



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES



**II ENCUENTRO DE INVESTIGACIÓN
DEL ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS
DE LA TIERRA Y MATERIALES**

**XII Seminario de Investigación
del Programa de Doctorado en
Ciencias de los Materiales**



ISBN 978-607-182-054-6

8, 9 y 10 de Junio de 2009





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES



ÍNDICE DE TRABAJOS

[ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA DE LINGOTES COLADOS VÍA PLANO INCLINADO](#)

[BENEFICIO DE CAOLÍN PROCEDENTE DEL MUNICIPIO DE AGUA BLANCA POR FLOTACIÓN INVERSA: PRUEBAS PRELIMINARES](#)

[CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA Y ESTRUCTURAL DE MESOFASES EN LA FAMILIA DE LOS \$\alpha\$ -ALCANODIOLES Y SUS ALEACIONES \(\$C_{N}H_{2N-2}O_2\$ CON \$4 \leq N \leq 30\$ \)](#)

[CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO EN UNA SOLUCIÓN TIPO NACE TM 0177 EN PRESENCIA DE HIDROCARBURO](#)

[EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE LIXIVIACIÓN DE PLATA EN EL SISTEMA \$O_2 - S_2O_8^{2-}\$, DE LOS JALES DE PACHUCA, HGO](#)

[EFFECTO DEL PH EN LA CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO EN AGUAS AMARGAS](#)

[ESTIQUIOMETRIA DE LA REACCIÓN DE LA JAROSITA DE RUBIDIO ARGENTIFERA EN MEDIO NaOH](#)

[ESTUDIO COMPARATIVO DEL REACTIVO FENTON CONTRA EL REACTIVO FENTON MODIFICADO EN LA DEGRADACIÓN DE FENOL Y 4-CLOROFENOL](#)

[ESTUDIO TEÓRICO – EXPERIMENTAL DE FURANOS SUSTITUIDOS Y SU ACTIVIDAD COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN](#)

[ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS DE METALES NOBLES SOBRE SUPERFICIES OXIDADAS SIMILARES A LAS DEL REACTOR DE LA CENTRAL DE LAGUNA VERDE \(CNLV\) U1 DEL TIPO BWR](#)

[EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL PROYECTO DE RECICLAJE DE RESIDUOS DE PET](#)

[MECANOSÍNTESIS DE COMPUESTOS DE TIPO A-DIIMINAS EMPLEADOS COMO POTENCIALES INHIBIDORES DE CORROSIÓN](#)

[MECANOSÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FERRITAS DE MANGANESO](#)

[OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS DEL SISTEMA \$Eu_xCa_{1-x}MnO_3\$ POR EL MÉTODO POLIOL](#)

[RECUPERACIÓN DE \$Ag^+\$ CONTENIDA EN PLACAS RADIOGRÁFICAS SOBRE TI EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO TIPO PRENSA](#)

[SIMULACIÓN DE LOS FENÓMENOS ELECTROKINETICOS EN UNA CELDA DE ELECTROREMEDIACIÓN](#)

[SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CÁTODOS DE \$Ca_xLa_{1-x}MnO_2\$ PARA SU APLICACIÓN EN CCOS](#)

[SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS FOSFONADOS PRECURSORES DE POLÍMEROS DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE](#)

[SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS OLIGOFENILENVINILIDENOS PORTADORES DE QUINOCINAS Y POLIIMINAS PARA EL DESARROLLO DE DIODOS EMISORES DE LUZ ORGÁNICOS](#)

[SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NUEVO MONÓMERO ÁCIDO O-ACRILILAMINOFENILARSÉNICO \(O-AAFA\) Y LOS POLÍMEROS POLI\(O-AAFA\) Y POLI\(O-AAFA-CO-ACIDO METACRILICO\)](#)





SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CÁTODOS DE $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ PARA SU APLICACIÓN EN CCOS

I.A.Lira Hernández, R.S.Monroy V., F.Sánchez De Jesús, A.M.Bolarín Miró
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo –AACTyM, Carr.Pachuca-Tulancingo Km 4.5,
Pachuca 42184, Hidalgo, México
ivanlira04@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se obtuvieron y caracterizaron cátodos de $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, para su aplicación en CCOS. Para ello se sintetizaron los materiales de los cátodos, $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ mediante la mecano-síntesis de mezclas estequiométricas de óxidos metálicos: La_2O_3 , CaO y Mn_2O_3 , variando x desde 0 hasta 1, en intervalos de 0.1. La mecano-síntesis se llevó a cabo con un molino SPEX 8000D, realizando moliendas durante distintos intervalos de tiempo a temperatura ambiente, en atmósfera oxidante y empleando una relación en peso de bolas:polvo de 10:1. Se empleó Difracción de Rayos X para dar seguimiento al proceso de síntesis y para evaluar el efecto del nivel de dopaje y el tiempo de molienda sobre la estructura cristalina. El análisis térmico se usó para determinar las composiciones con mayor estabilidad térmica. Mezclas de polvos de $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ con diferentes proporciones de lubricante (10, 15 y 20% en peso) se compactaron a 200 MPa en prensa hidráulica y se sinterizaron modificando las condiciones de sinterización: tiempo y Temperatura, con el fin de obtener cátodos para CCOS. Se determinó la porosidad y conductividad de los cátodos en función de la temperatura de trabajo, empleando un mili ohm-metro de corriente directa de la marca GWINSTEK, modelo GOM-802. Se obtuvieron exitosamente manganitas del tipo $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ a partir de 4.5 h de molienda. La estructura y el tiempo necesario para la síntesis dependen del valor de x , pero después de 7 h todas estaban sintetizadas independiente de x . Se cuantificaron los parámetros de red en función de x . Las composiciones más estables son aquellas con niveles de dopaje (x) entre 0.4 y 0.6. Los compactos sinterizados durante 3 horas a 1100, 1200 y 1300°C con el 10% de lubricante, consiguen conductividades eléctricas aceptables a temperaturas cercanas a 400°C, pero al incrementar el tiempo de sinterización se genera una disminución en el número de poros, reduciendo la capacidad de flujo de O_2 en el cátodo mientras que los compactos sinterizados que mejor cumplirían su desempeño como cátodos en celdas de combustible de óxido sólido, son aquellos donde se incorporó el 10% de lubricante y se sinterizaron a una temperatura de 1100°C durante una hora.

Introducción

Las manganitas con estructura perovskita y sus diferentes estructuras derivadas han sido sujetas de mucha atención las cuales presentan la siguiente fórmula $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$), estudiada por más de 50 años [1]. A raíz del descubrimiento de sus propiedades eléctricas y magnéticas, Estos materiales presentan un gran número de aplicaciones



tecnológicas como son: dispositivos magnéticos para diversos medios de grabación y su potencial aplicación en celdas de combustible del tipo óxido sólido (CCOS) al considerar que es una eficiente fuente de energía renovable, constante y no contaminante [2].

Existen diversos métodos para lograr la síntesis de materiales, pudiendo ser por descomposición térmica, coprecipitación, sol gel, hidrotérmica y mecanosíntesis, que es la técnica utilizada por tener ciertas ventajas con respecto a las otras, como el corto tiempo empleado para obtener el producto final. Éste último fue el utilizado en este trabajo, empleando un molino Spex 8000D de alta energía, siendo una forma versátil y económica de síntesis de manganitas mediante molienda, capaz de producir materiales en no equilibrio, incluyendo materiales amorfos, nanoestructurados, compuestos y sistemas sólidos supersaturados, dando lugar a transformaciones de fase debido a las fuerzas de impacto y altas energías sucesivas de colisión [3-7].

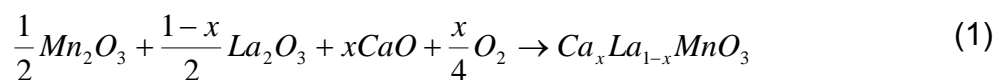
Por otro lado los análisis de estabilidad térmica de diferentes materiales dependen de un gran número de factores, entre estos están, los elementos empleados para generar dopajes, como se menciona en el párrafo anterior y el método de síntesis utilizado para generar diversas aleaciones de materiales,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

El propósito del presente trabajo es con la finalidad de analizar el efecto que provocan las diferentes concentraciones de calcio como agente dopante sobre sitios de lantano, así como al igual observar si se presentan cambios en función de diferentes tiempos de molienda y determinar cual presenta mejor estabilidad térmica de las diferentes manganitas y por último establecer cuál es el comportamiento que se obtiene sobre resistividad eléctrica en particular para la composición $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ al variar el nivel de lubricante, la presión y la temperatura de sinterización con la finalidad de encontrar las mejores condiciones sobre conductividad

Materiales y Procedimiento Experimental

Para la síntesis de las manganitas se emplearon como materiales precursores los siguientes óxidos de polvo marca Aldrich: Mn_2O_3 (con una pureza igual a 99%), La_2O_3 (> a 99.9%), CaO (> a 99.9%). Se mezclaron los materiales precursores en las proporciones estequiométricas como se muestra en la ecuación 1, variando el porcentaje de calcio desde $X=0$ hasta $X=1$ con incrementos de 0.1.

Para llevar a cabo la reacción se proceso la mezcla inicial en un molino SPEX 8000D de alta energía con dos viales de acero inoxidable de 60 cm^3 con balines de acero de 10 mm de diámetro durante 3, 4.5 y 7 horas de molienda, efectuadas en intervalos de 1.5 horas dejando lapsos de 30 minutos entre cada ciclo hasta completar el tiempo de molienda correspondiente a temperatura ambiente, cabe resaltar que en estudios anteriores sean realizado moliendas entre 0 y 20 horas donde sea determinado el tiempo de molienda en el que se obtiene la manganita de acuerdo a los resultados previos. Donde después de 3 horas la reacción es completada. [8-9]





Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presentan los patrones de difracción de polvos sintetizados de $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ para x de 0 a 1, las cuales se obtuvieron por molienda reactiva de las mezclas estequiométricas de óxidos durante 7 h. Estudios previos [10] muestran que las manganitas con diferentes niveles de dopaje con Ca se sintetizan en todos los casos después de 7 horas de molienda, es por ello que se seleccionó este tiempo de síntesis. Se aprecia en esta figura un ligero desplazamiento hacia la derecha en el ángulo de 2θ alrededor de 40° a medida que incrementa el nivel de sustitución por calcio (valor de x); lo anterior está asociado a cambios en los parámetros de red e incluso en la estructura, considerando que la primera composición que presenta un dopaje tiene estructura monoclinica y en la medida que incrementan los dopajes se presentan estructuras ortorrómbicas.

Para entender mejor el efecto del nivel de dopaje sobre la red cristalina, se muestra en la Fig. 2 como varía el parámetro de red en función de diferentes niveles de dopaje de calcio a un tiempo de 7 horas de molienda, el cálculo de los parámetros de red reportados (teóricos) fue realizado con ayuda de los archivos de difracción de polvos obtenidos de la base de datos del programa Findit mientras que para obtener los parámetros de red calculados (experimentales) de cada una de las diferentes composiciones por medio de mecano-síntesis fue a través del programa MAUD donde se llevaron a cabo los diferentes refinamientos Rietveld, observando que existen pequeñas variaciones del teórico con respecto al calculado, asociados a diferencias mínimas entre éstos, sin embargo donde si existen cambios en la estructura cristalina es para LaMnO_3 con estructura trigonal-romboédrica y para $\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ con una estructura monoclinica mientras que las restantes presentan una estructura cristalina de tipo ortorrómbica.

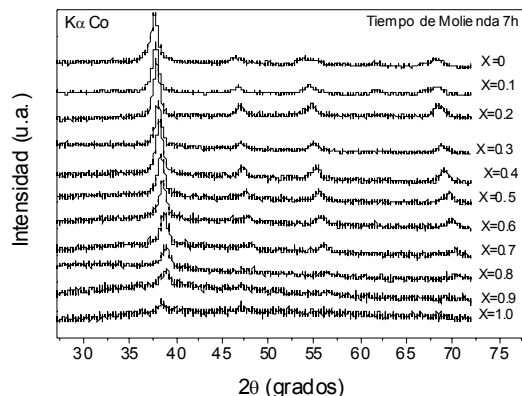


Fig. 1 Difracción de Rayos X de los diferentes dopajes a 7 h. de molienda con radiación de Co

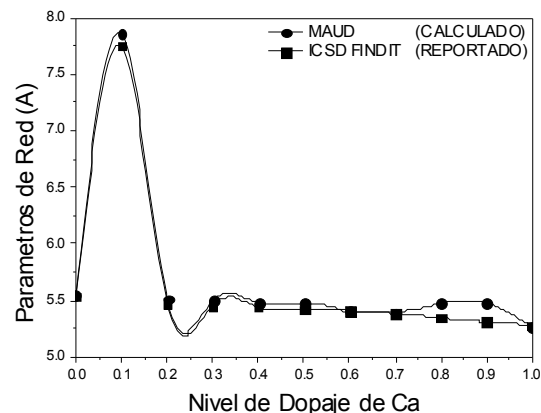


Fig. 2 Parámetros de red teóricos y experimentales en función de la concentración de Ca.

En la Fig. 3 se presentan las manganitas siguientes: LaMnO_3 , $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_3$ y CaMnO_3 a 4.5 horas de molienda quienes presentan comportamientos diferentes entre estas, para el caso de la manganita de lantano existe una mayor inestabilidad térmica ya que presenta variabilidad al contar con varios desprendimientos y absorbimientos de calor, para el caso de la manganita con un dopaje de $X=0.3$ existen sólo dos eventos de tipo exotérmico y endotérmico, en lo que respecta a la manganita de calcio después de 200°C presenta ligeras variaciones térmicas de acuerdo al análisis mediante DSC y al someterla a una temperatura por encima de 700°C a partir de 800°C empieza a perder energía., por lo que las composiciones con dopajes intermedios presentan mejores propiedades, puesto que



pierden menos peso y energía manteniendo de esta manera una mejor estabilidad, sin embargo es necesario resaltar que será necesario complementar con otra técnica de caracterización.

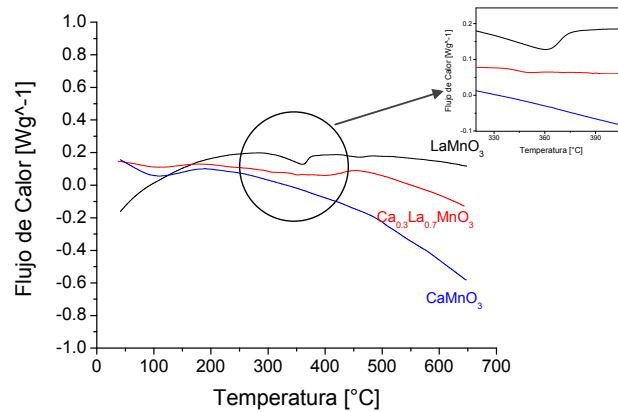


Fig. 3. DSC de manganitas con diferentes niveles de dopaje a 4.5 horas de molienda

Compactos sinterizados de mezclas de $Ca_{0.3}La_{0.7}MnO_3$, CLM, con diferentes proporciones de etilenbisestearamida, EBS, (cátodos), fueron caracterizados eléctrica y físicamente. En la Fig. 4 se presenta el efecto de la temperatura de sinterización y proporción de lubricante sobre la porosidad de compactos sinterizados durante 3 horas y adicionalmente, se presentan las micrografías obtenidas con microscopía electrónica, donde se muestra la fractura del compacto de manganita en cada una de las condiciones indicadas.

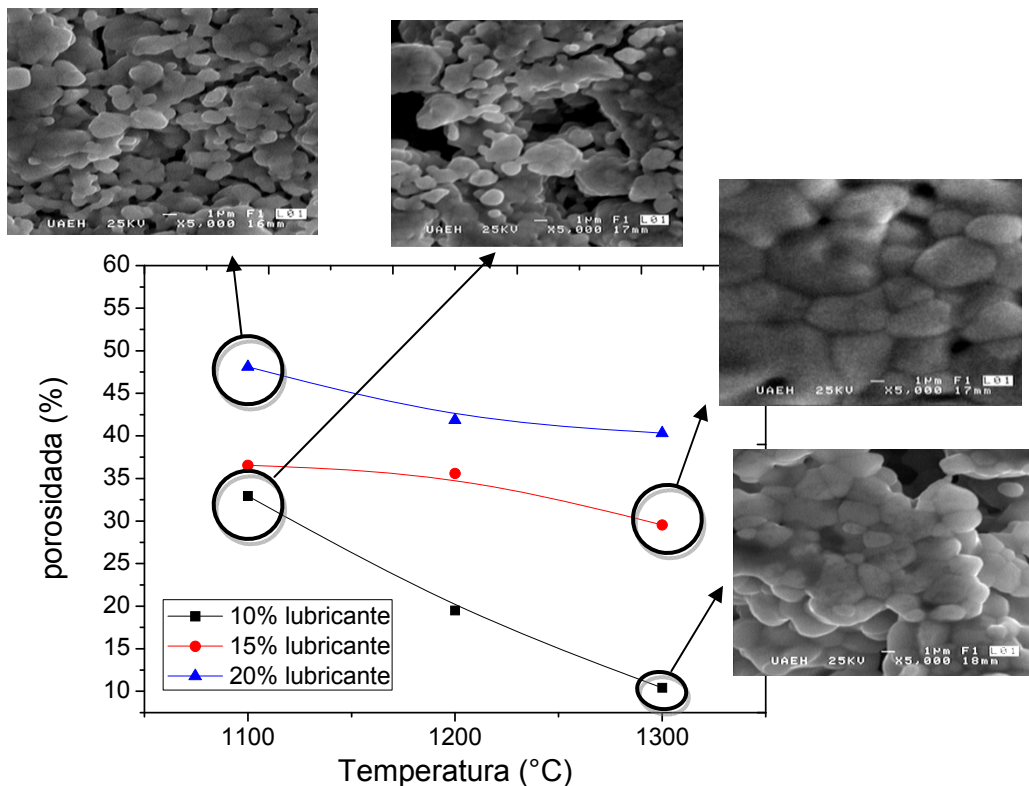


Fig. 4. Efecto del % de lubricante sobre la porosidad. Compactos sinterizados por 3 h.



Los resultados muestran que la porosidad disminuye con el incremento de la temperatura, del tiempo de sinterización y con la cantidad de lubricante en la mezcla de partida. El análisis de las micrografías permite confirmar lo señalado en el párrafo anterior, a la vez que ayuda a asegurar la presencia de gran número de porosidad interconectada en todos los casos, que es una de las características de los cátodos, para permitir la movilidad del hidrógeno molecular. Adicionalmente se aprecia que al incrementar la temperatura de sinterización hasta 1300 °C, incrementa notablemente el tamaño de partícula, como consecuencia de el fomento de la difusión, y al disminuir el % de lubricante, la porosidad es mucho más homogénea

Paralelamente, se evaluó el efecto de los parámetros de sinterización: % de EBS; temperatura de sinterización y tiempo de sinterización sobre la conductividad eléctrica a diferentes temperaturas de trabajo. Se muestran en la Fig. 5, los resultados de conductividades en función del tiempo y temperatura de sinterización obtenidos para mezclas de CLM con 20%, empleando el gráfico de Mizuzaki.

En la Fig. 5 sólo para los compactos sinterizados a 1300°C se observa una zona lineal (ampliación), típico de óxidos con estructura estequiométrica ideal. Se aprecia que al incrementar la temperatura de trabajo del compacto, desde la temperatura ambiente (0.0033 K⁻¹) hasta aproximadamente 500°C (0.00125 K⁻¹) existe un aumento sustancial en la conductividad, después de este valor se produce un cambio en la pendiente, denotando un incremento mínimo en la conductividad hasta los 720°C (0.0010 K⁻¹), por último, la conductividad aumenta hasta su valor máximo a 1140°C (0.0007 K⁻¹).

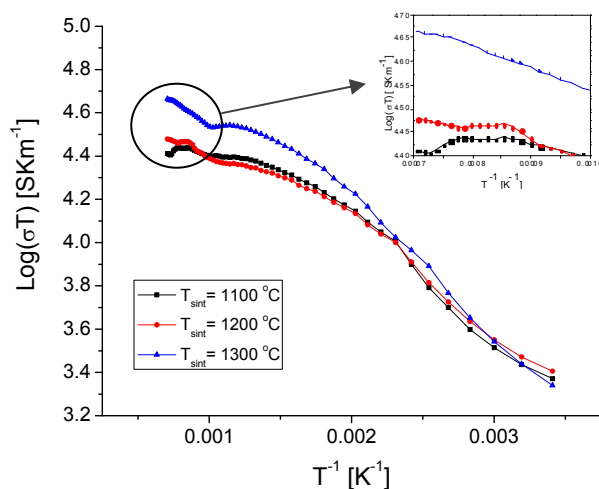


Fig.5 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura de trabajo de cátodos de CLM con 20% de EBS y sinterizados durante 1 hora.

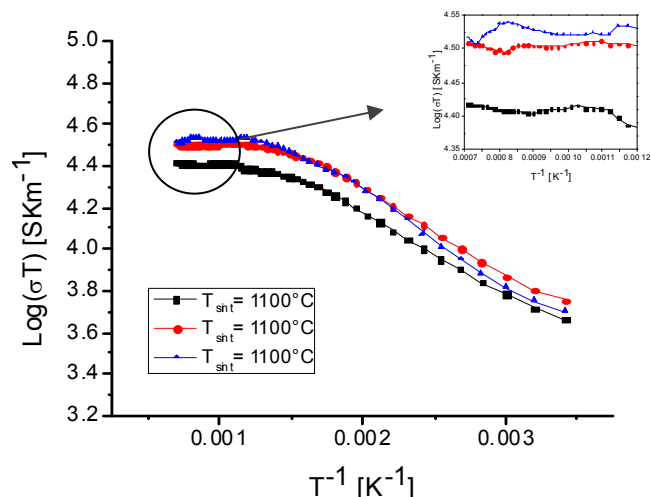


Fig.6 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura de trabajo de cátodos de CLM con 10% de EBS y sinterizados durante 3 h.

Por otra parte, y debido a que no se pueden realizar cálculos de pendientes (energía de activación), sólo se compara el valor de la ordenada. En este caso, la ordenada al origen es mayor para el tratamiento a 1300°C y se supone que la energía de activación sea la menor. Esto probablemente pueda asociarse con el crecimiento de grano a mayor temperatura, lo cual resulta en aumento de la conductividad iónica, incrementando los caminos por los que



puede viajar el ión a través del material y a su vez, a través de huecos aniónicos. Al disminuir la temperatura de sinterización a 1200°C , la ordenada es menor, lo cual puede indicar menor energía de activación efecto que se refuerza para cátodos sinterizados a 1100°C . Este comportamiento, en el orden de ideas anterior, nos muestra un desorden de la estructura que a esa temperatura es indicio de movimiento iónico y estructural. Esta también sea probablemente la causa de una disminución en la energía de activación para la conductividad y con ello un aumento en la energía cinética, que contribuye a la conductividad iónica.

En la Fig. 6 se muestran el efecto del tiempo de sinterización sobre la conductividad eléctrica, dado que en este gráfico se muestran los mismos cátodos que en la Fig. 5, pero sinterizados durante 3 horas. Se aprecia un incremento considerable en la conductividad independiente de la temperatura, asociado al tiempo de sinterización y por lo tanto, mayor difusión. Adicionalmente se observa una disminución en la pendiente con respecto a los casos anteriores, lo cual puede ser debido a la estabilización estructural con un incremento en el tiempo de sinterización. De esta manera, la energía de activación de los cambios es menor y por lo tanto, la conductividad menor. Esto nos hace concluir que para aplicación en celdas de combustible, se busca mayor desorden, dado por la cantidad de defectos en el material. Esta condición se favorece si se disminuye el tiempo de sinterización, sin embargo, se prevé tener después de un tiempo de operación, cuando el material de la celda se estabilice.

Adicionalmente se evaluó el efecto del % de lubricante sobre la conductividad. Se muestra alguno de los resultados obtenidos para mezclas de CLM con 20% de lubricante en la Fig. 7, observando que al acrecentar la temperatura de sinterización en todos los casos, se obtienen valores relativamente altos de conductividad a temperatura ambiente y a 1140°C .

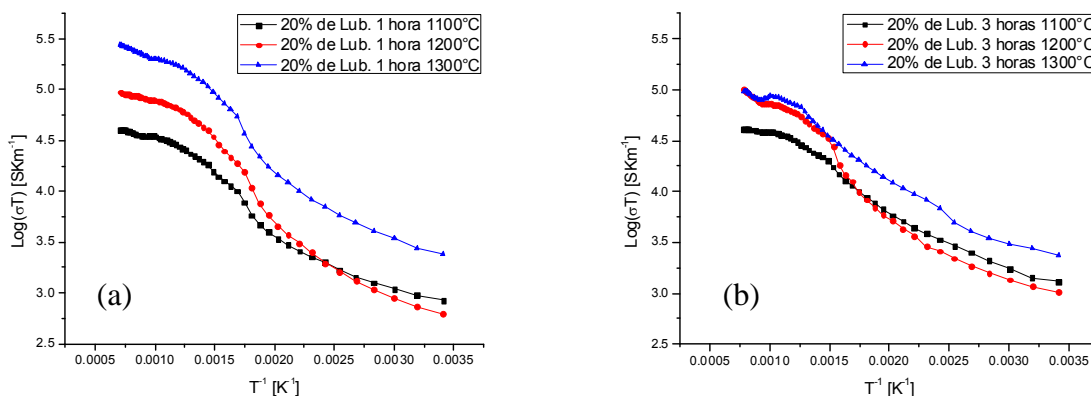


Fig.7. Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura de trabajo de cátodos de CLM con 10% de EBS y sinterizados durante (a) 1 y (b) 3 h.

Los cambios asociados en los compactos con 10% de lubricante a las diferentes temperaturas pueden adjudicarse directamente al crecimiento de grano y cantidad de sitios interconectados entre granos. Cuando se sinteriza sólo por una hora (Fig.7a), las diferencias entre conductividades son más notables, debido en parte a la limitación de crecimiento de grano por el tiempo de difusión. En general al disminuir la proporción de lubricante, es mayor el número de interconexiones entre las partículas y por lo tanto, es mayor la conductividad.



Conclusiones

El proceso mecanoquímico de síntesis de manganitas de lantano dopadas con calcio $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ se completó exitosamente en las condiciones seleccionadas después de 7 horas de molienda, independiente del nivel de dopaje (X). El análisis de los patrones de difracción de RX ayudaron a conocer el efecto del nivel de dopaje sobre la estructura cristalina ortorrómbica, concluyendo el efecto de deformación que genera la presencia de átomos de diferentes características físico-química.

Las manganitas obtenidas, independiente del nivel de dopaje, presentaron muy buena estabilidad térmica desde temperatura ambiente hasta 1600°C , no pudiendo distinguir ningún cambio estructural durante el tratamiento térmico.

Se obtuvieron cátodos de CLM con el nivel de dopaje de $x=0.3$, prensando mezcla de polvo de manganita con diferentes proporciones de EBS a 200MPa. Los cátodos presentan elevada porosidad (hasta del 48% en volumen), de la cual el 80% es interconectada y con buena distribución en el material. Adicionalmente se evaluó el efecto de los parámetros de sinterización: temperatura, tiempo y % de EBS, sobre la conductividad eléctrica, concluyendo que los materiales óptimos para la obtención de cátodos útiles para CCOS son: mezclas con 10% en peso de EBS, sinterización a 1100°C durante 1 hora en atmósfera oxidante (aire).

Referencias

- [1] J.M.D. Coey, M. Viret Physics Department, Trinity College Dublin 2, Ireland and S. Von Molnár, Martech, Florida State University, Tallahassee, FL 32306 Mixed-valence manganites
- [2] Saswati Ghosh, Abhijit Das Sharma, Rajendra Nath Basu, and Himadri Sekhar Maiti Influence of B site Substituents on Lanthanum Calcium Chromite Nanocrystallite Materials for a SOFC
- [3] T. Nasu, K. Nagaoka, N. Itoh and K. Suzuki, J.Non-Cryst. Solids, 122 216. (1990).
- [4] E.Hellsten and L. Schultz, Mater. Sci. Eng., 97 39. (1988).
- [5] O. Kohmoto, N. Yamaguchi and T. Mori, J. Mater. Sci., 29 3221. (1994)
- [6] K.A. Krivoroutchko, T.Kulik, V.I.Fadeeva and V.K.Portnoy, J.Alloys and Compounds, 333 225.
- [7] M.E. McHenry, M. A. Willard and D.E. Laughlin, Progr. Mat.Sci., 44 291. (1999).
- [8] A.M. Bolarin F. Sanchez, S.Palomares, J.A.Aguilar, G.Torres, J.Alloys Comp. 436 335-340. (2006).
- [9] A.M. Bolarin F.Sanchez, A.Ponce, E.E. Martinez, Mat. Sci.Eng. 454-455 69-74. (2007).
- [10] Crystal structure analysis of $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$, $\Delta x = 0.1$) prepared by mechanosynthesis