto se hace compactando los polvos en moldes metálicos *figura 16*, también se realizaron análisis colocando las pastillas elaboradas en la prensa CARVER, estas pastillas ya sinterizadas se colocan adhiriéndolas en el centro del porta muestra, luego se llevaron al Difractómetro de rayos X Panalytical Cubix PRO para su respectivo análisis.

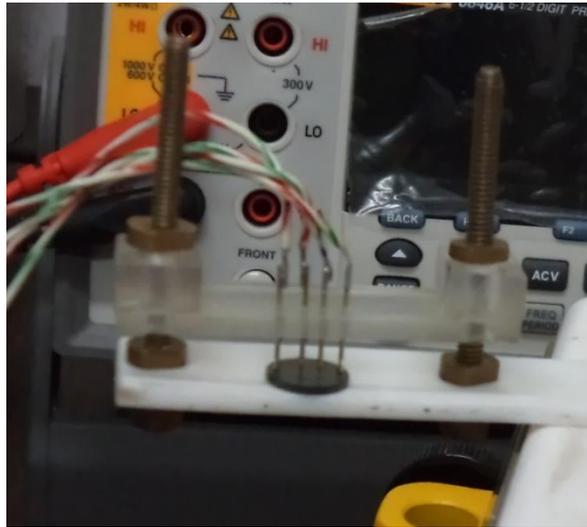


**Figura 16.** *Polvos compactados en porta muestra para el análisis de Difracción de Rayos X.*

#### **2.8.4 Determinación de las propiedades eléctricas.**

El análisis de las propiedades eléctricas de las muestras se realizó en la Escuela de Física de la Universidad de el Salvador, se utilizó una fuente de corriente KIORITSU 1-10 mA 10-100nA, un multímetro de precisión digital FLUK 8846 para medir la corriente suministrada a la muestra. Un multímetro digital HP-IL HP 3468<sup>a</sup> con el que se midió el voltaje generado en la muestra, un Hot PlateTermolyneCimarec, y una Termocupla Fisher Scientific, en esta caracterización se utiliza el método de las cuatro puntas o método de Kelvin, que consiste en la forma más común de medir la resistividad de un material semiconductor esto mediante el uso de una sonda de 4 puntos agrupados lo que significa cuatro sondas igualmente espaciadas en contacto con un material de resistencia desconocida. Se colocan dos sondas en el centro del material a analizar como se muestra en la *figura 17*. Con las cuales se mide la caída de voltaje resultante a través de la superficie de la muestra y dos sondas exteriores que se utilizan como fuente de corriente que se hace circular por el material.

Una vez colocada la muestra se realizaron las mediciones a temperatura ambiente 25°C y se tomaron las mediciones a lapsos cortos cada 30 segundo y luego se realizaron mediciones con aumento de temperatura tomando el primer dato a una temperatura aproximadamente de 50°C hasta una máxima aproximada de 132°C para todas la muestras.



*Figura 17. Dispositivo utilizado para realizar la técnica de las cuatro puntas y calcular la conductividad eléctrica del material.*

### **2.8.5 Determinación de propiedades mecánicas.**

La dureza es una de las características más comúnmente medidas de una cerámica. Su valor ayuda a caracterizar la resistencia a la deformación y la fractura, en esta investigación se determinó esta propiedad mecánicas, con un durómetro STOKES HARDNESS-TESTER.

La dureza de la muestra se demostró con la fuerza de tensión que se le aplicó diametralmente a la muestra en forma de pastilla hasta fracturarla (fuerza de rompimiento diametral), esto con el objeto de verificar cuanto soporta el choque mecánico la muestra, importante para el acoplamiento y su operación con los demás materiales que formaran parte de la celda de combustión. El equipo STOKES HARDNESS-TESTER consiste en un cilindro como se muestra en la *figura 18 A*, con un resorte que es presionado por cada giro del tornillo y es el que se encarga de presionar la tableta hasta que se quiebre, el equipo consta de una escala de 0 a 20 Kg/F, *figura 18 B y 18 C*; el análisis es manual.



A

B

C

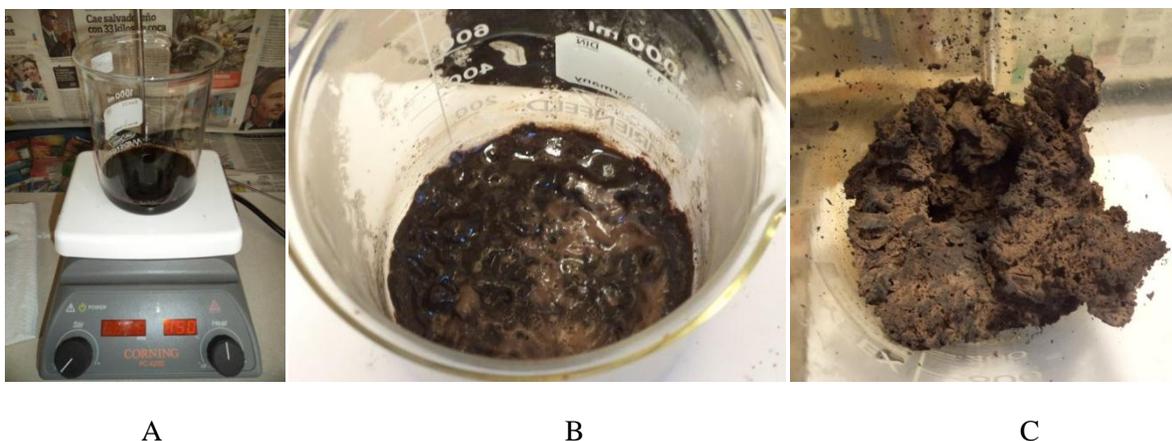
*Figura 18. . A) Durómetro; B) Durómetro con la muestra; C) Muestra fracturadas.*

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En primer lugar se obtuvo una manganita de neodimio con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) pura; de fórmula general  $\text{ABO}_3$ , esto con el propósito de verificar cuál de los métodos de síntesis empleados proporciona la mejor fase cristalina, el de solución de complejos polimerizables PCS o el de Co-precipitación de hidróxido, ya que es una estructura simple de las Perovskitas, en la que no intervienen otra clase de átomos que provoquen un factor de modificación en la red cristalina. A continuación se dan a conocer los resultados obtenidos para la manganita pura.

#### 3.1 Síntesis de la manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) a partir de solución de complejos polimerizables PCS.

Se obtuvo 4 gramos de manganita pura sin dopaje y de fórmula general  $\text{NdMnO}_3$ , en la *figura 19* se representan las etapas del proceso de síntesis de la manganita de neodimio.



**Figura 19.** A) Sistema para la obtención de la muestra por método soluciones complejos polimerizables, B) resina polimérica y C) manganita producto final (fenómeno puffing).

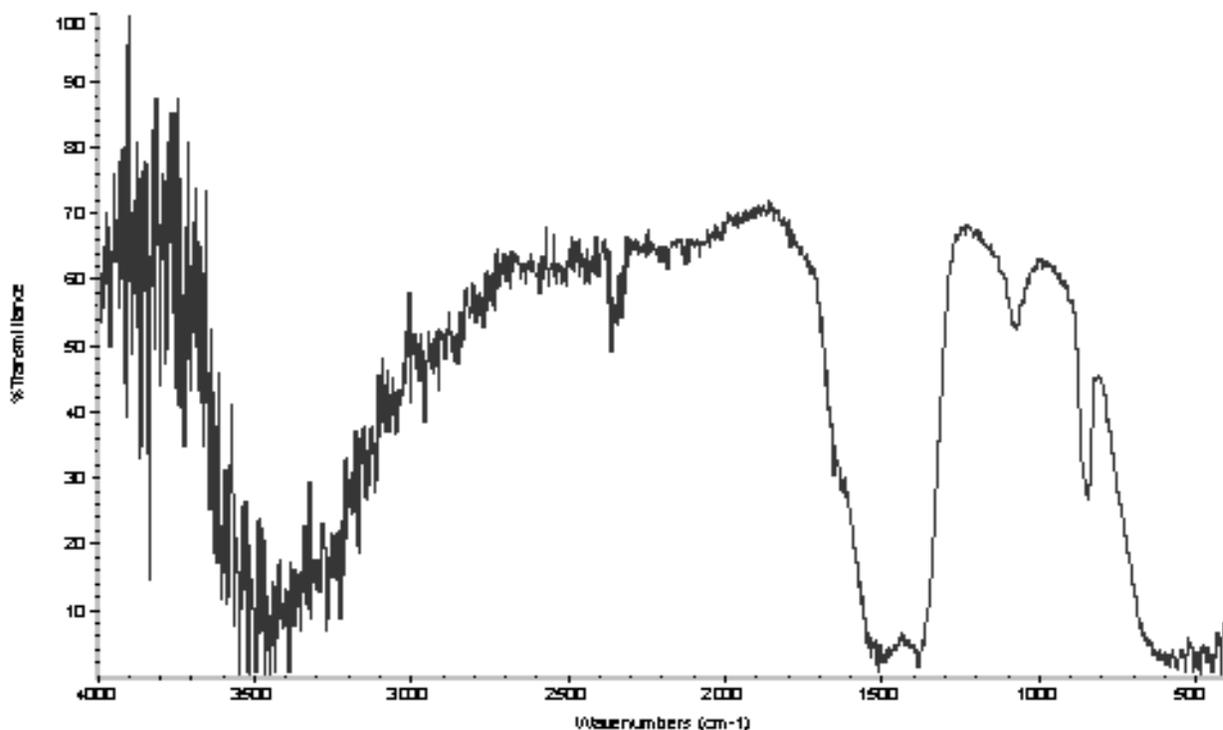
La resina cuando se calentó alrededor de  $130^\circ\text{C}$  provoca su autocombustión: reacción violenta, llama muy intensa y propició un crecimiento en la resina o fenómeno puffing, que se da por la emisión de gases ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) y vapor de agua. Resultando bloques aparentemente duros, pero que al manipularlos son de fácil pulverización, muy fina y volátil, esto es muy acorde a los resultados que se desean pues debe tener alta porosidad.

Una vez obtenidos los polvos se emplearon varias técnicas de caracterización indispensables para esta clase de materiales entre ellas destacan la Espectroscopia Infrarroja, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X, Propiedades Eléctricas y Propiedades Mecánicas. Sintetizada la manganita de neodimio  $\text{NdMnO}_3$ , se procedió a su caracterización.

### 3.2 Caracterización de la Manganita de Neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) obtenida por el método de solución de complejos polimerizables (PCS).

#### 3.2.1 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (IR) de los polvos sin calcinar de la manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) obtenida por método PCS.

Una vez preparada la muestra cómo se describe en el apartado 2.8.1 se obtuvo el espectro IR siguientes.



*Figura 20. Espectro infrarrojo de la manganita pura  $\text{NdMnO}_3$ , sin calcinar por el método PCS*

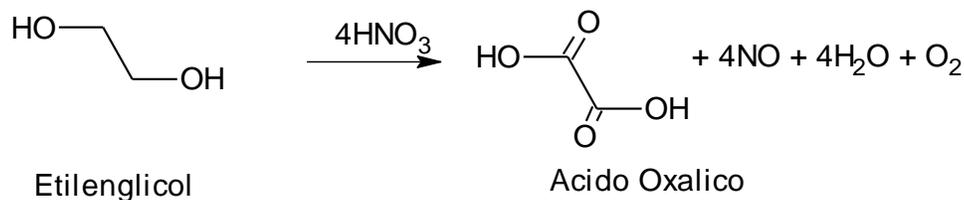
El espectro de la *figura 20* muestra los resultados de la manganita pura de fórmula  $\text{NdMnO}_3$  obtenida por el método PCS antes de su calcinación mostrando las bandas siguientes:

- 1 Una amplia banda de absorción situada aproximadamente a  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de tensión de los grupos O-H de los puentes de hidrógeno.
- 2 La presencia de unas pequeñas bandas de absorción a  $\approx 2400\text{ cm}^{-1}$  se asocian con el modo vibraciones de tensión de los grupos  $\text{CH}_2$ .
- 3 La principal banda observada a  $1600\text{ cm}^{-1}$  se relaciona a la vibración de tensión del  $\text{COO}^-$  así como una fuerte banda de absorción a  $1400\text{ cm}^{-1}$ .
- 4 Las bandas localizadas a  $1500\text{ cm}^{-1}$  se asocian generalmente a vibraciones de tensión del enlace C-O.
- 5 La presencia de unas bandas débiles a  $1080$  y  $855\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de iones  $\text{NO}_3^-$  en el gel polimérico.
- 6 Las bandas de absorciones anchas y débiles, localizadas entre  $550$  y  $650\text{ cm}^{-1}$ , incrementan su intensidad con el aumento de temperatura e indican la presencia de enlaces metal-oxígeno en la estructura.

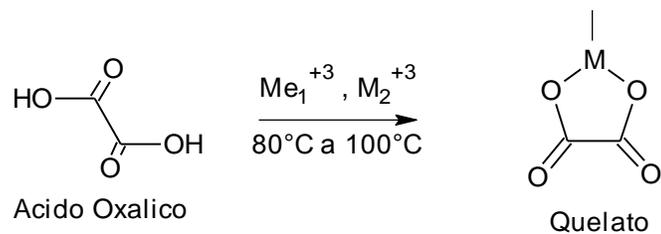
Revisando el resultado de IR de la manganita pura, se propone que el mecanismo de reacción para la síntesis descrita en el apartado 2.2 es el siguiente:

**Figura 21. Mecanismo 1 (vía oxalatos).**

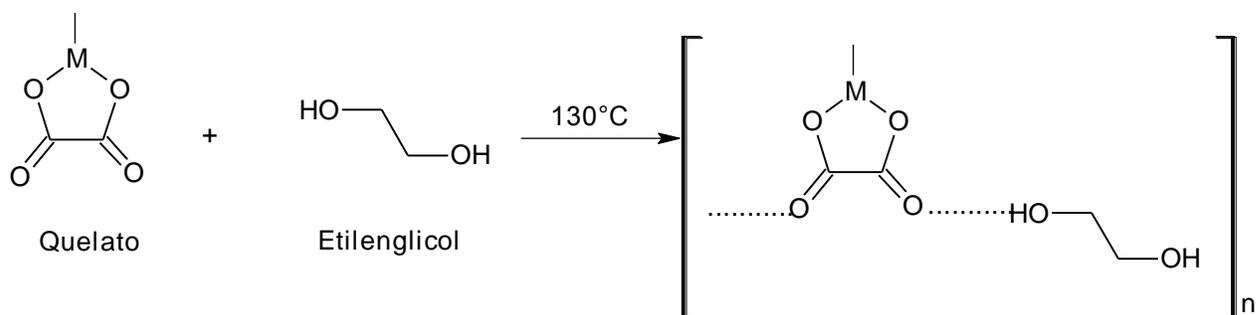
1. Oxidación parcial del etilenglicol. **Reacción 21.1**



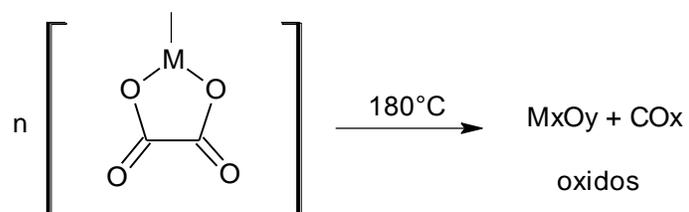
## 2. Formación de quelatos. *Reacción 21.2*



## 3. Polimerización de quelatos. *Reacción 21.3*

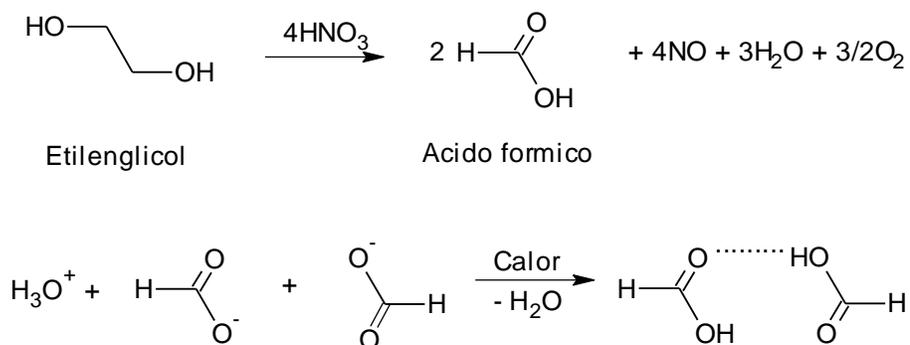


## 4. Despolimerización y descomposición de quelatos. *Reacción 21.4*

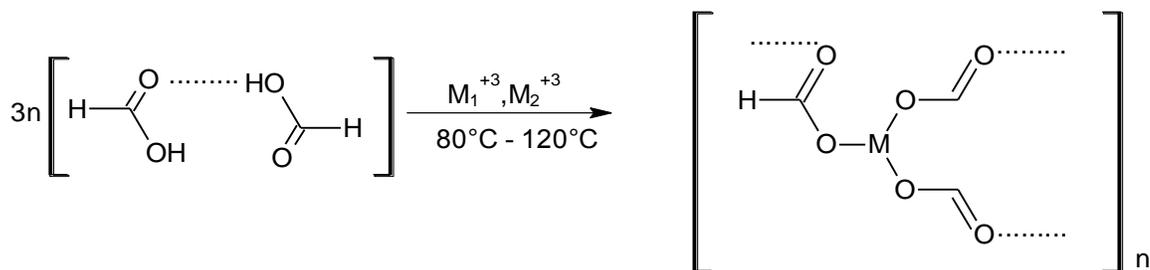


**Figura 22. Mecanismo 2 (vía formiatos).**

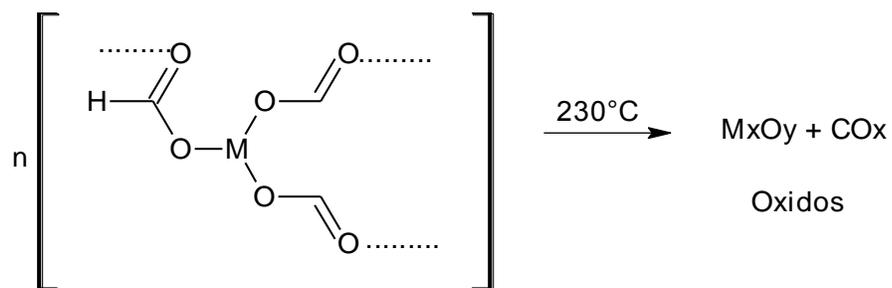
1. Oxidación parcial del etilenglicol y dimerización de ácido fórmico. **Reacción 22.1**



2. Formación y polimerización de complejos quelatos. **Reacción 22.2**



3. Despolimerización y descomposición de quelatos **Reacción 22.3**



En primer lugar el ácido nítrico oxida al etilenglicol (*reacción 21.1 y 22.1*). Según si la especie formada es ácido oxálico o ácido fórmico corresponderá con el mecanismo 1 o 2, respectivamente. La formación de estos compuestos explica la escasez de bandas localizadas en el rango de  $2950$  a  $2880 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al modo de vibracional del grupo  $\text{CH}_2$ .

Con el calentamiento a temperatura moderada (80°C) ambos compuestos interaccionan con los iones metálicos libres que existen en solución (*reacción 21.2 y 22.2*), disminuyendo la movilidad de los mismos y favoreciendo su homogénea distribución a través de la estructura en forma de complejos quelatos. En ambos mecanismos los cationes metálicos podrán estar coordinados con los grupos  $\text{COO}^-$  o bien podrán estar estabilizados con los grupos  $\text{OH}^-$  [37,38], formándose complejos metal-orgánico. En el caso del ácido fórmico además de la quelación se produce la dimerización del mismo.

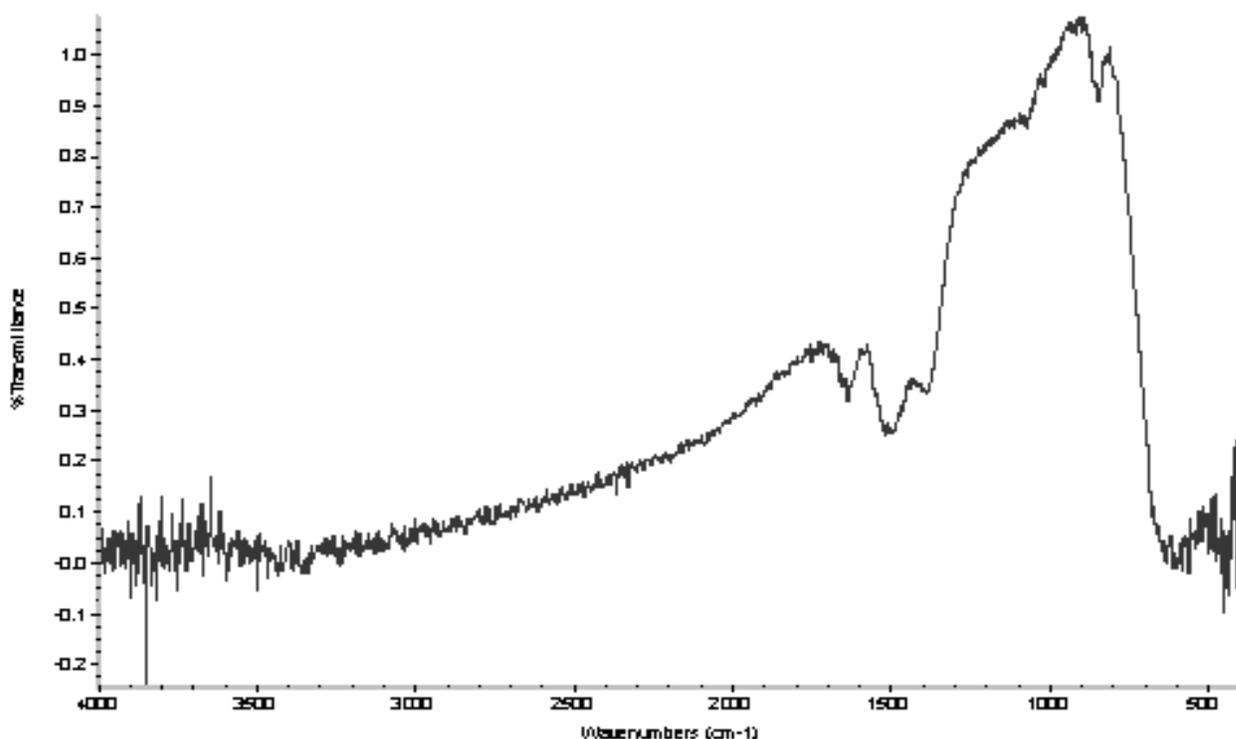
La quelación consiste así, en la fijación química de un catión mediante enlaces estables de tipo iónico, covalente o covalente coordinado, con los oxígenos de los grupos orgánicos tales como carboxilo o hidróxilo de la molécula orgánica correspondiente [39].

La eliminación del exceso de agua provoca que las especies queladas se aproximan entre sí e incrementen la probabilidad de que se entrecrucen, tiene lugar así la polimerización de los complejos quelados (*reacción 21.3 y 22.2*). Cuando el entrecruzamiento aleatorio entre las cadenas poliméricas permite que quede atrapada agua dentro de la red tridimensional que forman las mismas, el sistema se convierte en un gel. Precisamente este fenómeno de inmovilización de los cationes metálicos por los polímeros altamente entrecruzados, es lo que inhibe la segregación de los iones metálicos.

Un primer calentamiento a baja temperatura rompe los puentes de hidrógeno del polímero, lo que conlleva a la formación propiamente dicha de los oxalatos o los formiatos metálicos según el caso, manifestándose con bandas de absorción características en los espectros de infrarrojo a  $\approx 775 \text{ cm}^{-1}$ . Una descomposición posterior de los formiatos u oxalatos (*reacción 21.4 y 22.3*) conduce finalmente a los óxidos en este caso  $(\text{NdMn}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{O}_3)$  Me= Ni o Cu.

### **3.2.2 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (IR) de los polvos calcinado de las manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) obtenida por método PCS.**

La muestra sometida a 700°C por 3 horas es analizada por IR preparando la muestra cómo se describe en el apartado 2.8.1 y se obtuvieron los resultados siguientes.



**Figura 23. Espectro infrarrojo de la manganita pura  $MnMnO_3$ , obtenido por el método PCS calcinado.**

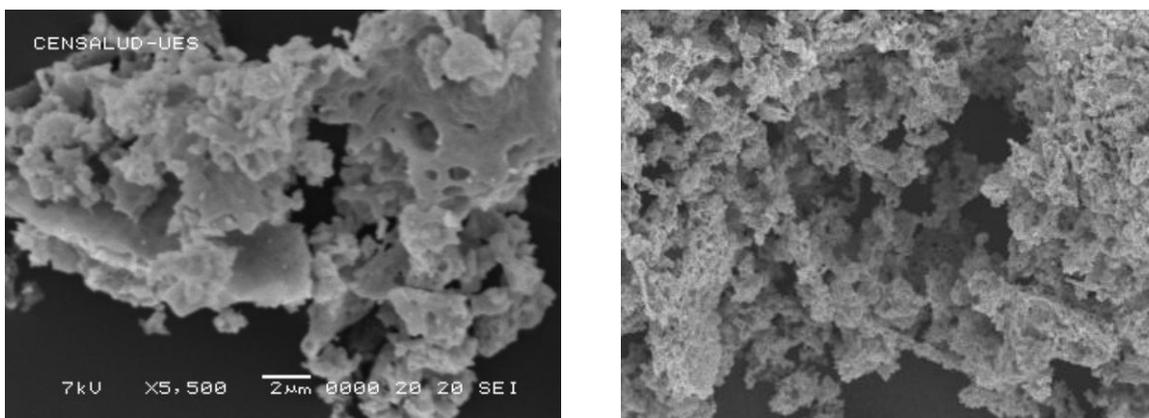
El espectro de la *figura 23* muestra el resultado de la manganita sometida a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, en la cual se observa la eliminación y disminución de las bandas más representativas esto es un indicativo de que la materia orgánica se ha eliminado en su totalidad. Los materiales orgánicos empleados en esta síntesis poseen puntos de descomposición más bajos que la temperatura de calcinación a la cual fue sometida la muestra, por tanto es de esperar que a mayor temperatura y tiempo de calcinación se dará la eliminación total de las bandas correspondiente a la materia orgánica, esta eliminación es indispensable para el análisis de densificación y obtener una mejor sinterización. En la *figura 23* se observa una disminución palpable de la bandas de absorción situadas a  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de los grupos O-H de los puentes de hidrogeno, desaparece casi en su totalidad la banda de absorción aproximadamente a los  $2400\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a los grupos  $-\text{CH}_2$ ; la banda que se observaba a  $1600\text{ cm}^{-1}$  en la *figura 20* que se relacionaba con la vibraciones  $\text{COO}^-$  así como la observada a  $1500\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$  se ven notablemente disminuidas. Ahora bien la banda a

1080  $\text{cm}^{-1}$  a desaparecido en su totalidad y la vibración a 855  $\text{cm}^{-1}$  han disminuido grandemente pues corresponden a los  $\text{NO}_3^-$  del gel polimérico.

Las bandas de absorciones anchas y débiles, localizadas entre 550 y 650  $\text{cm}^{-1}$ , incrementan su intensidad con el aumento de temperatura e indican la presencia de enlaces metal-oxígeno en la estructura.

### 3.2.3 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los polvos precursores de la manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) obtenida por el método PCS.

La *figura 24 A* muestra la micrografía (MEB) típica correspondiente a la resina polimérica obtenida, pulverizada y tratada 700°C durante 2h. En la *figura 24 B* se muestra esta misma resina tratada por 3 horas a la misma temperatura.



A

B

**Figura 24. A) Micrografía (MEB) del gel polimérico (PCS) tratado a 700°C/2h; B) Micrografía (MEB) del gel polimérico (PCS) tratado a 700°C/3h.**

De la observación de dichas micrografías se puede comprobar el cambio tan espectacular que sufre el polvo tras el proceso de calentamiento a mayor tiempo. La (*figura 24 A*) presenta una morfología característica de aglomerados esféricos y de trozos de material de diversos tamaños, resultado de la emisión violenta de gases durante el inicio de la descomposición de la resina, se observa con ello que aún hay presencia de materia orgánica, esto se comprueba pues en la *figura 24 A*; hay aglomerados en forma de lascas o placas y en la parte superior

izquierda se observa un conglomerado de esta placa con tres agujeros uno de mayor tamaño que los otros dos, correspondiente a la forma particular que poseen los polvos con resto de materia orgánica o de resina que aún no ha reaccionado en su totalidad.

La (Figura 24 B) que representa los polvos calentada por 3 horas contiene poros muy pequeños en su interior, causados probablemente por la eliminación de la materia orgánica y de algún otro subproducto volátil, por ejemplo vapor de agua, también se nota la presencia de material bastante homogéneo.

### 3.2.4 Caracterización por Difracción de Rayos X de los polvos precursores de la Manganita de Neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) obtenida por método PCS.

En la figura 25 se representan el difractograma de rayos-X del sistema  $\text{NdMnO}_3$ , que se obtuvo por el método PCS y donde se observa la formación de la fase cristalina del polvo precursor tratado térmicamente a una temperaturas de  $700^\circ\text{C}$  durante 3h.

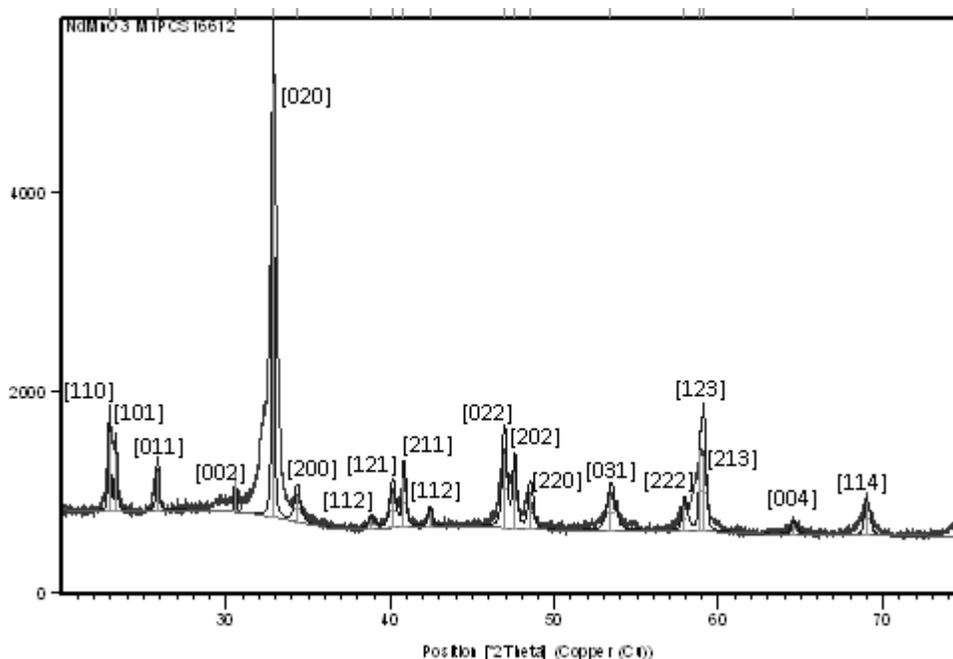


Figura 25. Difractograma de los polvos de  $\text{NdMnO}_3$  tratada a  $700^\circ\text{C}/3\text{h}$  por método PCS.

Tanto el gel como la resina polimérica están formados de una materia orgánica y permanece como tal incluso tras la reacción de descomposición, esto se puede observar por el ruido que tiene el difractograma en el fondo. La homogeneidad en la distribución de los cationes  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  en la matriz amorfa de la resina formada conduce directamente a la formación del compuesto  $\text{NdMnO}_3$ , a una temperatura relativamente baja entre 600-650°C. A 700°C/3h, la fase Perovskita se puede observar según el difractograma de la *figura 25*, ahora bien al analizar el tipo de estructura que presenta esta Perovskita que es una  $\text{ABO}_3$  ( $\text{NdMnO}_3$ ) se obtuvo el factor de tolerancia el cual tiene un valor de 1.28 Å, entonces se dice que para valores de tolerancia mayores a uno ( $t > 1$ ) las capas compactas  $\text{BO}_3$  observadas a lo largo de la dirección [111] de la estructura tiende a cambiar su secuencia de apilamiento pasando este de ser cubico a hexagonal, en este punto hay que analizar que no se obtienen las direcciones [111] por tanto el material no posee una estructura hexagonal. El parámetro de red de la manganita pura con estructura  $\text{NdMnO}_3$  son  **$a=0.5408\text{nm}$ ,  $b= 0.5788\text{nm}$ ,  $c= 0.7555\text{nm}$**  un coeficiente de ortorrómbicidad de  **$b/a= 1.07$ ,  $c/\sqrt{2}=0.5342$** . Al analizar los parámetros de red vemos que cumple para un tipo de estructura ortorrómbica pues.

- Ortorrómbicas tipo O cuando  $a \leq c/\sqrt{2} \leq b$ , caracterizadas por una deformación de la red relativamente pequeña. que corresponde a una estructura ortorrómbica.
- Ortorrómbicas tipo O' cuando  $c/\sqrt{2} \leq a \leq b$ , en el caso de una deformación de la red significativamente más grande.

De acuerdo a los parámetros cristalográficos obtenidos, se confirma que el sistema estudiados,  $\text{NdMnO}_3$ , presentan estructuras Perovskitas ortorrómbicas de simetría del tipo O'.

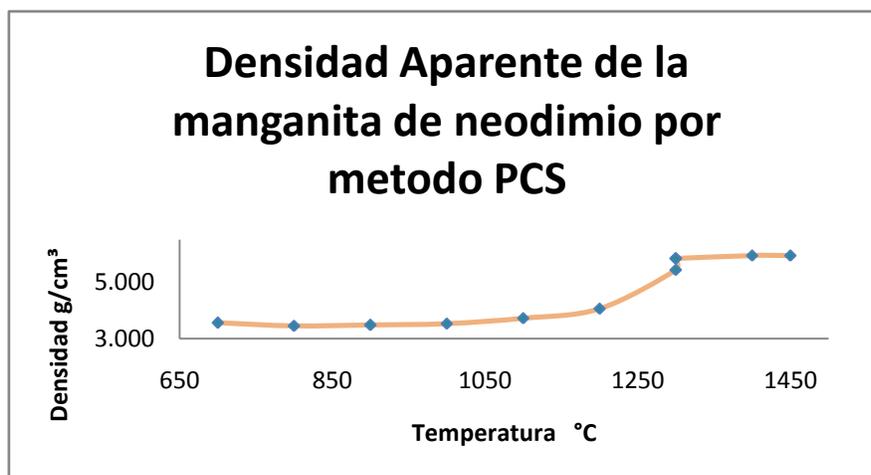
### **3.2.5 Densificación de la manganita de neodimio con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) por el método PCS.**

Se determinó la densidad aparente de la Manganita de Neodimio  $\text{NdMnO}_3$  sometiendo el material por 1h a diversas temperaturas que fueron desde los 700°C hasta 1450°C y se fue comprobando el aumento gradual en la densidad del material, en la *tabla N°3*, se puede observar la temperatura a la que se obtuvo la máxima densificación por el método PCS. Así

mismos el *Grafico 1* muestra la tendencia que sigue la densidad aparente con respecto a la temperatura de sinterización.

**Tabla 3. Valores de densidad con respecto a la temperatura por método PCS.**

Temperatura / °C	Densidad g/cm <sup>3</sup>
700	3.554
800	3.448
900	3.478
1000	3.523
1100	3.717
1200	4.054
1300	5.428
1300	5.835
1300	5.831
1400	5.938
1450	5.935



**Grafico 1. Densidad aparente en función de la temperatura de sinterización.**

Al realizar el análisis de densificación de la manganita pura por el método PCS observamos que a medida se aumenta la temperatura también aumenta su densidad, esto lo refleja el *grafico 1*; también se observa de forma física que la pastilla conforme se aumenta la temperatura sufre una lenta contracción provocando a su vez un aumento en la densificación del material pues los granos cada vez se reordenan entre sí disminuyendo los espacios (poros) que los separan. Una vez obtenidas las densidades a diversas temperaturas se obtiene una

máxima densificación a 1400°C, alcanzando una densidad de 5.938g/cm<sup>3</sup>, comparada con la obtenida de los polvos calcinados que fue de 3.55g/cm<sup>3</sup> hay un aumento de la densidad muy palpable, reflejado en el *grafico 1*, es una curva creciente llegando a un punto máximo donde se alcanza su máxima densificación.

Finalizado el proceso de PCS se procedió a obtener los polvos de la Manganita de Neodimio pura con estructura de Perovskita por el método de co-precipitación de hidróxido para luego comparar los resultados obtenidos por el método PCS, a continuación se muestran los resultados y discusión del material por co-precipitación.

### 3.3 Síntesis de la manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita (NdMnO<sub>3</sub>) a partir de Co-precipitación de hidróxido.

En una primera etapa se disolvieron en agua destilada cantidades apropiadas de los precursores catiónico que permita obtener la estequiometría establecida, esta disolución era de color morado lila traslucida. Al añadir gota a gota la solución al 50% de NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O, ocurre el fenómeno de precipitación en el que se observa la formación de partículas blancas las cuales con la agitación se volvieron finas, con el paso del tiempo se torna lechosa y cuando se alcanza un pH de 10 se obtuvo un cambio a color beige oscuro. El filtrado fue de color café, para la filtración se utilizó una membrana polimérica de poro de 0.45µm. En la *figura 26* se muestra el proceso de síntesis de la manganita de neodimio.



A.



B



C

**Figura 26. A) sistema Co-precipitación con cationes metálicos precursores, B) filtración de la Manganita y C) Manganita producto final (polvo precursor).**

Comparando los polvos obtenidos con el método PCS y por el método de co-precipitación, en el primero, se obtiene directamente la mezcla de óxidos sin necesidad de filtrar, en el método de co-precipitación existen problemas a la hora de filtrar, pues al no tener un papel de tamaño adecuado o membranas poliméricas, gran parte del material se perdió y favorece la posible contaminación del producto por la manipulación, pues el producto de consistencia fina se filtró con un tamaño de poro micrométrico como se explicó en el *apartado 2.2*

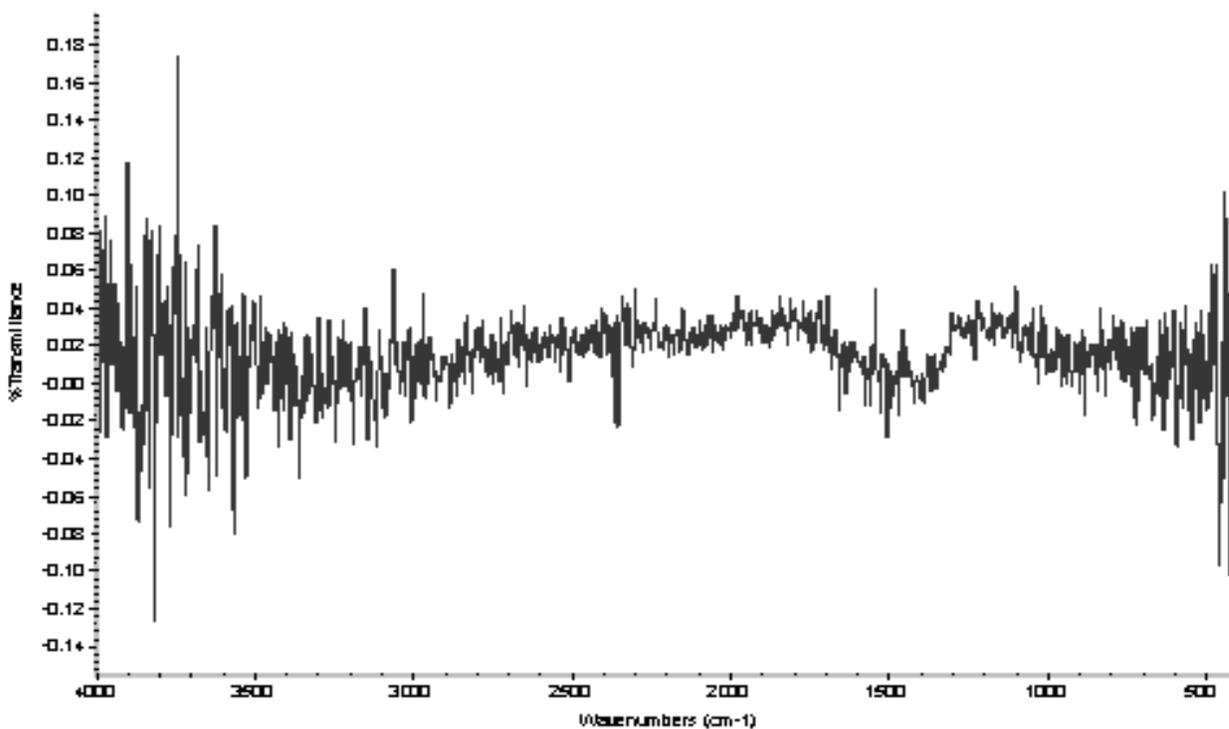
La obtención de polvos cerámicos a partir de co-precipitación de hidróxidos; implica una gran desventaja con respecto al de PCS, el cual es un método que no implica una complicada manipulación de la muestra, además en el transcurso del desarrollo de la síntesis se analizó que los Kps de los nitratos metálicos precursores poseen un amplio rango en sus valores, por tanto, en el momento de la reacción de co-precipitación no pudieron haber precipitados los respectivos hidróxidos, factor que puede provocar que no se forme la fase cristalina de la respectiva Perovskita en el momento de la calcinación.

Obtenidos los polvos se emplearon varias técnicas para la caracterización de los materiales entre ellas destacan las que a continuación se describen.

### **3.4 Caracterización de la manganita de neodimio pura con estructura de Perovskita ( $\text{NdMnO}_3$ ) calcinada y obtenida por Co-precipitación de hidróxidos.**

#### **3.4.1 Espectroscopia infrarroja (IR).**

El procedimiento de preparación para el análisis de la muestra se efectuó de la misma forma que en el apartado 2.8.1, dando como resultados el espectro de la *figura 27*.

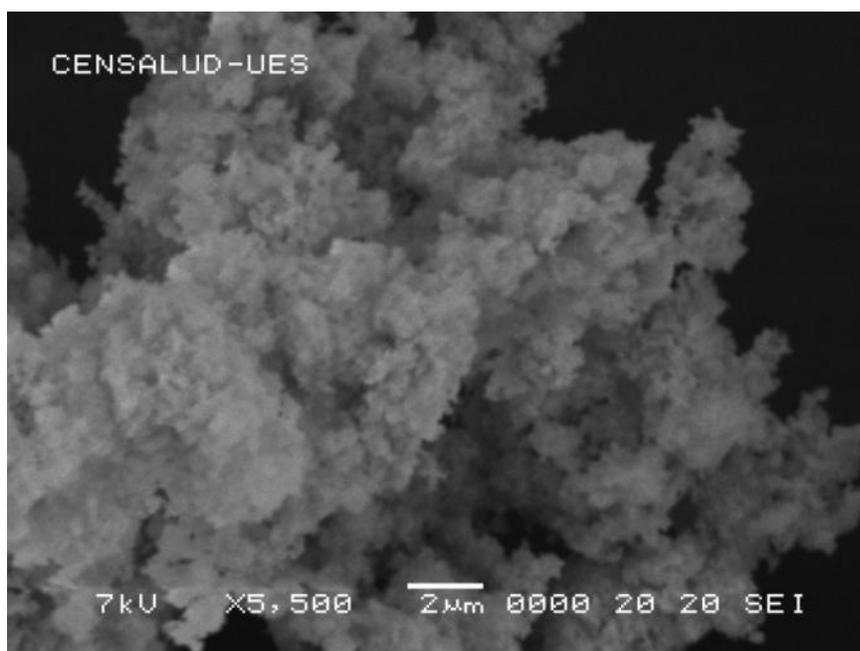


**Figura 27.** Espectro infrarrojo de la manganita pura  $MnMnO_3$ , calcinado por el método Co-precipitación.

En el espectro de absorción no se observan las bandas de absorción representativas de la materia orgánica pues el método no utiliza componentes orgánicos.

### 3.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

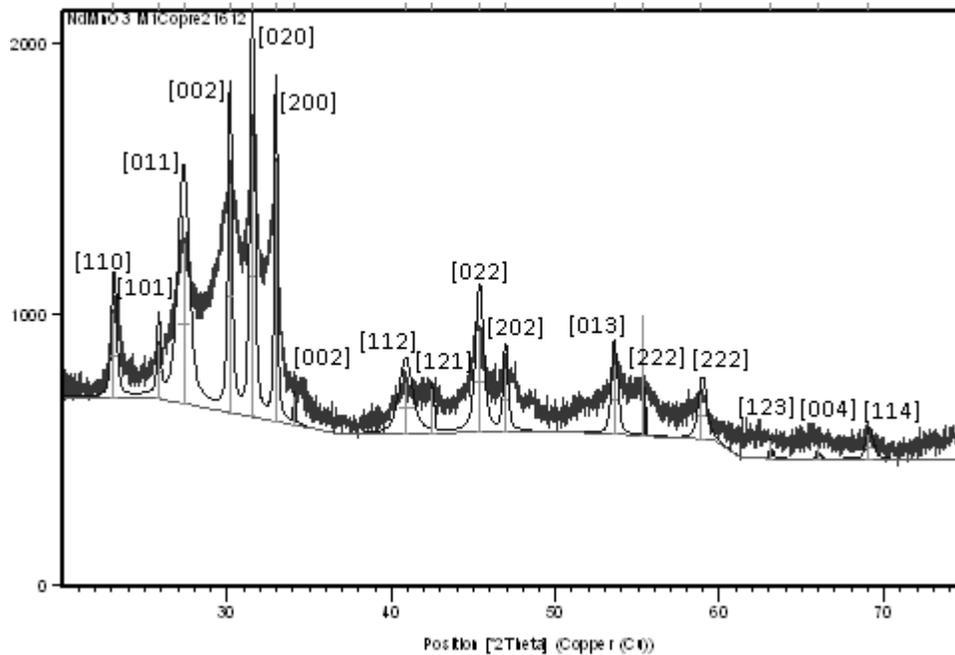
La síntesis por Co-precipitación se caracteriza por carecer de materia orgánica por lo que los polvo precursor están libre de esta, por tanto se sometieron los polvos directamente a  $700^{\circ}C$  por 3h. En la (figura 28), la obtención de un polvo muy fino con una distribución de tamaños tan estrecha, ha sido posible gracias a un control exhaustivo de la velocidad de precipitación, conseguido al añadir muy lentamente y de forma continua el agente precipitante, por tanto se observa una fina morfología, aglomerados esféricos (estos pueden ser duros o blando, en esta investigación no se realizó el estudio) y el tamaño del material bastante uniforme.



*Figura 28. Micrografía (MEB) del polvo precursor obtenido por Co-precipitación y tratado a 700°C/3h.*

### **3.4.3 Difracción de Rayos X**

En la *figura 29* se representa el Difractograma de Rayos-X del sistema  $\text{NdMnO}_3$ , que se obtuvo por el método de Co-precipitación, donde se observa que la fase de la Manganita no se ha completado cuando el polvo precursor es tratado a 700°C durante 3 horas; por lo que se puede apreciar la presencia de fase amorfa.



**Figura 29. Difractograma de los polvos de NdMnO<sub>3</sub> tratada a 700°C/3h.**

Al comparar este difractograma con el obtenido por el método PCS podemos ver que la fase de la Perovskita no está formada o por lo menos no sigue la tendencia, ahora bien al analizar el tipo de estructura que presenta esta Perovskita que es una ABO<sub>3</sub> (NdMnO<sub>3</sub>) se obtuvo el factor de tolerancia el cual tiene un valor de 1.28 Å, entonces se dice que para  $t > 1$  las capas compactas BO<sub>3</sub> Observadas a lo largo de la dirección [111] de la estructura tiende a cambiar su secuencia de apilamiento pasando este ser cubico hexagonal, en este punto hay que analizar que no se obtienen las direcciones [111] por tanto el material no posee una estructura hexagonal. De acuerdo a los índices de Miller obtenidos, se confirma que el sistema obtenido por el método Co-precipitación, presentan estructuras ortorrómbicas pero al comparar con los difractogramas investigados bibliográficamente no coincide con la estructura de la manganita pura de formula NdMnO<sub>3</sub>, esto debido a que en el proceso de precipitación no se dio la co-precipitación de los respectivos hidróxido a causa de los rangos de variación notable en los productos de solubilidad Kps de cada uno de los nitratos utilizados.

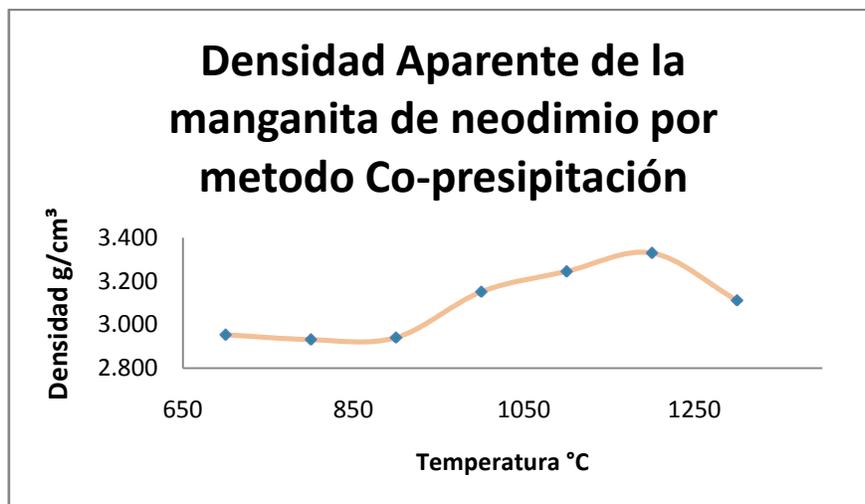
#### 3.4.4 Densificación de la manganita de Neodimio pura (NdMnO<sub>3</sub>).

Se determinó la densidad aparente de la manganita de neodimio de estructura NdMnO<sub>3</sub> comparando la densidad que experimenta al someterla a las diferentes temperaturas, en la *tabla N°4*, se puede observar que la temperatura en la que se obtuvo la máxima densificación por el método de co-precipitación fue de 1200°C, Así mismo en el *Grafico 2* se muestra la tendencia que sigue la determinación de la densidad aparente con respecto a la temperatura de sinterización.

**Tabla 4. Valores de densidad con respecto a la temperatura por método Co-precipitación.**

Temperatura / °C	Densidad g/cm <sup>3</sup>
700	2.953
800	2.931
900	2.940
1000	3.151
1100	3.244
1200	3.329
1300	3.112

Al observar los resultados de densificación, comparada con la obtenida en el método PCS, en este último se alcanzan valores mayores, esto nos obliga a revisar los difractogramas, en el cual en el método Co-precipitación no se ha obtenido la fase cristalina correspondiente a la manganita de Neodimio, por tanto la distribución de los granos en la estructura afecta en el proceso de densificación, también se observa que la anchura en la base del pico es grande lo que indica que el tamaño que podría tener el cristal es pequeño, al ver la micrografía se observa una distribución de grano bastante estrecha, esto ayuda a la rápida densificación del material, en otras palabras al aumentar la temperatura los granos se acomodan mejor favoreciendo el crecimiento de ellos, en este caso llego al punto de una exhaustiva unión y la pastilla colapso (desmoronándose).



**Grafico 2. Densidad aparente en función de la temperatura de sinterización.**

Podemos leer del *grafico 2* que en el rango de temperatura de 700 a 1200 °C la densificación aumenta cuando la temperatura aumenta también; arriba de esta temperatura la densidad comienza a descender y esto se debe a raíz de que no se ha obtenido la fase cristalina por que los hidróxidos no Co-precipitaron en el pH determinado, la densificación máxima de la muestra fue a 1200°C , de ahí el comportamiento descendente llegando al punto de desmoronamiento o pulverización de la pastilla por la máxima contracción de las partículas en el material. Ahora bien la densidad experimental obtenida es de 3.112 g/cm<sup>3</sup>este valor bastante alejado comparado con el de PCS que fue de 5.938g/cm<sup>3</sup>esto se debe a que hubo perdida de material al pulverizarse la pastilla.

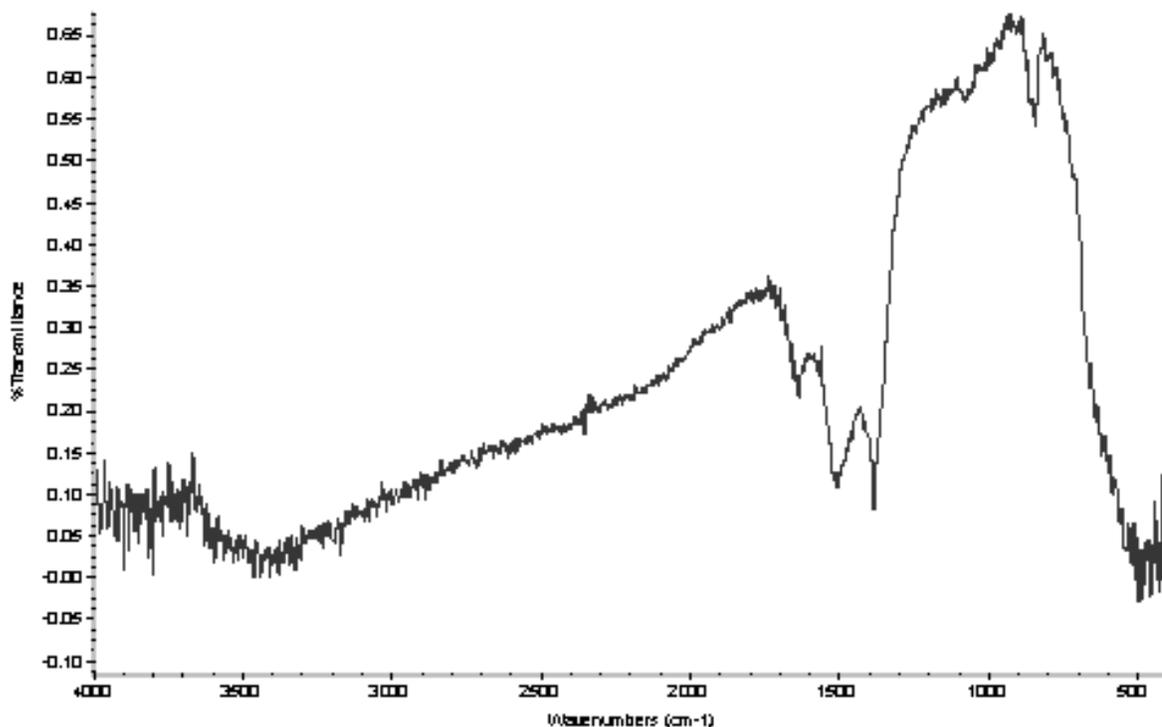
Con base en los resultados obtenidos de la caracterización de las manganitas puras obtenidas por ambos métodos se selecciona el método de soluciones complejas poliméricas (PCS) porque al revisar el análisis de Difracción de Rayos X se comprueba que se ha formado la fase cristalina adecuada y con el análisis de densificación se comprueba que este método proporciona una adecuada densificación. Debido a esto resultados es que se tomó la decisión de preparar las manganitas dopadas con cobre y níquel por el método de soluciones complejas polimerizables.

A continuación se muestra la caracterización de la manganita de neodimio dopada con metales de transición níquel o cobre, obtenidas por el método PCS descrito en el apartado 2.1.

### 3.5 Caracterización de la manganita de neodimio con estructura de Perovskita dopada con cobre ( $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ ) por el método de solución de complejos polimerizables (PCS)

#### 3.5.1 Espectroscopia Infrarroja (IR).

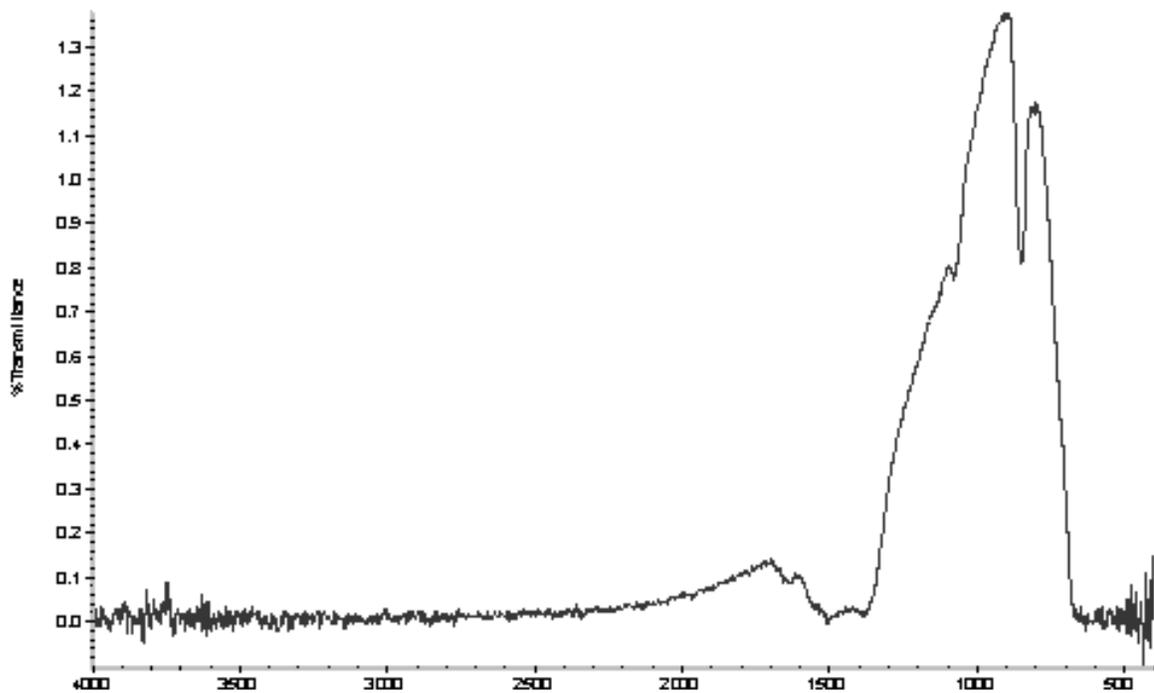
En las *figuras 30* se muestra las bandas de absorción de las muestras dopadas con cobre antes de la calcinación y en las *figuras 31* después de la calcinación.



*Figura 30. Espectro Infrarrojo (IR) de la manganita dopada con cobre sin calcinar.*

1. Una amplia banda de absorción situada aproximadamente a  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de tensión de los grupos O-H de los puentes de hidrógeno.
2. La principal banda observada a  $1600\text{ cm}^{-1}$  se relaciona a la vibración de tensión del COO- así como una fuerte banda de absorción a  $1430\text{ cm}^{-1}$ .
3. Las bandas localizadas a  $1400\text{ cm}^{-1}$  se asocian generalmente a vibraciones de tensión del enlace C-O.

4. La presencia de unas bandas débiles a 1080 y 855  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de iones  $\text{NO}_3^-$  en el gel polimérico.
5. La banda localizada a 775  $\text{cm}^{-1}$  es característica de compuestos formiatos y/u oxalatos.
6. Las bandas de absorción ancha y débil, localizadas entre 550 y 650  $\text{cm}^{-1}$ , incrementan su intensidad con el aumento de temperatura e indican la presencia de enlaces metal-oxígeno en la estructura.



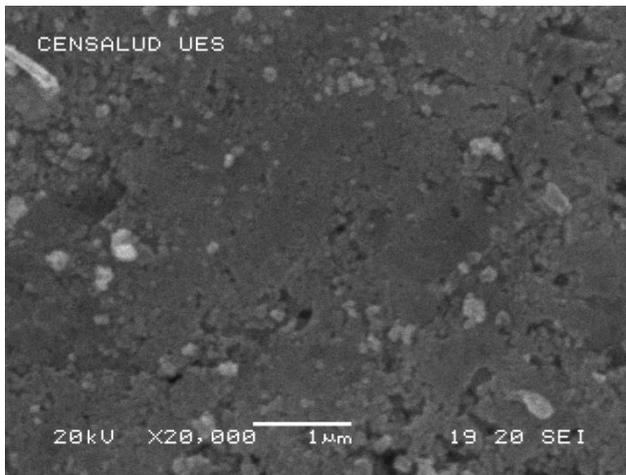
**Figura 31. Espectro infrarrojo (IR) de la manganita dopada con cobre calcinada a 700°C/3h.**

Hay una gran diferencia entre ambos espectros y es que en la *figura 31* ya no aparecen las bandas de absorción a 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos O-H, y una disminución considerable a los 1600  $\text{cm}^{-1}$  de los grupos  $\text{COO}^-$ , esto es debido a que la muestra fue sometida a 700°C temperatura superior a la temperatura de descomposición de los compuestos orgánicos que se utilizaron en esta síntesis es por ello el cambio tan marcado en los dos espectros.

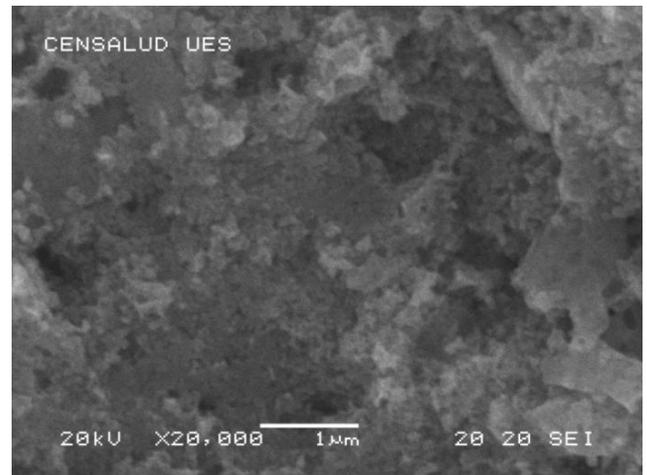
### 3.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

#### 3.5.2.1 Microscopia del calcinado a 700°C por 3 horas de la Manganita de Neodimio dopado con cobre $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ .

En la *figura 32* se muestra la micrografía de la parte externa del compactado de la manganita de cobre de formula general  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$  y en la *figura 33* se muestra la parte interna, ambas micrografías son de la muestra tratada térmicamente bajo las condiciones 700°C por 3h, se puede observar en ambas micrografías poca definición en el tamaños de grano, esto se debe a que el tamaño de grano es muy pequeño; se observa también poca definición en la porosidad por la falta de ordenamiento de los granos en el compacto y por la mala resolución del equipo.



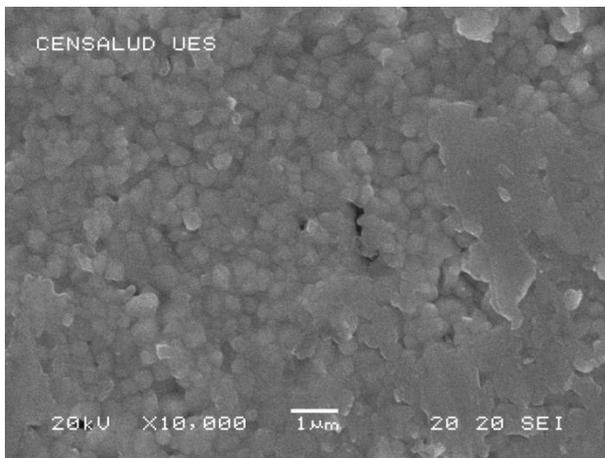
**Figura 32.** Micrografía MEB del exterior de la manganita  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$  calcinado a 700°C por 3h.



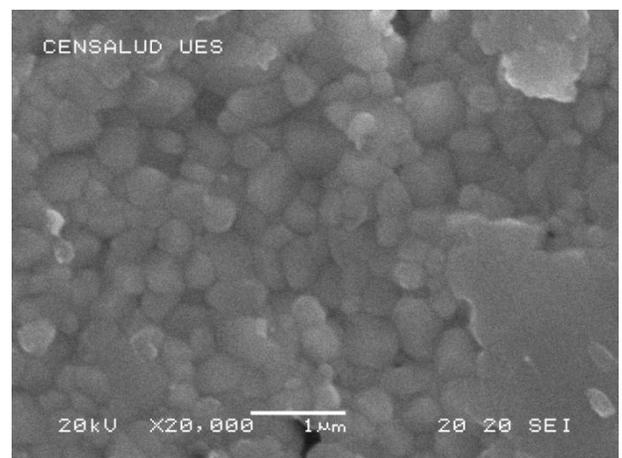
**Figura 33.** Micrografía MEB del interior de la manganita  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$  calcinado a 700°C por 3h.

#### 3.5.2.2 Microscopía del sinterizado a 1000°C por 1hora de Manganita de Neodimio dopada con cobre $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ .

En la *figura 34 A y B* se muestra la manganita de neodimio dopada con cobre sinterizada a 1000°C por 1h, esta micrografía es de la parte exterior del compacto donde podemos observar comparado con la *figura 32* que el tamaño de grano ha crecido de forma palpable ha habido un reordenamiento muy homogéneo y una disminución en el tamaño de poro, la imagen es más definida pues el tamaño de grano a aumentado de manera evidente.

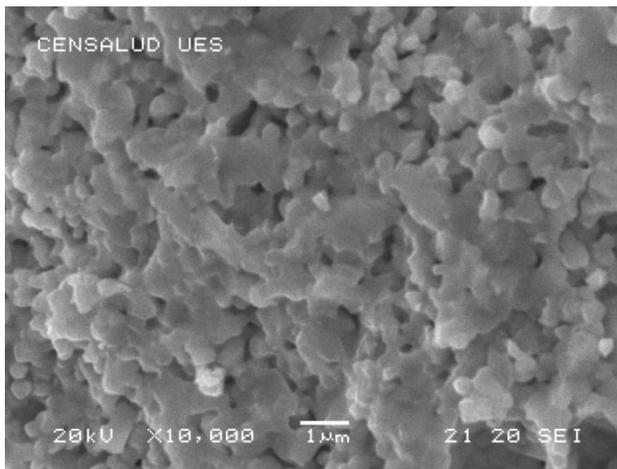


A

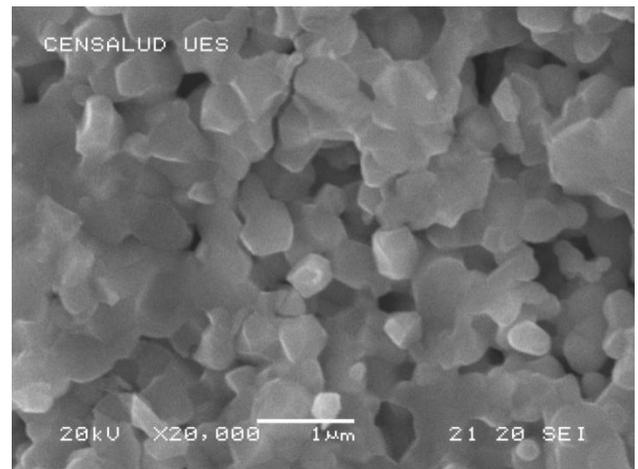


B

**Figura 34.** A) y B) Micrografía MEB del exterior de la manganita  $NdMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$  sinterizada a  $1000^{\circ}C$  por 1h.



A



B

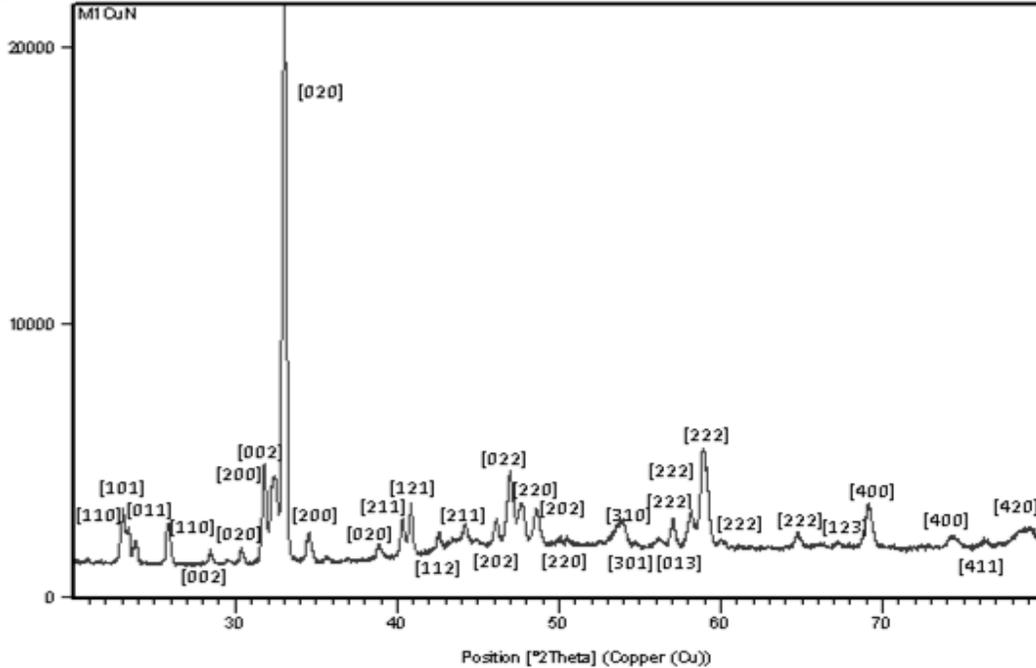
**Figura 35.** A) y B) Micrografía MEB del interior de la manganita  $NdMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$  sinterizada a  $1000^{\circ}C$  por 1h.

En la figura 35 A y B se muestra la micrografía del compacto sinterizado, analizando la parte interior donde podemos observar un material con una porosidad no tan uniforme y un mayor tamaño de grano. La porosidad observada no es tan homogénea, esto es un aspecto muy importante entre las características que debe cumplir el cátodo, debe poseer una muy buena y

homogénea porosidad. Comparando las micrografías de la figura 34 y 35 en las primeras no se observa la porosidad de igual forma que en la 35 y es porque la imagen es obtenida de la parte exterior de la pastilla que es donde recibe la presión cuando se hace la pastilla provocando un mejor reordenamiento de los granos; para obtener la micrografía de la parte interior en la *figura 35* se tuvo que fraccionar la muestra he ahí el por qué no se logra ver un orden de grano tan homogéneo como en las primeras, la distribución de tamaños de grano bastante uniforme y pequeño, aproximadamente de  $0.59\ \mu\text{m}$  que es un aproximado a  $590\text{nm}$ . La presencia de granos redondeados sin irregularidades en los bordes de grano *figura 34*, parece confirmar que no se forma ninguna fase líquida durante la sinterización, caso contrario con la micrografía de la *figura 35* que muestra bordes de grano irregulares que puede deberse a la formación de fase líquida durante el tratamiento de sinterización.

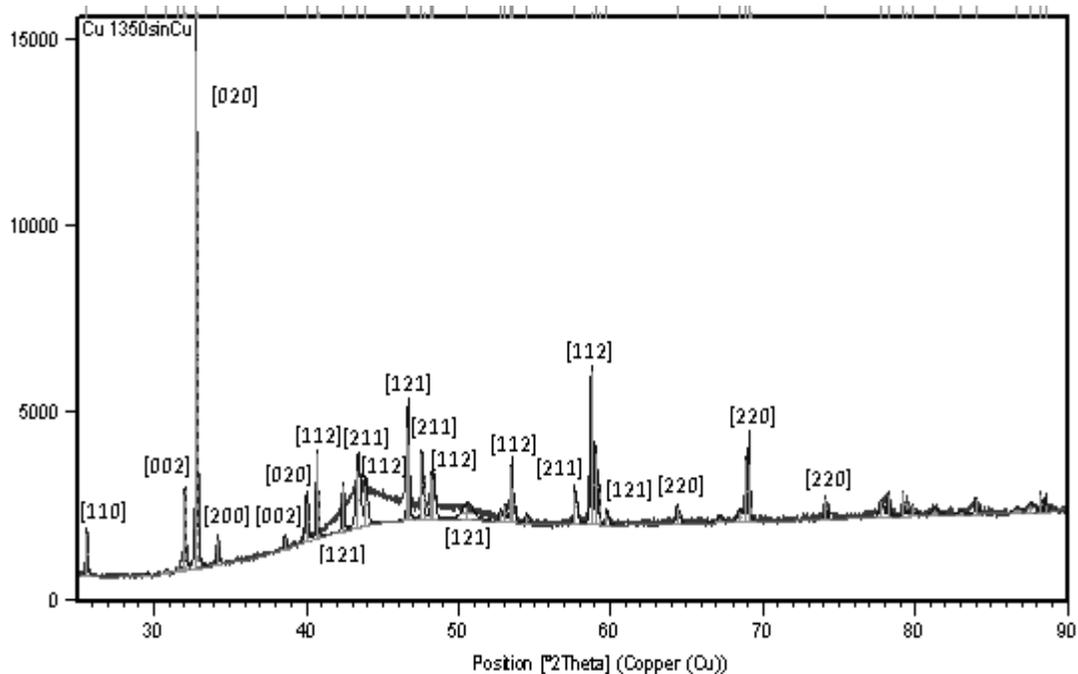
### **3.5.3 Difracción de Rayos X de la Manganita dopada con cobre sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}$ por 1 hora por el método PCS.**

Se han realizado el análisis por Difracción de Rayos X sobre muestras sometidas a tratamientos térmicos. Se sinterizo el sistema  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ , a  $1000^{\circ}\text{C}$  en el cual se obtuvo un difractograma de rayos X mostrado en la *figura 36*.



**Figura 36. Difractograma de rayos X de manganita de cobre sinterizada a 1000°C.**

El difractograma nos muestra que a 700°C /3h obtenemos la Perovskita en fase única, ahora bien al analizar el tipo de estructura que presenta esta Perovskita que es una  $ABO_3$  ( $NdMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ ) se obtuvo el factor de tolerancia el cual tiene un valor de 2.02 Å, entonces se dice que para  $t > 1$  las capas compactas  $BO_3$  observadas a lo largo de la dirección [111] de la estructura tiende a cambiar su secuencia de apilamiento pasando este de ser cubico a hexagonal, en este punto hay que analizar que no se obtienen las direcciones [111] por tanto el material no posee una estructura hexagonal, también presenta una serie de índices de Miller ([123],[004],[114],[024],[233]) que no corresponden a la fase de la manganita de cobre ortorrómbica si no que pertenece a una estructura cubica, esto revela que hay una formación de otra fase, puede deberse a que la presencia del cobre en la manganita provoque la formación de otras fases. Se obtuvo un parámetro de red correspondiente a  **$a=0.5429nm$ ,  $b=0.5564nm$ ,  $c=0.7599nm$**  un coeficiente de ortorrobicidad de  **$b/a=1.025$** . Al analizar los parámetros de red vemos que cumple para la estructura ortorrómbica con simetría tipo  $O'$ .

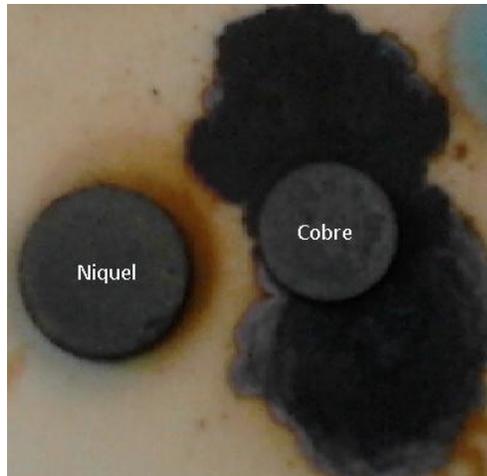


**Figura 37. Difractograma de rayos X de manganita de cobre sinterizada a 1350°C.**

Luego en la *figura 37* se muestra un difractograma del mismo sistema de cobre sinterizado a 1350°C, en el cual hay más picos de difracción que pueden ser atribuibles a la formación de nuevas fases secundarias o por la baja homogeneidad en la distribución de los cationes  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , puede ser que el cobre en la solución sólida, por su tamaño no se incorpore en los puntos de red, sino que, queda atrapado en los intersticios y al someterlo a una temperatura de sinterización mayor provoque una distorsión formando nuevas fases con respecto a la estructura de la Perovskita o la reducción de cobre. Analizando los índices de Miller nos dice que si corresponde a una estructura ortorrómbica pero que también aparece en los datos distancias interplanares correspondientes a la Perovskita pura, analizando físicamente la muestra decimos que se observó en las pastillas tratadas a 1350°C que en un lado de la pastilla había una especie de deposición de cobre, esto como prueba evidente que hubo una modificación en el material, pudo suceder que la presencia de los otros átomos favoreciera la reducción del cobre.

### 3.5.4 Densificación de la Manganita dopada con cobre.

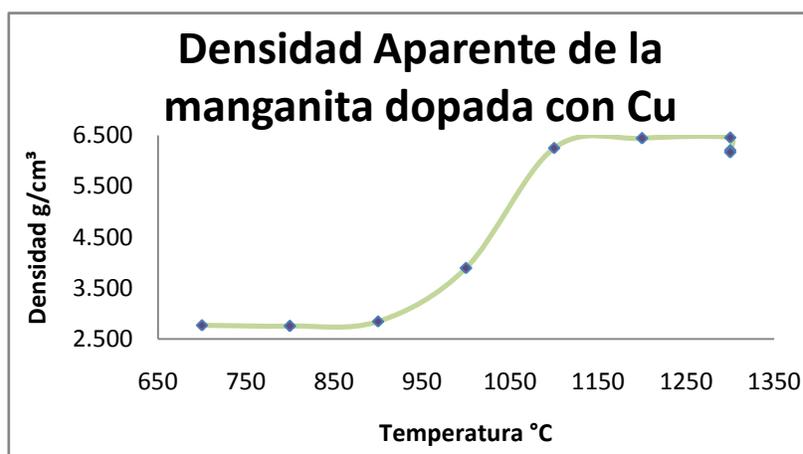
Al realizar el análisis de la densidad aparente de las manganitas dopadas con cobre, se observa en primera instancia que la manganita de cobre alcanza rápidamente su máxima densificación. Así mismo en dicho proceso se observa una pérdida de materia por parte de la manganita de cobre dejando residuos como se muestra en la *figura 38*, por tanto la manganita dopada con cobre no puede someterse a altas temperaturas de sinterización porque genera la descomposición de la fase, provocando la formación de otras fases y teniendo en cuenta que este material tendrá la función de cátodo y será sometido a la temperatura de sinterización del electrolito que es de 1350°C no es un candidato aceptable desde este punto de vista. En la *tabla 5* podemos apreciar la temperatura de máxima densificación de la manganita de cobre y en el *grafico 3* su tendencia al incrementar la temperatura.



***Figura 38. Izq. Manganita de Neodimio dopada con Níquel. Derecha Manganita de Neodimio dopada con Cobre.***

**Tabla 5. Valores de densidad con respecto a la temperatura de la manganita dopada con cobre.**

Temperatura °C	Densidad g/cm <sup>3</sup>
700	2.773
800	2.756
900	2.847
1000	3.897
1100	6.252
1200	6.444
1300	6.461
1300	6.211
1300	6.170



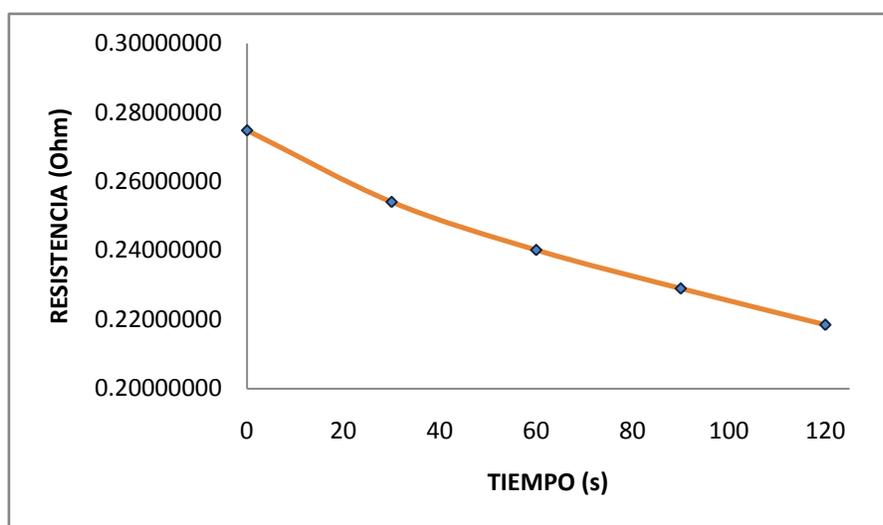
**Gráfico 3. Densidad aparente en función de la temperatura de sinterización de la manganita dopada con cobre.**

### 3.5.5 Determinación de las propiedades eléctricas de la manganita dopada con cobre.

Al medir la conductividad eléctrica a las muestras dopada con cobre se utilizó la técnica descrita en el apartado 2.8.4. Las mediciones en las muestras se realizaron a temperatura ambiente y luego se elevó la temperatura hasta 427.3K. Primeramente se midió la conductividad cada 30 segundos reportando los siguientes valores de conducción.

**Tabla 6. Valores de conductividad a lapsos cortos y a 298K de la manganita dopada con cobre de formula general  $NdMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$  sinterizada a 1000°C.**

t (s)	R (Ohm)
0	0.27479120
30	0.25408179
60	0.24015528
90	0.22902241
120	0.21846036

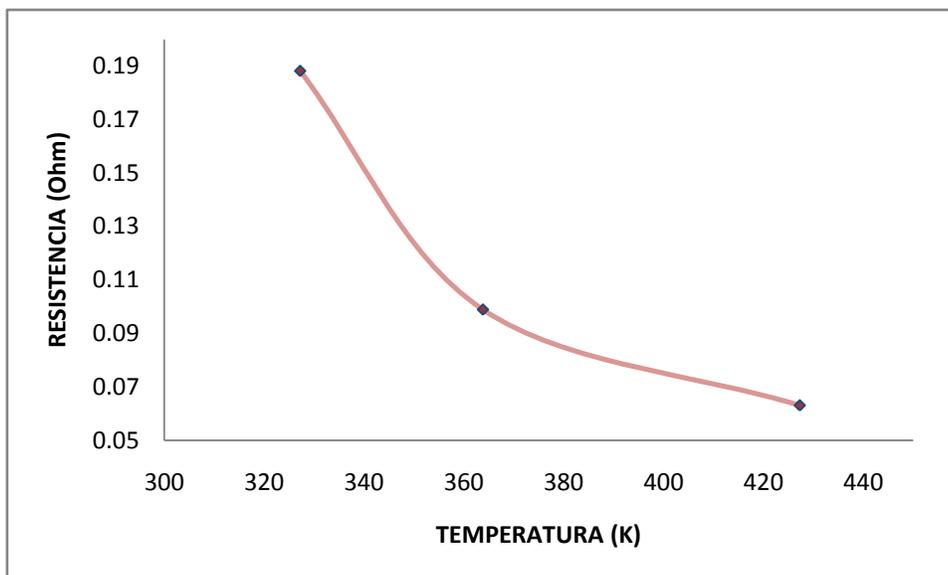


**Grafico 3. Conductividad de ( $Ohm^{-1}$ ) frente a tiempo (s);  $NdMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ .**

Podemos observar que el *grafico 4* muestra una pendiente negativa poco pronunciada, se observa una leve disminución en la resistencia con el paso del tiempo, esto se debe a la inestabilidad que se observó en el equipo de medición, podemos decir que el sistema de cobre tiene una conducción eléctrica muy baja a temperatura ambiente, pues presenta una resistencia bastante elevada y por ser un semiconductor debe aplicársele temperatura al sistema para que la resistencia del material descienda y así aumente su conductividad, pues la conductividad es inversamente proporcional a la resistencia. Por ello se realizaron mediciones aumentando la temperatura de 327.2 K hasta 427.3 K estos datos se muestran a continuación.

**Tabla 7. Valores de conductividad con aumento de temperatura en un rango de 327.2K hasta 427.3K de la manganita dopada con cobre de formula general  $NdMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$  sinterizada a  $1000^{\circ}C$ .**

T (K)	R(Ohm)
327.2	0.188175668
363.8	0.098888052
427.3	0.063067082



**Gráfico 4. Conductividad de ( $Ohm^{-1}$ ) frente a temperatura (K);  $NdMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ .**

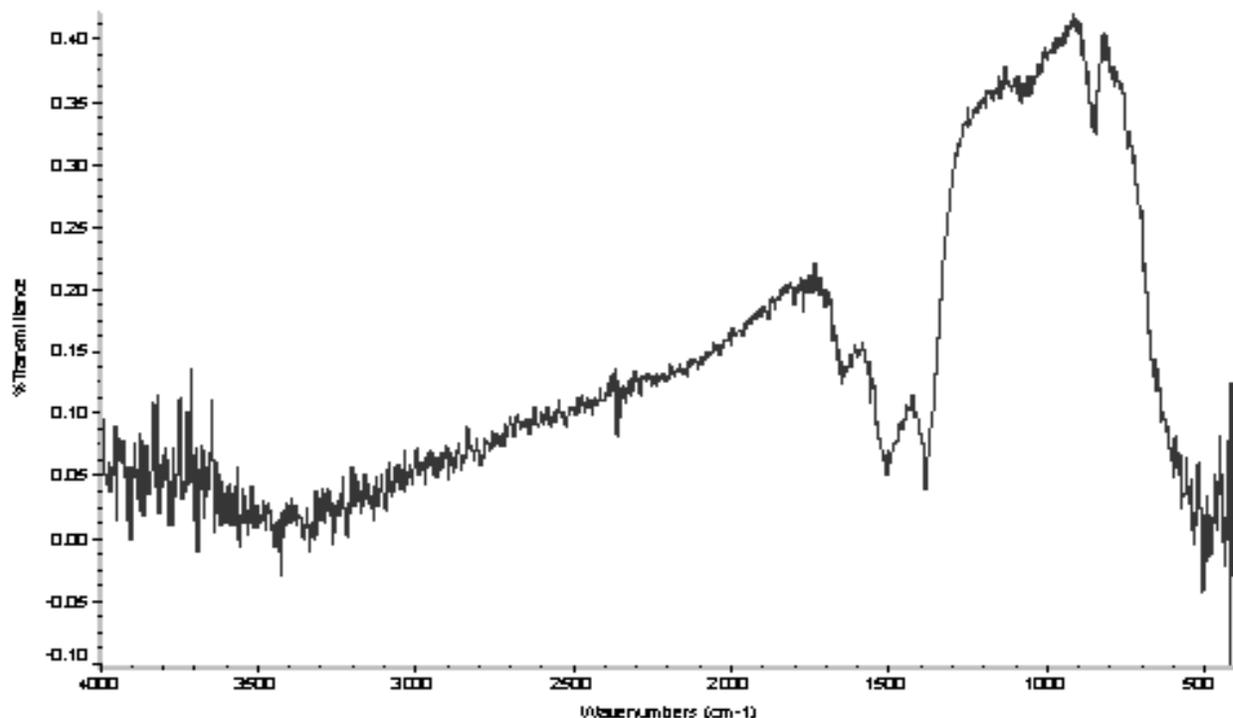
Podemos decir que con el aumento de la temperatura en los materiales semiconductores se muestra un aumento en la conductividad; al elevar la temperatura desde 298 K a aproximadamente 327.2 K el incremento de la conductividad es el doble.

### **3.6 Caracterización de la Manganita de Neodimio con estructura de Perovskita dopada con níquel $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ por método de solución de complejos polimerizables (PCS).**

En la caracterización de la manganita dopada con níquel solo se hará referencia a los polvos calcinados a  $700^{\circ}C$  por tres horas y a la sinterizada a  $1350^{\circ}C$ , la Difracción de Rayos X, se realizó solamente para la muestra sinterizada.

### 3.6.1 Espectrometría Infrarroja (IR).

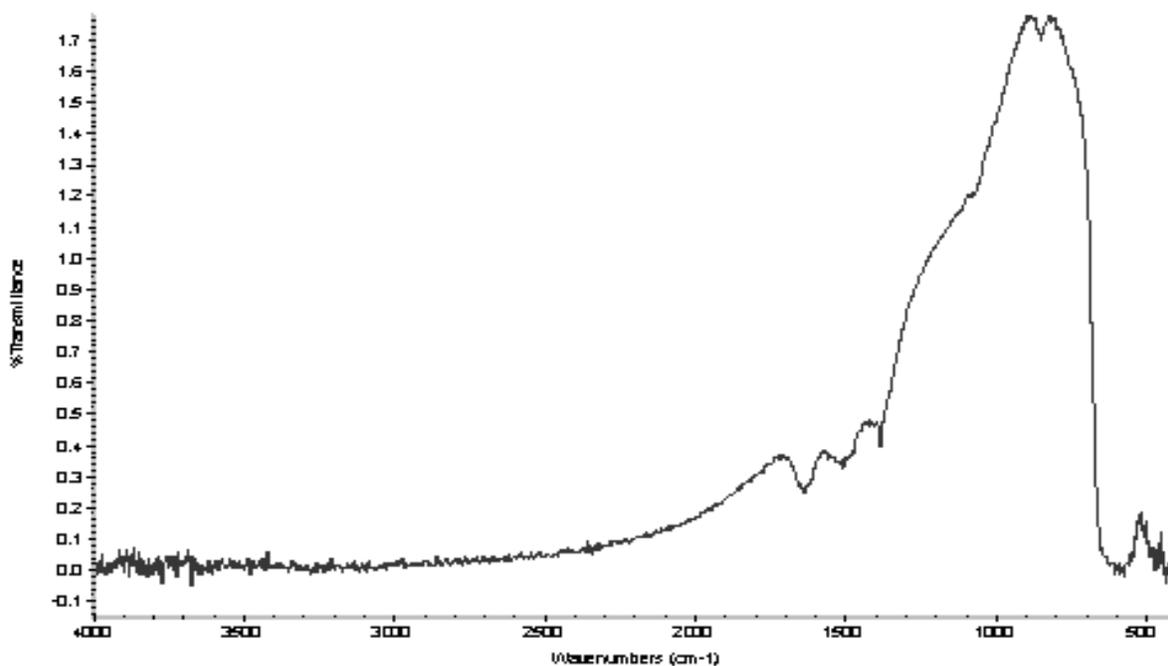
El espectro que se muestra en las figuras 39 se observan bandas de absorción de las muestras dopadas con níquel antes de la calcinación proporcionando las siguientes bandas de absorción:



*Figura 39. Espectro infrarrojo (IR) de la Manganita dopada con níquel sin calcinar.*

1. Una amplia banda de absorción situada aproximadamente a  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de tensión de los grupos O-H de los puentes de hidrógeno.
2. La principal banda observada a  $1600\text{ cm}^{-1}$  se relaciona a la vibración de tensión del COO- así como una fuerte banda de absorción a  $1430\text{ cm}^{-1}$ .
3. Las bandas localizadas a  $1400\text{ cm}^{-1}$  se asocian generalmente a vibraciones de tensión del enlace C-O.
4. La presencia de unas bandas débiles a  $1080$  y  $855\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de iones  $\text{NO}^{3-}$  en el gel polimérico.
5. La banda localizada a  $775\text{ cm}^{-1}$  es característica de compuestos formiatos y/u oxalatos.

6. Las bandas de absorción ancha y débil, localizadas entre 550 y 650  $\text{cm}^{-1}$ , incrementan su intensidad con el aumento de temperatura e indican la presencia de enlaces metal-oxígeno en la estructura.



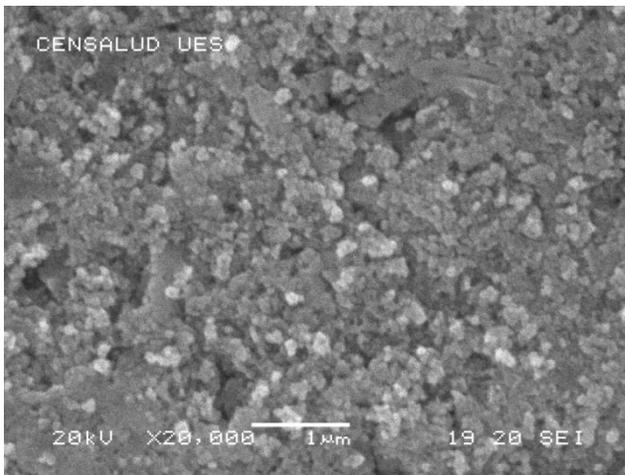
**Figura 40. Espectro infrarrojo (IR) de la Manganita dopada con níquel calcinada a  $700^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ .**

En el espectro de la *figura 40* se muestran las bandas de absorción después de la calcinación. Se observa que hay una eliminación casi completa de materia orgánica en la muestra, pues no hay absorciones observable a  $3500\text{cm}^{-1}$  procedentes de grupos O-H y una disminución considerable de los grupos  $\text{COO}^-$  y CO a los  $1600\text{cm}^{-1}$ , la presencia de unas bandas ahora muy débiles a 1080 y 855  $\text{cm}^{-1}$  indican la disminución de iones  $\text{NO}_3^-$  del gel polimérico ya proximadamente en la zona de los 750 a  $400\text{cm}^{-1}$  hay absorciones consecutivas indicativo de los enlaces metal oxígeno en este caso níquel oxígeno.

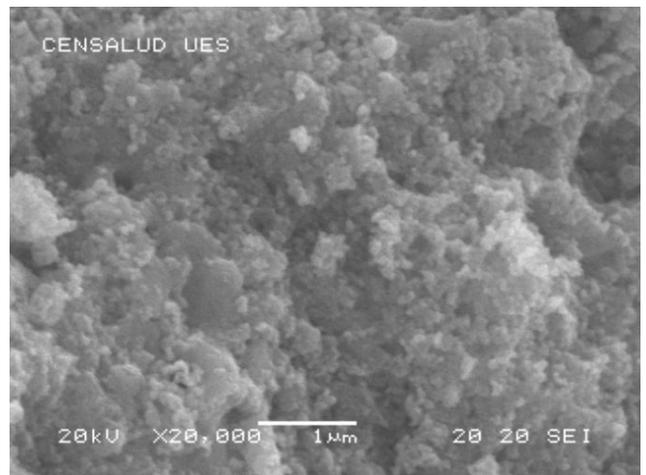
### 3.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

#### 3.6.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de la Manganita de Neodimio dopada con níquel $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ calcinada a $700^\circ\text{C}$ por 1 hora.

En la *figura 41 A* se muestra la micrografía del compactado externo de la manganita de níquel de fórmula general  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ , y la interna en la *figura 42*, ambas tratadas térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  por 3 horas, en ambas micrografías se observa poca definición por que el tamaño de grano es pequeño, pero comparada con la manganita de cobre hay un mejor ordenamiento de los granos en el compacto.



**Figura 41. Micrografía MEB del exterior de la manganita  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$  Calcinada a  $700^\circ\text{C}$  por 1h.**

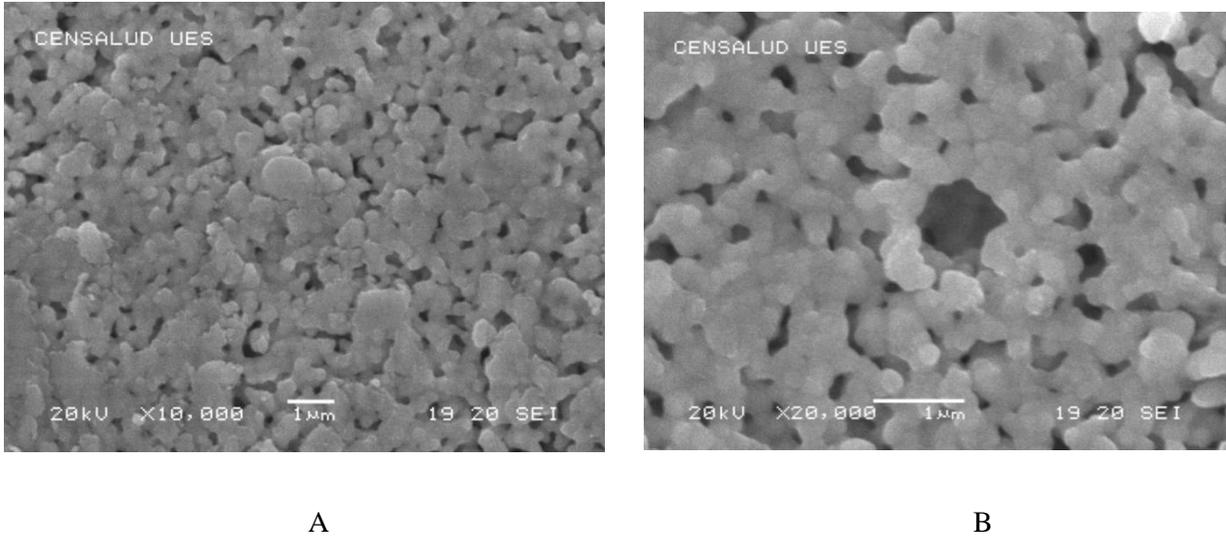


**Figura 42. Micrografía MEB del interior de la manganita  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$  calcinada a  $700^\circ\text{C}$  por 1h**

#### 3.6.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de la manganita de neodimio dopada con níquel ( $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ ) sinterizada a $1350^\circ\text{C}$ por una hora obtenido por PCS.

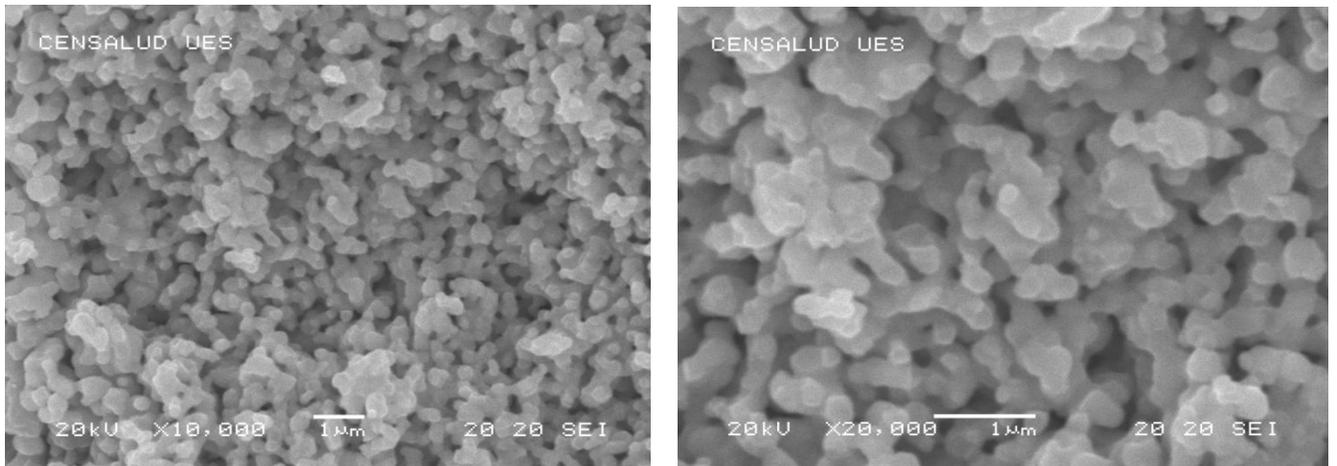
En la *figura 43 A y B* se muestra la manganita de Neodimio dopada con níquel sinterizada a  $1350^\circ\text{C}$  por 1h, esta micrografía es de la parte exterior del compacto podemos observar comparado con la *figura 42 A y B*, que el tamaño de grano ha crecido de forma palpable y ha habido un reordenamiento muy homogéneo y una disminución en el tamaño de poro, en la

figura 43 B se observa un hueco de aproximadamente de 1 micra y en la parte superior de él un pequeño reordenamiento de grano y una disminución del tamaño de poro.



**Figura 43. A) y B) Micrografía MEB del exterior de la manganita  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$  sinterizada a  $1000^{\circ}C$  por 1h.**

En la figura 44 A y B se muestra la micrografía del compacto sinterizado analizando la parte interior donde podemos observar un material con una porosidad mucho más uniforme que la que la manganita de cobre sinterizada  $1000^{\circ}C$ . Podemos observar también que los granos poseen una distribución muy uniforme de aproximadamente  $0.44 \mu m$  que es aproximadamente  $440nm$  determinado bajo la medición de los granos en la micrografía.

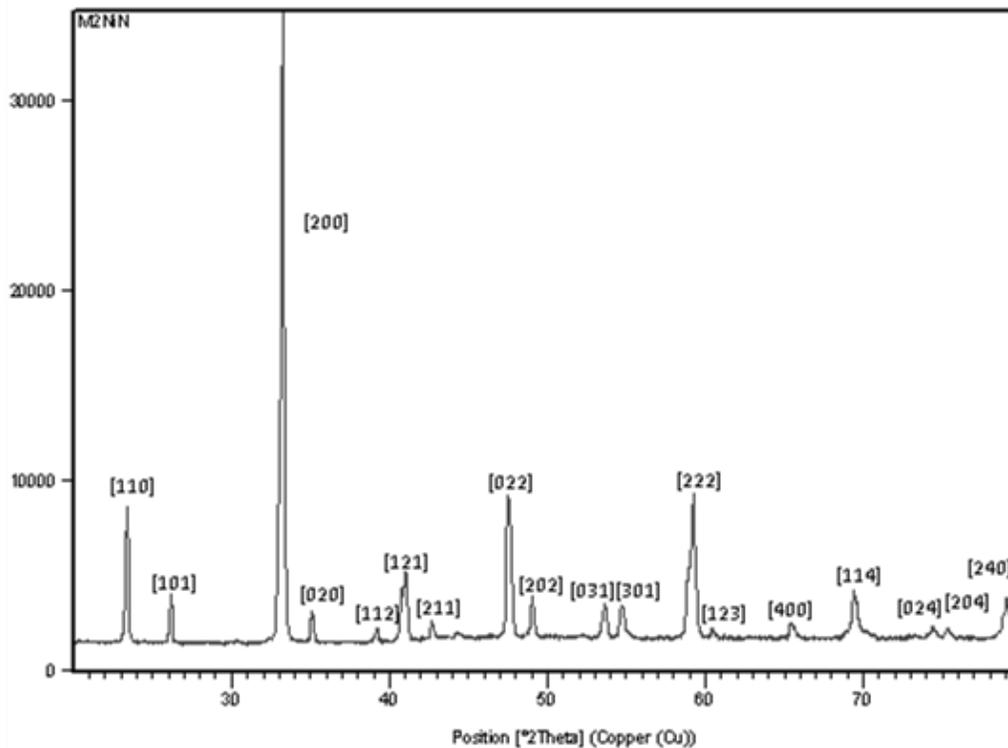


**Figura 44.A) y B) Micrografía MEB del interior de la manganita  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$  sinterizada a  $1350^{\circ}C$  por 1h.**

A partir de los resultados obtenidos, se puede decir que los cationes  $Ni^{2+}$  inhiben el proceso de crecimiento de grano, como se ha indicado anteriormente dichas muestras, a pesar que están tratadas a una temperatura de sinterización más elevada que las muestras dopadas con cobre, poseen un tamaño promedio de grano un tanto inferior comparado con este. Podemos observar también que los granos poseen una distribución muy uniforme y un tamaño de grano de  $0.51 \mu m$  que es aproximadamente  $510 \text{ nm}$  un tamaño de grano bastante grande y pertenece a la escala micrométrica, no nanométrica pues para pertenecer a la escala nanométrica debe de estar entre  $1$  a  $100 \text{ nm}$ . Con esto se reporta que el material es de tamaño micrométrico.

### **3.6.3 Difracción de Rayos X de la manganita de neodimio dopada con níquel por método PCS.**

Al realizar la difracción de rayos X de la manganita de neodimio dopada con níquel tratada a  $1350^{\circ}C$ , notamos la homogeneidad en la distribución de los cationes  $Nd^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  esto también se debe a la formación del compuesto  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ , a una temperatura de  $700^{\circ}C/3h$ , donde se obtuvo una fase única de la Perovskita.



**Figura 45. Difractograma de rayos X de manganita de níquel sinterizada a 1350°C.**

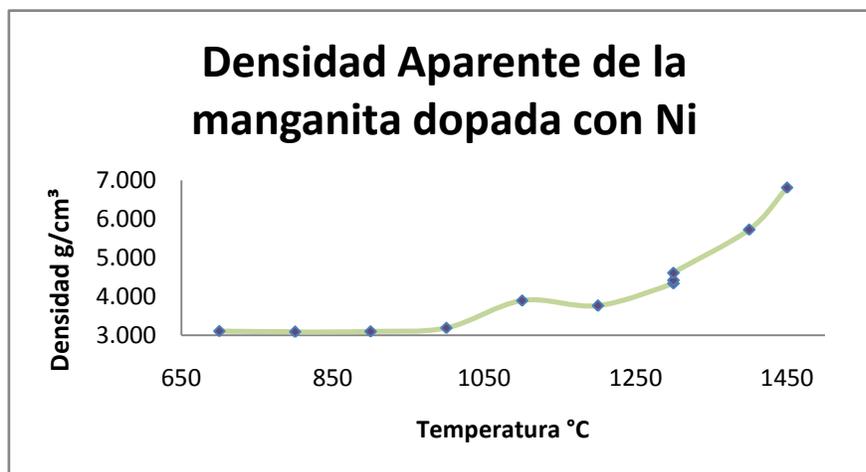
Esta Perovskita de formula general que es una  $ABO_3$  ( $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ ) tiene un factor de tolerancia de 2.00 Å, entonces se dice que para  $t > 1$  no se observan direcciones [111] de la estructura por tanto la estructura cambia de ser cubico a hexagonal. Mas se obtuvo un parámetro de red correspondiente a  $a=0.5428\text{nm}$ ,  $b= 0.5560\text{nm}$ ,  $c= 0.7510\text{nm}$  un coeficiente de ortorrómbica de  $b/a= 1.024$ . Al analizar los parámetros de red vemos que cumple para una estructura ortorrómbica tipo  $O'$ , además al obtener y analizar los índices de Miller coinciden con una estructura ortorrómbica, al comparar los datos y el difractograma con la base de datos investigadas bibliográficamente coincide directamente con la manganita de níquel.

Al realizar el análisis de la densidad aparente de la manganita dopada con Níquel se observa que esta manganita necesita más tiempo y temperatura de sinterización para alcanzar su máxima densificación comparada con la de cobre. El óxido de níquel posee un punto de fusión de 1984°C, lo que lo hace tener una gran ventaja sobre el sistema de cobre pues al comparar los puntos de fusión el del óxido de cobre es mucho menor 1326 °C, provocando así que en el

sistema de níquel haya una mayor estabilidad en la estructura, además teniendo en cuenta que este material tendrá la función de cátodo tendrá que ser sometido a la temperatura de sinterización del electrolito que es de 1350°C, por tanto el material que presenta mayor estabilidad a altas temperaturas es la manganita dopada con Níquel.

**Tabla 8. Valores de densidad con respecto a la temperatura de la manganita dopada con níquel.**

Temperatura °C	Densidad g/cm <sup>3</sup>
700	3.114
800	3.090
900	3.105
1000	3.195
1100	3.898
1200	3.765
1300	4.344
1300	4.420
1300	4.610
1400	5.730
1450	6.809



**Gráfico 5. Densidad aparente en función de la temperatura de sinterización.**

Al observar el gráfico 6 la densidad aumenta con forme aumenta la temperatura, a pesar que en él se observa una pequeña caída en la densidad esto debido a la liberación de materia orgánica que ocurre en el transcurso del tratamiento térmico, esto abona también grandemente desde el punto de vista de mejorar el reordenamiento de las partículas en el material. Se

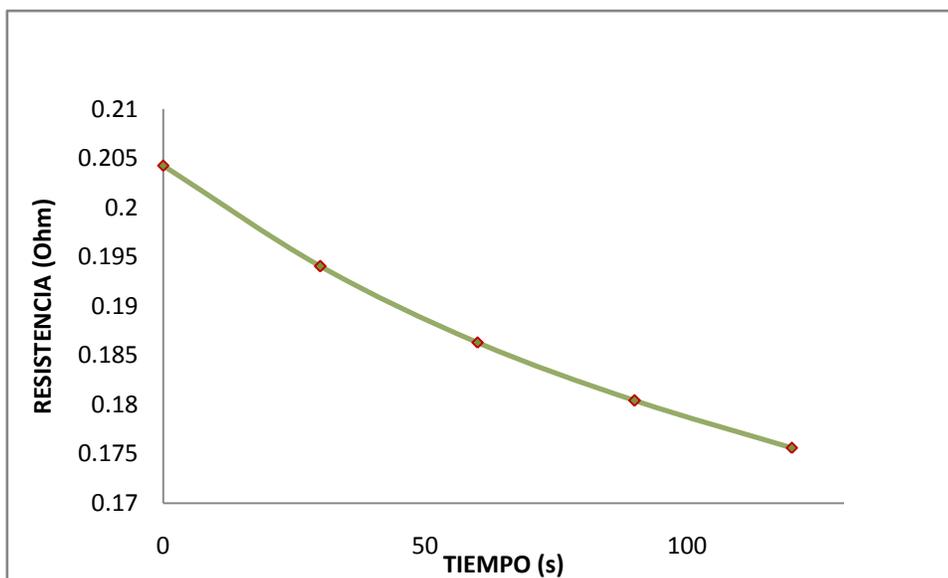
observa también la contracción paulatinamente del material comparada con el sistema de cobre que sufre una contracción más abrupta por el hecho que su densificación es mucho más rápida que la del sistema de níquel, esto nos hace analizar las condiciones de densificación de los dos sistemas dopados cobre y níquel, a raíz de que este material trabajara como cátodo y tendrá que ser co-sinterizado con un electrolito de ceria-gadolinio la temperatura óptima para esta co-sinterización será 1350°C por tanto con las densificación es estudiadas el mejor prospecto para ser utilizado como cátodo sería el sistema dopado con níquel.

### 3.6.4 Determinación de las propiedades eléctricas de la Manganita dopada con níquel obtenido por el método PCS.

Para medir la conductividad eléctrica de la muestra dopada con Níquel se utilizó la técnica de las cuatro puntas o método de Kelvin detallado en el apartado 2.8.4 a continuación se reportan los datos determinados a temperatura ambiente 298 K cada 30 segundos.

**Tabla 9. Valores de conductividad a lapsos cortos a 298 K de la manganita dopada con níquel de formula general  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$  sinterizada a 1350°C.**

Tiempo (s)	R(Ohm)
0	0.20426424
30	0.19404289
60	0.18630126
90	0.18041604
120	0.17562804

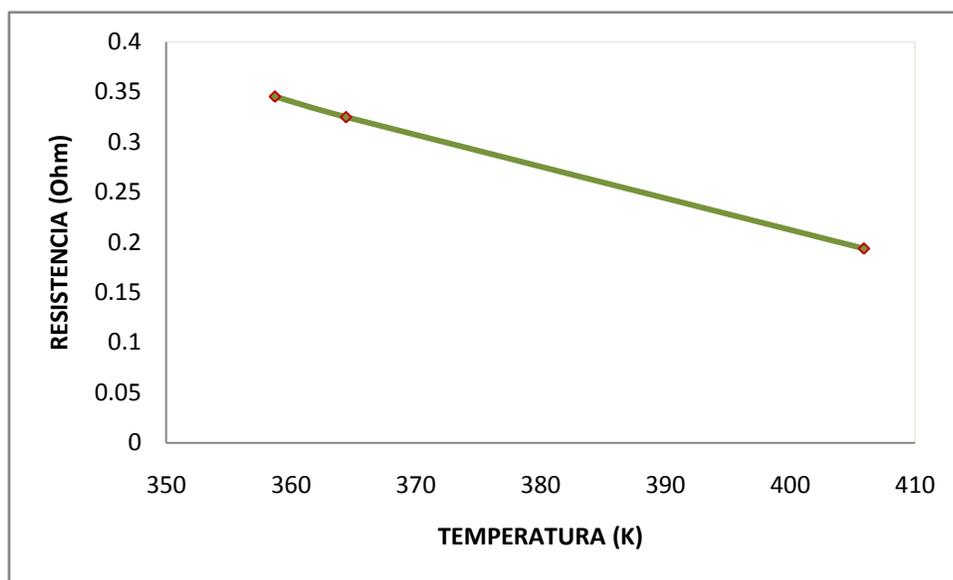


**Grafico 6. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a tiempo (s);  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ .**

Los resultado obtenidos nos proporcionan una pendiente negativa, esto se debe a las fluctuaciones e inestabilidad que genera el equipo y al comportamiento propio del material que presenta una elevada resistencia a temperatura ambiente, a raíz de ello se procedió a realizar las mediciones aumentando la temperatura de 358.7K hasta 405.9K estos datos se muestran a continuación.

**Tabla 10. Valores de conductividad con aumento de temperatura en un rango de 358.7 K hasta 405.9 K, de la manganita dopada con níquel de fórmula general  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizada a  $1350^\circ\text{C}$ .**

T (K)	R(Ohm)
358.7	0.34548579
364.4	0.32497822
405.9	0.19371866



**Gráfico 7. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a Temperatura (K);  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$**

Estos materiales son semiconductores y las propiedades eléctricas están determinadas por las propiedades de las bandas de electrones que están parcialmente llenas, los semiconductores se caracterizan en que al aumentar la temperatura aumenta la conductividad, por tanto al aumentar la temperatura se activan los portadores de carga, esto se da como resultado de que las bandas llenas y las vacías estén separadas por un intervalo prohibido de energía (gap), entonces la excitación térmica eleva algunos electrones a través de la barrera de energía, por lo que la conductividad crece en el material semiconductor. La concentración de los portadores de carga en la banda de conducción depende de la composición del material semiconductor y depende de la temperatura. Es por esto que se debe de aumentar la temperatura para el análisis de este tipo de material.

Ahora bien al analizar y comparar los resultados obtenidos de las manganitas dopadas con los metales níquel y cobre se llega a la decisión de elegir el sistema dopado con níquel, al realizar el análisis de densificación observamos la ventaja que posee el níquel sobre el cobre bajo el punto de vista del punto de fusión que poseen ambos metales, una solución posible sería disminuir la temperatura de sinterización, sin embargo y como ya se ha mencionado que se busca la co-sinterización del conjunto (cátodo/electrólito/ánodo) la temperatura de co-sinterización viene regida por el electrolito. Ahora bien aunque el sistema de cobre  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$  presenta buenas propiedades eléctricas, el hecho de que su proceso de

densificación este tan acelerado hace que no sea un electrodo valido para conformar una celda que será co-sinterizada.

Por tanto el material elegido para ser aplicado como cátodo es la manganita dopada con níquel  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$  partiendo de ese hecho se realizaron las repeticiones de este sistema.

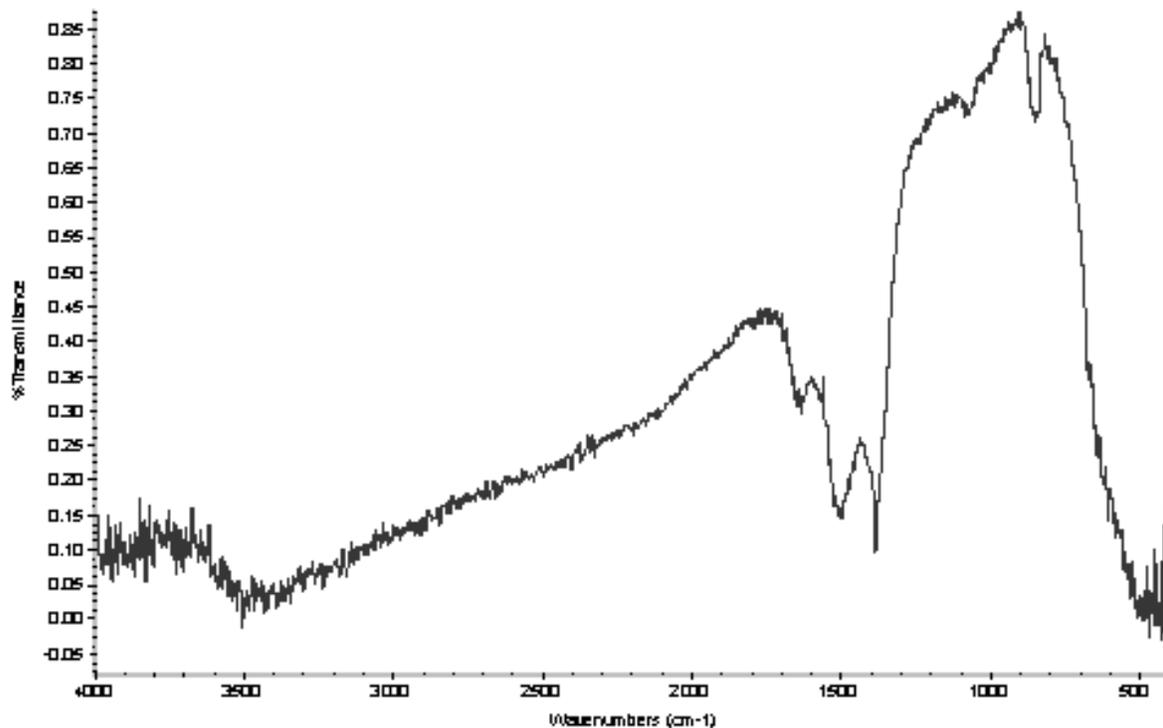
### **3.7 Caracterización de las repeticiones sinterizadas de la manganita de neodimio dopada con níquel $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ .**

Se realizaron dos repeticiones más tratadas bajo las mismas condiciones que en el apartado 3.4 (3.4.1 hasta 3.4.5) de la manganita dopada con níquel desde su síntesis hasta sus caracterización.

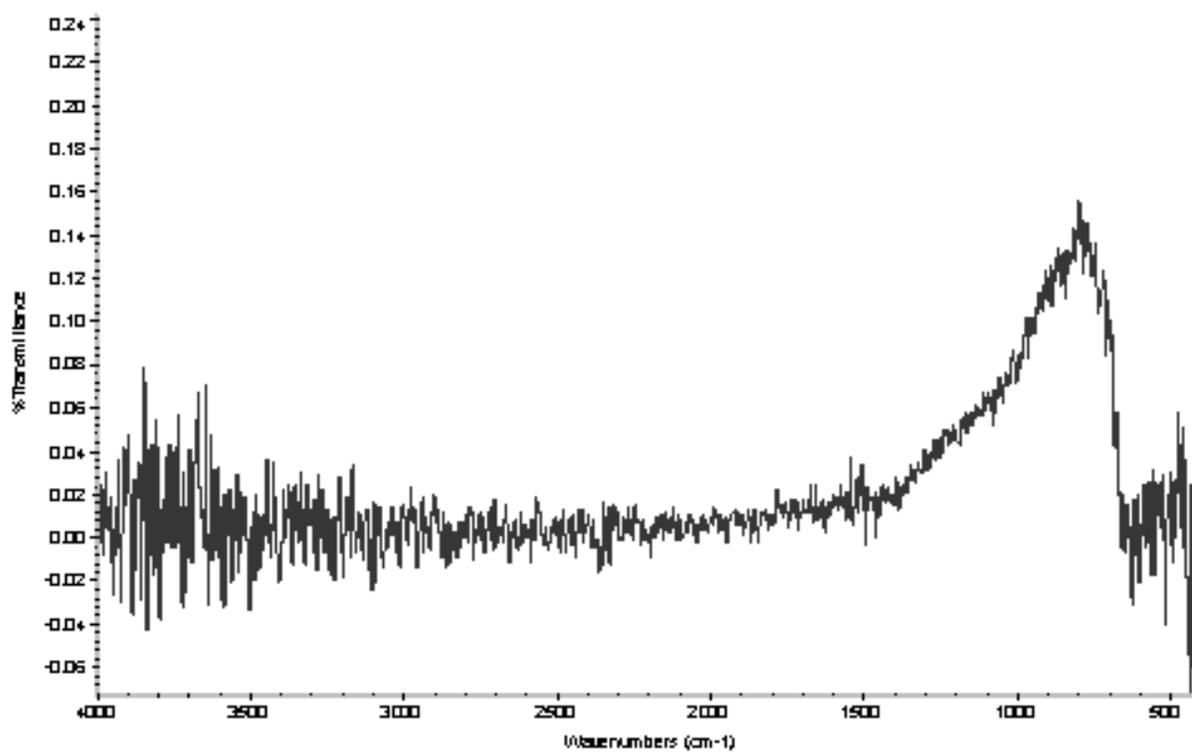
#### **3.7.1 Espectrometría Infrarroja (IR) para la repetición 1.**

En el espectro que muestra la *figuras 46* se refleja las bandas de absorción que se asignar de la siguiente forma:

1. Una amplia banda de absorción situada aproximadamente a  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de tensión de los grupos O-H de los puentes de hidrógeno.
2. La principal banda observada a  $1600\text{ cm}^{-1}$  se relaciona a la vibración de tensión del COO- así como una fuerte banda de absorción a  $1430\text{ cm}^{-1}$ .
3. Las bandas localizadas a  $1400\text{ cm}^{-1}$  se asocian generalmente a vibraciones de tensión del enlace C-O.
4. La presencia de unas bandas débiles a  $1080$  y  $855\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de iones  $\text{NO}_3^-$  en el gel polimérico.
5. La banda localizada a  $775\text{ cm}^{-1}$  es característica de compuestos formiatos y/u oxalatos.
6. Las bandas de absorción ancha y débil, localizadas entre  $550$  y  $650\text{ cm}^{-1}$ , incrementan su intensidad con el aumento de temperatura e indican la presencia de enlaces metal-oxígeno en la estructura.



*Figura 46. Espectro infrarrojo, repetición N°. 1 Manganita dopada con Níquel  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$  sin calcinar.*

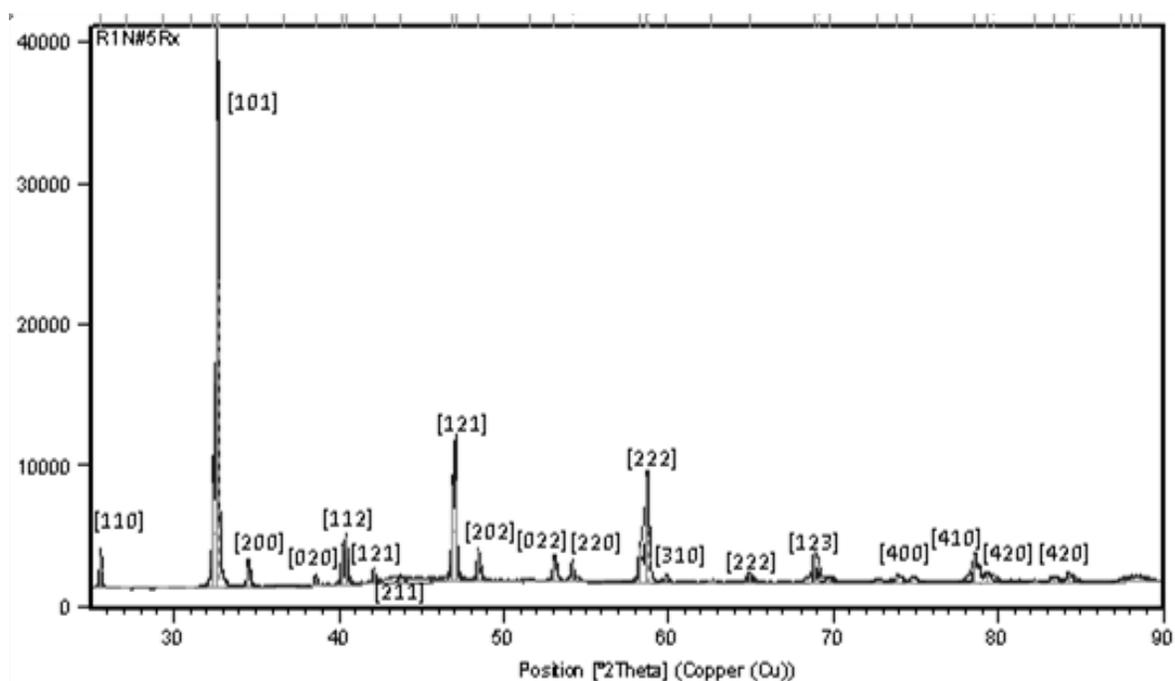


*Figura 47. Espectro infrarrojo, repetición N°1 de la Manganita dopada con Níquel  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$  calcinada.*

En la *figura 47* se observa la eliminación de las bandas de absorción debida a la materia orgánica, las bandas ausentes son las vibraciones en  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde al de los grupos O-H de los puentes de hidrógeno, las bandas a  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$  y que se relacionan a las vibraciones  $\text{COO}^-$  y C-O que ya no aparecen, la presencia de una banda ahora muy débiles a  $1080$  y  $855\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de iones  $\text{NO}_3^-$  en el gel polimérico y por último, las bandas de absorción ancha y débil localizadas entre  $550$  y  $650\text{ cm}^{-1}$  incrementan su intensidad con el aumento de temperatura e indican la presencia de enlaces metal-oxígeno en la estructura, resultado de que la muestra fue sometida a una calcinación de  $700^\circ\text{C}/3\text{h}$ .

### 3.7.2 Difracción de Rayos X.

Se realizaron los análisis por Difracción de Rayos X *figura 48*, al analizar estos difractograma se obtuvieron las densidades teóricas que corresponden a los valores  $5.90\text{ g/cm}^3$  para la primera repetición.



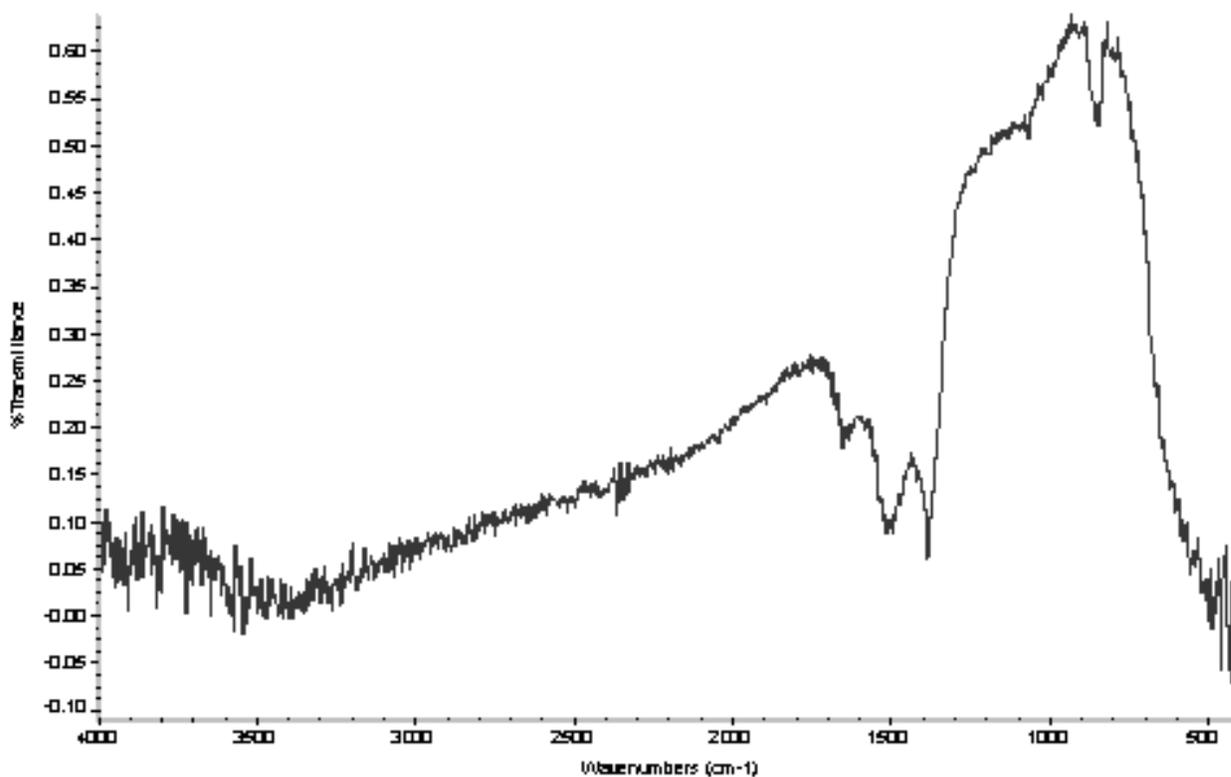
*Figura 48. Difractograma para la repetición N°.1 del sistema NdMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>.*

Se obtuvo el factor de tolerancia el cual tiene un valor de  $2.00 \text{ \AA}$ , lo que nos dice que la estructura cristalina es ortorrómbica. Además se obtuvo un parámetro de red correspondiente a  **$a=0.5428\text{nm}$ ,  $b= 0.5560\text{nm}$ ,  $c= 0.7510\text{nm}$**  un coeficiente de ortorrombicidad de  **$b/a= 1.024$** . Al analizar los parámetros de red vemos que cumple para una estructura ortorrómbica tipo O' los índices de Miller encontrados nos corroboran esta información.

### 3.7.2.1 Espectrometría Infrarroja (IR).

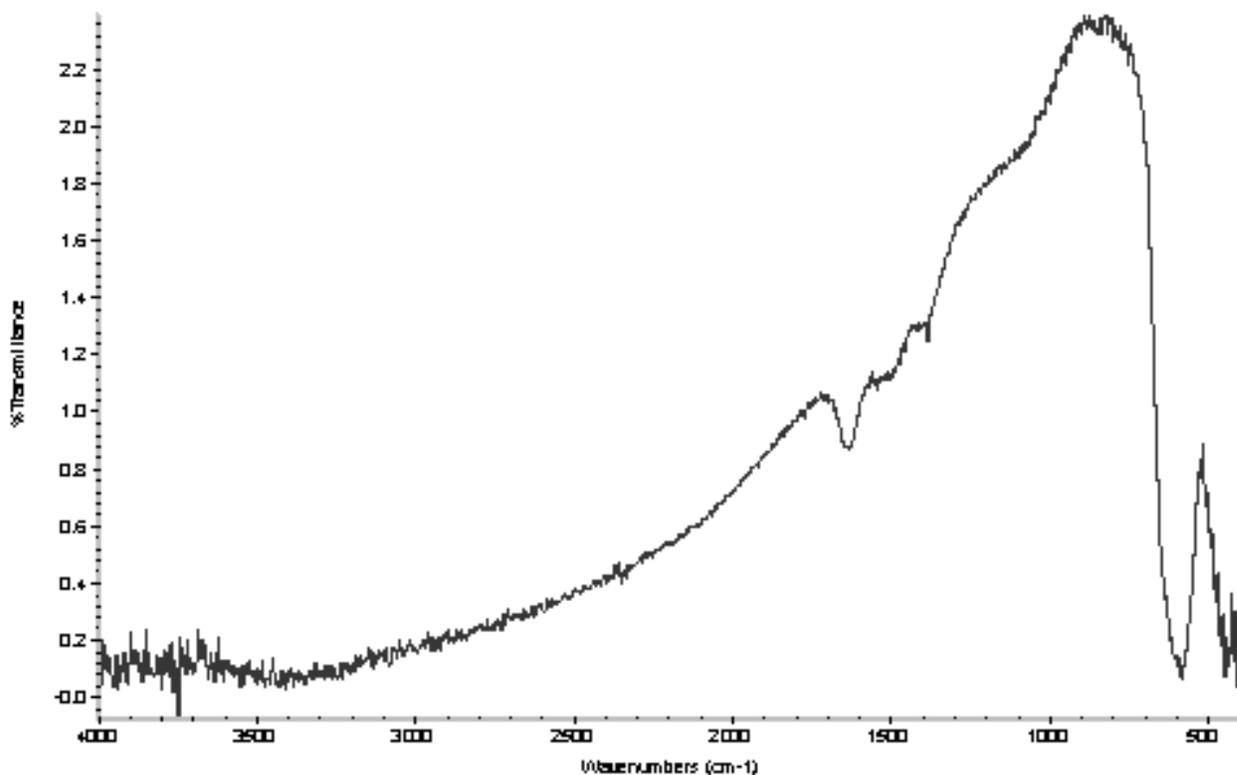
Luego en el espectro infrarrojo de la *figura 49* de la segunda repetición de la manganita dopada con Níquel, se observa la aparición de los picos respectivos que denotan la presencia de materia orgánica en la muestra entre ellos destacan:

1. Una amplia banda de absorción situada aproximadamente a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de tensión de los grupos O-H de los puentes de hidrógeno.
2. La principal banda observada a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  se relaciona a la vibración de tensión del COO- así como una fuerte banda de absorción a  $1430 \text{ cm}^{-1}$ .
3. Las bandas localizadas a  $1400 \text{ cm}^{-1}$  se asocian generalmente a vibraciones de tensión del enlace C-O.
4. La presencia de unas bandas débiles a  $1080$  y  $855 \text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de iones  $\text{NO}_3^-$  en el gel polimérico.
5. La banda localizada a  $775 \text{ cm}^{-1}$  es característica de compuestos formiatos y/u oxalatos.
6. Las bandas de absorción ancha y débil, localizadas entre  $550$  y  $650 \text{ cm}^{-1}$ , incrementan su intensidad con el aumento de temperatura e indican la presencia de enlaces metal-oxígeno en la estructura.



*Figura 49. Espectro infrarrojo, repetición N°2 de la manganita dopada con Níquel  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$  sin calcinar.*

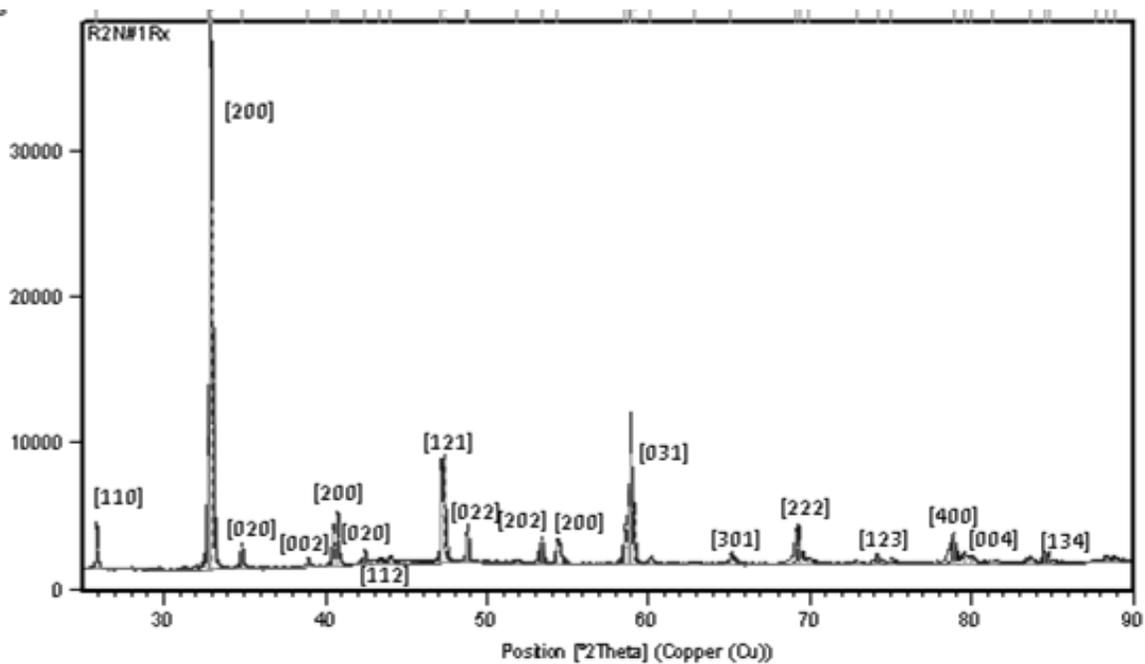
De igual forma la *figura 50* muestra una disminución en los picos correspondientes a los diferentes grupos funcionales de carácter orgánico esto demuestra que la temperatura óptima para la eliminación de la materia orgánica es de 700°C y el tiempo de 3h.



*Figura 50. Espectro infrarrojo, repetición N°2 de la manganita dopada con Níquel  
NdMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> calcinada.*

### 3.7.2.2 Difracción de Rayos X.

Se realizaron los análisis por difracción de rayos x *figura 51* para la segunda repetición de los sistemas de níquel respectivamente, al analizar estos difractograma se obtuvieron las densidades teóricas que corresponden a los valores 5.90 g/cm<sup>3</sup> para la primera repetición y 5.15 g/cm<sup>3</sup> para la segunda repetición.



*Figura 51. Difractograma para la repetición N°.2 del sistema  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ .*

El factor de tolerancia tiene un valor de  $2.00 \text{ \AA}$ , y los índices de Miller analizados nos dice que la estructura cristalina es ortorrómbica. Con parámetros de red  $a=0.5428\text{nm}$ ,  $b= 0.5560\text{nm}$ ,  $c= 0.7510\text{nm}$  un coeficiente de ortorrombicidad de  $b/a= 1.024$ . Al analizar los parámetros de red vemos que cumple para una estructura ortorrómbica tipo O'.

### 3.7.3 Determinación de la densidad aparente de las repeticiones de la Manganita de Neodimio dopada con níquel por el método PCS.

Las pastillas fueron sometidas a una temperatura de sinterización de  $1350^\circ\text{C}$ , pues la temperatura con la que se sinterizara junto con el electrolito de ceria y gadolinio sería esta, las densidades obtenidas son la siguiente:

*Tabla 11. Valores de densidad y porcentaje de densificación de las diferentes repeticiones de las manganitas de neodimio dopada con níquel de fórmula general  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ .*

PRUEBA A $1350^\circ\text{C}$	Densidad $\text{g/cm}^3$	Porcentaje de Densidad
Primer sistema de Ni obtenido	4.5411	77.49%
Repetición 1	4.8178	81.65%
Repetición 2	4.4375	86.16%

La densidad promedio de la manganita sometida a esta temperatura es de  $4.5988\text{g/cm}^3$  el material no debe alcanzar la densidad máxima que tiene un valor de  $7\text{g/cm}^3$  según documentación bibliográfica, pues se necesita entre las características necesarias es que el material posea una densidad mucho menor que la del electrolito de Ceria y Gadolinio la densidad obtenida es considerada aceptable.

### 3.7.4 Determinación de las propiedades Eléctricas de las repeticiones de la Manganita de Neodimio dopada con níquel obtenida por el método de solución de complejos polimerizables (PCS)

Se determinó la conductividad eléctrica a las repeticiones de las manganitas de neodimio con estructura de Perovskita dopada con níquel, se realizaron dos tipos de análisis a tiempos cortos y con aumento de temperatura.



A

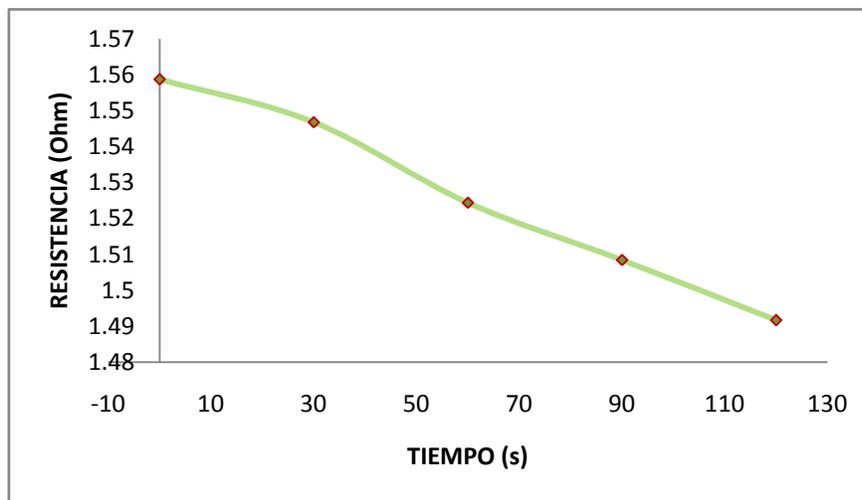


B

**Figura 33. Equipo para medir la conductividad de la  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ ; B análisis de la muestra elevando su temperatura.**

**Tabla 12. Valores de conductividad a lapsos cortos de tiempo a 298 K de la manganita dopada con Níquel de formula general  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$  sinterizada a 1350°C, como repetición 1.**

t(s)	R(Ohm)
0	1.55867082
30	1.54674833
60	1.52435078
90	1.50845488
120	1.49165763

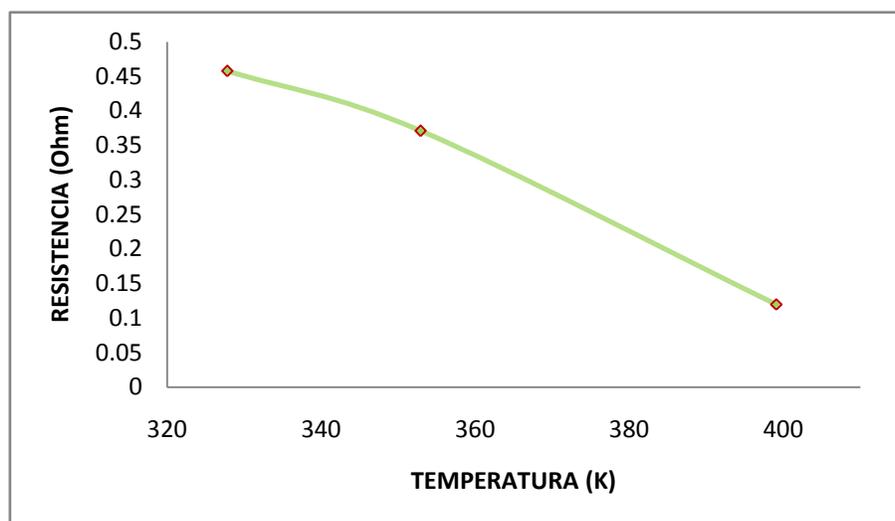


**Grafico 8. Conductividad de ( $Ohm^{-1}$ ) frente a Tiempo (s);  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ .**

Los resultados obtenidos muestran un descenso de la resistencia eléctrica al aumentar la temperatura de igual forma que en el resto de los resultados realizados a temperatura.

**Tabla 13. Valores de conductividad con aumento de temperatura en un rango de 327.8K hasta 399.1 K, de la manganita dopada con níquel de formula general  $NdMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$  sinterizada a 1350°C, como repetición 1.**

T (K)	R(Ohm)
327.8	0.45776295
352.9	0.37107973
399.1	0.11957924

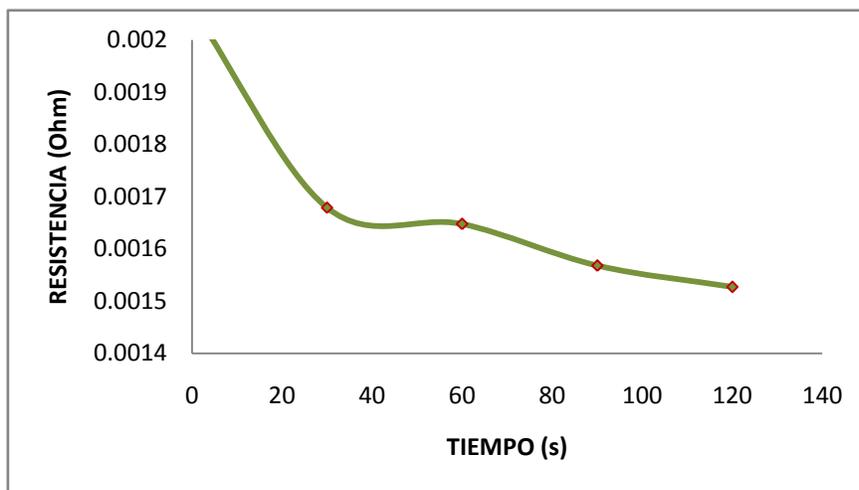


**Grafico 9. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a Temperatura (K);  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$**

Al aumentar la temperatura se da una disminución bien palpable de la resistencia y por tanto un aumento en la conductividad del material característica fundamental de los materiales semiconductores esto es bien importante ya que el material trabajara a temperaturas intermedias de  $600^{\circ}\text{C}$  a  $700^{\circ}\text{C}$  por tanto a mayor aumento en la temperatura se dará una mayor conductividad eléctrica.

**Tabla 14. Valores de conductividad a lapsos cortos de tiempo a 298 K de la manganita dopada con Níquel de formula general  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizada a  $1350^{\circ}\text{C}$ , como repetición 2.**

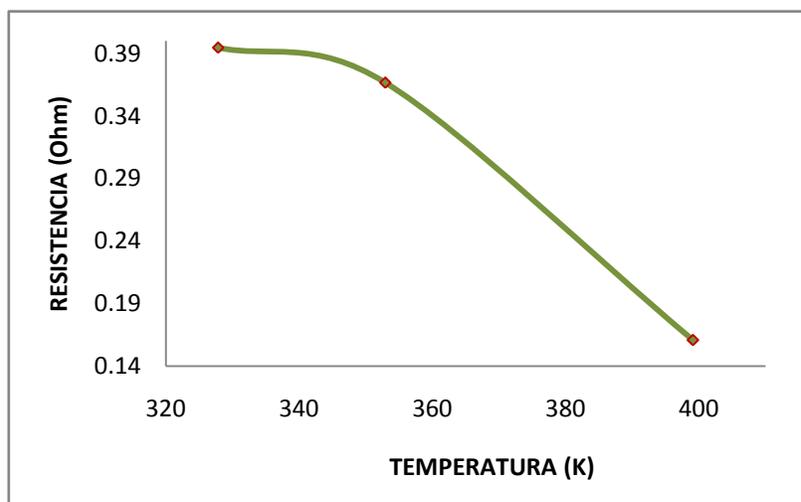
t(s)	R(Ohm)
0	0.00206225
30	0.00167891
60	0.00164741
90	0.00156774
120	0.00152692



*Grafico 10. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a Tiempo (s);  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$*

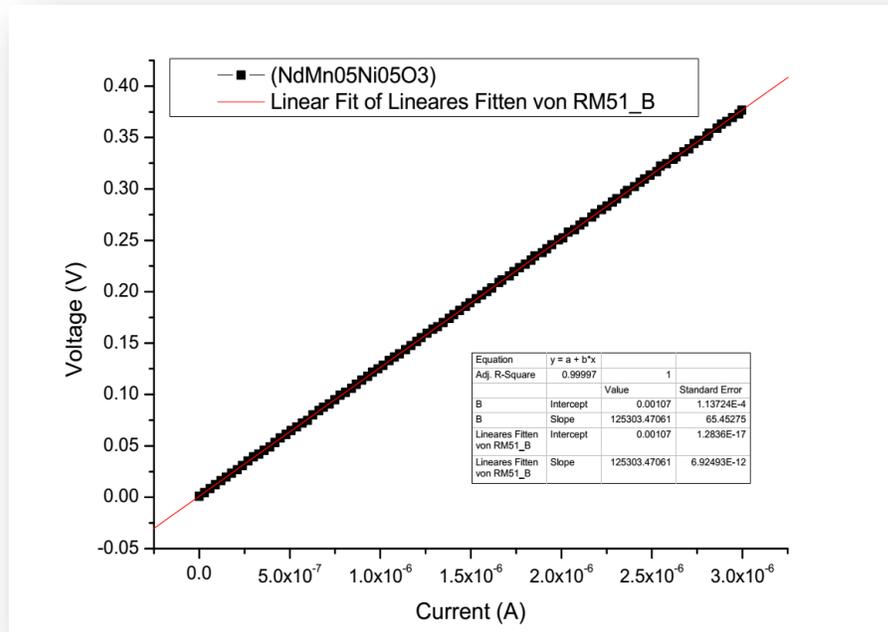
*Tabla 15. Valores de conductividad con aumento de temperatura en un rango de 327.8K hasta 399.1 K, de la manganita dopada con Níquel de formula general  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizada a  $1350^\circ\text{C}$ , como repetición 2.*

T (K)	V(Volts)	$\sigma(\text{Ohm}^{-1})$
327.8	0.062430	0.003050641
352.9	0.083067	0.002833664
399.1	0.077920	0.002505638



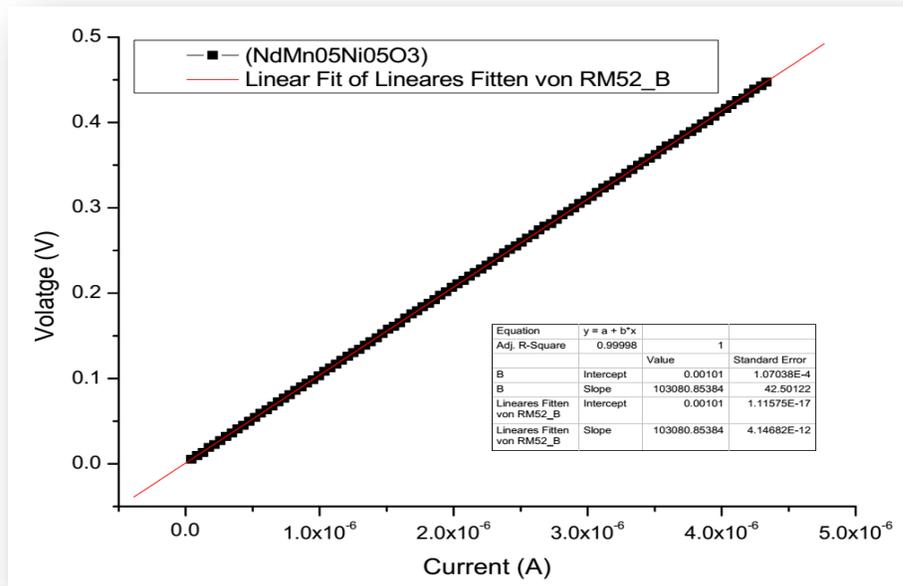
*Grafico 11. Conductividad de ( $\text{Ohm}^{-1}$ ) frente a Temperatura (K);  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$*

Se realizaron análisis de resistencia a las muestras dopadas con níquel utilizando siempre el método de las cuatro puntas pero en este caso se realizó de forma inversa donde se le aplico a las dos puntas voltaje y en las otras se midió corriente que circulaba en la en la muestra, este análisis se realizó en el Laboratorio del Instituto de Nanomateriales INT (KarlsruheInstituteForTechnology, KIT), Alemania. Reportando los gráficos siguientes para tres muestras analizadas:

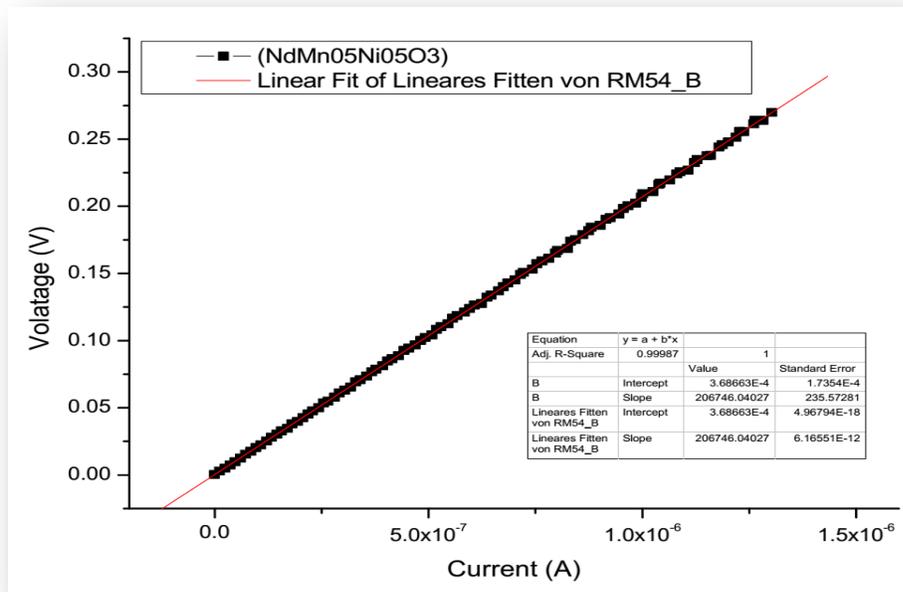


***Grafico13. Resistencia de la manganita dopada con níquel como primera muestra.***

En el *grafico 13* podemos observar que el grafico posee comportamiento óhmico y que al aumentar el voltaje se da un aumento en la corriente resultante por tanto podemos decir que el material posee característica conductora que mejoraría aún más si se aumenta la temperatura.



**Grafico 14. Resistencia de la manganita dopada con níquel como segunda muestra**



**Grafico 15. Resistencia de la manganita dopada con níquel como tercera muestra.**

Las dos *gráficos 14 y 15* presentan el mismo comportamiento óhmico y al aumentar el voltaje aumenta la corriente indicando que también presenta características conductoras que mejoraría al aumentar la temperatura.

La conductividad de estos sistemas se ajusta a un modelo de conducción de valencia controlada que consiste en introducir en la red una fracción de iones, con una carga tal que se establezca el balance de la carga de los iones con valencia variable, en el que la conductividad se debe a la formación de pares  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ . Estos pares se generan al introducir los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  ó  $\text{Cu}^{2+}$ , según el caso, sustituyendo a los cationes  $\text{Mn}^{3+}$ , en estos casos se induce la aparición de  $\text{Mn}^{4+}$  junto a  $\text{Mn}^{3+}$ . La compensación de carga se da mediante la transformación de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ . En el caso concreto del sistema  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ , el catión  $\text{Ni}^{2+}$  no contribuiría al mecanismo de conducción de valencia controlada porque teóricamente no se tiene la presencia de  $\text{Ni}^{3+}$  en estas soluciones, por lo tanto, no se forman pares  $\text{Ni}^{2+}-\text{Ni}^{3+}$ . Por otra parte y a priori, se debería esperar que al introducir un 50% de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  ó  $\text{Cu}^{2+}$  una cantidad equivalente de cationes  $\text{Mn}^{3+}$  deberían pasar a  $\text{Mn}^{4+}$ , debido a la conservación de la carga. En este caso, la fórmula teórica ( $\text{Nd}^{3+}\text{Ni}^{2+}_{0.5}\text{Mn}^{4+}_{0.5}\text{O}_3$  o  $\text{Nd}^{3+}\text{Cu}^{2+}_{0.5}\text{Mn}^{4+}_{0.5}\text{O}_3$ ) sería en la que no se vería un mecanismo de conducción posible. Sin embargo, se ha encontrado que estos sistemas conducen eléctricamente, lo que podría explicarse mediante la presencia de vacancias en el material, hay un defecto puntual en el sistema cristalino y es que como se reemplaza un ion trivalente ( $\text{Mn}^{3+}$ ) por un divalente ( $\text{Ni}^{2+}$ ) se producen cargas negativas adicionales a la estructura y para mantener el equilibrio de carga se crean vacantes donde normalmente estaría localizado el catión trivalente ( $\text{Mn}^{3+}$ ). Estas vacancias provocan que no todos los cationes  $\text{Mn}^{3+}$  pasen al estado de valencia correspondiente a los cationes  $\text{Mn}^{4+}$ , por lo que existirían pares  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  en una pequeña cantidad lo suficientemente representativa como para contribuir a la conductividad electrónica e iónica. De igual modo ocurre en los sistemas dopados con cobre.

Estos resultados ocurren por el electrón adicional de la capa 3d del  $\text{Mn}^{3+}$  “salta”, mediante activación térmica y pasa a formar parte de la capa 3d del catión  $\text{Mn}^{4+}$ , estableciéndose el mecanismo de conducción entre los cationes de manganeso con diferente estado de oxidación [40]. Los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  ó  $\text{Cu}^{2+}$  juegan un papel importante en la conducción del metal pues las bandas de valencia y conducción de ellos se enlazan con las bandas del manganeso, Neodimio

y Oxígeno en la estructura del material haciendo que las energías de activación o que es espacio que corresponde al gap sea menor y le permita con mayor facilidad la movilidad de los portadores de carga de una capa conductora a otra.

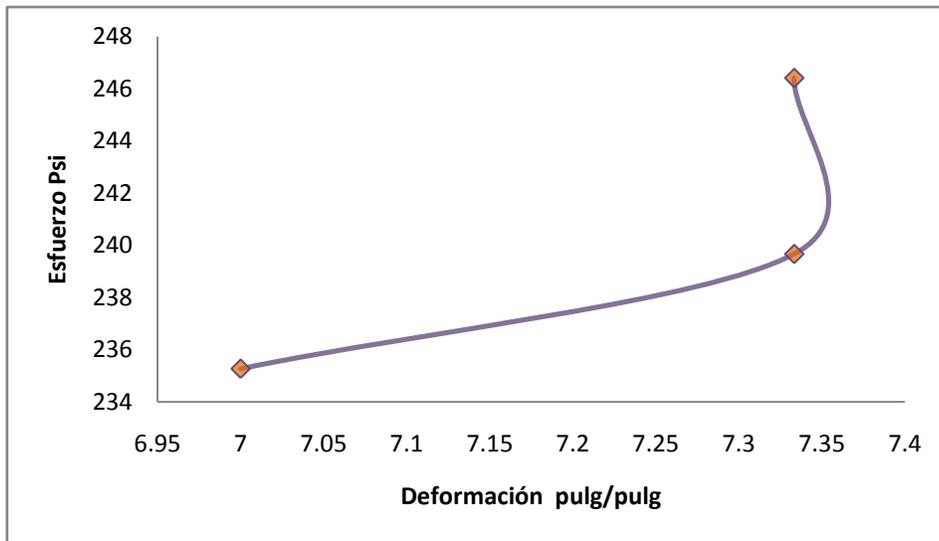
### **3.7.5 Determinación de propiedades mecánicas de las repeticiones de la Manganita de Neodimio dopada con níquel por el método PCS.**

Este análisis se realizó como se describe en el apartado 2.8.5, se ejerció la fuerza de tensión girando el tornillo hasta al punto en el cual la muestra se fracturo, las medidas se muestran en la *tabla 16*, así como la deformación al aplicar un esfuerzo y se calculó este esfuerzo aplicado al material. Comparando estos valores con una tableta de fármaco la dureza de estas ronda los 4 a 7 Kgf dureza.

El módulo de elasticidad o módulo de Young, está íntimamente relacionado con la energía de enlace de los átomos, este módulo es una medida de rigidez del material. El módulo de Young (Esfuerzo en Psi) para metales puros como el cobre o aluminio como ejemplo está en un valor  $18.1 \times 10^6$  Psi y  $10.0 \times 10^6$  Psi respectivamente, al comparar estos valores con los obtenidos podemos decir, que el material tiene valores bastante inferiores y es coherente con su naturaleza, ya que corresponde a una cerámica. Al verificar los valores de elasticidad o fractura de algunos materiales ellos presentan índices superiores a este material investigado, entonces podemos decir que este material puntualmente el sistema dopado con níquel posee una elasticidad e índice de fractura pequeño y corresponde a un material frágil. El *grafico 13*, muestra que a mayor esfuerzo la deformación aumenta. Hay que tener en consideración estos resultados para su ensamblaje cuando forme parte de la celda de combustible de óxido sólido, pues por la manipulación del material no debe ejercérsele pesos superiores a 14Kgf pues puede provocar deformación y fractura de este induciendo caídas de rendimiento o incluso el no funcionamiento de la celda.

**Tabla 16.** Dureza de la manganita dopada con cobre y de la manganita dopada con níquel con sus repeticiones.

MUESTRA	PESO EN KILOGRAMOS	ESFUERZO (Psi)	DEFORMACIÓN (Pulg/Pulg)
NdMn <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	14Kgf.	267.28	7.33
NdMn <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> repetición 1	13.5Kgf.	235.26	7
NdMn <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> repetición 2	14Kgf.	239.65	7.33
NdMn <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> repetición 3	14Kgf.	246.40	7.33



**Grafico16.** Comportamiento elástico de la manganita dopada con níquel NdMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>

#### 4 CONCLUSIONES.

Se han preparado materiales cerámicos de composiciones  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  a partir de dos métodos, la primera solución de complejos polimerizables PCS basada en etilenglicol y nitratos metálicos y la segunda basada en co-precipitación de hidróxidos a partir de nitratos metálicos. La formación de los materiales cerámicos en los sistemas  $\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  ocurre por la sustitución de los cationes  $\text{Mn}^{3+}$ , por los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en la estructura de la manganita pura,  $\text{NdMnO}_3$ . Con respecto a la preparación y caracterización de estos materiales desarrollados en este trabajo de investigación se llega principalmente a las siguientes conclusiones:

En el caso del método PCS se obtiene como fase única, una estructura Perovskita, en el método de co-precipitación no se obtuvo la fase de la Perovskita como se pudo corroborar con los respectivos difractogramas, esto porque los Kps de los nitratos estaban en un rango bastante lejano para que al pH 10 co-precipitaran los hidróxidos metálicos correspondientes. La fase Perovskita por el método PCS se obtiene a partir de la resina, sin la formación de fases intermedias.

El tamaño de partícula obtenido en las muestras es micrométrico por tanto el método químico empleado favorece en cierta medida la síntesis de la fase Perovskita a menor temperatura (600-700°C), pero es idóneo obtener polvos de tamaño nanométrico, por tanto se debe tener un control exhaustivo en la síntesis con un calentamiento más controlando para la formación del polvos de tamaño deseado.

Al analizar los difractogramas se observan también que la anchura de los picos tienden a ser estrecha con el calentamiento, esto indica que al disminuir la estreches se aumenta el tamaño de cristal esto es un indicio clave para comprobar que no se obtuvo tamaño de grano nanométrico. También se obtuvo para todos los sistemas de manganitas índices de Miller correspondientes a una estructura ortorrómbica corroborando esto con un factor de tolerancia mayor a uno.

El método PCS proporciona un 94.74% de rendimientos para los sistema seleccionado y el de Co-precipitación 85.47%, dando la pauta de que el método PCS es más eficaz pues la fase Perovskita se obtiene a partir de la resina, sin la formación de fases intermedias para la obtención de la manganitas.

También se concluye que la temperatura y tiempo de calcinación idóneos para que pierda la mayor parte de materia orgánica proveniente del método de síntesis (PCS) es de 700°C por tres horas; pues en el proceso de tratamiento de calcinación de la muestra se obtiene un 95% de pérdida de materia orgánica, las muestras no se sometieron a mayor temperatura para eliminar por completo la materia orgánica, porque cuando se realice la sinterización es donde se perdería el 5% de materia orgánica restante ya demás pues al elaborar las pastillas se utiliza metilcelulosa al 10% , que también se elimina durante la sinterización.

En el proceso de sinterización, la preparación del polvo a partir de precursores poliméricos muestra una alta densificación y una distribución uniforme en el tamaño de grano. De acuerdo al análisis de densificación el sistema de cobre no puede emplearse para formar parte de la celda de combustible por que la densificación la alcanza a una temperatura menor que la de co-sinterización (1350°C) a temperaturas mayores se da la deformación estructural o difusión de los átomos de Cobre en la estructura del material, se ha determinado así mismo que la temperatura optima de sinterización del sistema dopado con Cobre es de 1000°C como se pudo comprobar con el estudio de densificación de los sistemas dopados con este metal, 350°C por debajo de la temperatura de co-sinterización a la cual se someterán estos materiales para formar parte de la celda de combustible de óxido sólido.

La microestructura del sistema con cobre muestra baja porosidad y tamaños de granos ligeramente grandes en las condiciones de los ensayos. Por su parte, el sistema con níquel mostró una mayor porosidad y tamaños de grano pequeños en comparación al sistema de cobre.

Al realizar la caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales a temperatura ambiente generaba altos valores de resistencia, a raíz de que estos materiales se clasifican como semiconductores, se aumentó la temperatura para verificar si disminuía la resistencia y en efecto disminuyó, por tanto hubo un aumento en la conductividad del material, esto se debe a que al aumentar la temperatura se genera la formación de los portadores de carga, la excitación térmica permite el paso de algunos electrones de la banda de conducción a la banda de valencia. Aunque en los resultados el sistema que presenta una mejor conducción eléctrica es el sistema dopado con cobre este se descarta como candidato para formar parte de la celda de combustible de óxido sólido por que posee una sinterización bastante rápida lo que provocaría en la co-sinterización una contracción más rápida que los demás materiales que conformarían la celda provocando fases aislantes, caída de potencial eléctrico, fracturas, etc.

Con respecto a las propiedades mecánicas, los materiales cerámicos son frágiles y poseen una tenacidad bastante inferior comparada con los metales, pero eso no impide que tengan una gran gama de usos, el material elaborado no estará sometido a manipulaciones rudas.

Por tanto, como conclusión final y de acuerdo con las propiedades estudiadas de la Manganita de Neodimio con estructura Perovskita dopada con níquel, se dice que es la más indicada para ser utilizada como cátodo en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).

## 5 RECOMENDACIONES.

En el transcurso de la investigación nos encontramos con algunos inconvenientes en la elaboración del material, para la cual se brindan las recomendaciones siguientes:

- a) En la síntesis utilizando el método de solución de complejos polimerizables PCS, se debe hacer un calentamiento controlando aumentando la temperatura de forma lenta, y en el momento en que la solución presente un cambio de color (marón) quitar el agitador pues así evita pérdidas en el material.
- b) Se recomienda al efectuar la molienda atrición una muy buena cantidad de perlas de zirconia o de preferencia un molino de bola que permita una disminución bastante grande en el área superficial del material.
- c) Al elaborar los compactos (pastillas) debe agregársele una pequeñísima cantidad de metilcelulosa para que se compacte bien y obtener pastillas que no se fracturen.
- d) Al realizar las micrográficas es recomendable cortar una porción del compacto (pastilla) y no raspar la muestra pues esto dificulta poder visualizar mejor la superficie del material.
- e) En el momento de tamizar debe realizarse en una malla de poro un poco más grande para luego hacerla pasar en la malla de  $53\mu\text{m}$ , así se obtiene una muestra con tamaño de partículas más homogénea, a pesar que se utilizó una malla de  $53\mu\text{m}$  es necesario utilizar una de menor tamaño.
- f) Para la realización de este tipo de investigaciones se debe contar con el equipo adecuado más que todo para la caracterización de los materiales en estudio, entre los equipos y materiales indispensables podemos mencionar difractómetro de rayos X, equipo para realizar análisis térmico que alcancen temperaturas adecuadas para el estudio de estos materiales, entre material se requiere una cantidad mayor de perlas de zirconia, también dispositivos adecuados para el análisis de conductividad eléctrica de estos materiales.

## 6 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1. Gauckler L.J., Beckel D., Buergler B.E., Jud E., Muecke U.R., Prestat M., Rupp J.L.M. & Richter J., "Solid oxide fuel cells: Systems and materials", *Chimia*, 58 (12), 2004, 837-850.
2. Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R. & Noda M., "Perovskite-Type Oxides as Oxygen Electrodes for High-Temperature Oxide Fuel-Cells", *Solid State Ionics*, 22 (2-3), 1987, 241-246.
3. Steele B.C.H., "Materials for Electrochemical Energy-Conversion and Storage-Systems", *Ceramics International*, 19 (4), 1993, 269-277.
4. Steele B.C.H. & Heinzl A., "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, 414 (6861), 2001, pp. 345-352.
5. Minh N.Q., "Ceramic Fuel-Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (3), 1993, 563-588.
6. Badwal S.P.S. & Foger K., "Solid oxide electrolyte fuel cell review", *Ceramic International*, 22 (3), 1996, 257-265.
7. Steele B.C.H., "High Tech Ceramics", ed. Vicenzini P., Vol. A, 1987, Amsterdam: Elsevier Sci. Pu., 105-116.
8. Brown M., Primdahl S. & Mogensen M., "Structure/performance relations for Ni/yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2), 2000, 475-485.
9. Minh N.Q., "Solid oxide fuel cell technology-features and applications", *Solid State Ionics*, 174 (1-4), 2004, 271-277.
10. N.Q. MINH AND T. TAKAHASHI. *Science and technology of ceramic fuel cells*. Elsevier, Amsterdam (1995).
11. Isaacs H.S. & Olmer L.J., "Comparison of Materials as Oxygen Catalytic Electrodes on Zirconia Electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society*, 129 (2), 1982, 436-443.
12. Lau S.K. & Shingal S.C., "Potential electrode/electrolyte interactions in solid oxide fuel cells". *Corrosion*, Vol. 85, 1985, Boston: MS, 345.

13. Taimatsu H., Wada K., Kaneko H. & Yamamura H., "Mechanism of Reaction between Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia", *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (2), 1992, 401-405.
14. Katayama K., Ishihara T., Ohta H., Takeuchi S.J., Esaki Y. & Inukai E., "Sintering and Electrical-Conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ", *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan*, 97 (11), 1989, 1327-1333.
15. Goodenough J.B., "Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites  $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ ", *Physical Review*, 100 (2), 1955, 564-573.
16. Lau S.K. & Shingal S.C., "Potential electrode/electrolyte interactions in solid oxide fuel cells". *Corrosion*, Vol. 85, 1985, Boston: MS, 345.
17. Yokokawa H., Sakai N., Kawada T. & Dokiya M., "Thermodynamic Analysis on Interface between Perovskite Electrode and YSZ Electrolyte", *Solid State Ionics*, 40-1, 1990, 398-401.
18. Sasaki K., Wurth J.P., Gschwend R., Godickemeier M. & Gauckler L.J., "Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors – Cathodic polarization and ohmic resistance", *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (2), 1996, 530-543.
19. Horita T., Yamaji K., Ishikawa M., Sakai N., Yokokawa H., Kawada T. & Kato T., "Active sites imaging for oxygen reduction at the  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$  interface by secondary-ion mass spectrometry", *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (9), 1998, 3196-3202.
20. Moreno Berto. "Adecuación de las propiedades de tintas y esmaltes a los sistemas de aplicación y técnicas decorativas". *Tecnología Cerámica* 280, 52-85, 2001.
21. Martín C. Eva, síntesis y caracterización de materiales cerámicos y/o metálicos y desarrollo de ensamblajes de electrodo-membrana, para aplicaciones electroquímicas y electrocatalíticas, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2003.
22. D.A. Fumo "Cimentos em betões Refractários LCC e ULCC: Síntese, Mecanismo de Hidratação e Interação com os Microenchedores". Tesis doctoral. Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro. Universidad de Aveiro, Portugal. 1997.

23. Lovera G. Rafael, Caracterización Textural de Adsorbentes, Universidad de Concepción, Chile.
24. Klug H.P. & Alexander L.E., "X-Ray Diffraction Procedure of Polycrystalline and Amorphous Materials", 2<sup>a</sup> ed, 1974, New York: John Wiley & Sons.
25. Djuricic B. & Pickering S., "Nanostructured cerium oxide: Preparation and properties of weakly-agglomerated powders", *Journal of the European Ceramic Society*, **19** (11), 1999, 1925-1934.
26. Morales. "Preparación y evaluación de pilas de combustible de óxido sólido en una sola cámara operadas con hidrocarburos" 17-18.
27. Moure C. Proceedings: Máster en Pilas de Combustible de Óxido Sólido. Octubre 2003, Madrid (España).
28. Kilner J., Proceedings: Máster en Pilas de Combustible de Óxido Sólido. Octubre 2003, Madrid (España).
29. Vanesa Gil Hernández. "Preparación y Caracterización de Materiales Cerámicos para su uso como componentes: Electrolito, Ánodo Y Cátodo, en pilas de combustible de Óxido Sólido de temperatura intermedia. Estudio de sus compatibilidades". Instituto de Cerámica y Vidrio Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid 2006.
30. Karim D.P. & Aldred A.T., "Localized Level Hopping Transport in La(Sr)CrO<sub>3</sub>", *Physical Review B*, 20 (6), 1979, 2255-2263.
31. [www.bdigital.unal.edu.com/4261/212299928.20112.pdf](http://www.bdigital.unal.edu.com/4261/212299928.20112.pdf)
32. Faraldos M. & Goberna C., "Técnicas de análisis y caracterización de materiales", 2003, CSIC: Madrid.
33. Anthony R. West, "Solid State Chemistry and its Applications" John Wiley and Sons Ltd, 1984.
34. Gulgun M.A., Nguyen M.H. & Kriven W.M., "Polymerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (3), 1999, 556-560.
35. Kittel C., "Introducción a la física del estado sólido", 3<sup>a</sup> ed, ed. A. Reverté S., 1993, España, 189-216.

36. Verwey J.W., "Controlled-valency semiconductors", ed. 5 Philips Res. Rep., 1950, 173-187.
37. Kakihana M., Arima M., Yashima M., Yoshimura M., Mazaki H. & Yasuoka H., "Chemical design for functional multicomponent oxides by polymerized complex method", en Advances Materials'93, I/A: Ceramic Powders, Corrosion and Advanced Processing. 1994, Elsevier Science: New York, 801-806.
38. Uekawa N., Sukegawa T., Kakegawa K. & Sasaki Y., "Synthesis of lead nickel niobate-barium titanate system by oxidation of polyethylene glycol-cation complex", Journal of the American Ceramic Society, 85 (2), 2002, 329-334.
39. Brown D.W., Floyd A.J. & Sainsbury M., "Organic Spectroscopy", 1988, New York: John Wiley & Sons, 30-49.
40. Bosman A.J. & Vandaal H.J., "Small-Polaron Versus Band Conduction in Some Transition-Metal Oxides", Advances in Physics, 19 (77), 1970, 1.
41. [http://146.83.6.25/literatura/seminarios\\_charlas/Celdas.pdf](http://146.83.6.25/literatura/seminarios_charlas/Celdas.pdf)
42. Kuo J.H., Anderson H.U. & Sparlin D.M., "Oxidation Reduction Behavior of Undoped and Sr-Doped LaMnO<sub>3</sub> - Defect Structure, Electrical-Conductivity, and Thermoelectric-Power", Journal of Solid State Chemistry, 87 (1), 1990, 55-63.
43. Castellanos M.A. & Quintana P., Sinterización, in Introducción a la Electrocerámica, Editores: Fenández J.F. & de Frutos J., 2003, Fundación Rogelio Segovia: Madrid.
44. Rahaman M.N., "Ceramic processing and sintering", 2<sup>a</sup> ed, 2003, New York: Dekker, M. Inc.

## 7 ANEXOS

### **Anexo 1:**

Ejemplo de como se realizan los cálculos para determinar la cantidad de precursores metálicos se utilizaran, ejemplo para obtener 1 gramo de la muestra  $\text{NdMnO}_3$ .

$$X_n(\text{NdMnO}_3) = \frac{1\text{gNdMnO}_3}{PM \text{NdMnO}_3}$$

$$Y_n(\text{Nd}) = X_n(\text{NdMnO}_3) \left[ \frac{1 \text{ molNd}}{1 \text{ mol}(\text{NdMnO}_3)} \right]$$

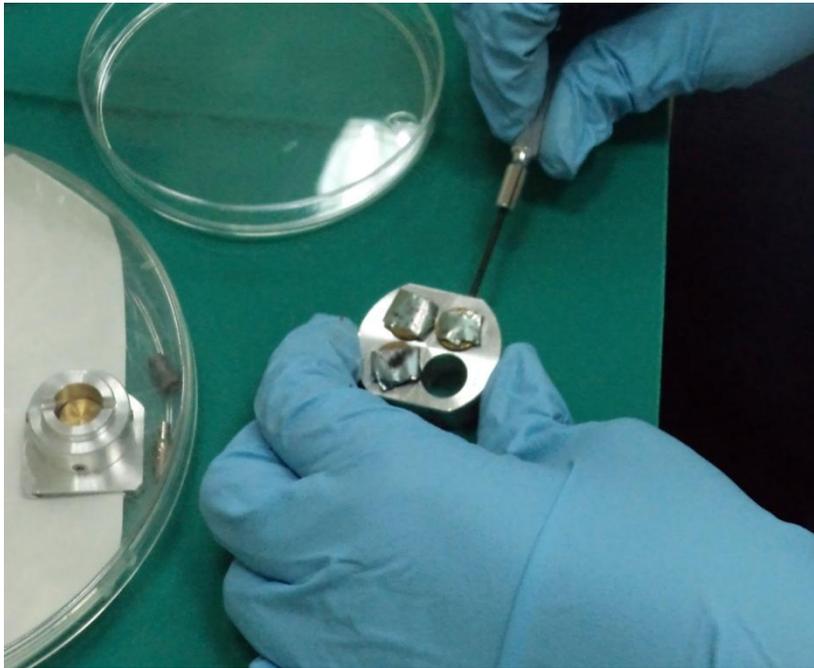
$$\text{g. Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = Y_n(\text{Nd})PM_{\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

### **Anexo 2:**

Equipo para microscopía electrónica de barrido.



**Figura 34. Bal-TecSputterCoater SCD 050 (CENSALUD-UES)**



*Figura 35. Dispositivo para asegurar los porta muestras.*



*Figura 36. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 5510 (CENSALUD-UES)*

### ***Anexo 3:***

Método Co-precipitación de hidróxido.



***Figura 37. Sistema de filtración método Co-precipitación de hidróxido.***



***Figura 38. Filtración por método Co-precipitación de hidróxido.***

## **Anexo 4:**

Hornos utilizados para la calcinación y sinterización.



***Figura 39. Horno Barnstead international modelo FDI 1500M; 25°C a 1200°C, utilizado para la calcinación de los materiales.***



***Figura 40. Horno tubular MTI corporation modelo GSL 1600X; 25°C a 1600°C; utilizado para la sinterización de los materiales.***