

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD QUERETARO**

**Síntesis y evaluación de materiales cerámicos para su aplicación en
celdas de combustible en estado sólido**

Tesis que presenta

M. en C. Claudia Alicia Cortés Escobedo

Para obtener el grado de

Doctora en ciencias

CINVESTAV IPN
USBI INFORMACION Y DOCUMENTACION
SERVICIO DOCUMENTAL

En la especialidad de
Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Director de tesis: Dr. Juan Muñoz Saldaña

Santiago de Querétaro, Qro.

Septiembre 2007

CLASIF.:	TA404.2.67 2007
ADQUIS.:	ISI-093
FECHA:	2-11-2008
PROCED.:	DON-2008
	\$

I.D. 137867-2001

Agradecimientos

Agradezco ampliamente a:

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca asignada, los apoyos económicos para la formación de investigadores y el proyecto P-44850.

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña por la dirección de esta tesis, así como por la paciencia, soporte moral, confianza y todas las enseñanzas técnicas, profesionales y personales que me brindó.

A la familia Sánchez Bolarín por las atenciones, la confianza, amistad y apoyo en estos últimos años.

A los doctores Rafael Ramírez Bon, Francisco Espinoza Beltrán, Yevgen Prokhorov, J. D. Oscar Barceinas Sánchez y Ana María Bolarín Miró por las valiosas sugerencias y correcciones realizadas a este trabajo.

A los técnicos: Ing. Pedro García Jiménez, Agustín Galindo Sifuentes, Ing. J. Eleazar Urbina Álvarez, I. Q. María del Carmen Delgado Cruz, Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo y Q. A. Martín A. Hernández Landaverde por el soporte técnico en la caracterización de materiales.

A Julio César Caicedo Angulo por el apoyo en las mediciones eléctricas en baja temperatura y todos los amigos colombianos de la Universidad del Valle, Colombia, por las atenciones brindadas durante mi estancia en su institución.

A Iván Lowy Samperio Gómez y Rocío Contreras Guerrero por el apoyo en las mediciones eléctricas de alta temperatura y de XPS.

A Víctor Manuel Cabrera por su ayuda en la síntesis y consolidación de manganitas.

A la Lic. Irene Amezcua Murguía y la Lic. Elvia Araujo Gudiño por su apoyo en los trámites.

Al M. en C. R. Alvaro Vargas Ortiz, por el apoyo y compañía.

A los profesores investigadores y compañeros estudiantes del CINVESTAV.

Contenido General

<i>Agradecimientos</i>	<i>iii</i>
<i>Contenido General</i>	<i>v</i>
<i>Índice de figuras</i>	<i>vii</i>
<i>Índice de tablas</i>	<i>xiii</i>
<i>Resumen</i>	<i>xiv</i>
<i>Abstract</i>	<i>xv</i>
<i>1. Introducción</i>	<i>1</i>
<i>2. Objetivos</i>	<i>6</i>
<i>2.1. Metas</i>	<i>6</i>
<i>3. Antecedentes</i>	<i>8</i>
<i>3.1. Química de defectos</i>	<i>8</i>
<i>3.2. Fenómenos que ocurren en la interfase cátodo-electrolito en celdas de combustible de óxidos sólidos</i>	<i>12</i>
<i>3.3. Molienda de alta energía</i>	<i>13</i>
<i>3.4. Técnicas de síntesis de manganitas de lantano</i>	<i>32</i>
<i>4. Metodología experimental</i>	<i>34</i>
<i>4.1. Mecanosíntesis de cátodos</i>	<i>35</i>
<i>4.1.1. Molienda</i>	<i>36</i>
<i>4.1.2. Caracterización</i>	<i>37</i>
<i>4.1.2.1. Difracción de Rayos X</i>	<i>37</i>
<i>4.1.2.2. Microscopía electrónica de barrido</i>	<i>38</i>
<i>4.1.2.3. Microscopía electrónica de transmisión</i>	<i>38</i>
<i>4.1.2.4. Tamaño de partícula</i>	<i>38</i>
<i>4.1.2.5. Contaminación de hierro</i>	<i>38</i>
<i>4.1.2.6. Análisis térmico</i>	<i>38</i>
<i>4.1.2.7. Propiedades mecánicas del medio de molienda</i>	<i>39</i>
<i>4.1.2.8. Espectroscopia Raman</i>	<i>39</i>
<i>4.1.2.9. Espectroscopia de fotoemisión de rayos X</i>	<i>39</i>
<i>4.2. Maximización de porosidad</i>	<i>40</i>
<i>4.2.1.1. Densidad por método de Arquímedes</i>	<i>40</i>

4.2.1.2.	<i>Medición de conductividad eléctrica</i>	41
4.3.	<i>Determinación de zirconatos de lantano y estroncio</i>	41
5.	<i>Resultados y discusión</i>	42
5.1.	<i>Mecanosíntesis de cátodos</i>	42
5.1.1.	<i>Síntesis en una etapa</i>	42
5.1.2.	<i>Síntesis en dos etapas</i>	73
5.1.3.	<i>Síntesis por activación térmica</i>	95
5.2.	<i>Preconsolidación de compuestos LSM</i>	104
5.3.	<i>Medición de conductividad eléctrica</i>	111
5.4.	<i>Interfase cátodo-electrolito</i>	118
5.4.1.	<i>Mezclas de polvos YPSZ-LSM</i>	118
5.4.2.	<i>Erosión catódica de YPSZ y depósito sobre manganitas de lantano.</i>	134
6.	<i>Conclusiones</i>	138
7.	<i>Bibliografía</i>	142

Índice de figuras

Figura 1. 1. Esquema del concepto de operación de una CCOS.....	3
Figura 3.3. 1 Esquema de las cinco etapas del aleado mecánico según Benjamín y Volin. ³⁷	17
Figura 3.3. 2 Diagrama esquemático de la evolución microestructural que ocurre durante el AM de sistemas dúctil/frágil. ⁴⁴	18
Figura 3.3. 3 Partícula con un enlace A/B (casi horizontal). Dislocación en A y B (cerca de las líneas verticales) que intersectan el enlace A/B. Las figuras (a), (b) y (c) denotan tiempos sucesivos en el proceso de AM. Para mayor claridad, la forma de las partículas se asume constante. ⁵⁷	21
Figura 3.3. 4 Variación de la temperatura del vial de molienda durante la aleación mecánica cuando se lleva a cabo una reacción de combustión. ⁶¹	23
Figura 5.1.2. 1 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{II} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a 1000°C/10h sin estroncio.....	74
Figura 5.1.2. 2 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{II} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a 1000°C/10h con 15% de estroncio en sitios La.	74
Figura 5.1.2. 3 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{II} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a 1000°C/10h con 20% de Sr en sitios La.	75
Figura 5.1.2. 4 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{III} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a 1000°C/10h sin estroncio.....	76
Figura 5.1.2. 5 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{IV} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a 1000°C/10h con 15% de estroncio en sitios de La.....	77
Figura 5.1.2. 6 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{IV} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a 1000°C/10h con 20% de Sr en sitios La.....	77
Figura 5.1.2. 7 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{IV} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a 1000°C/10h sin estroncio.	78

Figura 5.1.2. 8 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{IV} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a 1000°C/10h con 15% de estroncio en sitios de La.	79
Figura 5.1.2. 9 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{IV} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a 1000°C/10h con 20% de estroncio en sitios de La.	79
Figura 5.1.2. 10 Cálculo de ΔH para la reacción de formación de hidróxido de lantano.....	80
Figura 5.1.2. 11 Cálculo de ΔG para la reacción de formación de hidróxido de lantano.....	80
Figura 5.1.2. 12 Patrones de difracción de rayos X de polvos de La_2O_3 en condiciones de humedad mínima y expuestos al ambiente después de 24 meses.	81
Figura 5.1.2. 13 Cálculo de la entalpía para las reacciones de formación de la manganita de lantano a partir de los diferentes óxidos de manganeso con hidróxido de lantano.....	82
Figura 5.1.2. 14 Energía libre de Gibbs para las reacciones de formación de manganita de lantano a partir de Mn^{II} , Mn^{III} y Mn^{IV} con $La(OH)_3$	82
Figura 5.1.2. 15 Apariencia física de los molinos de la marca SPEX, sencillo y doble.....	83
Figura 5.1.2. 16 Difractogramas de rayos X en diferentes sistemas de molienda molidos 360 min en un SPEX8000.....	83
Figura 5.1.2. 17 Resultados del análisis químico semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersiva de compuestos LSM obtenidos en 2 etapas: molienda en SPEX8000 por 240 min en sistema Z/N y calcinación en función del contenido atómico de oxígeno.....	86
Figura 5.1.2. 18 Resultados del análisis químico semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersiva de compuestos LSM obtenidos en 2 etapas: molienda en SPEX8000 por 240 min en sistema Z/N y calcinación en función del contenido atómico de manganeso.....	86
Figura 5.1.2. 19 Resultados del análisis químico semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersiva de compuestos LSM obtenidos en 2 etapas: molienda en SPEX8000 por 240 min en sistema Z/N y calcinación en función del contenido atómico de lantano.....	87
Figura 5.1.2. 20 Resultados del análisis químico semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersiva de compuestos LSM obtenidos en 2 etapas: molienda en SPEX8000 por 240 min en sistema Z/N y calcinación en función del contenido atómico de estroncio.....	87
Figura 5.1.2. 21 Resultados de la comparación del patrón de difracción de la manganita de lantano obtenida por dos pasos con moliendas realizadas con 10% de volumen de bolas	

ocupado en el vial a diferentes tiempos para la mezcla LSM152 con variaciones en el tiempo de molienda.	90
Figura 5.1.2. 22 Resultados de la comparación del patrón de difracción de la manganita de lantano obtenida por dos pasos con moliendas realizadas con 25% de volumen de bolas ocupado en el vial a diferentes tiempos para la mezcla LSM152 con variaciones en el tiempo de molienda.	90
Figura 5.1.2. 23 Resultados de la comparación del patrón de difracción de la manganita de lantano obtenida por dos pasos con moliendas realizadas con 40% de volumen de bolas ocupado en el vial a diferentes tiempos para la mezcla LSM152 con variaciones en el tiempo de molienda.	91
Figura 5.1.2. 24 Propiedades mecánicas medidas para la sección transversal de bolas de acero y zirconia y para la superficie de nylamid de un contenedor.	92
Figura 5.1.2. 25 Recuperación elástica de la superficie de un vial de nylamid y la sección transversal de bolas de zirconia y acero.	93
Figura 5.1.2. 26 Imágenes de MEB de polvos molidos a diferentes tiempos en los distintos molinos SPEX.	94
Figura 5.1.3. 1 Comparación de las fases obtenidas en una y dos etapas con mezclas únicamente tratadas térmicamente a 1100°C.....	96
Figura 5.1.3. 2 Micrografías de MEB con electrones retrodispersos de mezclas de polvos según las ecuaciones E2 y E3 tratadas térmicamente a 1100°C.....	96
Figura 5.1.3. 3 Curvas del análisis por calorimetría diferencial de barrido para polvos de los óxidos de lantano y manganeso III además de las mezclas estequiométricas de acuerdo con las ecuaciones E1 y E3.	97
Figura 5.1.3. 4 Curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial de mezclas de óxidos de lantano y MnO sin molienda.	98
Figura 5.1.3. 5 Curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial de mezclas de óxidos de lantano y Mn ₂ O ₃ sin molienda.....	99
Figura 5.1.3. 6 Curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial de mezclas de óxidos de lantano y MnO ₂ sin molienda.	99
Figura 5.1.3. 7 Difractogramas de polvos de la mezcla de La ₂ O ₃ +Mn ^{II} tratada térmicamente a las temperaturas en las que se encontraron eventos térmicos con el ATD.	100
Figura 5.1.3. 8 Difractogramas de polvos de la mezcla de La ₂ O ₃ +Mn ^{III} tratada térmicamente a las temperaturas en las que se encontraron eventos térmicos con el ATD.....	101

Figura 5.1.3. 9 Difractogramas de polvos de la mezcla de $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}^{\text{IV}}$ tratada térmicamente a las temperaturas en las que se encontraron eventos térmicos con el ATD. 102

Figura 5.2. 1 Expansión de los compactos debida al contenido de almidón de maíz para manganitas de lantano con 20% de estroncio en sitios de lantano preparadas en dos etapas a partir de Mn^{IV} 105

Figura 5.2. 2 Resultados de densidad con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{II} 105

Figura 5.2. 3 Resultados de densidad con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{III} 106

Figura 5.2. 4 Resultados de densidad con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{IV} 106

Figura 5.2. 5 Resultados de porosidad abierta con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{II} 107

Figura 5.2. 6 Resultados de porosidad abierta con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{III} 107

Figura 5.2. 7 Resultados de porosidad abierta con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{IV} 108

Figura 5.2. 8 Morfología de probetas preparadas con 10% de almidón de maíz y su comparación con aquellas preparadas sin almidón, para manganitas de lantano preparadas en dos etapas. 109

Figura 5.2. 9 Morfología de probetas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas sinterizadas a 1100°C con 10% en peso de almidón de maíz..... 109

Figura 5.2. 10 Morfología de probetas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas y sinterizadas a 1300°C con 10% en peso de almidón de maíz..... 110

Figura 5.2. 11 Comparación de la morfología de probetas de manganitas de lantano sintetizadas en una sola etapa y en dos etapas sinterizadas a 1300°C sin almidones. 111

Figura 5.3. 1 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura medida de temperatura ambiente a 900°C a probetas de manganitas de lantano consolidadas con almidón de maíz.	113
Figura 5.3. 2 Ajuste de la zona lineal de la gráfica de Arrhenius para mediciones de conductividad total en temperaturas altas	115
Figura 5.3. 3 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura medida de temperatura ambiente a 20 K a probetas de manganitas de lantano consolidadas con almidón de maíz.	116
Figura 5.3. 4 Espectros Raman de manganitas de lantano: comparación entre las diferentes estructuras obtenidas.	118
Figura 5.4.1. 1 Patrones de difracción de rayos X de mezclas de YPSZ con manganitas de lantano (a)-(d) preparados a partir de MnO, La ₂ O ₃ y SrO por molienda y calcinación.	119
Figura 5.4.1. 2 Difractogramas correspondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LM sin dopar tratadas térmicamente a 1000°C.....	121
Figura 5.4.1. 3 Difractogramas dcorrespondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LSM con 15% de estroncio en sitios de lantano tratadas térmicamente a 1000°C.	122
Figura 5.4.1. 4 Difractogramas dcorrespondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LSM con 20% de estroncio en sitios de lantano tratadas térmicamente a 1000°C.	122
Figura 5.4.1. 5 Difractogramas correspondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LM sin dopar tratadas térmicamente a 1100°C.....	123
Figura 5.4.1. 6 Difractogramas dcorrespondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LSM con 20% de estroncio en sitios de lantano tratadas térmicamente a 1100°C.	124
Figura 5.4.1. 7 Difractogramas correspondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LM sin dopar tratadas térmicamente a 1200°C.....	124
Figura 5.4.1. 8 Difractogramas correspondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LSM con 15% de estroncio en sitios de lantano tratadas térmicamente a 1200°C	125
Figura 5.4.1. 9 Difractogramas dcorrespondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LSM con 20% de estroncio en sitios de lantano tratadas térmicamente a 1200°C.	125
Figura 5.4.1. 10 Diagrama composicional (izquierda) y de potencial químico (derecha) para el sistema La-Mn-Zr-O. ²	126
Figura 5.4.1. 11 Resultados de cuantificación del porcentaje molar de fase monoclinica de zirconia con respecto a la zirconia total en mezclas de YPSZ con manganitas de lantano sin dopar (LM) tratadas térmicamente a temperaturas de 1000 a 1300°C.....	127

Figura 5.4.1. 12 Resultados de cuantificación del porcentaje molar de fase monoclinica de zirconia con respecto a la zirconia total en mezclas de YPSZ con manganitas de lantano con 15% de estroncio en sitios de La (LSM15) tratadas térmicamente a temperaturas de 1000 a 1300°C.	127
Figura 5.4.1. 13 Resultados de cuantificación del porcentaje molar de fase monoclinica de zirconia con respecto a la zirconia total en mezclas de YPSZ con manganitas de lantano con 20% de estroncio en sitios de La (LSM20) tratadas térmicamente a temperaturas de 1000 a 1300°C.	128
Figura 5.4.1. 14 Diagrama de fases binario $ZrO_2 - Y_2O_3$. ¹⁴⁹	129
Figura 5.4.1. 15 Resultados de cuantificación del porcentaje molar de zirconato de lantano en mezclas de YPSZ con manganitas de lantano (LM) tratadas térmicamente a temperaturas de 1000 a 1300°C.....	131
Figura 5.4.1. 16 Micrografías de la mezcla de YPSZ con manganitas de lantano LM sin dopar preparadas en una sola etapa: (a) y (d) a partir de Mn^{II} ; (b) y (e); a partir de Mn^{III} ; (c) y (f) a partir de Mn^{IV} . Las figuras en la columna izquierda se tomaron de las mezclas sin tratamiento térmico y las de la columna derecha, después de un tratamiento térmico a 1300°C.....	133
Figura 5.4.2. 1 Patrones de difracción con 5° de incidencia del haz de rayos X de películas de YSZ 8 (zirconia estabilizada con 8% de Y_2O_3) depositadas sobre substratos de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas y consolidadas con almidón de maíz.....	135
Figura 5.4.2. 2 Patrones de difracción con 1° de incidencia del haz de rayos X de películas de YSZ 8 (zirconia estabilizada con 8% de Y_2O_3) depositadas sobre substratos de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas y consolidadas con almidón de maíz.....	135
Figura 5.4.2. 3 Micrografías superficiales de películas de 8YSZ depositadas sobre substratos de manganitas de lantano.....	136

Índice de tablas

Tabla 4. 1 Materiales tipo perovskita para cátodos en CCOS ofrecidos por la compañía FCM Fuel Cell Materials	34
Tabla 5.1.2. 1 Resumen de las composiciones químicas elementales de las manganitas sintetizadas en dos etapas.....	88
Tabla 5.3.1 Factores de tolerancia de los sistemas estudiados.....	117

Resumen

Se presenta un estudio sobre la manganita de lantano (LaMnO_3) con estructura tipo perovskita y su uso potencial como cátodo en celdas de combustible. La mecano-síntesis de polvos de manganitas de lantano se propone como un método para maximizar los defectos, ya que se requieren defectos puntuales en estos materiales para aplicaciones de cátodos en celdas de combustible. Defectos puntuales intrínsecos fueron introducidos en la manganita de lantano mezclando óxido de lantano con óxidos de manganeso (con diferentes números de oxidación). Además, se introdujeron defectos extrínsecos dopando las manganitas de lantano con 15 y 20% at de estroncio en sitios de lantano. Se presenta una comparación entre las propiedades estructurales finales de las manganitas obtenidas por diferentes procesos: a) molienda de alta energía en un paso en un SPEX8000D, b) en dos pasos por molienda de alta energía en un SPEX8000 y tratamiento térmico y c) por activación térmica. Se presenta un estudio de las principales variables que intervienen en la técnica de mecano-síntesis, como las relaciones volumétricas entre las bolas y los viales, la relación en peso entre los polvos y las bolas, etc. Experimentos de preconsolidación de los polvos sintetizados se efectuaron utilizando almidones vegetales de maíz nativo, papa, trigo y waxy. Los mejores resultados se obtuvieron con almidón de maíz nativo considerando la distribución de micro porosidad abierta sin perder la forma de las probetas prensadas. Las probetas en verde se sinterizaron a 1000, 1100 y 1300°C. El tamaño de grano mayor se obtuvo en muestras procesadas a 1300°C y una mayor porosidad abierta a 1100°C. Los resultados de la medición de la conductividad eléctrica en todas las muestras de LaMnO_3 dopadas y sin dopar se llevaron a cabo de 70 a 1173 K y mostraron valores en el rango de 100-250 S/cm. La conductividad total mayor se obtuvo para muestras de manganitas preparadas a partir de MnO con 20% de estroncio en sitios de lantano y la menor para LaMnO_3 preparadas a partir de MnO y sin dopar. Se estudió la reactividad de los cátodos tipo perovskita con zirconia preparando mezclas 1:1 en peso de las mezclas molidas de manganitas de lantano con zirconia parcialmente estabilizada con ytria y tratadas térmicamente a 1000, 1100, 1200 y 1300°C. Casi todas las mezclas resultantes mostraron la formación del compuesto tipo pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, y además aquellas dopadas con estroncio también mostraron la presencia de SrZrO_3 . La formación de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ se logró evitar en muestras preparadas a partir de mezclas de MnO_2 con 15% atómico de Sr. Estas muestras tienen mezcla de fases de manganita y manganato. Finalmente, se observó la estabilización de la fase cúbica de la zirconia con manganita de lantano en todas las mezclas.

Abstract

A study of lanthanum manganite (LaMnO_3) with perovskite structure and its potential use as cathode in solid oxide fuel cell is presented. Mechano-synthesis of lanthanum manganite powders as the method to maximize defects in manganites is proposed, since the punctual defects in these materials are required for cathode applications in solid oxide fuel cells. Intrinsic punctual defects were introduced to the lanthanum manganite by mixing lanthanum oxide with manganese oxides (with different oxidation numbers in manganese). Extrinsic defects were introduced by doping the lanthanum manganites with 15 or 20 at. % strontium in lanthanum sites. A comparison between final structural properties of manganites obtained by different processes: a) ball milling in one step in a SPEX8000D, b) in two steps by ball milling in a SPEX8000 and heat treatment, and c) thermal activation is presented. A study of the main variables that contribute on the mechano-synthesis technique such as volumetric ratios between balls and vial, weight ratio between powders and balls, etc. is presented. Preconsolidation experiments of the synthesized powders were thereafter carried out with vegetal starches of native corn, potato, wheat and waxy. The best results considering homogeneous distributed open micro-porosity without destroying the shape of the pressed bodies were obtained with native corn starch. Green probes were sintered at 1000, 1100 and 1300°C. The biggest grain size and the highest open porosity were obtained at 1300°C and 1100°C, respectively. The results of electrical conductivity measurements in all of the doped and undoped LaMnO_3 samples carried out at temperatures from 70 to 1173 K showed values in the range of 100-250 S/cm. The highest total conductivity was obtained for LaMnO_3 samples prepared from MnO with 20 % of strontium in lanthanum sites and the lowest for lanthanum manganites undoped obtained from MnO. The reactivity of the perovskite cathodes with zirconia was studied by preparing mixtures 1:1 in weight of high energy milled mixtures of lanthanum manganites with yttria partially stabilized zirconia and heat treatments at 1000, 1100, 1200 and 1300°C. Almost all the resulting mixtures showed the formation of the pyrochlore like compound ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) whereas those containing Sr, also showed SrZrO_3 . The formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ was only avoided in the samples prepared from mixtures containing MnO_2 and 15 at. % Sr. These samples consisted of a mixture of lanthanum manganite and manganate. Finally, a stabilization of cubic phase of zirconia with lanthanum manganite was observed in all mixtures.

1. Introducción

Desde la revolución industrial se han estudiado las diferentes formas de energía con el objeto de utilizarlas como fuente de trabajo pero desde la década de los sesentas ha sido creciente la conciencia de conservar las condiciones ambientales que permitan un mejor nivel de vida para los habitantes de la tierra. Para ello, se han explorado las diferentes formas de obtención de energía como la solar por medio de celdas solares, eólica por medio de molinos de viento, etc. que no generen emisiones que alteren el equilibrio ecológico del planeta. Sin embargo, aunque éstas son fuentes efectivas de energía eléctrica, aun hay problemas con la constancia de la fuente, por ejemplo, los días lluviosos o nublados.

En 1960 ocurrió una revolución en la investigación en energía cuando algunos científicos de Westinghouse Electric Corporation (ahora Siemens Westinghouse) demostraron por primera vez la factibilidad de la extracción de electricidad de un dispositivo llamado “Celda de combustible de electrolito sólido”.¹ Desde entonces se ha llevado a cabo un esfuerzo de intensa investigación para desarrollar la tecnología de energía alternativa conocida como celdas de combustible. Actualmente las revistas de energía están a la vanguardia de los desarrollos tecnológicos en celdas de combustible, la tecnología de celdas de combustible está creciendo y casi es un hecho la implementación comercial a gran escala.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de los combustibles (como hidrógeno, metano, butano, gasolina o diesel) en energía eléctrica explotando la tendencia natural del oxígeno para reaccionar con el hidrógeno. Controlando el medio por el cual tal reacción ocurre y dirigiendo la reacción por medio de un dispositivo, es posible obtener la energía dada por la reacción. Las celdas de combustible son dispositivos simples que contienen partes no movibles y solo cuatro componentes funcionales: cátodo, electrolito, ánodo e interconexiones.

Se ha enfocado el interés al desarrollo de las celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS) debido a que pueden convertir una variedad de combustibles con alta eficiencia (40 a 60% en

condiciones normales y mayores a 70% en sistemas híbridos presurizados) en comparación con las plantas térmicas modernas (30 a 40% de eficiencia).² La tecnología de CCOS domina la competencia en cuanto a tecnología de celdas de combustible debido a la capacidad de éstas de utilizar combustibles fósiles actualmente disponibles, reduciendo de esta manera los costos de operación. Otras tecnologías en celdas de combustible (por ejemplo la de carbonato fundido, de electrolito polimérico, de ácido fosfórico y de álcalis) requieren hidrógeno como combustible. La amplia utilización de tales celdas de combustible requiere una red de surtidores de hidrógeno, similares a las gasolineras.

La alta eficiencia y adaptabilidad de combustibles no son las únicas ventajas de las celdas de combustible de óxidos sólidos. Las CCOS son atractivas como fuente de energía debido a que son limpias, confiables y además completamente no contaminantes. Esto es ya que no tienen partes móviles y por lo tanto están libres de vibración, además se elimina la contaminación de ruido asociada con la generación de potencia.

Además, otras ventajas de las CCOS con respecto a otros tipos de celdas de combustible son:

- No es necesario el uso de catalizadores costosos como platino o rutenio.
- El calor extraído puede utilizarse para aplicaciones de cogeneración en la industria.
- Se puede lograr una alta eficiencia para la producción de energía eléctrica (50%) en ciclos combinados.
- La reformación interna de gas natural puede reducir considerablemente los costos.
- Se eliminan la pérdida del electrolito y la corrosión de los electrodos, a diferencia de las celdas de ácido fosfórico o carbonato fundido (PAFC, MCFC).
- La vida de la celda se incrementa debido a su alta tolerancia a impurezas como azufre en el combustible.
- Se reduce considerablemente la emisión de CO₂.
- Es posible la cogeneración química en la producción de electricidad y compuestos químicos cuando se utilizan ánodos electrocatalíticos apropiados.

- Las CCOS se pueden utilizar como electrolizadores de agua a alta temperatura sin modificaciones mayores.
- Las CCOS ofrecen flexibilidad en la planeación y ubicación de generación de potencia como resultado de su naturaleza modular.

Desafortunadamente, las CCOS tienen también serias desventajas, causa de su relativamente lento desarrollo:

- La resistividad del electrolito y la polarización del electrodo son aún muy altas.
- La formación de fases de baja conductividad por reacciones en estado sólido en la interfase cátodo-electrolito deben reducirse o evitarse.
- La fragilidad de los componentes cerámicos hace difícil utilizar tamaños de celdas mayores de 0.2 m^2 . Para PAFCs y MCFCs el tamaño estándar está alrededor de 0.5 a 1 m^2 . Esta limitante es el principal problema de escalar plantas de energía de CCOS a tamaños de megawatts.

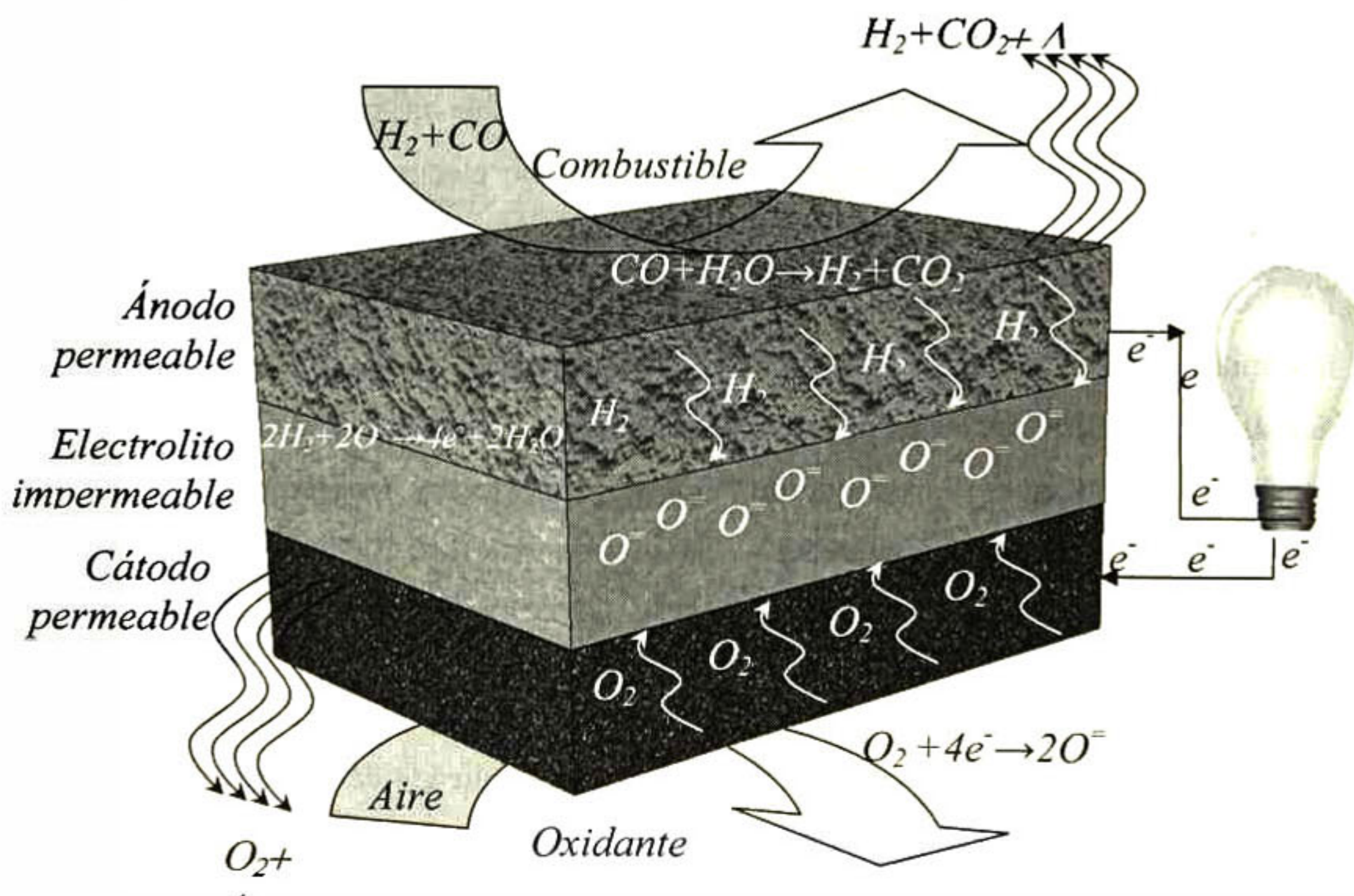


Figura 1. 1. Esquema del concepto de operación de una CCOS.

La Figura 1. 1 muestra esquemáticamente el modo de operación de una celda de combustible de óxidos sólidos. La celda se construye con dos electrodos porosos que encapsulan un electrolito. El aire fluye a través del cátodo (el cual se denomina “electrodo de aire”). Cuando una molécula de oxígeno entra en contacto con la interfase cátodo-electrolito, adquiere catalíticamente cuatro electrones del cátodo y se divide en dos iones de oxígeno. Los iones de oxígeno se difunden en el electrolito y migran al otro lado de la celda, donde se encuentra el ánodo (también llamado “electrodo de combustible”). Los iones de oxígeno encuentran el combustible en la interfase ánodo-electrolito y reaccionan catalíticamente, dando como producto agua, dióxido de carbono, calor y electrones. El transporte de electrones se efectúa a través del ánodo a un circuito externo y luego al cátodo, dando una fuente de energía eléctrica utilizable en un circuito externo.

Aunque el concepto de operación de las CCOS es relativamente simple, la selección de los materiales de los componentes individuales representa un gran reto. Cada material debe tener las propiedades eléctricas requeridas para realizar su función en la celda. Además, deben tener la suficiente estabilidad química y estructural para soportar las altas temperaturas de fabricación y operación. La celda de combustible necesita operarse a altas temperaturas, con el objeto de lograr densidades de corriente suficientemente altas. Es posible utilizar temperaturas de operación mayores a 1000°C con el material más utilizado como electrolito, la zirconia estabilizada con ytria (YSZ). La reactividad e interdifusión entre los componentes debe ser lo mas baja posible. Los coeficientes de expansión térmica de los componentes deben ser cercanos entre sí, para minimizar lo esfuerzos térmicos que pudieran originar fracturas y falla mecánica. El electrodo de aire de la celda debe operar en una atmósfera oxidante y el electrodo de combustible debe operar en atmósfera reductora. Los requerimientos de atmósfera y temperatura son las variables a considerar en la elección de materiales.

La finalidad de este trabajo es sintetizar manganitas de lantano con estructura tipo perovskita cuyas propiedades los hagan utilizables como cátodos en CCOS. Esto se realizará estudiando a fondo las variables que intervienen en la síntesis por molienda de alta energía (mecanosíntesis) para determinar los parámetros de procesamiento que permitan maximizar la conductividad eléctrica e iónica de las manganitas de lantano. Además del estudio de las variables de la mecosíntesis, se pretende evaluar el efecto del número de oxidación del manganeso en el óxido

de manganeso precursor en la estructura y propiedades finales de las manganitas de lantano obtenidas por mecano-síntesis de mezclas de los diferentes óxidos de manganeso con óxido de lantano. Otro de los objetivos es determinar el efecto de la introducción de defectos extrínsecos sustituyendo átomos de lantano con átomos de estroncio. Una vez teniendo las condiciones de síntesis, se determinó la ruta de procesamiento más conveniente para maximizar las propiedades de porosidad y conductividad mezclada eléctrica-iónica, utilizando almidones vegetales para preconsolidar los cerámicos de manganitas de lantano. Por otro lado, se llevó a cabo un estudio detallado de los fenómenos en la interfase cátodo-electrolito, con la finalidad de evitar las reacciones interfaciales nocivas para la conductividad iónica que se lleven a cabo.

2. Objetivos

Explorar a la mecano-síntesis como método de síntesis de manganitas de lantano mediante la evaluación del efecto de cada una de las variables de la molienda de alta energía para determinar la mejor ruta de procesamiento para la obtención de las propiedades aplicables a cátodos de celdas de combustible de óxidos sólidos.

Estudiar el efecto del número de oxidación en el óxido de manganeso precursor para la síntesis de manganitas de lantano en la estructura cristalina y propiedades finales, así como la introducción de defectos extrínsecos con la adición de óxido de estroncio como dopante.

Determinar los parámetros del proceso de consolidación y sinterización de manganitas de lantano para maximizar la porosidad abierta, variable que determina la eficiencia en celdas de combustible de óxidos sólidos, con el uso de almidones vegetales.

Estudiar los eventos que se llevan a cabo en la interfase entre el cátodo y el electrolito en una celda de combustible de óxidos sólidos y caracterizar las fases presentes y el efecto del número de oxidación del manganeso en el óxido precursor, así como la presencia de dopante y la técnica de procesamiento en la formación de fases indeseables de zirconatos de lantano y estroncio.

2.1. Metas

Sintetizar por medio de molienda mecánica manganitas de lantano con estructura tipo perovskita con diferentes composiciones atómicas de estroncio en sitios de lantano (0, 15 y 20%) y variando el número de oxidación del ión manganeso en el óxido de manganeso precursor (en 2, 3 y 4). Estas manganitas de lantano harán la función de cátodo en celdas de combustible.

Consolidar, sinterizar y medir porosidad abierta y cerrada a probetas de manganitas de lantano con las diferentes variables utilizando almidones vegetales de: maíz, papa, trigo y waxy. Con este procedimiento se determinará la mejor opción para maximizar la conductividad molecular de oxígeno en CCOS, relacionada directamente con la porosidad abierta.

Realizar mezclas 1:1 en peso de las manganitas de lantano preparadas, con zirconia parcialmente estabilizada con ytria, consolidar y sinterizar probetas para evaluar por medio de difracción de rayos X la formación de zirconatos de lantano y estroncio que actúan como aislantes en la conductividad mezclada en CCOS.

Efectuar recubrimientos por erosión catódica de zirconia parcialmente estabilizada con ytria utilizando como substratos las manganitas de lantano preparadas con el objeto de formar la hemicelda de combustible.

Medir la conductividad mezclada eléctrica-iónica de las manganitas de lantano sintetizadas variando las condiciones: contenido de estroncio en sitios de lantano (0, 15 y 20%), número de oxidación del manganeso en el óxido precursor (2, 3 y 4) y almidón vegetal preconsolidante utilizado (maíz, papa, waxy y trigo), así como las mezclas con YPSZ. La determinación de la conductividad mezclada eléctrica-iónica se obtendrá para establecer las condiciones de procesamiento que maximicen dicha propiedad.

3. Antecedentes

Con el objeto de situar la investigación científica realizada en este trabajo para la obtención de materiales con propiedades óptimas utilizables como cátodo y electrolito en celdas de combustible de óxidos sólidos en la primera sección de este capítulo se presenta un estudio de la química de defectos en estado sólido y su efecto en las propiedades finales de los materiales. En la segunda sección se presenta una revisión de los fenómenos interfaciales cátodo-electrolito, con la finalidad de proponer un sistema que evite en lo posible las reacciones interfaciales de degradación de una CCOS en funcionamiento. En la tercera parte se presenta la teoría referente a la mecano-síntesis de cerámicos, técnica utilizada para sintetizar las manganitas de lantano (cátodos). En la cuarta parte se revisan los antecedentes de síntesis de manganitas de lantano y finalmente, en la quinta sección de este capítulo, se presenta una breve recopilación de las técnicas utilizadas hasta ahora para medir la conductividad mezclada eléctrica-iónica, imprescindible para la evaluación de materiales para celdas de combustible de óxidos sólidos.

3.1. Química de defectos

Los electrolitos sólidos y los conductores iónicos-electrónicos mezclados (MIECs, mixed ionic-electronic conductors) se conocen desde tiempos antiguos. Por lo menos desde las observaciones de Faraday en los 1830s de que el fluoruro de plomo cuando se calienta al rojo conduce la electricidad de una manera similar al platino. Aproximadamente 50 años después, Warburg describió la migración de sodio a través del vidrio y su precipitación en la superficie del mismo cuando se hace fluir corriente a través de éste. Al final del siglo, Nernst³ descubrió que la alta conductividad iónica de la zirconia dopada era debida al transporte de iones de óxido. En 1914 Tubandt y Lorentz⁴ encontraron la inusual conductividad iónica alta de la fase α del ioduro de plata que existe arriba de 420 K, y que es comparable con los mejores electrolitos líquidos conductores.

Estas observaciones en referencia al transporte iónico pueden explicarse con base en la química de defectos y la estructura cristalina de materiales sólidos. El cristal ideal es de hecho un concepto abstracto que se usa en las descripciones cristalográficas. La red de un cristal real siempre contiene imperfecciones. Se puede lograr una clasificación conveniente de los defectos

cristalinos primero considerando los defectos puntuales y posteriormente, los de mayores dimensiones. Los defectos puntuales son defectos atómicos cuyos efectos están limitados solo por sus alrededores inmediatos. Estos existen en un estado de completo equilibrio termodinámico. Algunos ejemplos son vacancias iónicas en la red cristalina regular o átomos o iones intersticiales.

Además, los cristales algunas veces contienen defectos mayores, como dislocaciones -las cuales se clasifican como defectos lineales o unidimensionales-, límites de grano, maclado químico, defectos de apilamiento, planos cristalográficos de corte, estructuras intergranulares y superficies, que son defectos bidimensionales. Finalmente, las estructuras de bloque, estructuras de columnas pentagonales, estructuras infinitamente adaptables, defectos de agregados crecidos, inclusiones o precipitados en la red cristalina se pueden considerar como defectos tridimensionales. La concentración de defectos unidimensionales o de mayor dimensionalidad no está determinada por el equilibrio termodinámico.⁵

Mientras la conducción iónica se relaciona principalmente con la estructura cristalina, la conducción electrónica está determinada por la banda prohibida electrónica, la cual depende de las propiedades individuales de los iones constituyentes.⁶

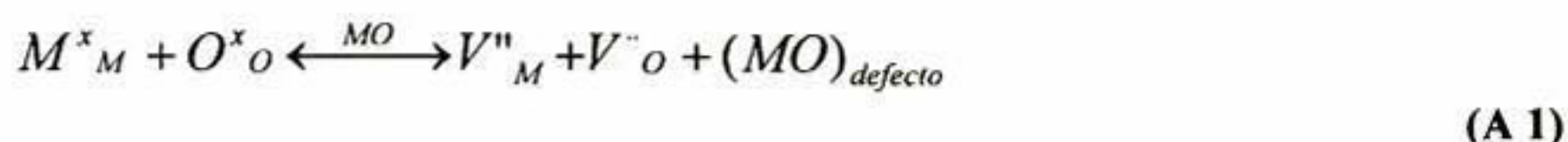
Desde el primer trabajo de Frenkel, Schottky, Wagner y Jost, han aparecido un gran número de estudios, libros de texto y monografías que describen la química de defectos sobre el equilibrio del desorden principalmente en compuestos iónicos binarios.⁷⁻¹⁰ En algunas de estas referencias se discuten en detalle los defectos unidimensionales y de mayores dimensionalidades mencionados antes. Parsonage y Staveley¹¹ publican una revisión de desorden posicional y orientacional.

Los defectos puntuales se dividen en dos categorías principales: *defectos intrínsecos*, los cuales son internos al cristal en cuestión y *defectos extrínsecos*, los cuales se crean cuando se inserta un átomo o ión como impureza en la red.

Los defectos intrínsecos se dividen en dos categorías principales, el *desorden de Schottky* y el *desorden de Frenkel*. Como estos defectos puntuales no pueden cambiar la composición, se refieren como *defectos estequiométricos*. A continuación se presenta un ejemplo para un óxido metálico MO usando la notación de Kröger-Vink¹² y asumiendo que las actividades de los

defectos puntuales son iguales a sus concentraciones. Así, la ley de acción de masas es aplicable al equilibrio:

Desorden de Schottky:



Con la constante de equilibrio:

$$K_s = [V''_M][V''_O] \quad (A 2)$$

Aquí, $(MO)_{defecto}$ denota una unidad reticular en la superficie del cristal.

Desorden de Frenkel:



La constante de equilibrio es:

$$K_f = [M^{\cdot}_i][V''_M] \quad (A 4)$$

El desorden de Frenkel generalmente ocurre en la subred catiónica. Es menos común observar el desorden de Frenkel en la subred aniónica (*desorden anti Frenkel*), debido a que los aniones son comúnmente más grandes que los cationes. Una excepción importante a esta generalización es la el desorden anti Frenkel en los compuestos con estructura tipo fluorita, como haluros de tierras alcalinas (CaF_2 , SrF_2 , $SrCl_2$, BaF_2), fluoruro de plomo (PbF_2) y óxidos de torio, uranio y zirconio (ThO_2 , UO_2 , ZrO_2). Una razón para ello es que los aniones tienen una carga eléctrica menor que la de los cationes, otra razón es la naturaleza de la estructura abierta de la red de la fluorita.

El **desorden anti-Frenkel** se representa por:



Con la constante de equilibrio:

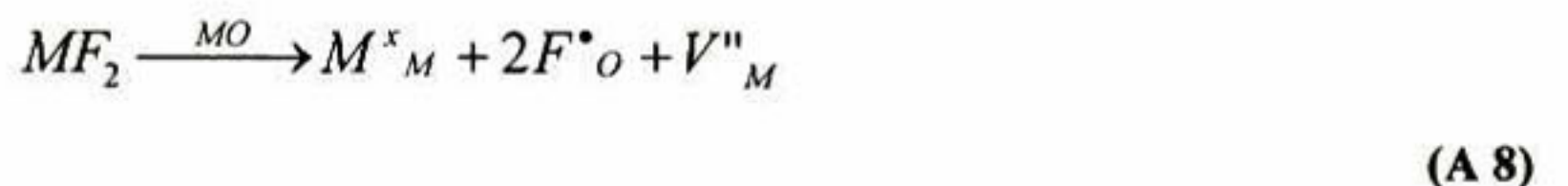
$$K_{af} = [O''_i][V''_o] \quad (A 6)$$

La dependencia de la temperatura con el número de defectos Schottky está dado por:

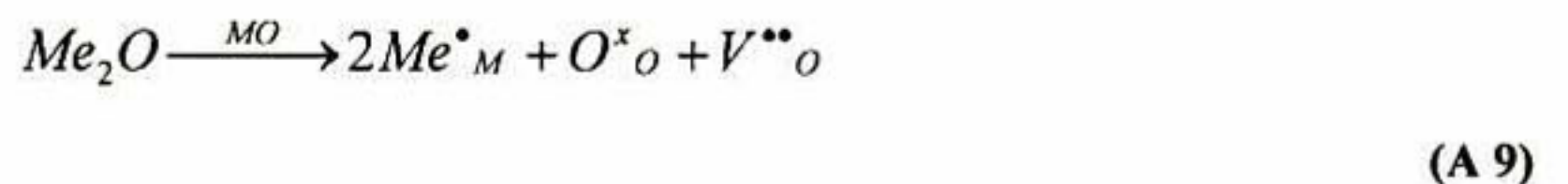
$$[V''_M] = [V''_O] = n_s = N \exp\left(\frac{-\Delta H_f}{2kT}\right) \quad (A 7)$$

Donde n_s es el número de defectos de Schottky intrínsecos por metro cúbico a una temperatura T en un cristal con N cationes y N aniones por metro cúbico. ΔH_f es la entalpía requerida para formar un grupo de vacancias. La ecuación (A 7) se obtiene tomando en cuenta solo las variaciones en la entropía configuracional.

La concentración de defectos puntuales intrínsecos puede estar influenciada por impurezas dopantes aliovalentes, Asumiendo que solo la concentración de defectos puntuales se afecta, las siguientes reacciones de red ejemplifican la formación de desorden extrínseco por sustitución en MO por ejemplo, MF_2 en MO



y Me_2O en MO



Mientras los desordenes intrínsecos de tipo Schottky, Frenkel o anti-Frenkel frecuentemente ocurren en óxidos metálicos binarios y haluros metálicos, es decir, las ecuaciones (A 1) (A 3) y (A 5), el desorden Schottky se encuentra raramente en compuestos ternarios. Sin embargo, en algunos estudios se ha propuesto que el desorden de Schottky ocurre en óxidos tipo perovskita. En los compuestos ternarios pueden ocurrir vacancias catiónicas, aniónicas o intersticiales, pero

tal estructura de defectos se relaciona generalmente con desviaciones de la molecularidad, las cuales representan de hecho desorden extrínseco y no desorden intrínseco de Schottky.⁶

3.2. Fenómenos que ocurren en la interfase cátodo-electrolito en celdas de combustible de óxidos sólidos

En el estado del arte en referencia al desarrollo de tecnología de CCOS se ha encontrado que los materiales más utilizados como cátodos, tanto para diseños planos, como para diseños tubulares son las manganitas de lantano dopadas con estroncio en alrededor de 15% atómico en sitios de lantano ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con $x \approx 0.15$, LSM). De igual manera, se ha encontrado que el material funcional como electrolito en los mismos diseños de celdas es zirconia estabilizada en su fase cúbica con YSZ .¹³ En todos los casos, la elección de estos materiales se efectuó a través de amplias investigaciones de compatibilidad termomecánica, adhesión y conductividad iónica.¹³⁻²⁴ En investigaciones más recientes,^{14, 19, 23} se ha encontrado incluso que una mezcla de ambos materiales en proporción 1:1 en peso aumenta la adhesión y además incrementa la formación de interfases triples $\text{O}_2/\text{LSM}/\text{YSZ}$, TPB (por sus siglas en inglés: Triple Phase Boundary), en las cuales se lleva a cabo la reacción de reducción del oxígeno molecular para conducirse iónicamente a través del electrolito.^{14,19} Un incremento en la cantidad de TPBs incrementa la eficiencia de la celda. Así, en diversos reportes, se encontró la adaptación de un cátodo de LSM y una capa funcional formada por el sistema YSZ-LSM y posteriormente la capa de YSZ como electrolito.¹⁴ En otros artículos, se encontró que un cátodo formado únicamente del sistema LSM-YSZ aumenta la cantidad de TPB.²⁵ Sin embargo, para las celdas en las temperaturas de operación, se ha detectado la formación de compuestos que cuentan con propiedades de conducción iónica menores a las del LSM e YSZ, actuando como aislantes. Estos compuestos “indeseables” se forman debido a la difusión atómica de La y el Sr del LSM en la ZrO_2 dando como resultado la reacción de formación de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) y SrZrO_3 (SZ), precisamente en los TPBs y a las temperaturas de operación (800-1000°C).^{16, 17, 21, 24, 27, 27} Por ejemplo, algunos autores afirman que la concentración de estroncio en sitios A es un factor determinante en la formación de SrZrO_3 .^{15, 25, 28-30} Sin embargo, también existen reportes en los que no aparecen dichos zirconatos a 1000°C,²³ incluso con tratamientos térmicos de hasta 1400°C por 6 h.³¹ En otros reportes se afirma la presencia de compuestos tipo pirocloros $(\text{La, Sr})_2(\text{Zr, Y})_2\text{O}_7$.²⁸ Además, se han encontrado trabajos³² en los que se presentan resultados de la formación de dichos zirconatos atribuida a la presencia de contactos de base Bi en las celdas en operación que actúan como catalizadores de la reacción.

Se ha encontrado que se pueden obtener compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con variaciones en el estado de oxidación del ión manganeso que da como resultado la no-estequiometría de oxígeno,³³ también estudiado por Muroi.³⁴ Los resultados obtenidos en estas investigaciones, pueden compararse con el cambio del átomo en sitios A o B, según la variación del estado de oxidación, como lo reporta Ullmann y otros investigadores.^{19, 35} Este resultado puede ser útil para formular la hipótesis de que el número de oxidación del manganeso en el LSM tiene un efecto directo en la competencia La/Zr o Sr/Zr, según sea el caso, para la reacción de formación de los zirconatos o la permanencia de dichos iones en la estructura tipo perovskita del LSM. La demostración de esta hipótesis se puede fundamentar en diferentes teorías: i) el efecto de la cantidad de estroncio como dopante en sitios A; ii) el efecto de el estado de oxidación del Mn en los sitios B de la perovskita; iii) la no-estequiometría de oxígeno en la $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, relacionada con la estabilidad de esta fase; iv) el efecto de la estructura cristalina y concentración de ytria en la zirconia estabilizada en la difusión atómica de La.

3.3. Molienda de alta energía

El aleado mecánico (AM) es un proceso de reacción en estado sólido, en el cual una mezcla de polvos se convierte en una aleación por medio de una serie de colisiones en una atmósfera controlada (generalmente inerte). En el AM, las partículas de polvo se deforman, fracturan y soldan repetidamente,^{36, 37} en contraste con la molienda de bolas convencional, en la cual las partículas de polvo únicamente se mezclan con pequeños cambios en tamaño de partícula, forma y densidad. En 1930 se reportó un proceso similar al AM.³⁸ Este proceso se utilizó para recubrir WC con Co. El AM se desarrolló por Benjamin y colaboradores alrededor de 1968 como subproducto de la investigación que tenía como objetivo solucionar las desventajas de la mezcla de polvos asociadas con polvos ultrafinos.³⁶ La fuerza motriz de la investigación fue el deseo de incrementar la eficiencia de los componentes de las turbinas de gas.

La molienda se efectuó usando un molino de bolas convencional en un intento de incrustar partículas refractarias de óxido de níquel en superaleaciones de base níquel. Se encontró que moliendo ciertas combinaciones de metales en ausencia de un lubricante, éstos tendían a formar compósitos metálicos. Estos compósitos metálicos son difícilmente obtenidos por técnicas convencionales. El proceso era extremadamente largo y producía polvos peligrosos y finos. Sin embargo, se desarrollaron algunas ideas clave,³⁹ las cuales dieron lugar al desarrollo del AM como una técnica de procesamiento de polvos.

Los primeros experimentos en AM se hicieron en la producción de níquel y aleaciones de Ni-Cr-Al-Ti con dispersiones de toria. El éxito de esos experimentos llevaron a la primera patente en el proceso. Así, el AM se estableció como un nuevo proceso de aleado, el cual prometía el desarrollo de aleaciones con altas resistencias a elevadas temperaturas para aplicaciones en componentes de motores.⁴⁰

En el AM se coloca una carga de polvos en un contenedor, conocido como vial con el medio de molienda adecuado bajo atmósfera inerte o controlada. El medio de molienda generalmente utilizado es bolas de acero endurecido, bolas de acero inoxidable o bolas cerámicas. El contenedor de la mezcla de polvos y el medio de molienda se coloca entonces en un molino de bolas para comenzar el proceso de AM.

Existen cuatro tipos de molinos que son los mas utilizados para AM: el molino atricionador, el molino horizontal convencional, el molino vibratorio y el molino planetario. Adicionalmente, existen otros tipos de molinos como el *rod mill*, *modified rod mill* y el *discus mill*.⁴⁰

Desde su invención, se ha tratado de entender el mecanismo del AM con la esperanza de optimizar y controlar el proceso de molienda. Los temas de interés incluyen: la dinámica del medio de molienda, el desarrollo de la morfología y microestructura durante la molienda, los factores que afectan el proceso de molienda y sus resultados y la formación de fases, como la transformación de materiales cristalinos a materiales amorfos o intermetálicos a nanocristalinos.

El primer tema es fundamental para entender el proceso de molienda. Si se cuenta con información suficiente sobre la dinámica del medio de molienda, se podrá entender a profundidad el proceso de molienda. A este respecto, Wang reporta el modelamiento y la simulación del proceso dinámico del medio de molienda de polvos metálicos.⁴⁰

Con referencia a la morfología y evolución microestructural durante el AM, se han realizado algunas observaciones. La mayoría de ellas se hicieron interrumpiendo la molienda en diferentes tiempos y tomando una pequeña cantidad del polvo. Luego, se analizaron por microscopías óptica, de barrido electrónico y difracción de rayos X para monitorear el proceso de molienda. Hasta ahora, la evolución durante el AM está cualitativamente entendida, especialmente para sistemas dúctil/dúctil y dúctil/frágil. Se ha aceptado durante el proceso ocurren tanto la fractura como el soldado en frío que distinguen el aleado mecánico de la molienda de bolas convencional. Todo el tiempo ocurren choques entre bolas de acero con las paredes internas del contenedor o

entre sí, donde quedan atrapadas partículas de polvo. La fuerza del impacto deforma las partículas y crea nuevas superficies atómicamente limpias.⁴⁰⁻⁴² De esta manera, puede ocurrir el soldado en frío entre dos de éstas superficies cuando se comprimen en contacto durante colisiones continuas. Entonces pueden ocurrir reacciones en estado sólido a través de estas nuevas interfaces externas, permitiendo el cambio progresivo de la composición química de las partículas durante la molienda.

La morfología y evolución microestructural de los polvos durante el AM depende críticamente de la ductilidad de los polvos. Existen tres sistemas posibles: dúctil/dúctil, dúctil/frágil y frágil/frágil.

Sistema dúctil/dúctil

La descripción más completa del sistema dúctil/dúctil la realizaron Benjamín y Volin,^{36, 37} y está basada en la observación de la morfología y evolución microestructural durante el AM de Fe-Cr. Ellos dividen el proceso en cinco intervalos, como se describe esquemáticamente en la figura 3.3.1:

Periodo inicial. La primera etapa involucra mezcla, deformación fractura y soldadura de partículas de polvo. Esta etapa se ejemplifica con el desarrollo de partículas gruesas y finas a partir de la carga inicial de polvos. Las partículas de polvo de la fracción gruesa inicialmente son de placas formadas por el prensado de partículas equiaxiales con el mismo volumen que las partículas de partida. Hacia el final de este periodo, en las fracciones de tamaño grueso aparecen también partículas de compósitos con los diferentes ingredientes en arreglos de capas paralelas. Las partículas más finas son predominantemente equiaxiales y representan fragmentos de las partículas de los polvos de partida. La distribución de tamaño de partícula no cambia drásticamente durante esta etapa y tanto las partículas de polvo como las capas soldadas permanecen relativamente dúctiles. Debido a la naturaleza estadística del proceso, la dureza de las partículas se dispersa y hay una variación significativa en la morfología de las partículas.

Periodo de predominancia de soldadura. Durante este periodo hay un incremento substancial en la cantidad relativa de la fracción gruesa mientras que la cantidad de partículas finas permanece constante. Las partículas de la fracción gruesa presentan una estructura compuesta de multicapas con ejes laminares paralelos al eje longitudinal. Las partículas finas permanecen elementales pero ahora tienen predominantemente la forma de copo. Estas partículas

finas de polvo probablemente son piezas fracturadas de los bordes de las partículas compuestas gruesas que no soldaron a otra lámina.

La dureza de las partículas muestra un incremento substancial con respecto a los polvos de partida cuando todo el material se ha deformado virtualmente.

Periodo de formación de partículas equiaxiales. Se observa una clara disminución en la cantidad de partículas grandes con forma de copos con una tendencia a la formación de partículas equiaxiales. Esto probablemente es el resultado de una disminución significativa en la ductilidad de las partículas de polvo compuestas. El cambio en la estructura de las partículas finas del polvo, sin embargo es más dramático. Está marcado por la desaparición virtual de fragmentos de polvos elementales y la aparición de partículas compuestas que consisten de láminas paralelas de una estructura similar a la de los polvos gruesos. Estas partículas de polvo se originaron de la fractura de partículas similares en las fracciones gruesas. Al mismo tiempo, las partículas elementales más pequeñas se han capturado para soldar con otras partículas.

Comienzo de la soldadura con orientación al azar. En este periodo, el espaciado laminar disminuye y las láminas se acomodan al azar, más que linealmente. Existe una tendencia similar hacia la convolución de las láminas en la fracción de polvo fino. La apariencia de esta estructura convolucionada se debe a la soldadura de las partículas de polvo equiaxiales sin alguna preferencia en la orientación en la que se soldan. Durante esta etapa de procesamiento, hay un incremento continuo en la dureza de las partículas y una disminución en la ductilidad, la cual da lugar a una tendencia en aumento de fractura de partículas.

Proceso de estabilización. El proceso de estabilización se caracteriza por un aumento en la homogeneidad interna en microestructura y el refinamiento de las fracciones de los diferentes tamaños de partícula a un grado que no puede seguirse óptimamente. Existe un balance razonable entre la frecuencia de fractura de las partículas y su soldadura y de esta manera, ni el tamaño de partícula promedio ni la distribución de tamaños de partícula cambian demasiado durante esta etapa. Sin embargo, la microestructura interna de las partículas de polvo se va afinando. La dureza de los polvos libres alcanza su saturación.

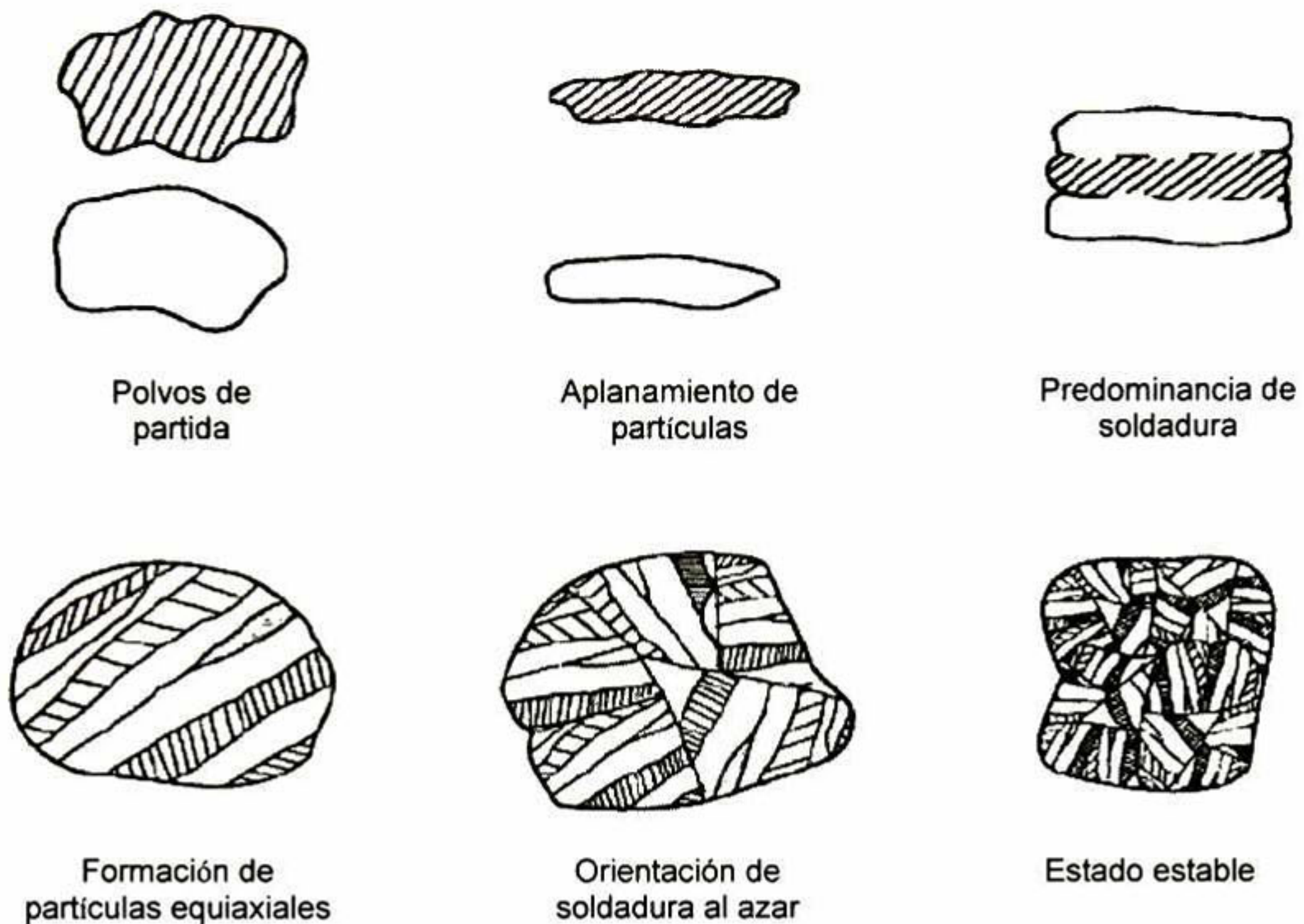


Figura 3.3. 1 Esquema de las cinco etapas del aleado mecánico según Benjamín y Volin.³⁷

Kuschke *et al.*⁴³ investigó también el proceso de molienda de polvos del sistema dúctil/dúctil. Sus resultados del estudio de Ni_3Al y $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ permitieron la extensión de las anteriores aproximaciones. De sus estudios se concluyó que el proceso de molienda se puede subdividir en tres periodos:

Periodo 1. Ocurre solo deformación plástica, seguida de fractura de las partículas deformadas.

Periodo 2. Los eventos de soldadura comienzan a ocurrir mientras que la fractura y la deformación plástica continúan, pero con una dominante disminución.

Periodo 3. Se establece un equilibrio entre la fractura y la soldadura de las partículas de polvo altamente endurecidas por deformación. La deformación plástica juega un papel menos importante. Mientras se comparan los tres periodos de Kuschke, *et al.*⁴³ con los cinco periodos postulados por Benjamín y Volin,³⁶ se puede observar que el periodo uno en el model de Kuschke corresponde al periodo inicial de Benjamín y Volin. No hay un periodo de predominancia de soldadura, ni hay un periodo distinto para la formación de partículas equiaxiales. Sin embargo el periodo de soldadura con orientación al azar y quizá el periodo de

formación de partículas equiaxiales pueden incluirse en el periodo dos. El periodo de estabilización de Benjamín y Volin se puede comparar con el periodo tres postulado por Kuschke *et al.*

Sistemas dúctil/frágil

El trabajo de Benjamín y colaboradores sobre las aleaciones ODS es un ejemplo típico de sistema dúctil/frágil durante el AM.⁴⁰ En estos sistemas los polvos duros y frágiles se fragmentan durante la molienda y los fragmentos quedan atrapados en la unión entre partículas dúctiles, las cuales se aplanan por deformación plástica. Este evento se resume en la figura 3.3.2.

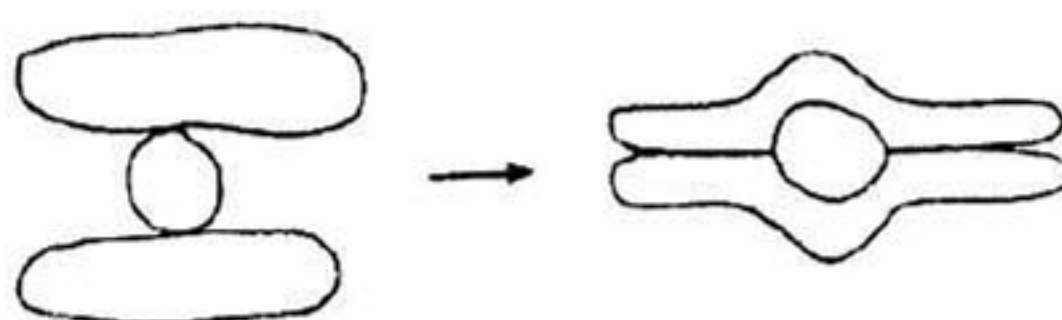


Figura 3.3. 2 Diagrama esquemático de la evolución microestructural que ocurre durante el AM de sistemas dúctil/frágil.⁴⁴

Al principio, la soldadura ocurre aparte y la concentración de las partículas frágiles en cada soldado son escasas. Con el procesamiento, el espaciamiento entre las soldaduras disminuye y el espaciamiento de las partículas frágiles a lo largo de cada soldadura incrementan. La distancia entre las partículas frágiles es similar al espaciamiento de las soldaduras. Finalmente, cuando el polvo se ha procesado al punto donde la soldadura no puede detectarse con un microscopio óptico, se origina una dispersión fina de partículas frágiles. El procesamiento posterior no puede promover esta dispersión cercana al azar de partículas frágiles en la matriz metálica.⁴⁵

Sistemas frágil/frágil

En las etapas iniciales de desarrollo de la técnica de AM, se pensaba que la molienda de los componentes frágil/frágil resultarían solo en la fragmentación de componentes individuales hasta el límite de trituración sin aleación.⁴¹ Sin embargo, se ha mostrado que el AM de ciertos componentes nominalmente frágiles pueden dar lugar a aleaciones homogéneas. Por ejemplo, esta técnica se ha utilizado para formar soluciones sólidas con estructura cúbica de diamante en el sistema Si-Ge,⁴⁶ compuestos intermetálicos en el sistema Mn-Bi⁴⁷ y fases amorfas del intermetálico NiZr₂-Ni₁₁Zr₉.⁴⁸

Aunque el mecanismo de AM de componentes frágiles no está bien entendido, se ha observado que la evolución microestructural durante la molienda difiere marcadamente de la descrita previamente para sistemas dúctiles. Davis y Kock⁴⁶ hicieron una observación interesante mientras caracterizaban la morfología de las partículas con componentes frágiles durante el AM. En estos sistemas, Si-Ge, Mn-Bi y cuarzo alfa, se observaron numerosos casos de formación de cuellos interpartícula. Encontraron además que los polvos aleados mecánicamente no parecen tener consistencia con las partículas elementales, mas bien parecen estar compuestas de partículas compuestas más pequeñas formadas por soldadura en frío entre ellas.

Mecanismo de formación de fases durante el AM

A diferencia de la reacción térmica en la fundición o sinterización a altas temperaturas, el AM es un proceso de baja temperatura, como se ha descrito previamente. Se ha utilizado para preparar una variedad de polvos de aleaciones, incluyendo polvos de soluciones sólidas cristalinas, fases amorfas e intermetálicos.

En un esfuerzo para explicar la formación de fases de nuevos materiales durante el AM, se han propuesto algunos mecanismos con diferentes puntos de vista. Estos incluyen modelos atómicos,^{49, 50} modelos termodinámicos⁵¹⁻⁵³ y modelos cinéticos.⁵⁴⁻⁵⁶ Todos estos modelos no son suficientes para explicar la formación de nuevas fases. Por otro lado, Schwarz⁵⁷ combinó las ideas de reacción atómica con mecanismos termodinámicos y cinéticos. De acuerdo con Schwarz se pueden explicar los efectos inusuales observados durante el aleado mecánico como: formación de soluciones sólidas en sistemas binarios con calores de mezclado positivos o negativos; formación de fases de aleaciones amorfas en sistemas binarios con calores negativos de mezclado; y la falta de partición del soluto como Ma y Atzmon⁵¹ mostraron con las mezclas de aleaciones mecánicas de polvos de aluminio y zirconio, el producto molido tenía una composición casi igual a la de la mezcla de polvos de partida y la aleación producto no sufrió partición durante el AM.

El modelo idealizado de Schwarz se muestra esquemáticamente en la figura 3.3.3. Fracturando y soldando en frío las partículas durante el AM de polvos elementales dúctiles A y B se crea un gran número de dislocaciones y otros defectos de red. En base a la cinética de dislocación y la difusión de solutos en núcleos de dislocación, las dislocaciones interactúan con los solutos a través de algunos mecanismos: químicos, elásticos, electrostáticos y acoplamiento de orden

inducido de esfuerzos, los cuales pueden operar concurrentemente. La interacción es más fuerte cuando los volúmenes atómicos de solvente y soluto son muy diferentes, los cuales son también el caso de la solubilidad mutua restringida. Así, los átomos de soluto más grandes o más pequeños que los átomos de la matriz son atraídos a las regiones de la red expandidas o comprimidas cerca de los núcleos de las dislocaciones de borde. En la figura 3.3.3 los átomos de soluto (A) pueden penetrar fácilmente el núcleo de la dislocación de borde en el cristal B, aún si los cristales A y B tienen un calor de mezclado positivo, siempre y cuando este calor de mezclado sea mas pequeño la energía de interacción de la dislocación del soluto. Las dislocaciones también afectan la difusividad del soluto. Debido a que el núcleo de las dislocaciones de borde tiene una región altamente dilatada debajo del plano extra atómico, los solutos que se segregan a los núcleos de dislocación pueden difundir a través de los núcleos con una energía de activación que es aproximadamente la mitad de la necesaria para la difusión en volumen.

Durante el proceso de aleado mecánico, las partículas de polvo se mueven libremente dentro del molino la mayoría del tiempo. Durante este tiempo las dislocaciones se mantienen con respecto a las intercaras A/B en B y/o A, respectivamente, como se indica con líneas delgadas en la figura 3.3.3b. Conforme los solutos tengan una interacción atractiva con las dislocaciones, la concentración de soluto en los núcleos alcanza valores mucho mayores que la solubilidad en equilibrio de A en B o de B en A. Posteriormente, las partículas atrapadas entre las bolas que chocan experimentarán pulsos de esfuerzo aplicados que exceden el flujo de esfuerzos de A o B, aún en condiciones de endurecimiento. Como resultado, algunas o todas las dislocaciones en las partículas de polvo se forzarán a deslizarse y dejar sus posiciones previas. Sin embargo, los solutos, que se han difundido a través de los núcleos de dislocación, no podrán seguir el movimiento de las dislocaciones y se quedarán dentro de los cristales A y B, como cadenas lineales de solutos en estados de supersaturación. En este mecanismo, las dislocaciones actúan como agentes para el intermezclado, permitiendo de alguna manera el movimiento hacia arriba (energéticamente) de los solutos en la matriz opuesta. Así, después de la repetición, el intermezclado de aleación efectivo ocurrirá a lo largo de una banda ancha paralela a la interfase A/B.

La formación de fase inducida durante el AM depende principalmente de la dinámica del medio de molienda. Los factores de control incluyen la energía transferida durante la colisión del medio con el polvo, la frecuencia de estas colisiones y el comportamiento de deformación del

polvo. Debido a la falta de conocimiento de la dinámica del medio de molienda, las predicciones solo pueden indicar tendencias generales del comportamiento del AM.

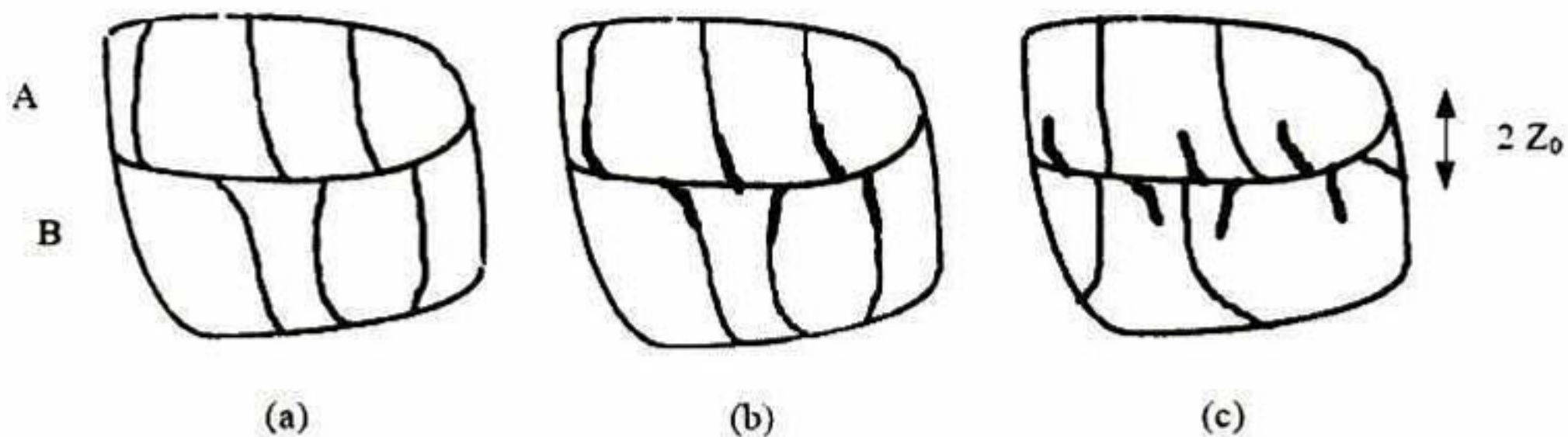
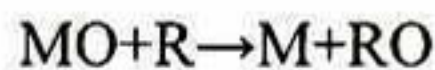


Figura 3.3. 3 Partícula con un enlace A/B (casi horizontal). Dislocación en A y B (cerca de las líneas verticales) que intersectan el enlace A/B. Las figuras (a), (b) y (c) denotan tiempos sucesivos en el proceso de AM. Para mayor claridad, la forma de las partículas se asume constante.⁵⁷

En 1989 se reportó que la aleación mecánica podría ser utilizada para inducir una amplia variedad de reacciones sólido-sólido e incluso líquido-sólido.⁵⁸ Pero también está reportado que la conversión de energía mecánica en energía química se observó mucho antes en 1894, donde se utilizaba para efectuar ciertas reacciones químicas.⁵⁹ Este tipo de reacciones se refieren en la literatura⁶⁰ como mecanosíntesis o síntesis mecanoquímica. La mayoría de las reacciones de mecanosíntesis estudiadas, tienen reacciones de desplazamiento del tipo:



donde el óxido metálico (MO) es reducido por un metal más reactivo (R: reductor) al metal puro M. Los cloruros metálicos y sulfuros también se han reducido a metales puros de esta forma. Los resultados obtenidos por este tipo de procesamiento, son reportados por Suryanarayana.⁶¹ Este tipo de reacciones se caracteriza por una gran disminución en la energía libre, por lo que son termodinámicamente factibles a temperatura ambiente. La ocurrencia de estas reacciones a temperatura ambiente está limitada únicamente por consideraciones cinéticas.⁶¹

Una característica de las reacciones sólido-sólido es que involucran la formación de fases de productos en la intercara de los reactantes. Un posterior crecimiento de la fase producto involucra la difusión de átomos de las fases reactantes a través de la fase producto, el cual constituye una barrera que limita el seguimiento de la reacción. Así, estas reacciones requieren temperaturas elevadas para proceder a velocidades razonables. La aleación mecánica puede incrementar substancialmente la cinética de reacción de las reacciones de reducción. Esto es debido a los

procesos repetidos de fusión y fractura de las partículas de polvo, que aumentan el área de contacto entre las partículas reactantes por la reducción en tamaño de partícula y permiten el contacto continuo de las superficies, que hacen que la reacción proceda sin necesidad de difusión a través de la capa de producto. Como consecuencia, las reacciones que normalmente requieren altas temperaturas ocurrirán a temperaturas menores durante la aleación mecánica sin aplicación de calor externo.

Adicionalmente, la alta densidad de defectos inducidos por la aleación mecánica acelera los procesos de difusión. Alternativamente, el refinamiento de partícula y como consecuencia la reducción en distancias de difusión (debido al refinamiento microestructural) puede por lo menos reducir las temperaturas significativamente, aún si éstas no ocurren a temperatura ambiente.

Dependiendo de las condiciones de molienda, es posible que ocurran dos cinéticas de reacción completamente diferentes: ⁶¹

1. La reacción puede efectuarse en pequeños volúmenes durante cada colisión resultando en una transformación gradual o
2. Si la entalpía de reacción es suficientemente alta, puede iniciarse una reacción de autocombustión.

Estos dos tipos de reacciones requieren un tiempo de molienda crítico para que inicie la reacción de combustión. Durante el proceso de molienda, la temperatura inicialmente aumenta lentamente con el tiempo. Después de algún tiempo, la temperatura aumenta abruptamente, sugiriendo que ocurre la ignición y es seguida de una disminución relativamente lenta. Este momento en el cual ocurre un aumento repentino de la temperatura, se denota como tiempo de ignición t_{ig} .⁶¹ La figura 3.3.4 muestra esquemáticamente la variación de la temperatura con el paso del tiempo durante esta reacción de combustión.

La medición del tiempo de ignición proporciona una caracterización de la evolución química y estructural durante el aleado mecánico. Se ha notado que durante la molienda hasta la reacción de combustión ocurre solamente un refinamiento de partícula. La reacción de reducción ocurre sólo después de la reacción de combustión.

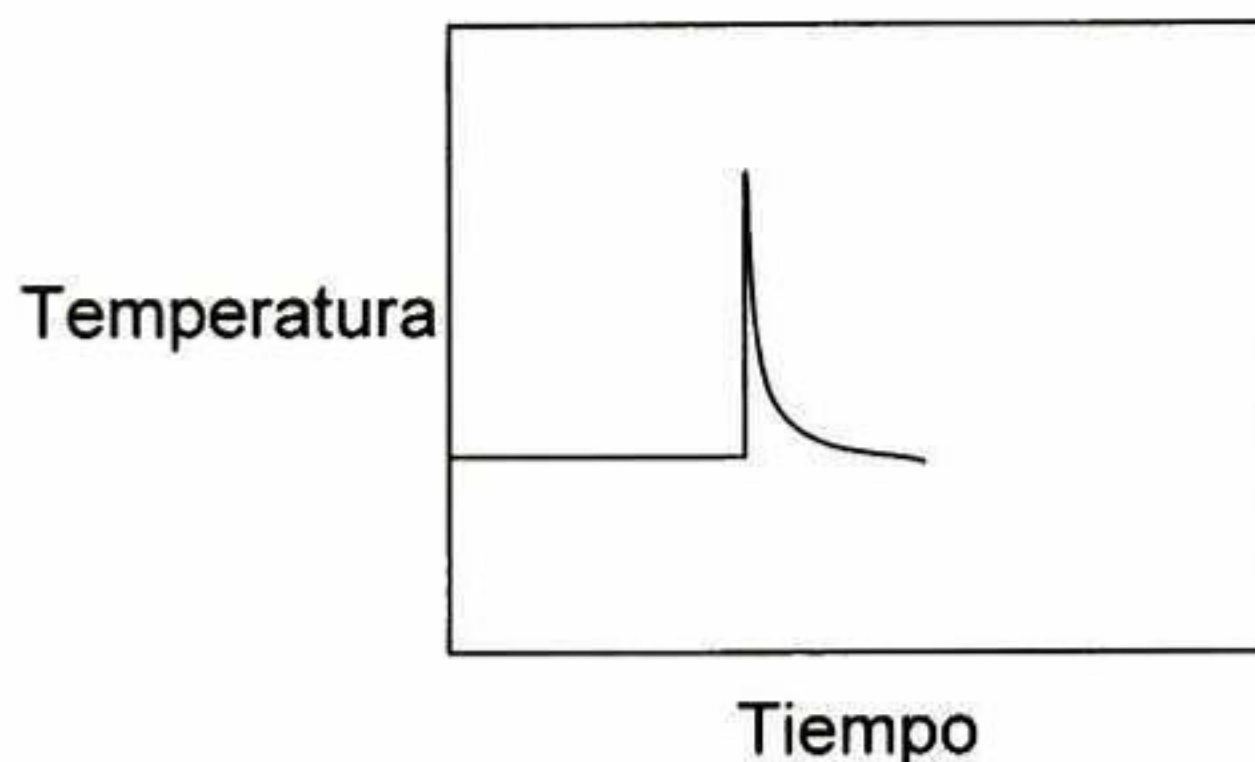


Figura 3.3. 4 Variación de la temperatura del vial de molienda durante la aleación mecánica cuando se lleva a cabo una reacción de combustión. ⁶¹

Un requisito indispensable para que ocurra la combustión es el íntimo contacto entre las partículas de los polvos precursores. Esta condición es obtenida fácilmente durante la molienda de sistemas dúctil-frágil. En estas mezclas, la microestructura consiste de partículas de óxidos frágiles dispersas en una matriz dúctil y así existe un contacto muy íntimo entre los dos tipos de partículas. Por otra parte, si el óxido (que es frágil) y el reductor son duros y frágiles, los aglomerados de dos tipos de partículas no desarrollarán combustión. ⁶¹

El producto de las reacciones de desplazamiento normalmente consisten de dos fases del metal (o una solución sólida o un compuesto) y el óxido o cloruro asociado con el reductor. La remoción de las reacciones no deseadas puede dificultarse debido a la alta reactividad de la fase metálica asociada con los tamaños de grano nanocristalinos y la mezcla entre las fases inducido por el proceso de aleado mecánico. La fase subproducto puede removerse lixiviando en un ácido diluido, agua caliente o con destilación en vacío. Un requisito importante para la remoción fácil de la sal de la mezcla es que deben estar juntos para que el lixivante pueda reaccionar. El uso de carbón o hidrógeno como reductor produce CO_2 gaseoso o vapor de agua como subproducto y elimina la necesidad de lixiviación o destilación. ⁶¹

Parámetros del proceso

Los parámetros como la temperatura de molienda, diámetro de bolas, relación en peso de bolas a polvo usado como agente de control del proceso y la relativa proporción de los reactivos parecen jugar un papel importante en la naturaleza de la fase producto y la cinética de las reacciones de desplazamiento. ⁶¹ Por ejemplo, una reacción de combustión puede iniciarse durante la reducción de óxido de cobre por hierro, pero la misma reacción progresa gradualmente bajo

condiciones de molienda ligeramente diferentes. En consecuencia, los resultados reportados de los diferentes laboratorios pueden efectivamente compararse solo si las condiciones bajo las cuales la reacción se lleva a cabo son exactamente iguales. Estas condiciones deben optimizarse para un mayor rendimiento. A continuación se reporta una revisión hecha por Suryanarayana⁶¹ de las diferentes variables de molienda utilizadas en la mecano-síntesis.

Temperatura de molienda

McCormick et al.⁶² investigaron la reducción de TiCl_4 con Mg a temperatura ambiente (20°C) cuando el TiCl_4 está en estado líquido y a -55°C cuando está en estado sólido. Observaron que el tiempo de molienda requerido para sintetizar Ti se redujo en un factor de 6 cuando la molienda se realizó a -55°C . Esto se explicó en base a la mayor eficiencia de los eventos de colisión sólido-sólido que ocurren durante la aleación mecánica. Sin embargo, si ambos reactivos estuvieran en estado sólido en ambas temperaturas, la difusividad a la temperatura más alta aumentaría la cinética de reacción y en consecuencia, el tiempo requerido para la reducción sería menor. A la fecha, no se han llevado a cabo mediciones al respecto.⁶¹

Relación en peso bolas:polvo

El tiempo requerido para completar la reacción de reducción disminuye con un incremento en la relación en peso bolas:polvo, BPR (por sus siglas en inglés, ball to powder weight ratio).⁶¹ Por ejemplo, el tiempo requerido para la formación de Ti durante la reducción de TiCl_4 con Mg a 20°C fue de 48 h a una BPR de 2:1, mientras que a una BPR de 12:1 fue de 18 h. Una reducción de tiempo similar de tercer orden incrementando la BPR se observó a -55°C , el tiempo de molienda mínimo se encontró a 3h a una BPR de 12:1 a esa temperatura. Xi, et al.⁶³ estudiaron el efecto de la BPR en la reducción de CuO con Si durante el aleado mecánico en un molino de agitación de bolas. Ellos notaron que el CuO se redujo completamente a Cu metálico puro solo a una BPR de 80:1. A bajos valores de BPR, el CuO se redujo solo parcialmente a Cu y Cu_2O (BPR 60:1) y a BPR de 30:1 el CuO se redujo a Cu_2O y no se obtuvo Cu metálico. Este resultado se puede explicar en base a que a altas BPR, la energía de colisión es alta y por lo tanto se puede obtener la reducción completa al metal puro. Schaffer y McCormick⁶⁴ condujeron una investigación sistemática sobre el efecto de la BPR en la temperatura de ignición y el tiempo. Observaron que la temperatura de ignición T_{ig} disminuye con un aumento en el tiempo de molienda. Esto sugiere que la cinética de reducción aumenta durante la molienda; durante

reacciones convencionales en estado sólido, la velocidad de reacción disminuye con el tiempo. Luego, la velocidad de disminución de la T_{ig} aumenta incrementando la BPR y esto se relaciona con la disminución en tamaño de partícula. Los valores de t_{ig} también disminuyen aumentando la BPR. También notaron que la reacción de combustión no ocurre cuando se utilizan bolas de molienda pequeñas (de 1 y 3g), pero si ocurre cuando se utilizan bolas grandes de molienda (de 8g).⁶⁵

Agentes de control del proceso

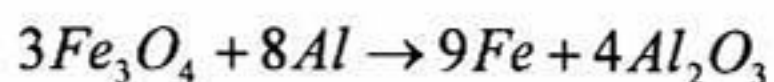
En muchas de las investigaciones sobre reacciones de reducción, los componentes involucrados son generalmente frágiles y por lo tanto no se utiliza un agente de control del proceso (PCA, process control agent). Sin embargo se ha utilizado en algunos casos específicos con resultados interesantes. Cuando se muele CuO con metales reactivos en ausencia de cualquier PCA, ocurre una reacción de combustión que se autopropaga después de un periodo de incubación.^{66, 67} Por otro lado, cuando se utiliza tolueno como PCA, la reducción de CuO procede de manera controlada y se completa totalmente en 24 h⁶⁶. El PCA funciona como un aditivo (disolvente) y retrasa o suprime cualquier evento de combustión. El PCA también inhibe la soldadura inter-partícula durante las colisiones, disminuyendo la velocidad de reacción, así como disminuyendo el tamaño de partícula. Se debe hacer notar que la reacción de combustión debe ser evitada si el interés es producir metales en estado nanocrystalino. Esto es debido a que la combustión puede resultar en fusión parcial y la posterior solidificación dará lugar a la formación de una estructura con granos gruesos. Otro requerimiento para la formación de partículas de tamaño nanométrico es que la fracción volumétrica de la fase subproducto debe ser suficiente para prevenir la aglomeración de partículas.⁶¹

Proporción relativa de los reactivos

Generalmente un exceso de 10 al 15% de la cantidad estequiométrica de reductor se ha utilizado en la mayoría de las investigaciones hasta ahora. Este exceso en el agente reductor se utiliza parcialmente para compensar la oxidación en la superficie de las partículas reactivas de

polvo reductor, por ejemplo, con aluminio ⁶⁸. Se han realizado muchas investigaciones en las que se discute el efecto de la relación constitutiva de los reactivos (no-estequiometría).

Takacs ⁶⁹ investigó la reacción de desplazamiento



sin el uso de PCA y estudió el efecto de la no-estequiometría moliendo mezclas correspondientes a $3Fe_3O_4 + xAl$, donde $2 \leq x \leq 16$. En todos los casos ocurrió una reacción de combustión, excepto cuando $x=2$. Sin embargo, la naturaleza de las fases producto fue absolutamente diferente, dependiendo del valor de x . En los resultados que obtuvo, se observa que una leve disminución en la cantidad de Al resulta en la formación de $FeAl_2O_4$, en lugar de Al_2O_3 , un exceso de Al suprime la formación de $\gamma-Al_2O_3$ y $FeAl_2O_4$ metaestables y resulta en la formación de una solución sólida al azar de $\alpha-Fe(Al)$ y $\alpha-Al_2O_3$.

Diámetro de las bolas de molienda

Yang y Mc Cormick ⁷⁰ investigaron el efecto del diámetro del medio de molienda en la reacción de combustión durante la molienda de una mezcla de $TaCl_5$ con Mg. Ellos observaron que el tiempo de ignición t_{ig} para la reacción de combustión disminuye con un aumento en el diámetro de las bolas de molienda. La combustión requiere que la mezcla de polvos alcance la temperatura de ignición T_{ig} . Debido a que la T_{ig} depende de las características microestructurales, se ha encontrado que la T_{ig} disminuye con un refinamiento en la microestructura. Durante el aleado mecánico, la colisión entre las partículas de polvo y las bolas da lugar a la temperatura de los polvos T_c . Se ha postulado ⁷¹ que el tiempo de ignición t_{ig} es igual al tiempo de molienda requerido para que T_{ig} disminuya a T_c . Ya que el aumento en el tamaño de las bolas de molienda aumenta la energía de colisión y con ello T_c , se espera que t_{ig} disminuya con el aumento en el diámetro de las bolas.

Formación de fases intermedias

Es normalmente esperado que las reacciones de síntesis sigan una ruta directa, entonces el calor de formación se calcula asumiendo que las reacciones sigan tal secuencia directa. Sin embargo, se ha encontrado que dichas reacciones no ocurren completamente, sino que se forman

fases intermedias⁶¹. También se han encontrado ejemplos en los que las fases intermediarias son completamente diferentes de las esperadas. Por ejemplo, se ha notado que algunas de las fases se amorfizan y pueden no ser detectadas después de la molienda. Esto se ha reportado para la molienda de AlCl_3 con CaO , donde únicamente se observan algunos picos de difracción debidos al CaO en patrones de difracción de rayos X.⁷² De estos resultados, se infirió que el AlCl_3 se amorfiza durante la molienda. También hay reportes de este efecto para ZrCl_4 ,⁷³ TaCl_5 ⁷⁰ y SiO_2 .⁷⁴ Además, se ha observado la formación de un producto intermedio durante las reacciones de reducción de Cr_2O_3 con Al y Zn ,⁷⁵ Fe_3O_4 con Al ,⁶⁸ Ti y Zn ,⁷⁵ y de CuO con Fe o grafito.⁷⁶ Por ejemplo, durante la reacción de reducción de CuO con Fe se ha observado que la reacción ocurre en varias etapas; en la primera, se forma $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_3\text{O}_4$, en la segunda, aparece el Cu metálico aún con Cu_2O y finalmente, en la tercera, se observa únicamente el Cu metálico con Fe_3O_4 .⁷⁶ esta formación del Cu_2O como intermediario, también ha sido reportada por Yang, *et al.*⁷⁷ De la misma manera, se ha reportado que el Ti_2O_3 (en lugar del TiO_2) se forma durante la reducción de V_2O_5 con titanio.⁷⁸ Se reportó la disminución de CuO durante la molienda y el incremento de la proporción de Cu_2O , alcanzando un máximo de 45% en peso después de la molienda por 9 h. Posteriormente, disminuye hasta cero después de moler la mezcla de polvos por 24 h.⁷⁷

La investigación de la naturaleza y el papel de tales fases intermedias es importante para entender el mecanismo de reacción. Cabe mencionarse también que la reacción se detiene con la formación de la fase intermedia cuando se trata de reacciones endotérmicas. De acuerdo con esto, el Cr metálico no se forma cuando se reduce Cr_2O_3 con Zn .⁷⁵ En algunos casos, se ha encontrado que en lugar de un metal puro, se forma una solución sólida. Por ejemplo, durante la reducción de Fe_2O_3 con Zn , se forma una solución sólida de $\text{Fe}(\text{Zn})$ ⁷⁵ y cuando el mismo Fe_2O_3 se reduce con Al , se forma una solución sólida de $\text{Fe}(\text{Al})$ con 1.7% atómico de Al ⁷⁹ o 7% atómico de Al cuando se reduce FeS con Al .⁸⁰

Además, también se ha observado que en algunas ocasiones la fase final formada es sumamente diferente de la fase esperada. Durante las reacciones de desplazamiento de FeS , WS_2 y MoS_2 con CaO se ha notado que no se forman los óxidos simples correspondientes, sino que se forman algunos óxidos complejos como CaFeO_3 , CaWO_4 y CaMoO_4 .⁸⁰ En algunos casos, la fase producto se ha encontrado como amorfo en la naturaleza.^{63, 70}

Reacción de Combustión

La combustión inducida por molienda fue observada primero por Tschakarov *et al.*⁸¹ durante la síntesis mecanoquímica de calcogenuros metálicos a partir de una mezcla de polvos elementales. Posteriormente, se reportaron una serie de reacciones similares que ocurren durante la reducción química de óxidos con metales reactivos bajo condiciones de aleado mecánico.

El gran cambio de entalpía asociado con las reacciones químicas se ha identificado como el responsable de la reacción de combustión.⁶¹ Si la temperatura generada durante el proceso de molienda (debido a las colisiones bola-bola y bola-polvo), T_c es mayor que la temperatura de ignición, T_{ig} , entonces puede ocurrir la reacción de combustión. La temperatura de ignición es función del cambio de entalpía y parámetros microestructurales tales como tamaño de partícula y tamaño de cristalita. Debido a que el proceso de aleado mecánico refina el tamaño de partícula y el tamaño de cristalita, T_{ig} disminuye con el tiempo de molienda. Pero, incrementando el tiempo de molienda, T_c aumenta y alcanza un estado estacionario. El tiempo al cual T_{ig} y T_c intersectan es el tiempo crítico de molienda t_{ig} al cual la combustión debe ocurrir. También se puede interpretar que durante el t_{ig} se favorecen el intermezclado de partículas, refinamiento de partícula y acumulación de defectos reticulares y parecen favorecer la reacción de combustión. Además, se encontró que el envejecido a temperatura ambiente acelera significativamente el inicio de la combustión, de tal modo que reduce substancialmente el tiempo de molienda.⁷¹

Mecanosíntesis de compuestos y compósitos

Además de las reacciones de desplazamiento descritas anteriormente para reducir óxidos, cloruros y sulfuros a metales puros, la técnica de aleado mecánico se ha utilizado también para sintetizar compuestos y nanocompósitos utilizando las reacciones mecanoquímicas. En esta categoría, se han sintetizado por molienda mecánica una variedad de boruros, carburos, fluoruros, nitruros, óxidos, siliciuros, estaniuros y compósitos a partir de los polvos respectivos a temperatura ambiente por algunas horas.⁶¹ Una característica importante de tales fases producidas es su naturaleza nanocrystalina, en consecuencia cuentan con mejores propiedades y características funcionales con respecto a los materiales preparados convencionalmente con tamaño de grano grande. Estos óxidos nanocrystalinos pueden utilizarse en el reforzamiento por dispersión de metales para mejorar sus propiedades mecánicas a alta temperatura. El proceso de reducción química conducido mecánicamente (mecanosíntesis), tiene numerosas ventajas con respecto a las técnicas pulvimetalúrgicas convencionales. Permite la reducción de óxidos metálicos y haluros directamente a metales puros y luego a la aleación deseada. Para aplicaciones

de metalurgia de polvos, permite la formación directa de un producto en polvo sin tener que manipular la aleación en volumen y luego convertirla en polvo. Además de la potencial reducción de costos originada al reducir el número de pasos de procesamiento requeridos, se acumulan otros beneficios adicionales, relacionados con que las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente. De hecho, la tendencia en estos tiempos es utilizar la ruta de mecano-síntesis para producir materiales comercialmente útiles con costos reducidos. Como ejemplos están la producción de rutilo y hierro metálico al moler una mezcla de carbón con ilmenita a temperatura ambiente.^{82, 83}

Contaminación de polvos

La principal preocupación del procesamiento de polvos metálicos por aleado mecánico, es la naturaleza de la cantidad de impurezas que adquieren los polvos y que los contaminan. El tamaño de partícula, con la disponibilidad de área superficial, además de la formación de nuevas superficies libres durante la molienda contribuyen a la contaminación de los polvos.⁶¹ Así, pareciera que la contaminación fuera una desventaja inherente de la técnica, a menos que se tomen en consideración algunas precauciones especiales para minimizarla o evitarla.

En las primeras etapas de la molienda mecánica, los polvos metálicos cubren la superficie del medio de molienda y las paredes internas del contenedor. Se esperaba que esto evitara la contaminación de los polvos, de manera que la contaminación de los polvos perdió atención en algún tiempo, sobre todo en los primeros años de desarrollo de la técnica.⁶¹ Sin embargo, cuando se reportan resultados disímiles de diferentes investigaciones con los mismos sistemas, se reconoce que los diferentes niveles de contaminación pueden ser el motivo de que no coincidan los resultados. Este problema parece generalizarse y ya se considera en las recientes investigaciones, sobre todo cuando se muelen metales reactivos, tales como zirconio y titanio. La magnitud de la contaminación parece depender del tiempo de molienda, de la intensidad de molienda, la atmósfera de molienda y la diferencia de resistencia/dureza de los polvos con el medio de molienda. Mientras que se ha encontrado de 1-4% de contaminación por Fe normalmente en la mayoría de los sistemas de polvos molidos con acero como medio de molienda, se han encontrado cantidades de hasta 20% atómico de Fe en mezclas de W-C molidas por 310 h y hasta 33% atómico de Fe en W molido por 50 h en un molino SPEX.⁸⁴ De hecho, se han reportado cantidades de hasta 60% atómico de Fe durante la molienda de una aleación de W-5Ni por 60 h en un molino SPEX.⁸⁵ De la misma manera, se han encontrado grandes cantidades

de oxígeno (hasta 44.8% atómico) ⁸⁶ y nitrógeno (hasta 33% atómico) en polvos de Al-6Ti molidos por 1300 h en un molino de baja energía y en un sistema de polvos Ti-5Al molido en un molino SPEX por 30 h respectivamente. ⁸⁷ Las principales impurezas encontradas para la mayoría de sistemas son oxígeno, nitrógeno, provenientes del medio de molienda, atmósfera de trabajo y agentes de control y el Fe, proveniente del medio de molienda y los contenedores de molienda.

La contaminación de polvos metálicos, en general se puede deber a (i) la pureza química de los polvos precursores, (ii) la atmósfera de molienda, (iii) el equipo de molienda (vial y bolas) y (iv) los agentes de control adicionados a los polvos. ⁶¹ La contaminación por la fuente (i) puede ser de naturaleza sustitucional o intersticial, mientras que la contaminación por la fuente (ii) es de naturaleza esencialmente intersticial, la contaminación por la fuente (iii) es principalmente sustitucional, aunque el carbono del acero del medio de molienda también puede actuar como impureza sustitucional. La contaminación por los agentes de control es de tipo intersticial. La presencia de impurezas intersticiales como oxígeno y nitrógeno es fatal para metales reactivos como titanio y zirconio y por lo tanto, existen niveles de contaminación máximos especificados para que tenga propiedades microestructurales y mecánicas aceptables. Cantidades substanciales de nitrógeno y oxígeno (la cantidad de nitrógeno es mucho mayor a la de oxígeno) se incrementan durante la molienda de aleaciones de titanio y zirconio y la presencia de estas impurezas da lugar a un cambio en la constitución de dichas aleaciones ⁸⁸⁻⁹⁰

Durante el aleado mecánico, las partículas se quedan atrapadas entre las bolas y sufren severa deformación plástica; se crean nuevas superficies debido a la fractura de partículas de polvo; ocurren colisiones entre las bolas y el vial y entre las bolas. Todos estos efectos ocasionan desgastes y rasgaduras en el medio de molienda y el vial, lo que resulta en la incorporación de esas impurezas al polvo. ⁶¹ El alcance de la contaminación aumenta con el aumento de la energía de molienda y al utilizar altas relaciones de bolas:polvos (BPR), mayor velocidad de molienda, etc.

Se han realizado diversos intentos para minimizar la contaminación durante el aleado mecánico. Una manera de minimizar la contaminación por el medio de molienda y el contenedor es utilizar el mismo material de los polvos a moler, para el contenedor y el medio de molienda. ⁶¹ Esta solución es difícil de aplicar en muchos casos, debido a la escasa disponibilidad de medios de molienda y viales especiales. El problema se vuelve más y más complejo ya que la técnica de

aleado mecánico en la actualidad se está aplicando a una gran variedad de materiales como metales, aleaciones, cerámicos, polímeros y compósitos y es casi imposible tener contenedores y bolas de molienda de cada uno de esos materiales. Si no existe un contenedor del mismo material a moler, un recubrimiento tanto en las paredes del contenedor, como en el medio de molienda minimizaría la contaminación.⁶¹

En general, otra de las reglas a seguir para minimizar la contaminación por el contenedor y el medio de molienda es que éstos tengan una mayor dureza/resistencia que los polvos a moler. Así, la razón de una alta contaminación por hierro en aleaciones de tungsteno y polvos de aleaciones de tungsteno es que tanto el vial como el medio de molienda utilizados son más suaves que el tungsteno.⁸⁵ Una desventaja de utilizar medios de molienda más duros como carburo de tungsteno para la molienda de polvos muy suaves es que el carburo de tungsteno (u otro medio de molienda como Al_2O_3) pueden incorporarse al polvo y contaminarlo. De hecho, la cantidad incorporada en el polvo puede ser tan grande como para observarse los picos de difracción debidos a la contaminación en difractogramas de polvos molidos.⁹¹

El problema de la atmósfera de molienda es serio y se ha encontrado en algunos casos como la principal causa de contaminación. (Esta contaminación, que es indeseable, debe distinguirse de la contaminación intencional con atmósferas de gases reactivos para sintetizar carburos, nitruros, óxidos, etc.). De hecho, se ha observado que si el contenedor no está propiamente sellado, la atmósfera que rodea al contenedor, generalmente aire (que contiene esencialmente nitrógeno y oxígeno) se fuga al contenedor y contamina el polvo. Así, cuando se muelen metales reactivos como el titanio y zirconio en contenedores inadecuadamente sellados, los polvos se contaminan con nitrógeno y oxígeno. En la mayoría de los casos se ha encontrado que el nitrógeno tiene mayores contenidos que el oxígeno por contaminación por aire. El aumento de impurezas durante la molienda podría reducir la presión dentro del contenedor, permitiendo fugas del exterior hacia adentro del contenedor a través de un sellado inefectivo. En la práctica, se ha encontrado que si se dificulta abrir el contenedor después de la molienda debido al vacío presente dentro del contenedor, es un indicador de que la contaminación de los polvos molidos es mínima.⁶¹ El uso de vacío o un gas inerte para la prevención o minimización de la contaminación da buenos resultados. Se ha reportado que pueden utilizarse sellos con teflón para prevenir las fugas de aire al interior del contenedor.⁸²

3.4. Técnicas de síntesis de manganitas de lantano

Las manganitas de tierras raras en general, son compuestos cerámicos con fórmula $RE\text{MnO}_{3\pm y}$ (RE, rare earth) y estructura tipo perovskita. Las manganitas tienen buenas propiedades magnéticas y de conductividad mezclada iónica-eléctrica.⁹²⁻⁹⁵ Pero además, tienen la capacidad de formación de vacancias que, con otros defectos intrínsecos y extrínsecos dan lugar a una alta difusividad electrónica e iónica con la generación de un campo magnético.³³ Existe una relación directa entre la estructura cristalina y la estequiometría con las propiedades eléctricas y magnéticas debido a la formación de defectos y la difusión electrónica-iónica. Debido a estas propiedades eléctricas y magnéticas, estas manganitas de lantano también tienen aplicaciones en la fabricación de dispositivos electrónicos y microelectrónicos.⁹²⁻⁹⁴ Estas características también hacen a las manganitas materiales aptos para ser utilizados como electrodos en celdas de combustible de óxidos sólidos.⁹⁶⁻⁹⁸

Es bien sabido que la microestructura y específicamente el tamaño de grano juega un papel significativo en las propiedades de las manganitas⁹²⁻⁹⁴ Así, los métodos de síntesis son muy importantes para la obtención de manganitas policristalinas con propiedades específicas controlando la microestructura.

Existen diversas rutas de procesamiento reportadas en la literatura para la síntesis de manganitas de lantano. Por ejemplo, por síntesis química, mediante el proceso llamado glicina-nitrato,^{92, 102-104} en el que sales de nitratos con cationes de manganeso y lantano se mezclan con glicina, son tratados térmicamente (150-300°C), molidos con bolas de nylon en contenedores de polietileno, calcinados a 950°C por 120 min, pulverizados en acetona con pastillas de zirconia por 360 min y finalmente secados en vacío. Existen también algunos reportes sobre la síntesis de manganita de lantano por aleado mecánico^{97, 99-101, 106} El proceso mecanoquímico utiliza energía mecánica en lugar de térmica como fuerza motriz para la activación de las reacciones en estado sólido y tiene algunas ventajas sobre las reacciones en estado sólido convencionales y los procesos químicos húmedos, que incluyen el uso de materiales de partida de bajo costo, la simplicidad del proceso y la capacidad de obtener partículas finas. Sin embargo, la mecano-síntesis por molienda de alta energía es un proceso complejo y por consiguiente, su optimización involucra muchas variables para lograr fases perovskitas como productos.

Algunas de las rutas de procesamiento por molienda se basan en la transformación de fase por tratamiento térmico después de la molienda de diferentes precursores. Por ejemplo, Muroi *et al.*⁹⁹⁻¹⁰¹ reporta sobre la síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ a partir de la molienda de cloruros de lantano, calcio y manganeso con carbonato de sodio en un SPEX 8000 por 180 min y un posterior tratamiento térmico de 1200°C con contaminación de Fe y NaCl. Por otra parte, Padella, *et al.*¹⁰⁷ exploraron la posibilidad de sintetizar $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}_3$ por activación mecánica a partir de óxidos y carbonatos precursores. Como resultado, estos autores muestran que la formación de manganita se completó únicamente moliendo con un tratamiento térmico en el rango de 650 a 750°C .

La mecano-síntesis de manganitas de lantano en un solo paso sin tratamiento térmico se ha reportado también en la literatura. Por ejemplo, Zhang y Saito¹⁰⁶ prepararon LaMnO_3 moliendo Mn_2O_3 y La_2O_3 en un molino planetario de bolas por 180 min. También Muroi, *et al.*¹⁰¹ reporta la síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ utilizando La_2O_3 , CaO y diferentes mezclas de MnO_2 con Mn_3O_4 como precursores a un tiempo de molienda constante (300min) en un molino vibrador (SPEX). La relación de los óxidos de manganeso afecta directamente la estequiometría esperada de oxígeno y la valencia nominal del Mn.

Para celdas de combustible, las propiedades deseables de los cátodos son: compatibilidad termomecánica con los otros componentes, conductividad mezclada eléctrica-iónica y porosidad para favorecer los TPBs y mejorar la eficiencia de la celda.^{14, 19} En referencia a la porosidad se han realizado trabajos en los que reducen el tiempo de sinterización para promover la formación de poros.^{13, 19, 121, 122} y en otros casos utilizan resinas para la preconsolidación.¹²³

4. Metodología experimental

De acuerdo con los objetivos planteados, se propone como metodología experimental en primera instancia, la síntesis de los materiales utilizados como cátodos en celdas de combustible. Según la compañía FCM Fuel Cell Materials, los materiales utilizados como cátodos son manganitas (o ferritas) de lantano dopadas con estroncio, que propician la conductividad iónica en este tipo de materiales, característica que es fundamental para estos dispositivos. Es por ello, que la primera parte de la experimentación se enfocó en la síntesis de manganitas de lantano con composiciones de estroncio en sitios de lantano de 0, 15 y 20%. Además, se propone la hipótesis de que las propiedades de conductividad iónica están intrínsecamente ligadas a los números de oxidación de los iones componentes. Entonces dentro de la síntesis de manganitas de lantano, se introduce como variable el número de oxidación del ión en sitios B en la estructura perovskítica (manganeso).

Tabla 4. 1 Materiales tipo perovskita para cátodos en CCOS ofrecidos por la compañía FCM Fuel Cell Materials

Formulación	Composición	Materiales electrolito	Rango de Temperaturas (°C)
LSM15	$(La_{0.85}Sr_{0.15})MnO_3$	YSZ	800 to 1000
LSM20	$(La_{0.80}Sr_{0.20})MnO_3$	YSZ	800 to 1000
LSF20	$(La_{0.80}Sr_{0.20})FeO_3$	YSZ, GDC, LSGM	750 to 900
LSF40	$(La_{0.60}Sr_{0.40})FeO_3$	GDC	750 to 900
LSCF6428	$(La_{0.60}Sr_{0.40})(Fe_{0.80}Co_{0.20})O_3$	GDC	700 to 750
LSM/YSZ	30 vol% YSZ	YSZ	800 to 900
LSM/GDC	40 vol% GDC	YSZ, GDC, LSGM	750 to 900
LSF20/GDC	40 vol% GDC	YSZ, GDC, LSGM	700 to 900
LSF40/GDC	40 vol% GDC	GDC, LSGM	700 to 900
LSCF6428/GDC	30 vol% GDC	GDC, LSGM	650 to 750

YSZ: Zircona estabilizada con ytria; **GDC:** Gadolinia dopada con ceria; **LSGM:** Manganita de lantano dopada con cerio y gadolinio; **LSF:** Ferrita de lantano dopada con estroncio; **LSCF:** Ferrita de lantano dopada con estroncio y cerio.

Adicionalmente, la conducción de oxígeno en cátodos de celdas de combustible se lleva a cabo por dos vías: iónica, a través del material por medio de vacancias y a través de los poros como oxígeno molecular. De esta manera, la segunda parte de la metodología experimental, está enfocada a la maximización de la porosidad sin disminución de la conductividad iónica. Esto se logrará con la utilización de almidones vegetales como agentes preconsolidantes. Para evaluar el efecto del número de oxidación del manganeso en el óxido precursor y de la introducción de defectos extrínsecos, se presentará la medición de conductividad total: eléctrica e iónica en diferentes temperaturas.

En muchos de los reportes citados en la sección 3.2 se ha encontrado la formación de compuestos llamados pirocloros ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) en la interfase cátodo-electrolito cuando se utilizan manganitas de lantano como cátodos y zirconia con ytria como electrolito. Estos compuestos cuentan con menor conductividad iónica que los cátodos y los electrolitos, por lo cual disminuyen la eficiencia de las celdas en operación. Es por ello que en la tercera parte de la experimentación se presenta un estudio de mezclas 1:1 en peso de las manganitas preparadas con las diferentes variables con zirconia parcialmente estabilizada con ytria (YPSZ), sinterizadas a diferentes temperaturas, para determinar la opción en la que se reduzca la formación de estos compuestos secundarios. En la cuarta parte de la experimentación, se realizan recubrimientos por erosión catódica de YPSZ sobre las manganitas de lantano preparadas, para la formación de la hemicelda cátodo-electrolito.

4.1. Mecanosíntesis de cátodos

Como se revisó en el marco teórico, el aleado mecánico resulta una buena opción para sintetizar compuestos, sobre todo si se requieren propiedades específicas. En este caso fue utilizada para la síntesis de manganitas de lantano a partir de sus óxidos precursores utilizando diferentes variables:

- Óxido de manganeso precursor (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3), es decir, radio atómico y número de oxidación del manganeso, con el objeto de encontrar la opción que maximice los defectos cristalinos intrínsecos puntuales.

Concentración atómica de estroncio en sitios de lantano ($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, LSM15 y $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, LSM20), modificación con átomos de estroncio como dopantes para la generación de defectos cristalinos extrínsecos.

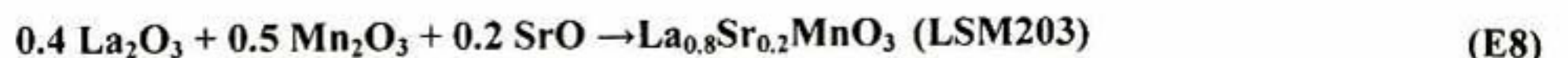
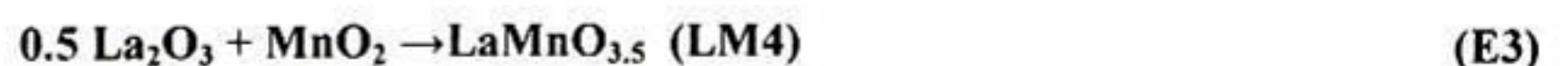
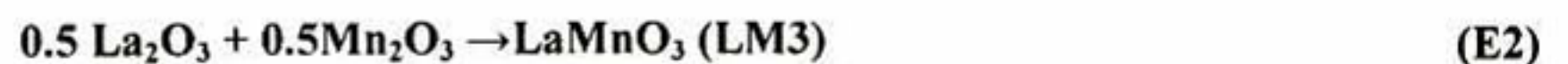
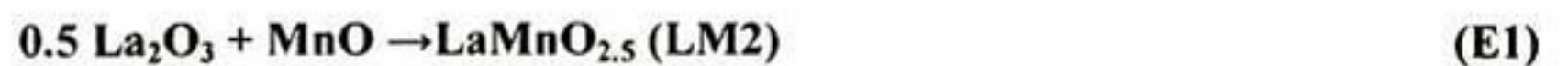
Molino de alta energía (SPEX8000 y SPEX8000D), medio de molienda (acero/acero, nylamid/YSZ), tiempo de molienda y la relación volumétrica de bolas a vial para estudiar los parámetros de proceso de la mecano-síntesis de manganitas de lantano.

Calcinación a 1000°C , si es necesaria para completar la reacción de formación de la manganita de lantano.

4.1.1. Molienda

Se realizó la mecano-síntesis mezclando estequiométricamente polvos de MnO (99% Alfa Aesar, Mn^{II}), La_2O_3 (99% Alfa Aesar), MnO_2 (99% Alfa Aesar, Mn^{IV}), Mn_2O_3 (99% Alfa Aesar, Mn^{III}) y SrO (99% Alfa Aesar) para completar las reacciones E1-E9 en diferentes tiempos de 0 a 630 min en un SPEX8000D con bolas de acero en viales de acero (sistema A/A). Las moliendas de las ecuaciones E1, E4 y E7 se calcinaron a 1050°C por 600 min, ya que, como se mostrará en la sección de resultados, dichas reacciones no se completaron únicamente por molienda.

Para verificar el efecto del medio de molienda y los contenedores se realizaron las mezclas dadas por las ecuaciones E2 y E3 y se molieron en sistemas de bolas de acero en contenedores de nylamid y con bolas de zirconia en viales de nylamid por 360 min en un SPEX8000D.



Por otra parte se molieron mezclas estequiométricas para las reacciones E1-E9 por separado, a diferentes tiempos en un SPEX8000 con bolas de zirconia estabilizada con ytria en una relación bolas:polvo 2:1. En estas moliendas se varió para la reacción E6 la relación volumétrica $V_{\text{bolas}}/V_{\text{vial}}$ en 0.05, 0.1, 0.25 y 0.4, con bolas de dos tamaños (0.5 y 1 cm de diámetro) en cantidades iguales. El proceso se llevó a cabo en viales de nylamid. La mezcla resultante se prensó en dados cilíndricos de 1 cm de diámetro a 1.87 GPa y se calcinó a 1000°C por 600 min. Posteriormente, se procedió a moler los polvos calcinados en un mortero de ágata para destruir los aglomerados formados.

Para verificar el efecto del tipo de molino utilizado (SPEX8000 o SPEX8000D), en la estructura final de las manganitas y su reacción, se realizaron experimentos para las ecuaciones E2 y E3 con bolas de acero en viales de nylamid (sistema A/N), con bolas de zirconia en viales de nylamid (sistema Z/N) en un SPEX8000.

Finalmente, para determinar el efecto de la molienda en los diferentes molinos, se realizaron tratamientos térmicos de mezclas estequiométricas de polvos según la reacción de las ecuaciones E1, E2 y E3 en las temperaturas donde se encontraron eventos térmicos mediante análisis térmico. El tratamiento fue de 1 hora en cada evento térmico.

4.1.2. Caracterización

4.1.2.1. Difracción de Rayos X

Para el seguimiento de las reacciones de formación de las diferentes manganitas de lantano, se obtuvieron difractogramas en un Rigaku D-MAX 2100 en el rango de 20 a 60° (2 θ) con incrementos 0.02°/paso y un ángulo de incidencia de 7°, para los polvos precursores y para cada una de las etapas de procesamiento con una radiación de Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y en otros casos con una radiación de Co K α ($\lambda = 1.78899 \text{ \AA}$). Con el objeto de homogeneizar los datos, se realizó una conversión de ángulo 2 θ únicamente para los datos obtenidos con radiación de Co para convertirlos a radiación de Cu K α . Para la obtención de los patrones de difracción de las mezclas de polvos de 3YPSZ con LM tratadas térmicamente a 1300°C se utilizó una serie de filtros para mediciones de polvos, en los demás casos, se utilizó el arreglo para películas. Para cuantificar las fases presentes en las diferentes moliendas y para monitorear los parámetros de red con las diferentes variables se realizó un refinamiento Rietveld con el programa MAUD 2.046.

4.1.2.2. Microscopía electrónica de barrido

Además, para observar la microestructura, formación de agregados y tamaño de las partículas de polvo en cada una de las etapas de la síntesis, se obtuvieron micrografías en un microscopio electrónico de barrido Philips-XL30 ESEM a 15kV con electrones secundarios y retrodispersos, en alta y baja presión, alternativamente. Se realizaron estudios de análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva en el mismo microscopio, para determinar la estequiometría en las manganitas obtenidas por molienda y calcinación.

4.1.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

Con el objeto de corroborar la estructura cristalina observada por difracción de rayos X, se obtuvieron patrones de difracción de electrones de área seleccionada (DEAS) e imágenes de alta resolución en un microscopio electrónico de transmisión (JEOL 3010) a 120 kV para la reacción E3 molida a 420 y 540 min en un SPEX8000D.

4.1.2.4. Tamaño de partícula

El monitoreo del tamaño de partícula se realizó para las reacciones E1-E3 en los diferentes tiempos de molienda en el sistema A/A en un SPEX8000D. El análisis se efectuó con la utilización de un analizador de tamaño de partícula (Malvern Instruments 3000 HSA). Y además por análisis de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido con el uso del software lince[®] en tres imágenes con aumentos de 1000x, 5000x y 10000x.

4.1.2.5. Contaminación de fierro

Para evaluar el nivel de contaminación por fierro debido a la molienda en el sistema A/A, se llevó a cabo la medición de contenido de Fe en un espectrómetro plasma de corriente inducido (ICP, Perkin Elmer Optima 300 XL).

4.1.2.6. Análisis térmico

Se realizó el análisis térmico de polvos mezclados estequiométricamente de acuerdo con las reacciones E1-E3, para determinar las temperaturas a las que ocurren los diferentes eventos térmicos y cuantificar la energía necesaria para que éstos se lleven a cabo. El análisis se llevó a cabo en un sistema Mettler Toledo Star en crisoles de alúmina de 70 μ L con 75 cm^3/min de flujo de nitrógeno, para análisis termogravimétrico en el rango de 25 a 1000°C con rampa de

10°C/min. El análisis de calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo en el rango de 25 a 600°C con rampa de 5°C/min.

4.1.2.7. Propiedades mecánicas del medio de molienda

Se realizó una matriz de 25 nanoindentaciones en un nanoindentador UBI1 con carga variable de 9000 a 30 μN sobre la sección transversal de una bola de zirconia de 1 cm de diámetro, una bola de acero de 1.15 cm de diámetro y una tapa de contenedor de nylamid. Se obtuvieron curvas de carga-descarga y se obtuvo el área bajo la curva de las mismas. Se calculó la diferencia en áreas en porcentaje y se obtuvo la recuperación elástica. La dureza y el módulo de elasticidad se calcularon con el software Triboscan, cuyos cálculos están basados en el método de Oliver y Pharr.¹²⁴

4.1.2.8. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman fueron medidos con un láser de HeNe de 632.8 nm, con un tiempo de integración de 120 segundos. Se utilizó un filtro D1 a 2.5 mW y un lente objetivo de 50 aumentos con 2 μm de diámetro.

4.1.2.9. Espectroscopia de fotoemisión de rayos X

La espectroscopia de fotoemisión de rayos X (EFRX, XPS por sus siglas en inglés) es una técnica muy útil para determinar la energía de los electrones en elementos o en compuestos. El conocimiento de la energía correspondiente a los electrones del nivel de valencia en los iones de manganeso nos indicaría el número de oxidación presente en las manganitas de lantano preparadas por las diferentes rutas. Es por ello que se realizaron mediciones con XPS de los diferentes óxidos de manganeso utilizados como precursores Mn^{II} , Mn^{III} y Mn^{IV} , con el objeto de determinar la energía de los electrones en cada número de oxidación. Además, se obtuvo un espectro de fotoemisión para el óxido de lantano, para observar las posibles transiciones que pudieran ocurrir en este ión al efectuarse la reacción de formación de la manganita de lantano. Posteriormente, se midieron las manganitas de lantano sin dopar preparadas a partir de los diferentes óxidos precursores, para determinar el estado de oxidación del manganeso en la manganita.

4.2. Maximización de porosidad.

En los cátodos de celdas de combustible, la conducción de oxígeno puede llevarse a cabo por vía de los poros en forma molecular o por las vacancias, en forma iónica. En esta sección, se pretende maximizar el transporte de oxígeno en sus dos modos, con la utilización de almidones de maíz como agentes preconsolidantes.

Se realizaron pruebas preeliminares para determinar la composición en peso de cada uno de los almidones utilizados: maíz, papa, waxy y trigo que mantuviera la geometría de las probetas después de sinterizar.¹²⁵ De estos experimentos, se obtuvo la composición máxima de almidón de maíz que mantiene la geometría de la probeta, que es de 10% en peso. Para los almidones de papa, waxy y trigo la composición máxima es de 5% en peso. Así, se realizaron las mezclas con estas composiciones de los almidones con las manganitas de las ecuaciones E1-E9 preparadas por molienda en el SPEX8000 y calcinación. Posteriormente se mezclaron en un mortero de ágata y se prensaron a 1.17 GPa en un dado cilíndrico de 1 cm² de diámetro. La sinterización se llevó a cabo con una rampa de calentamiento de 25 a 500°C a 1°C/min, para eliminar lentamente los almidones sin que sufran expansión súbita. Posteriormente se sometieron a una segunda rampa de calentamiento de 500 a 1300°C a 5°C/min con un tiempo de permanencia a la temperatura máxima de 120 min y un enfriamiento a razón 10°C/min. La sinterización se realizó introduciendo las probetas en un tubo de alúmina y sobre espumas cerámicas, para evitar tanto la contaminación del horno, como de las probetas.

4.2.1.1. Densidad por método de Arquímedes

Se determinó la porosidad abierta y la densidad de las probetas preparadas descritas en la sección anterior pesando en seco, sumergidas en agua e impregnadas. La impregnación de las probetas se realizó sometiéndolas a un vacío de 50 Torr y durante el vacío impregnándolas con agua destilada. Las probetas impregnadas se pesaron sumergidas y después de eliminar los residuos superficiales. Finalmente, la densidad y porosidad abierta se calculó en base al método de Arquímedes.¹²⁶

4.2.1.2. Medición de conductividad eléctrica

Se obtuvieron medidas de resistividad eléctrica en temperaturas bajo cero con un crióstato de nitrógeno líquido en un rango de 400 a 80 K para determinar el punto crítico de las manganitas de lantano obtenidas y con un miliohmetro de temperatura ambiente hasta 900°C. Esta medición nos da información de las propiedades de conducción eléctrica de manganitas de lantano.

4.3. Determinación de zirconatos de lantano y estroncio

Como se mencionó en la sección 3.2, existen compuestos que disminuyen la conductividad mezclada iónica-eléctrica. Por esto, para evaluar la hipótesis planteada, se realizaron mezclas 1:1 en peso de los compuestos LSM preparados (ecuaciones E1-E9) en el sistema A/A en un SPEX8000D con zirconia parcialmente estabilizada con ytria, YPSZ (TZ3Y-TOSOH), se prensaron probetas a 1.17 GPa y se trataron a temperaturas de 1000, 1100, 1200 y 1300°C. Posteriormente, se evaluó y cuantificó la presencia de los compuestos pirocloros y la evolución de las fases de zirconia por medio de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld (ver sección 4.1.2.1). Se obtuvo la morfología de las mezclas sin tratamiento térmico y sinterizadas a 1300°C por microscopía electrónica de barrido (ver sección 4.1.2.2).

5. Resultados y discusión

5.1. Mecanosíntesis de cátodos

En la primera parte, se presentan los resultados y discusión de la experimentación referente a la síntesis de manganitas de lantano en un molino SPEX8000D con diferentes variables. En la segunda parte se muestran los resultados para la mecano-síntesis de manganitas de lantano en dos etapas: molienda en un SPEX8000 y posterior calcinación. Adicionalmente, se presenta un estudio de las variables de la molienda de alta energía: medios de molienda, tiempo, relaciones en peso de bolas a polvos y volumétricas de bolas a contenedor, propiedades mecánicas del sistema de molienda y de los polvos. En la tercera parte se mostrarán una discusión de la síntesis por activación térmica.

5.1.1. Síntesis en una etapa

La figura 5.1.1.1 muestra algunas micrografías representativas de la morfología de mezclas de polvos preparados a partir de diferentes óxidos de manganeso como función del tiempo de molienda. Después de 90 min de molienda, las partículas que forman parte de la mezcla de polvos $\text{La}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$ (LM4 1.5h) se observan con formas geométricas y tamaños de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de diámetro y después de 360 min de molienda (LM4 6h) las partículas disminuyen su tamaño y forman agregados, algunos de ellos alcanzan hasta $4\mu\text{m}$ de diámetro. La mezcla de polvos $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}_2\text{O}_3$ (LM3 1.5h, LM3 6h) muestra un comportamiento similar, pero con un tiempo de molienda de 90 min, las partículas alcanzan diámetros de aproximadamente 100 nm y después de 360 min de molienda se observan agregados de partículas de tamaños nanométricos. Para la mezcla de polvos $\text{La}_2\text{O}_3+\text{MnO}$ (LM2 1.5h, LM2 6h) se observa un menor tamaño de partícula en 90 min de molienda y a 360 min se presenta un crecimiento de partícula, las partículas (o agregados de partículas) después de 360 min de molienda tienen tamaños desde 0.5 hasta 3 micras de diámetro con formas geométricas.

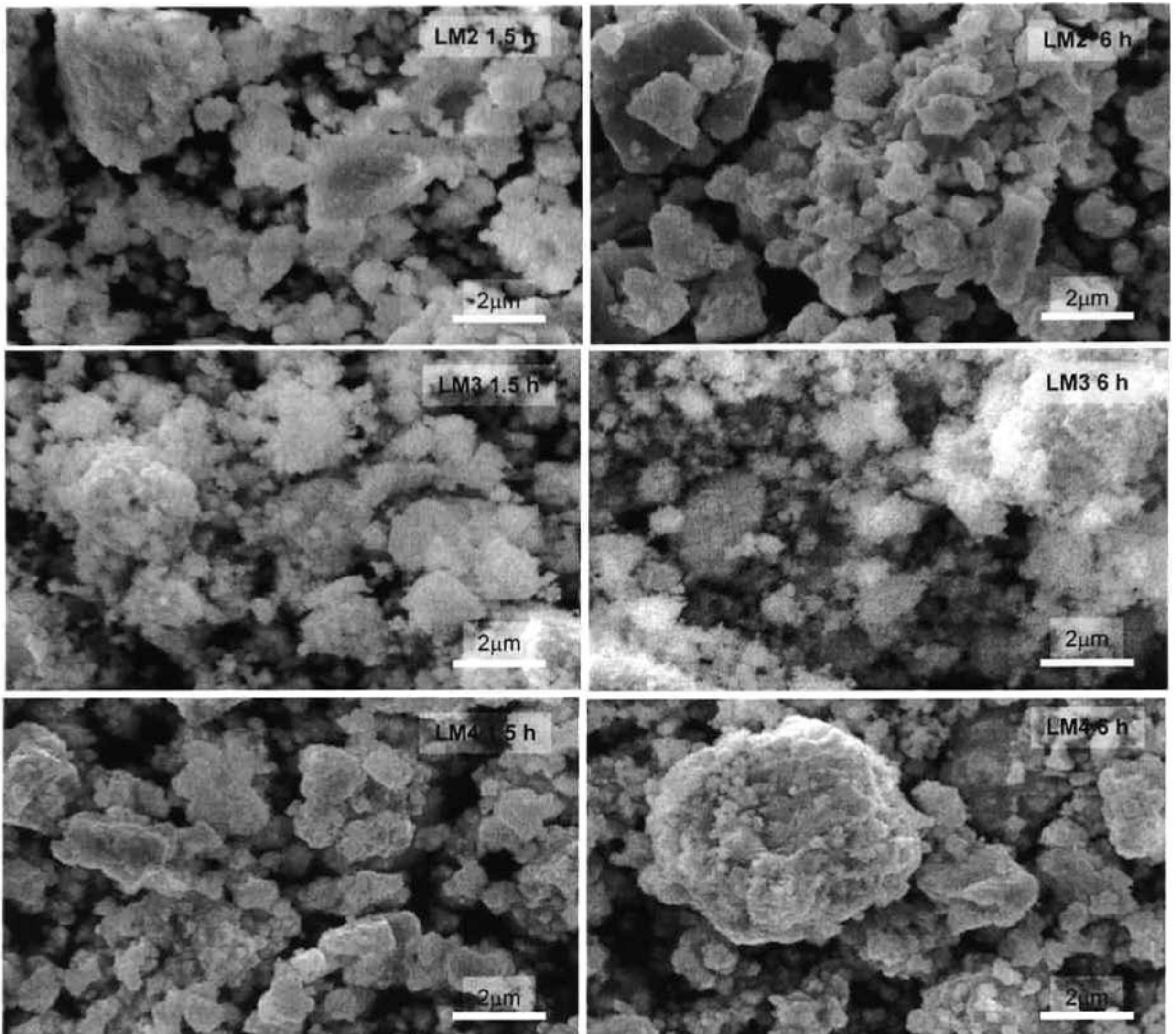


Figura 5.1.1. 1 Micrografías representativas de MEB de mezclas de polvos molidos a partir de diferentes precursores de Mn y tiempos de molienda: LM2 1.5h: $\text{La}_2\text{O}_3+\text{MnO}$ por 90 min; LM2 6h: $\text{La}_2\text{O}_3+\text{MnO}$ por 360 min; LM3 1.5h: $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}_2\text{O}_3$ por 90 min; LM3 6h: $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}_2\text{O}_3$ por 360 min; LM4 1.5h: $\text{La}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$ por 90 min; LM4 6h: $\text{La}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$ por 360 min.

Esto es debido al proceso de molienda mecánica, el cual puede ocurrir en tres formas: a) si los polvos precursores son ambos frágiles, es mas posible la fractura y el tamaño de partícula disminuye, pero el área de contacto disminuye también y el tiempo requerido para la reacción es mayor; b) si los polvos precursores son ambos dúctiles, es mayor la probabilidad de la formación de láminas alternadas y la superficie de contacto es mayor, disminuyendo el tiempo requerido para la reacción; c) si los polvos precursores son frágil y dúctil, se forman láminas con partículas cuasiesféricas, ocurriendo el mismo proceso que en b).

En la figura 5.1.1.2 se muestra un análisis cuantitativo del tamaño de partícula con la técnica de difracción láser y por análisis de imágenes de los polvos molidos a partir de mezclas de La_2O_3 y Mn^{III} . Las discrepancias en los resultados de tamaño de partícula con respecto a las imágenes de MEB nos llevan a concluir que lo que se observa en dichas imágenes son agregados de partículas. En las primeras etapas de molienda (hasta 100 min) se observa una reducción clara del tamaño de partícula micrométrico de los polvos precursores ($2.5 \mu\text{m}$ en promedio) hasta valores de aproximadamente 500 nm para todas las mezclas. Este proceso resulta en un incremento de tamaño de partícula y un cambio en la morfología a altos tiempos de molienda (LM2 6h), como se observa en las micrografías de MEB.

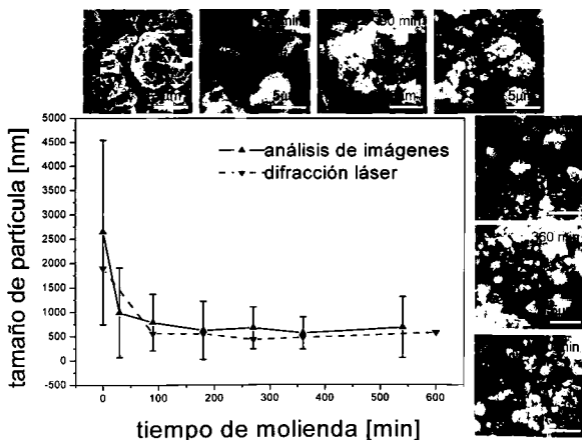


Figura 5.1.1. 2 Resultados de tamaño de partícula a partir de difracción láser y análisis de imágenes de polvos de $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}_2\text{O}_3$ molidos en diferentes tiempos.

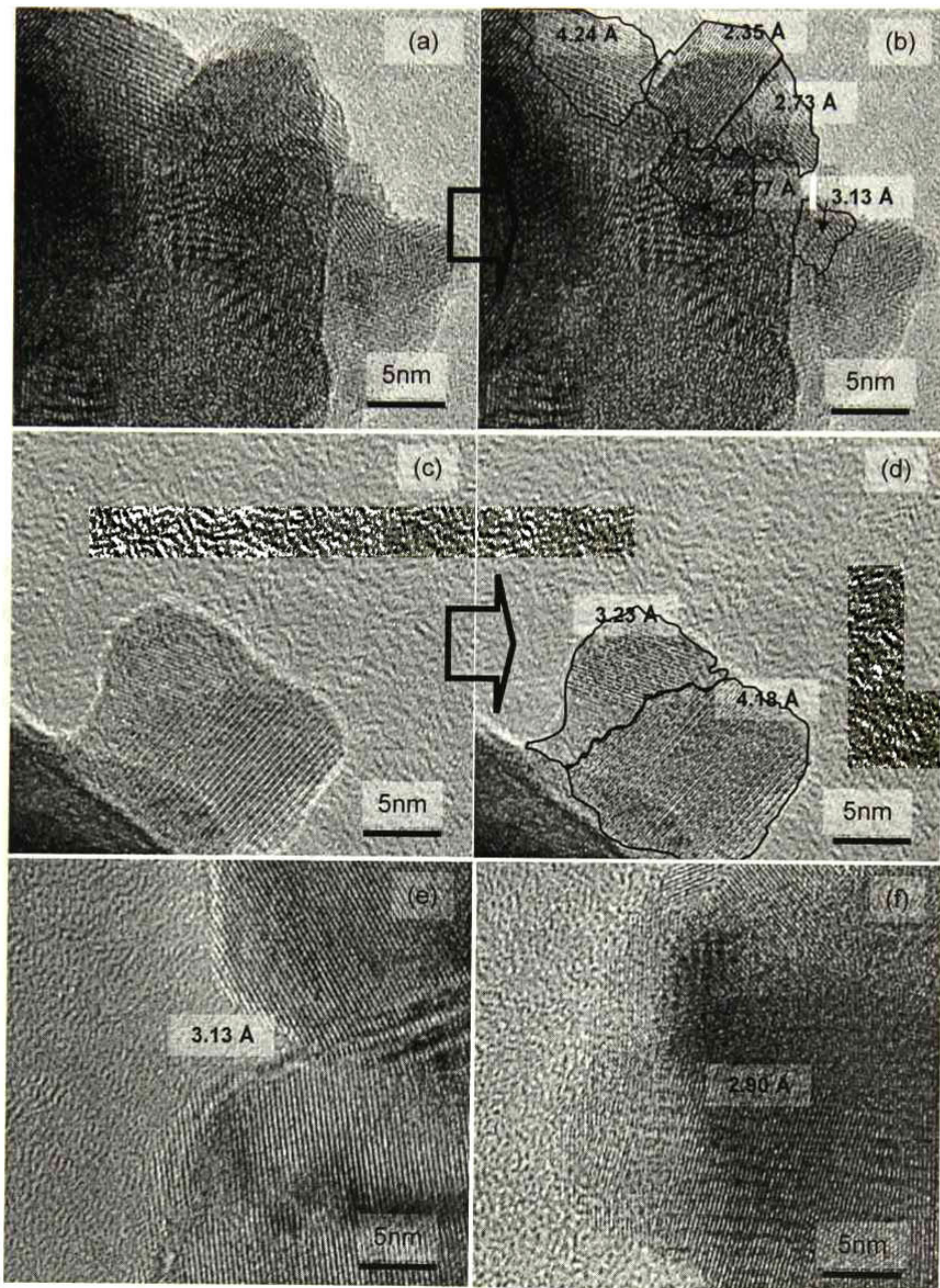


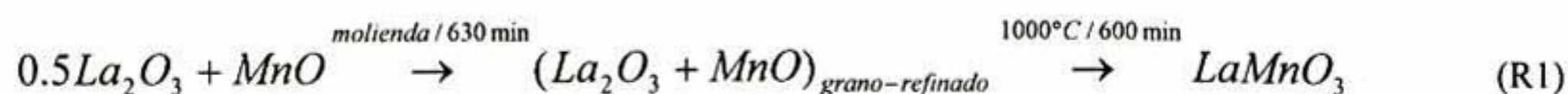
Figura 5.1.1. 3 Imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión de partículas de manganitas de lantano sintetizadas por molienda de alta energía (spex 8000D) a partir de mezclas de $Mn^{III}+La_2O_3$ molidas a: (a)-(d): 540 min; (e)-(f): 420 min y sus distancias interplanares observadas.

Para corroborar la hipótesis de que las partículas observadas en las imágenes de microscopía electrónica de barrido corresponden a agregados, se obtuvieron imágenes de alta resolución por microscopía electrónica de transmisión, de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo 4. En la figura 5.1.1.3 se muestran las imágenes obtenidas para las mezclas de polvo de $Mn^{III}+La_2O_3$ molidas a 540 min (a-c) y a 420 min (d-f) en un spex 8000D. En las micrografías se observa la presencia de cristalitas de tamaños de aproximadamente 5 nm y granos aproximadamente de 15 nm, mientras que las partículas son de aproximadamente 500 nm, por lo tanto, son aglomerados. Además se observa dentro de los granos, cristalitas con diferentes distancias interplanares y arreglos cristalinos. Este fenómeno se estudiará más adelante con la demostración de la existencia de múltiples fases de manganita de lantano.

En la figura 5.1.1.4 se muestran los patrones de difracción de rayos X de mezclas de Mn^{II} con La_2O_3 para 0 y 630 min de molienda, así como el patrón de difracción obtenido después de un tratamiento térmico (1000°C/600 min). El patrón de la mezcla de polvos sin moler muestra picos bien definidos que corresponden a la mezcla de óxidos precursores: La_2O_3 [ICSD No. 26864, P321] y Mn^{II} [ICSD No. 9864, Fm3m]. Las intensidades de las señales de Mn^{II} y La_2O_3 disminuyen y sus picos se ensanchan indicando el refinamiento de grano conforme aumenta el tiempo de molienda.

En un tiempo de molienda relativamente largo (630 min) no existe la formación de la manganita. La mezcla preparada con Mn^{II} permanece con un color café después de la molienda.

En la figura 5.1.1.4 se muestra también el efecto de un tratamiento térmico después de la molienda (1000°C por 600 min) en mezclas de Mn^{II} y La_2O_3 molidas por 630 min. De acuerdo con estos resultados, el proceso basado en la molienda de alta energía asistido por un tratamiento térmico da lugar a una sola fase de LM2 y puede representarse con la reacción dada por la ecuación siguiente:



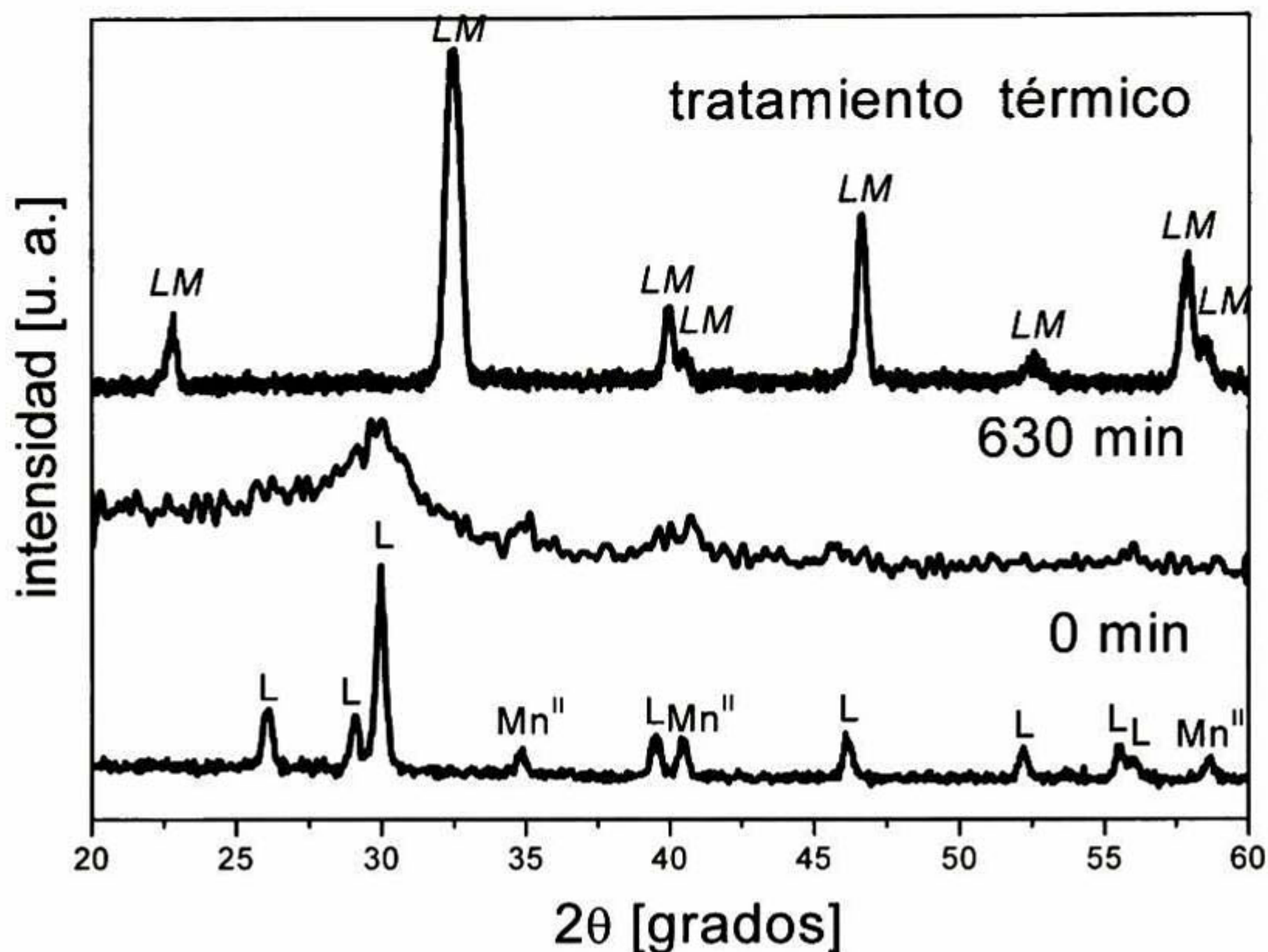


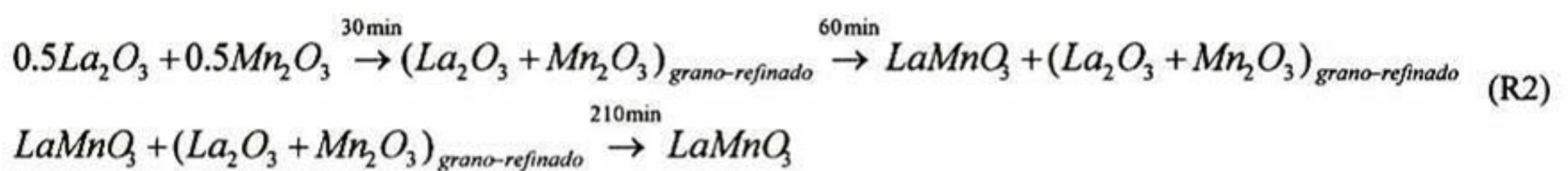
Figura 5.1.1. 4 Patrones de difracción obtenidos de mezclas de polvos de $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ molidas a 630 min y calcinadas a 1000°C por 600 min (L: La_2O_3 , ICSD No. 05-0602; Mn^{II} : MnO , ICSD No. 07-0230; LM: $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$). El patron de difracción de $\text{Mn}^{\text{II}}+\text{L}$ molido por 630 min se reescaló para una mejor apreciación.

Después del tratamiento térmico, los polvos cambian su coloración a negro. En este caso en particular, el efecto de la temperatura causó un efecto de oxidación del Mn^{2+} a Mn^{3+} , mejorando las condiciones de equilibrio para que se efectúe la reacción con el La_2O_3 para la formación de LM. Un fenómeno similar fue reportado por Muroi,¹⁰⁹ quien utiliza mezclas de óxidos de manganeso (Mn_3O_4 y MnO_2), calcio y lantano para la obtención de manganitas por medio de mecano-síntesis. En la sección 5.1.3 se presentará la evidencia experimental del proceso de oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} por medio de tratamientos térmicos y caracterización estructural.

En la figura 5.1.1.5 se presentan patrones de DRX de la mezcla molida de $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}_2\text{O}_3$ a diferentes tiempos de molienda. Estos patrones de difracción se analizaron cuantitativamente por refinamiento Rietveld y los resultados se presentan en la misma figura. Como es de esperarse, en el patrón de difracción de la mezcla sin molienda, solo se observan picos de los dos materiales de

partida (Mn^{III} [ICSD No. 24342, grupo espacial *Pbca*]). Una vez más, conforme aumenta el tiempo de molienda, se observa una disminución en intensidad y un ensanchamiento de los picos de difracción de los precursores. Este efecto es indicativo del refinamiento de grano conforme aumenta el tiempo de molienda. El pico principal correspondiente a la fase de manganita de lantano (LM3) aparece en los patrones de difracción después de 60 min de molienda. A 210 min de molienda se observa la completa desaparición de los picos de los materiales de partida. Tras una inspección visual de los polvos molidos, se observa una coloración negra, la cual da evidencia de que se completó la reacción dada por la ecuación E2 en este tiempo de molienda. Este resultado concuerda con los resultados del refinamiento Rietveld, donde para 210 min de molienda no se detectan trazas de los polvos precursores.

De acuerdo con estos resultados, la secuencia de transformaciones de fases observadas en las muestras molidas de Mn^{III} y La_2O_3 con las composiciones mostradas en la ecuación E2 pueden representarse como sigue:



El proceso de molienda de esta mezcla no requiere del efecto de ninguna reacción redox, ya que el número de oxidación del ión manganeso de los polvos de Mn^{III} es el mismo para la manganita de lantano estequiométrica final.

Con el objeto de revelar la estructura de la manganita de lantano obtenida por mecano-síntesis, se obtuvieron patrones de difracción de electrones de área seleccionada por microscopía electrónica de transmisión de los polvos de manganita molidos a partir de Mn^{III} y La_2O_3 por 420 y 540 min, tal como se describió en la sección experimental. Los resultados de este análisis se presentan en la figura 5.1.1.6 y consisten de imágenes que muestran los patrones de difracción de electrones de manganitas de lantano obtenidas a partir de dichas mezclas. En estos patrones se observa mayor intensidad en el anillo 2, que corresponde a una distancia interplanar de aproximadamente 0.27 nm. Además de la intensidad mayor, se observa un ensanchamiento de tal anillo de difracción. Este ensanchamiento se puede relacionar con la superposición de anillos de difracción de cristales con distancias interplanares similares. En la tabla se presentan sus distancias interplanares respectivas. En la misma figura se presenta una comparación de las distancias interplanares encontradas experimentalmente con los resultados reportados en la

literatura para las diferentes fases de LM (figura 5.1.1.5, ortorrómbica [ICSD: 50 0297]; romboédrica: [ICSD: 51 1515]; cúbica: [ICSD: 51 1516]). De acuerdo con esta comparación, los parámetros obtenidos experimentalmente podrían coincidir con cualquiera de los correspondientes parámetros de red de las fases ortorrómbica, cúbica o romboédrica reportadas en la literatura. Estos resultados coinciden con las imágenes de alta resolución de la figura 5.1.1.3, donde se observa la presencia de diferentes estructuras cristalinas dentro del mismo grano. Además se llevó a cabo una correlación entre los resultados de difracción de rayos X con los de difracción de electrones con el software *Process Diffraction*. Este programa se utiliza para cuantificar los datos de difracción de electrones, convierte los patrones de anillos en una distribución de intensidades, similar a los datos obtenidos de los patrones de difracción de rayos X. Se encontró concordancia con los datos de ángulo 2θ de los patrones de difracción de polvos.

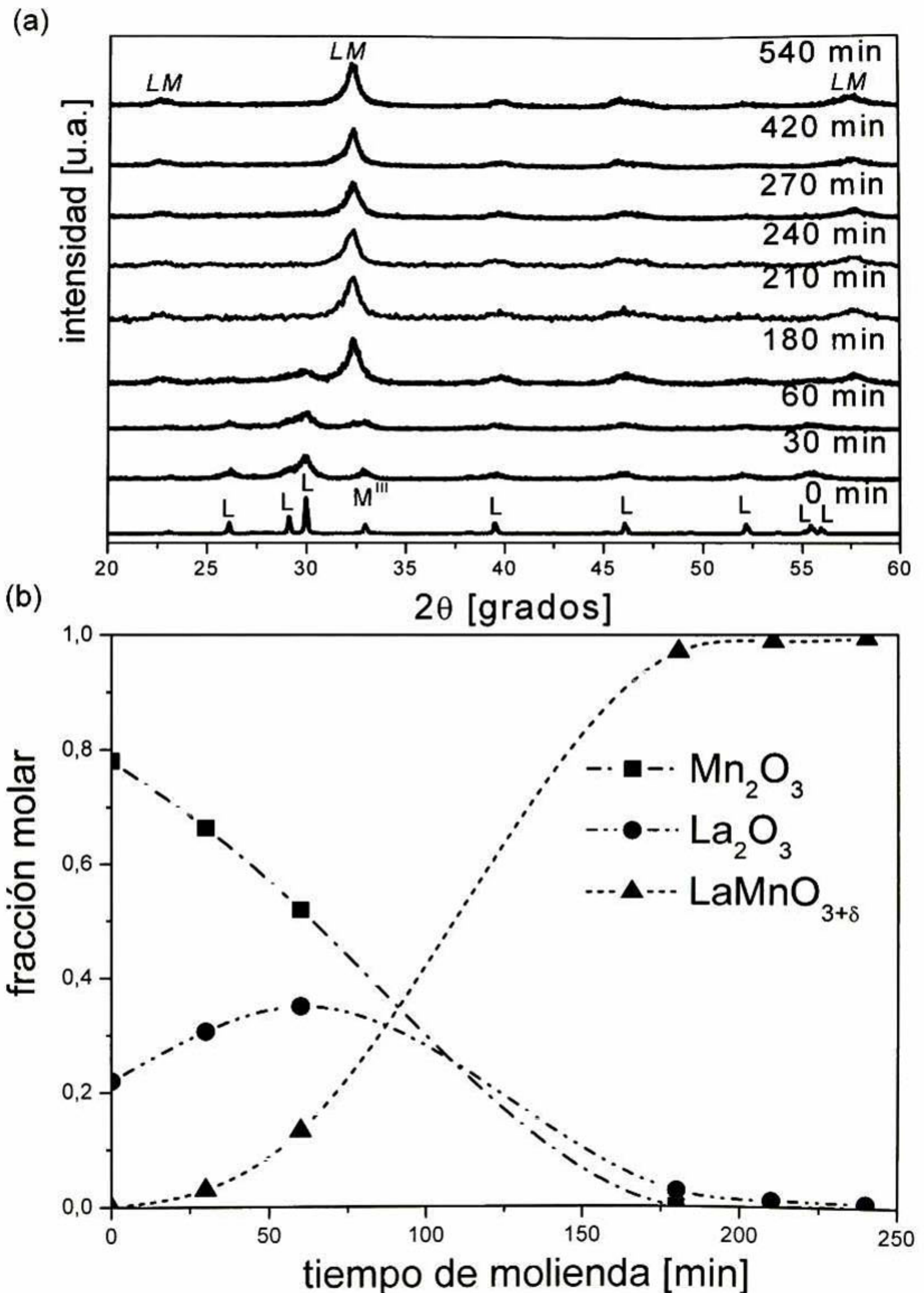
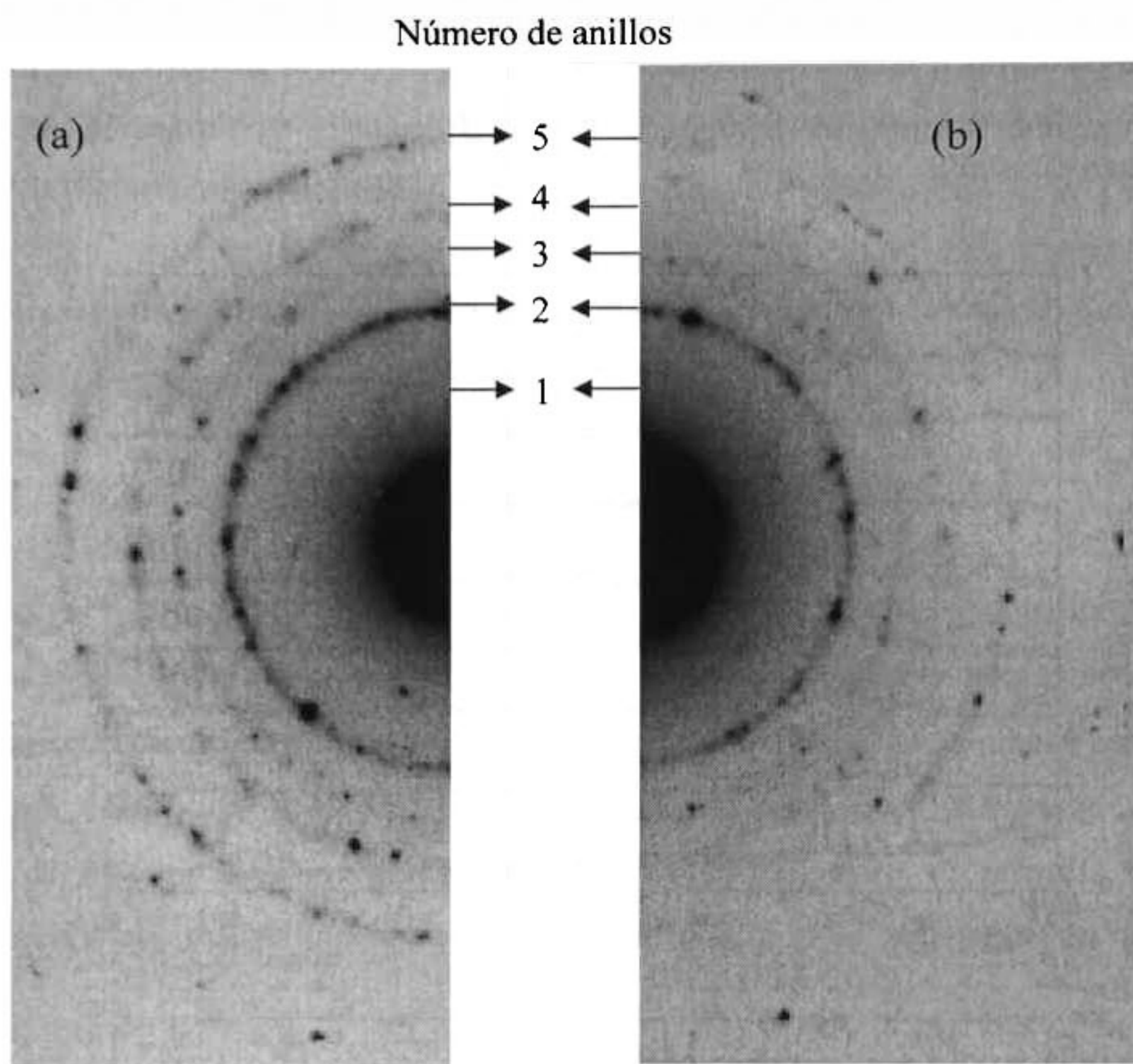


Figura 5.1.1. 5 Patrones de difracción obtenidos de la mezcla de óxidos en polvo $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ molidos a diferentes tiempos de molienda (Mn^{III} : Mn_2O_3 , ICSD No. 240508) (a). Fracción molar de fases analizadas por refinamiento Rietveld de patrones de difracción de rayos X, LM corresponde a la manganita de lantano, independientemente de su estructura (b).



Anillos	Experimental		Cúbica		ortorrómbica		romboédrica	
	La ₂ O ₃ +Mn ^{III} 420min	La ₂ O ₃ +Mn ^{III} 540min	hkl	d (nm)	hkl	d (nm)	hkl	d (nm)
1	0.39120	0.39100	{001}	0.3909	{110}, {002}	0.3860	{101}	0.3884
2	0.28206	0.27836	{011}	0.2764	{200}, {112}	0.2743	{110}	0.2761
3	0.23002	0.22609	{111}	0.2257	{022}, {202}	0.2246	{021}	0.2253
4	0.19781	0.19598	{002}	0.1954	{004}, {220}	0.1943	{202}	0.1945
5	0.16128	0.16006	{112}	0.1596	{312}, {204}	0.1594	{122}	0.5911

Figura 5.1.1. 6 Resultados de MET- DEAS Arriba: Anillos policristalinos de La₂O₃+Mn₂O₃ molidos: (a) 420 min, (b) 540 min. Abajo: Mediciones de espaciamento d (nm) de los anillos de difracción de electrones y su comparación con los reportes en cartas de difracción.

Finalmente, en la 5.1.1.7 se muestran los patrones de difracción de rayos X de la mezcla inicial de polvos de Mn^{IV}+La₂O₃, así como las moliendas a diferentes tiempos desde 0 hasta 360 min. De la mezcla de materiales de partida se identificaron todos los picos correspondientes a los óxidos precursores (La₂O₃ y Mn^{IV} [ICSD No. 72-1984]). La intensidad de los picos de los precursores disminuye con un incremento en el tiempo de molienda. A 90 min de molienda, una clara disminución de intensidad es acompañada de un ensanchamiento de los picos de La₂O₃ y Mn^{IV}, lo cual es indicativo de una rápida disminución en el tamaño de partícula de los óxidos de

partida. A 120 min se observa la primera evidencia de transformación de fase, asociada con la aparición del pico principal de LM alrededor de 32.5° de 2θ . La intensidad de los picos de LM aumenta como una función del tiempo de molienda debido a la formación de la fase de manganita.

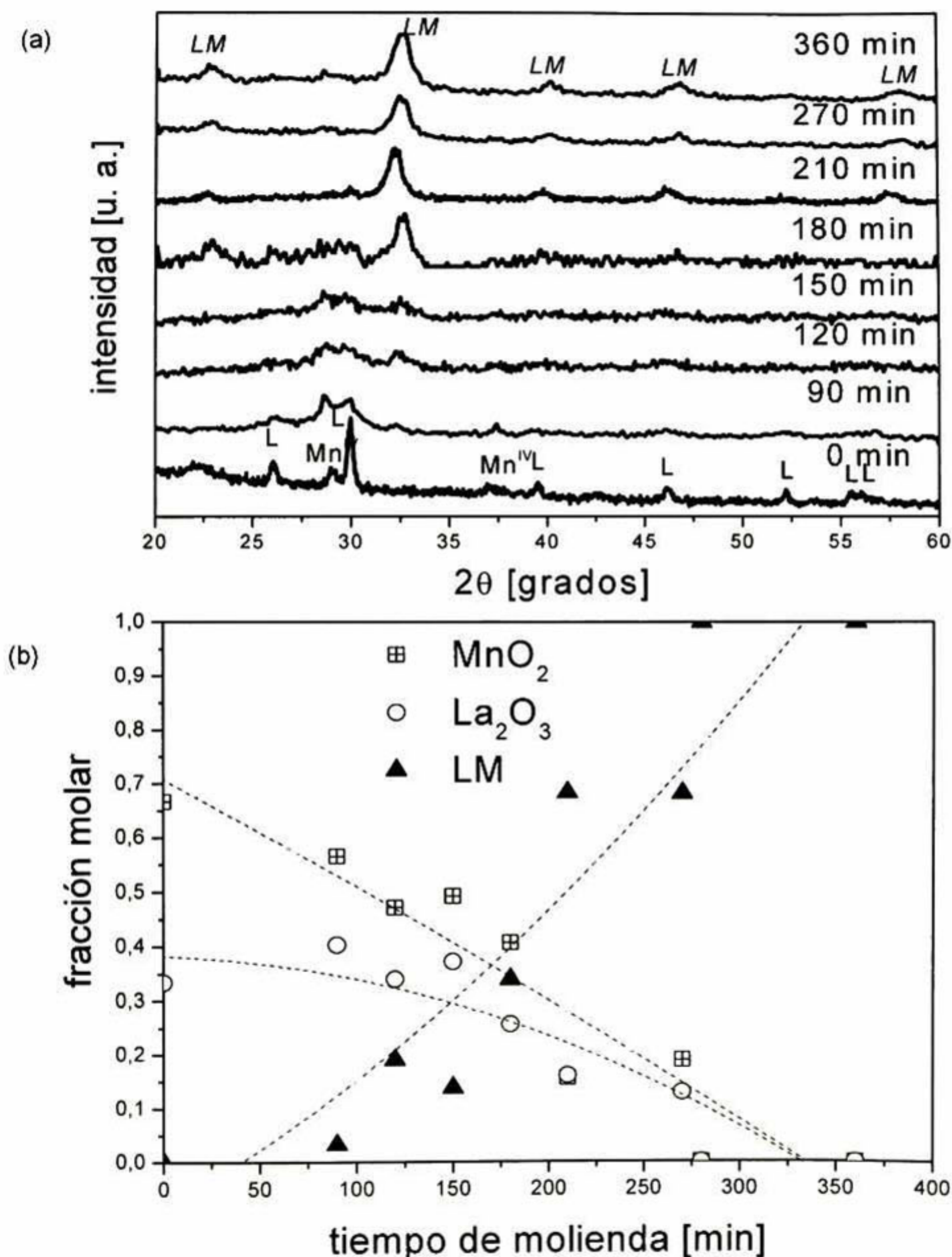
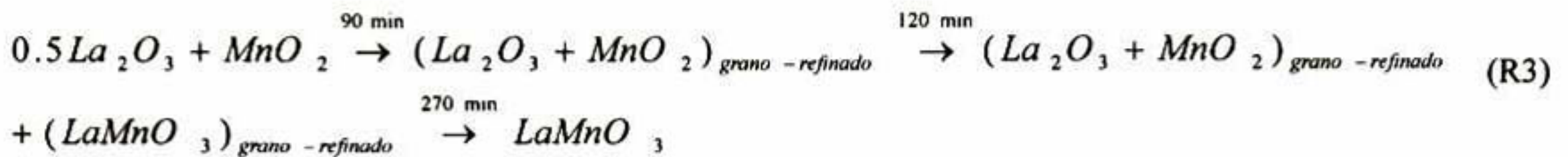


Figura 5.1.1. 7 Arriba: Patrones de difracción de rayos X obtenidos de mezclas de polvos de $La_2O_3 + MnO_2$ molidas a diferentes tiempos (Mn^{IV} : MnO_2 , ICSD No.721984;). Abajo: Fracción molar de fases como resultado del refinamiento Rietveld de patrones de difracción de rayos X, LM corresponde a la manganita de lantano independientemente de su estructura.

Después de 270 min de molienda, ya no se detectan picos de los óxidos precursores y en general todos los picos se asocian con la LM. Así, la secuencia de transformación de fases observada en las muestras molidas de $Mn^{IV} + La_2O_3$ con las composiciones dadas por la ecuación E3 se pueden representar como sigue:



Una vez más, la mezcla de polvos adquiere un color negro después de 270 min de molienda. Así, es posible identificar las transformaciones de fase por inspección visual, debido al cambio de color de los polvos molidos, hacia el color negro característico de las manganitas, el cual es el caso de las mezclas preparadas con Mn^{II} después de la molienda y el tratamiento térmico, así como las mezclas únicamente molidas con los óxidos Mn^{III} y Mn^{IV} . La molienda para este último caso, debería causar una reducción parcial de Mn^{4+} a Mn^{3+} acompañada de un efecto de oxidación de Fe del medio de molienda. Un análisis por XPS se presenta en secciones posteriores, en el que se estudia a fondo el número de oxidación del manganeso en las manganitas finales.

A partir de los experimentos anteriores, se observa que existe una diferencia notable en el comportamiento de la mecano-síntesis de LM como función del tiempo de molienda y el número de oxidación del óxido de manganeso precursor. Esta diferencia puede asociarse con la energía necesaria para llevar a cabo la reacción de formación y su asociación con la energía provista por la molienda de alta energía. Para visualizar este efecto, se realizaron cálculos con el programa *HSC Chemistry 5.11*[©] para la formación de manganitas con iones Mn con diferente número de oxidación y a diferentes temperaturas. Los resultados se presentan en la figura 5.1.1.8.

De la figura se observa que la reacción del La_2O_3 con los tres óxidos: MnO_2 , Mn_2O_3 y MnO para la formación de la $LaMnO_3$ se llevan a cabo espontáneamente en todo el rango de temperaturas, es decir, los ΔG resultan negativos, y las reacciones son exotérmicas. Aunque la reacción con MnO parece ser la mas espontánea (ΔG más negativa), ésta requiere de oxígeno para completarse. Durante la molienda, solo se tiene disponible el oxígeno contenido en el vial, que corresponde estequiométricamente a 0.0547 moles. Esta cantidad es mucho menor que la

[©] Copyright Outokompu Research Oy, Pori, Finland, A. Roine.

necesaria para efectuarse la reacción, por lo que esto podría ser la causa de que no se obtenga la manganita únicamente por molienda.

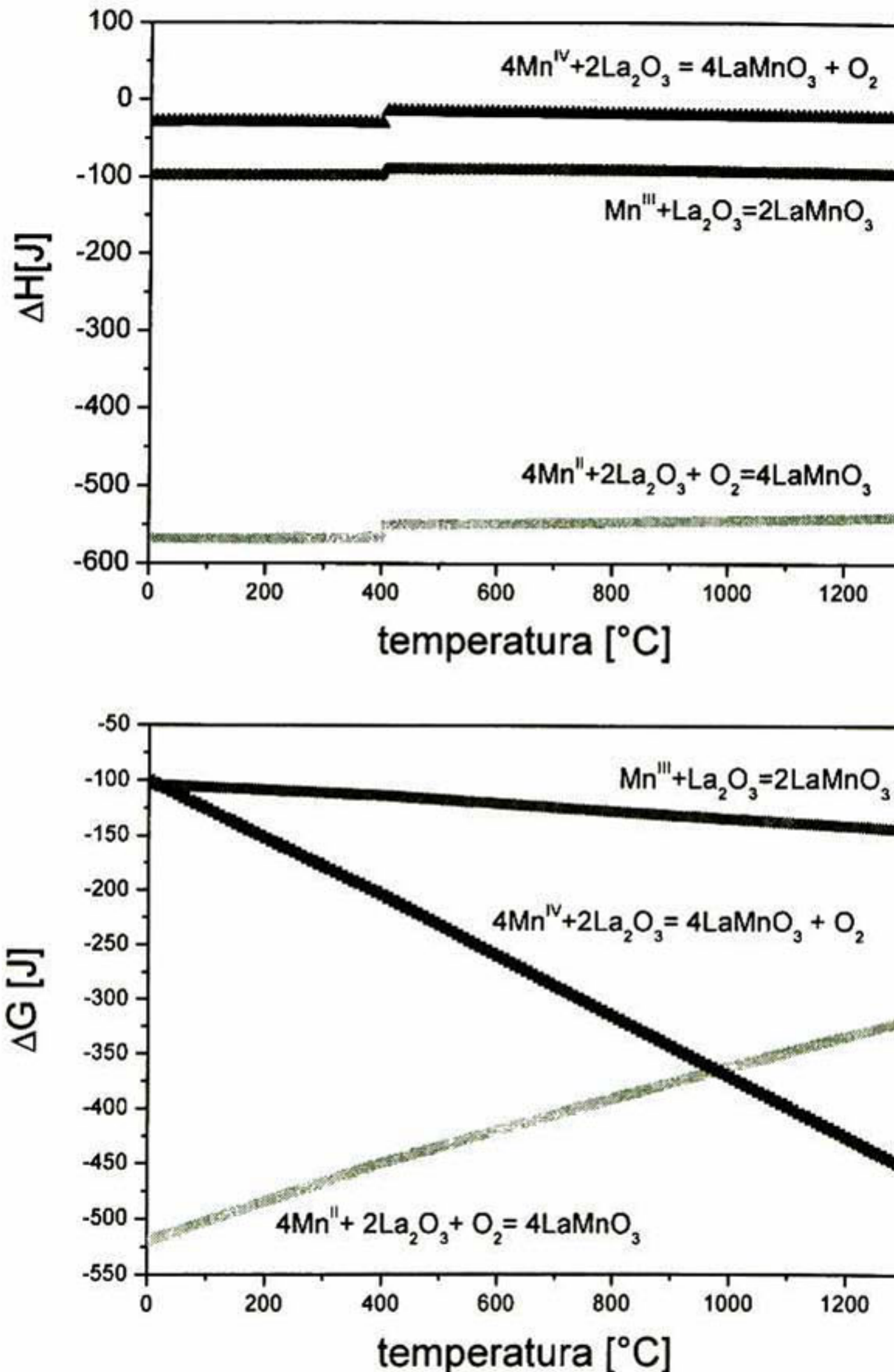


Figura 5.1.1. 8 Resultados del cálculo de: arriba: entalpía; abajo: energía libre de Gibbs para las reacciones de las ecuaciones E1-E3 a diferentes temperaturas. Los cálculos se realizaron con el programa HSC Chemistry 5.11[©].

Las mezclas preparadas con Mn^{III} como precursor mostraron el menor tiempo de molienda para efectuar la reacción de formación de LM, lo cual concuerda con los cálculos de energía

necesaria para llevar a cabo la reacción E2. Dentro de los factores que podrían estar involucrados en este fenómeno se encuentran: (a) Que no es necesaria ninguna reacción redox de los iones Mn^{3+} para la formación de $LaMnO_3$; otro factor importante considerado, es el (b) impedimento estérico: para estructuras perovskíticas existe una relación de radios atómicos A/B necesaria para mantener fases tipo perovskita y si el manganeso no sufre reducción de tamaño por pérdida de electrones en la transición, los cationes no satisfacen la relación (radios atómicos: $Mn^{2+}=0.8\text{\AA}$, $Mn^{3+}=0.66\text{\AA}$, $Mn^{4+}=0.6\text{\AA}$), es decir, que son más pequeños los iones Mn^{4+} y Mn^{3+} , por lo que pueden ocupar los sitios B de la estructura perovskítica; (c) La energía necesaria para llevar a cabo el desplazamiento atómico de una estructura cúbica (Mn^{II}) a una estructura del tipo perovskita (LM) por molienda parece ser más alta que para los otros precursores. Por ejemplo, las estructuras de Mn^{III} y Mn^{IV} (ortorrómbica y tetragonal respectivamente) son más similares a la estructura ortorrómbica de la LM. (d) Para las estructuras tipo perovskita existe una relación de radios catiónicos A/B (alrededor de 1.7) que se cumple para todos los materiales tipo perovskita estables estructuralmente. Para los iones Mn^{4+} y Mn^{3+} se cumple esta condición, mientras que para el Mn^{2+} esta relación es más pequeña, siendo necesario un proceso de oxidación de este precursor, como el realizado durante el proceso de calcinación. También deben tomarse en cuenta las propiedades mecánicas de los óxidos precursores, si éstos son dúctiles, tienden a formar láminas durante la molienda, aumentando el área de contacto y los procesos de difusión en estado sólido se llevan a cabo sin pérdida de energía mientras mayor sea la superficie de contacto.

En base a los resultados de mezclas de fases obtenidas por microscopía electrónica de transmisión para las manganitas obtenidas a partir de Mn^{III} como precursor, se realizó un análisis de las fases presentes a diferentes tiempos de molienda por medio de refinamiento Rietveld para las manganitas obtenidas a partir de Mn^{III} y Mn^{IV} y los resultados se muestran en la figura 5.1.1.9.

El refinamiento Rietveld de patrones de difracción de rayos X permitió realizar una cuantificación de las fases presentes en los polvos molidos como una función del tiempo de molienda.

Para mezclas preparadas con Mn^{III} como precursor, a partir de un tiempo de molienda de 180 min, aparece una mezcla de fases ortorrómbica, cúbica y romboédrica. Para esta mezcla, a medida que transcurre el tiempo de molienda, aumenta la cantidad de fase cúbica y disminuye la

fase romboédrica, pero la fracción molar de la fase ortorrómbica permanece siendo predominante, lo cual está en concordancia con los análisis de MET.

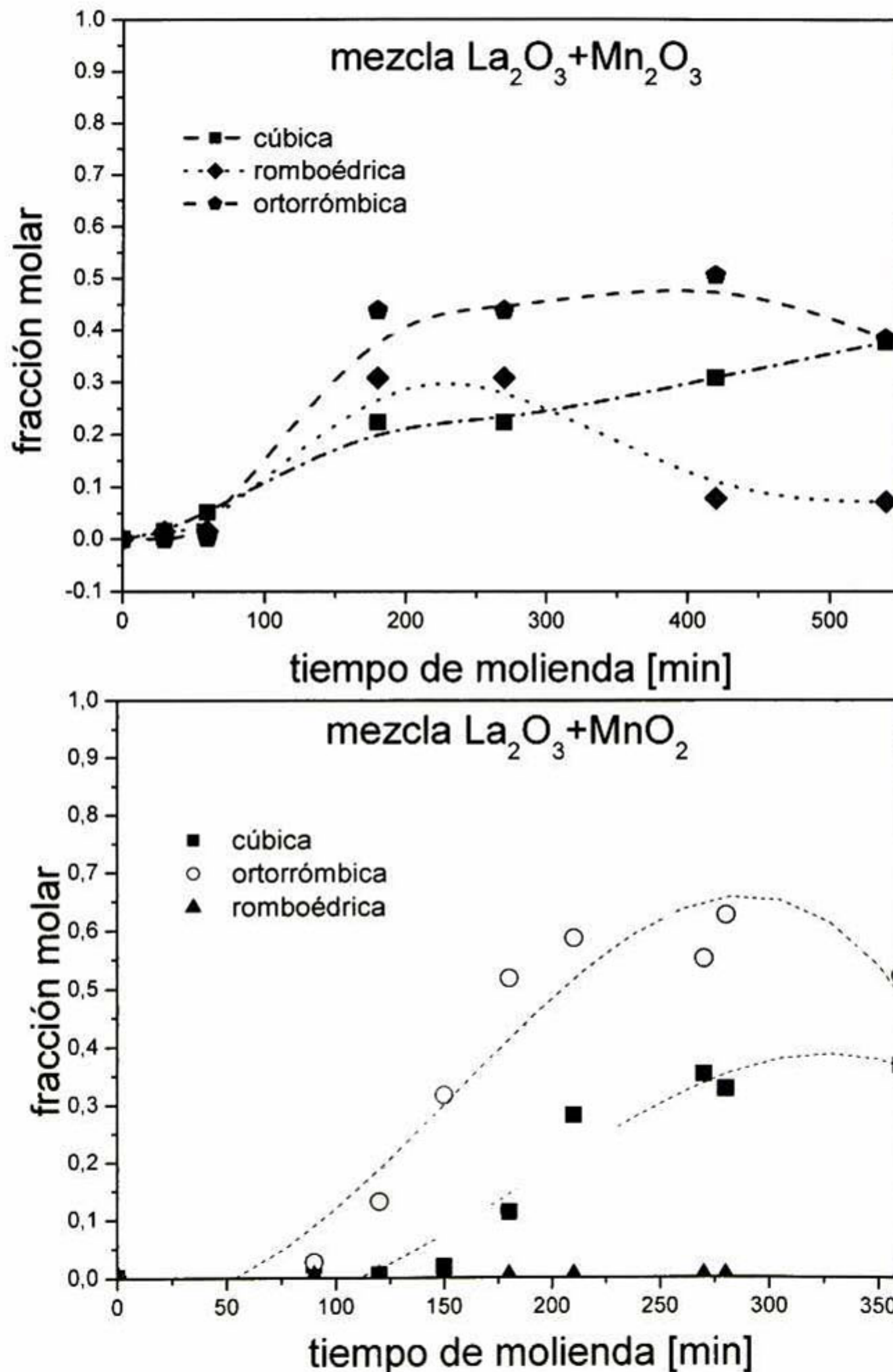


Figura 5.1.1. 9 Fracción molar de fases de manganita de lantano a partir del refinamiento Rietveld como función del tiempo de molienda para mezclas de Mn^{III} y Mn^{IV} con La_2O_3 molidas en un sistema A/A. Cúbica

(Pm3m): $a=3.8979$; ortorrómbica (Pbnm:cab): $a=5.5159$, $b=5.3545$, $c=8.0174$; la fase romboédrica (R3c:R): $a= 5.4693$, $\alpha=63.9819^\circ$ se aproximó a cero para la mezcla $\text{La}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$.

Para las mezclas molidas con Mn^{IV} como precursor, la fase ortorrómbica tiende a aumentar su fracción en mol al incrementar el tiempo de molienda. Aunque con el incremento en el tiempo de molienda también aumenta el contenido de fase cúbica, éste sigue siendo menor que el contenido de fase ortorrómbica y ambos contenidos llegan al máximo alrededor de 270 min de molienda. Por otra parte, el contenido de fase romboédrica se consideró como cero a lo largo del tiempo, debido a que los contenidos encontrados están en el rango del ruido.

El hecho de tener una mezcla de fases en la manganita de lantano se debe a los tamaños de grano tan pequeños que se obtienen, como se mostró en la figura 5.1.1.3. Al tener tamaños de grano pequeños, aumentan los límites de grano, generando defectos de tipo lineal, pero a su vez, las distorsiones debidas al efecto Jahn Teller en el manganeso, que promueven la formación de defectos puntuales también tienen efecto en la presencia de múltiples fases (los resultados experimentales que soportan esta teoría se presentan en la sección de análisis por XPS y Raman). Este hecho tiene beneficios para la aplicación de éstos en celdas de combustible de óxidos sólidos, ya que la presencia de defectos puntuales incrementa la conductividad iónica de oxígeno, lo que tiene un efecto positivo directo en la eficiencia de la celda.

Uno de los mayores problemas de la mecano-síntesis con molienda de alta energía es la contaminación de los polvos con el medio de molienda y el contenedor debido al desgaste y fricción de éstos con los polvos y entre si. Para verificar esta contaminación, se realizó un análisis químico cuantitativo con el uso de la técnica de plasma de corriente inducido. Se encontró que a medida que aumenta el tiempo de molienda, se incrementa la contaminación hasta un 3.5% en peso de los polvos finales para todos los casos.

Con el objeto de verificar la influencia del medio de molienda y el contenedor en las transformaciones de fase, se realizaron pruebas de mecano-síntesis en el molino SPEX8000D, pero con un sistema con bolas de Zirconia y contenedores de Nylamid (Z/N) y el tiempo de molienda fue de 360 min para las mezclas estequiométricas de las ecuaciones E2 y E3. También se realizaron pruebas en un sistema con bolas de acero en viales de nylamid, los patrones de difracción obtenidos de estos experimentos se muestran en la figura 5.1.1.10. En esta figura se puede observar que las pruebas realizadas en sistemas con bolas de acero en viales de nylamid

resultan en una mayor amorfización de los polvos (disminución del tamaño de partícula a órdenes nanométricos), debido a las diferencias en dureza de las bolas con respecto al contenedor. Sin embargo, además de los picos de LM de baja intensidad, también se observan los picos del óxido de lantano en ambos casos, para la utilización de Mn^{III} y Mn^{IV} como precursores. Del difractograma de la mezcla con Mn^{III} en el sistema Z/N se define con mayor claridad la presencia de dos fases de manganitas, sobre todo en el par de picos que se encuentran alrededor del ángulo de 40° de 2θ , identificados para la manganita ortorrómbica (LM^O) y la romboédrica (LM^R).

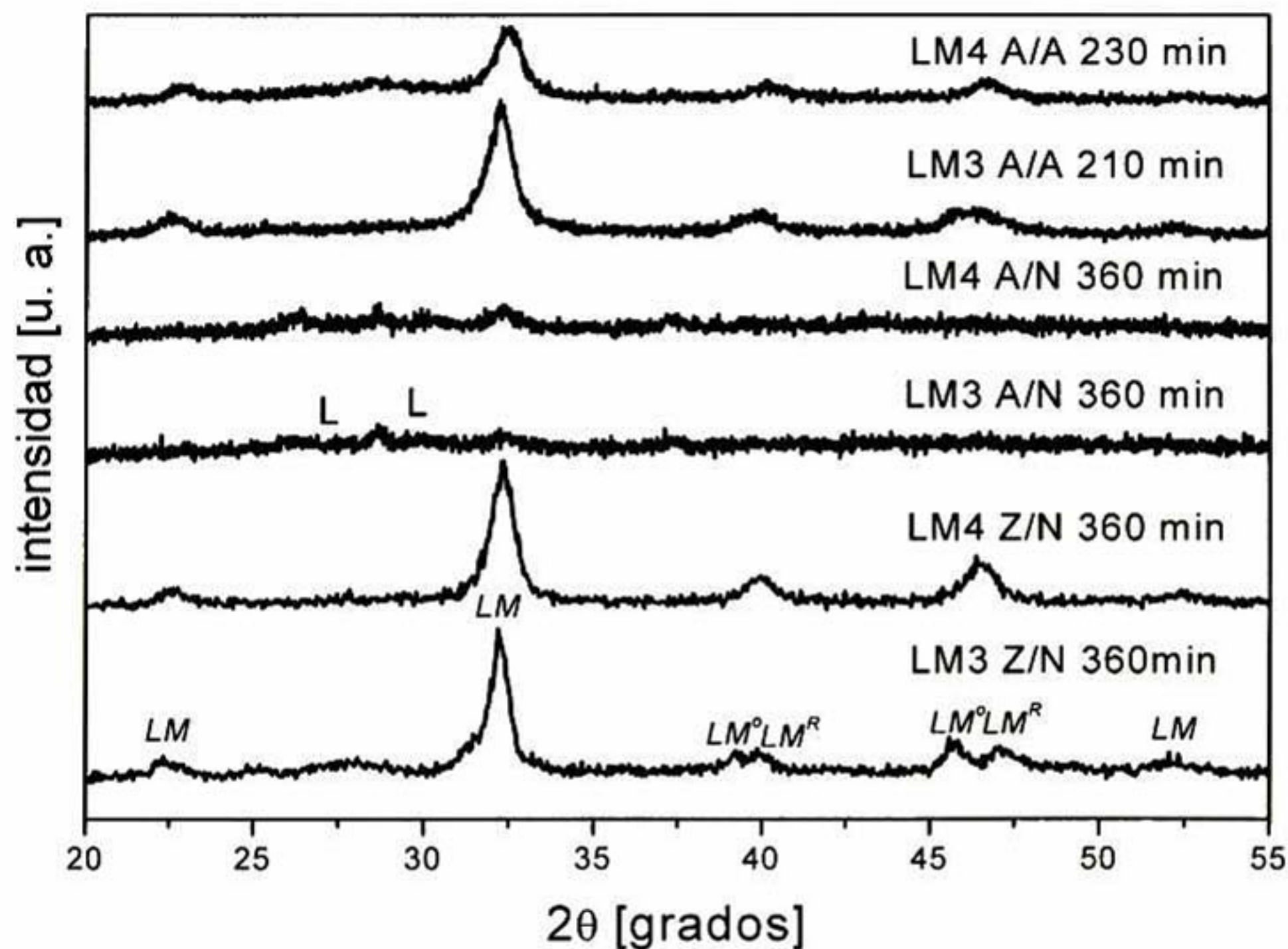


Figura 5.1.1. 10 Patrones de difracción de polvos molidos en un SPEX8000D con diferentes sistemas: A/A (bolas de acero en contenedores de acero); A/N (bolas de acero en contenedores de nylamid); Z/N (bolas de zirconia en contenedores de nylamid).

De acuerdo con esto, el sistema que ofrece ventajas en referencia al tiempo de molienda es el que utiliza bolas de acero en viales de acero, sin embargo si se requiere disminuir en la medida de lo posible la contaminación por Fe, el sistema recomendado es el de bolas de zirconia en viales de nylamid.

En la figura 5.1.1.11 se muestran los resultados del refinamiento Rietveld para la cuantificación de fases de manganita de lantano en los diferentes sistemas. Para las mezclas

estequiométricas según las ecuaciones E2y E3 molidas en un sistema A/A se reporta un promedio de las fases de LM encontradas a los diferentes tiempos de molienda a partir de la primera aparición de los picos del producto y cuya distribución se presenta en la figura 5.1.1.9, mientras que en el sistema Z/N se reportan los resultados obtenidos para un tiempo de molienda único de 360 min.

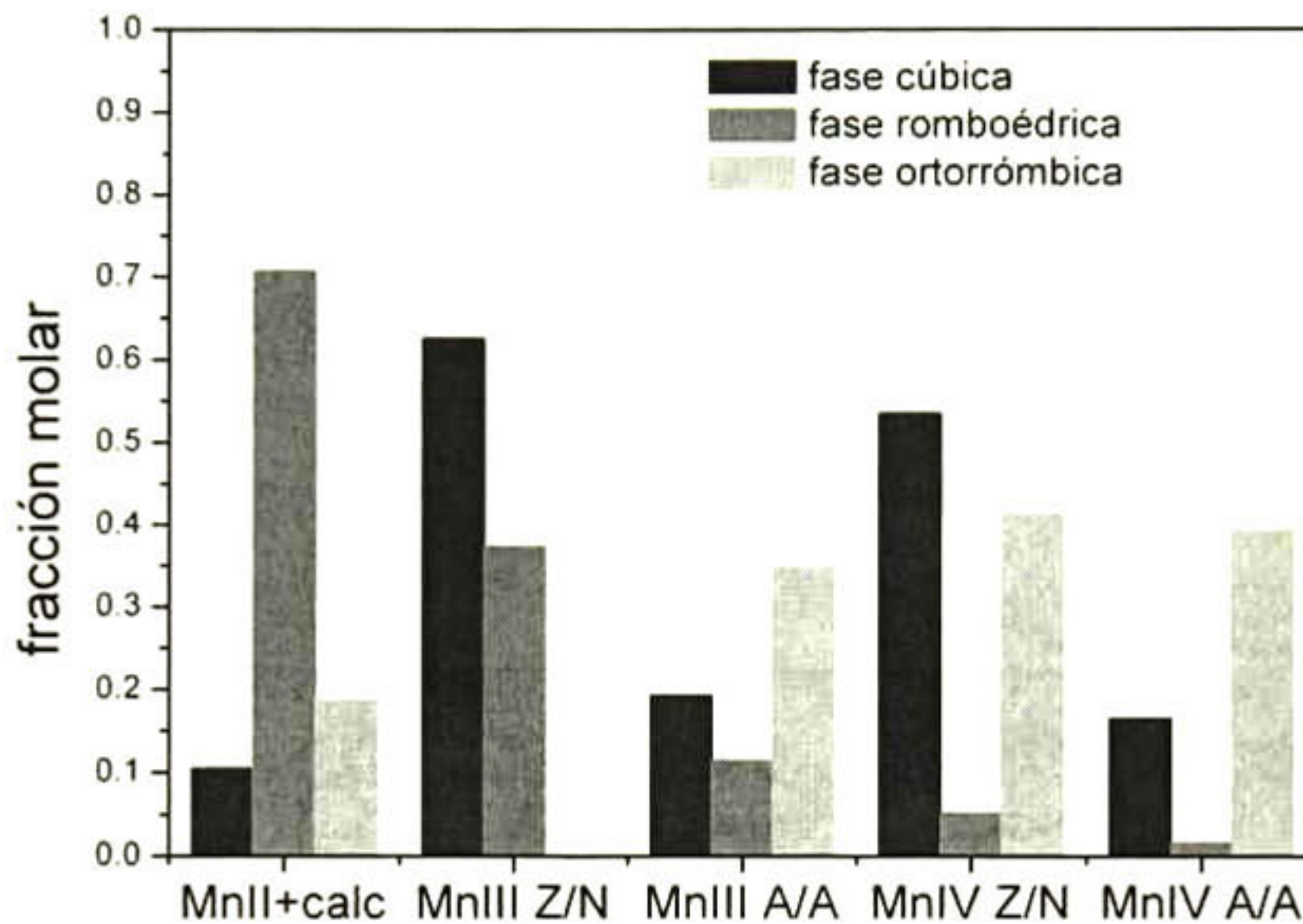


Figura 5.1.1. 11 Resumen de las fases detectadas por difracción de rayos X para las diferentes condiciones de molienda: acero/acero y zirconia nylamid. Para los sistemas A/A, las barras indican el promedio de fases de LM desde su aparición hasta el mayor tiempo mostrado en la Fig. R8 durante la molienda en un SPEX8000D

Mihn estableció que la manganita de lantano sin dopar es ortorrómbica a temperatura ambiente ¹¹² y que ocurre una transición cristalográfica irreversible de ortorrómbica a romboédrica aproximadamente a 387°C. Sin embargo, los resultados presentados en esta tesis particularmente para mezclas con MnO después de la molienda y tratamiento térmico mostraron principalmente ser de LM con estructura romboédrica a temperatura ambiente.

Para la mezcla de la ecuación E1 se reporta la fracción molar de fases encontradas después de la molienda y tratamiento térmico en ambos sistemas. Para la mezcla con Mn^{II} como precursor, después del tratamiento térmico la principal fase encontrada fue romboédrica. Para mezclas con Mn^{III} y Mn^{IV} como precursores existen diferencias en las fases encontradas para los mismos precursores con el uso de diferentes contenedores y medios de molienda. Por ejemplo, para Mn^{III} como precursor, se encuentra una mayor concentración de la fase ortorrómbica para el sistema A/A, mientras que para el sistema Z/N con los mismos precursores, esta fase no está presente. Después del tratamiento térmico, las mezclas con Mn^{II} como precursor en ambos sistemas

mostraron la presencia de manganita de lantano principalmente romboédrica, lo cual concuerda con los resultados reportados por Minh.¹¹² Además del estudio reportado por Minh, Louca, *et al.*¹¹¹ establecen una correlación entre la estequiometría de oxígeno y la estructura de la LM final siendo ortorrómbica para mezclas con estequiometría de oxígeno cercana a 3, mientras que muestras con una estequiometría de oxígeno mayor a 3 son romboédricas. Tomando en cuenta estas consideraciones, la estequiometría de las muestras tratadas térmicamente, mostrarían una estequiometría de oxígeno mayor a 3. Contrario a lo que se esperaría de acuerdo con la reacción de la ecuación E3 en la que tendría que haber exceso de oxígeno proveniente del MnO_2 , la LM obtenida de mezclas con Mn^{IV} como precursor tiene un mayor contenido de fase ortorrómbica (estequiometría de oxígeno cercana a 3, según Louca). Con esto solo se reitera la observación de que mediante la molienda de alta energía se pueden obtener mezclas de fases claramente bajo condiciones fuera de equilibrio termodinámico.

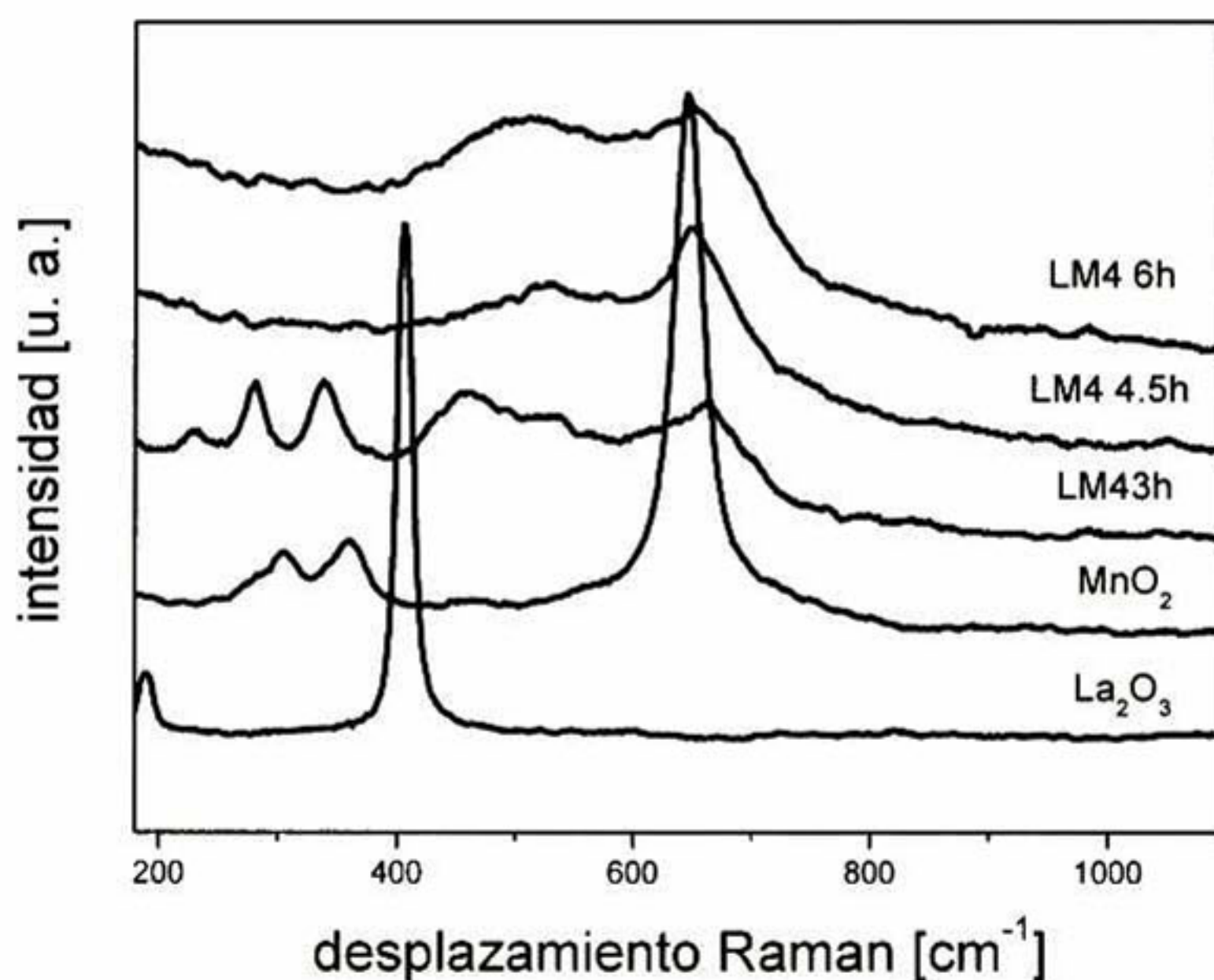


Figura 5.1.1. 12 Espectros Raman de manganitas de lantano obtenidas en una sola etapa a partir de Mn^{IV} y sus óxidos precursores.

En la figura 5.1.1.12 se presentan los espectros Raman de la evolución de la reacción de formación de la manganita de lantano a partir de Mn^{IV} (LM4). Después de 180 min de molienda (LM43h) se observan aún los picos de los modos activos del óxido de manganeso, aunque con un desplazamiento hacia el rojo y la aparición de tres picos en ~ 450 , ~ 495 y ~ 510 cm^{-1} reportados en la literatura para las distorsiones¹³² tipo Jahn Teller del octaedro MnO_6 . Después de 270 min de

molienda estos picos desaparecen y aparecen los picos correspondientes a la manganita de lantano, los cuales se discutirán en secciones posteriores.

También en la figura 5.1.1.13 se presentan los espectros Raman de la evolución de la molienda de Mn^{III} con La_2O_3 . En estos espectros se observa que a 210 min de molienda (LM3 3.5) los picos correspondientes al La_2O_3 disminuyen su intensidad hasta casi desaparecer, mientras aparecen los picos de la manganita. Los desplazamientos que se observan en estos últimos espectros serán discutidos en la sección 5.3. A 240 min de molienda (LM3 4h) ya no se encuentran los picos de ninguno de los precursores.

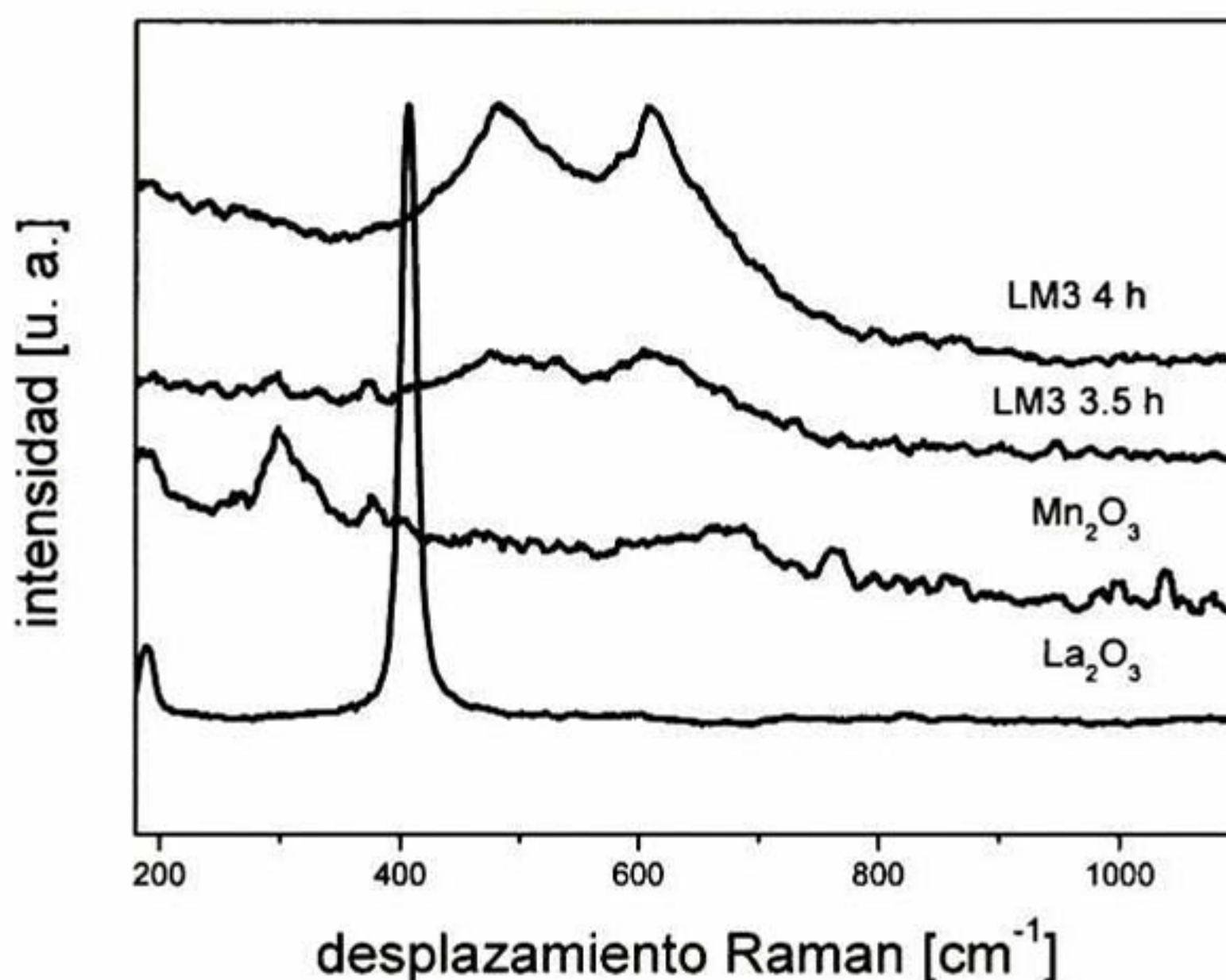


Figura 5.1.1. 13 Espectros Raman de manganitas de lantano obtenidas en una sola etapa a partir de Mn^{III} y sus óxidos precursores.

Como se mencionó anteriormente, la manganita de lantano es un material utilizable como cátodo en celdas de combustible de óxidos sólidos, debido a su alta conductividad iónica, además de su conductividad eléctrica. A este respecto, De Souza, *et al.*¹¹³ reporta resultados de simulación atómica de migración de vacancias en las diferentes estructuras cristalinas de LM. De Souza propone que la energía de activación para la migración de vacancias en base a la no estequiometría de La y O es mayor para la estructura ortorrómbica, seguida de la romboédrica y menor para la cúbica. En base a estos resultados, los polvos de LM sintetizados por molienda de alta energía en un SPEX8000D a partir de Mn^{IV} en un sistema zirconia/nylamid prometen ser los más apropiados para aplicación en CCOS.

Para determinar las características energéticas de los electrones en los iones de manganeso superficiales, se presentan en las figuras 5.1.1.14-5.1.1.23 algunas regiones de los espectros obtenidos para las manganitas de lantano obtenidas por molienda (LM3 y LM4) y por molienda y calcinación (LM2).

El nivel energético en el cual los electrones muestran mayor influencia de los átomos que están a su alrededor es el de valencia. Este nivel para el manganeso es el tres, sin embargo, aún los electrones más internos muestran influencia de la interacción con otros átomos. Por esta razón, se presenta un estudio energético de los electrones en el nivel 2p y en el nivel 3s para el manganeso, tanto en los óxidos de partida, donde se conoce el número de oxidación del manganeso, como en las manganitas obtenidas.

En la figura 5.1.1.14 se presentan los espectros de fotoemisión de rayos X en el rango de energía de Mn 2p de los óxidos de manganeso utilizados para sintetizar las manganitas de lantano, así como de las manganitas preparadas a partir de ellos. En los espectros correspondientes a los óxidos de manganeso, se observa un desplazamiento de los dos picos hacia la izquierda para el óxido Mn^{IV} con respecto a los óxidos Mn^{III} y Mn^{II} , esto quiere decir que la energía de enlace de los electrones en el orbital 2p es mayor para el ión Mn^{4+} . Los picos de los óxidos Mn^{II} y Mn^{III} aparecen en aproximadamente las mismas posiciones. Analizando los picos presentes en las manganitas sintetizadas, se observa que existe un desplazamiento hacia la izquierda de los picos más evidente para las manganitas obtenidas a partir de Mn^{IV} y Mn^{II} , LM4 y LM2, respectivamente. Este desplazamiento en la energía del orbital 2p con respecto a la energía reportada en la literatura ¹¹⁴ indica que la energía de enlace de los electrones en este orbital es mayor para las manganitas LM4 y LM2 que para la manganita LM3 e incluso que para cualquiera de los óxidos.

Duan, *et. al.* ¹¹⁷ reportan que la energía de enlace para MnO en el nivel 2p es de 640.5 eV y de 642.1 eV para MnO_2 ; Chigane *et. al.* ¹¹⁸ reportan energías de 641.12 eV para MnO, 641.62 eV para Mn_3O_4 , 641.40 eV para Mn_2O_3 , 641.85 eV para MnO_2 y Borca, *et. al.* ¹¹⁹ reportan energías de 641.5 eV para Mn_3O_4 , 642.5 eV para $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$, 641.8 eV para $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$; 642 eV para $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$; 642.4 eV para Mn^{4+}O_2 ; 641.1 eV para $\text{Mn}^{+3}_2\text{O}_3$ y 640.6 eV para MnO. En comparación, los resultados obtenidos para las muestras LM4 y LM2 tanto para los orbitales 2p $\frac{1}{2}$ como para los 2p $\frac{3}{2}$ (643.87 y 655.10 eV para LM4 y 643.79 y 655.35 eV para LM2 respectivamente) presentan mayor energía de enlace para los electrones del manganeso con

respecto tanto a la muestra LM3 como a los óxidos de manganeso. Esta diferencia en energía está asociada con la mezcla de estructuras cristalinas, ya que cambian las interacciones del átomo de manganeso con sus vecinos.

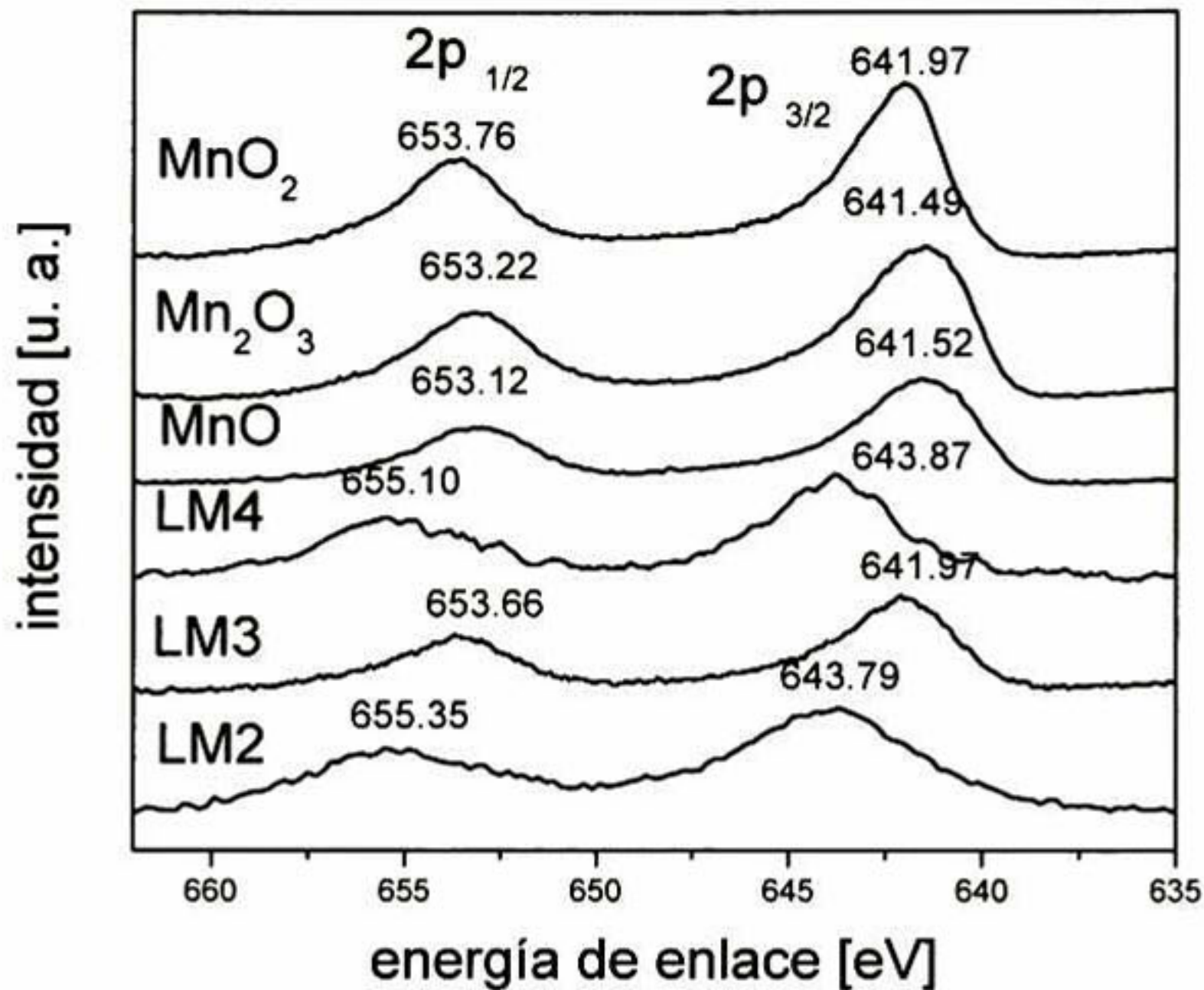


Figura 5.1.1. 14. Espectro de fotoemisión de rayos X en el rango del nivel 2p para los diferentes óxidos de manganeso precursores y las manganitas obtenidas.

En la figura 5.1.1.15 se presenta la comparación de los picos para el óxido Mn^{IV}, que es el que presenta mayor energía de enlace y la manganita LM4. Aunque el óxido MnO₂ presenta el mayor desplazamiento hacia la izquierda de los picos, la manganita LM4 presenta un desplazamiento aún mayor. Para hacer más evidente la diferencia, se realizó la sustracción de la curva de MnO₂ a la de LM4. Los picos negativos y positivos observados en el ejercicio de sustracción indican que la energía de los electrones en el orbital 2p es completamente diferente para la manganita LM4 que para el óxido MnO₂. Esta diferencia se atribuye a las interacciones con los otros átomos en la estructura perovskita. Al realizar la comparación de las energías de los diferentes orbitales del manganeso con las energías encontradas en la literatura, se encuentra que ésta es mayor aún que aquella reportada para manganitas de lantano con Mn³⁺. Esta diferencia se puede asociar con la presencia de Mn⁴⁺ en la manganita LM4.

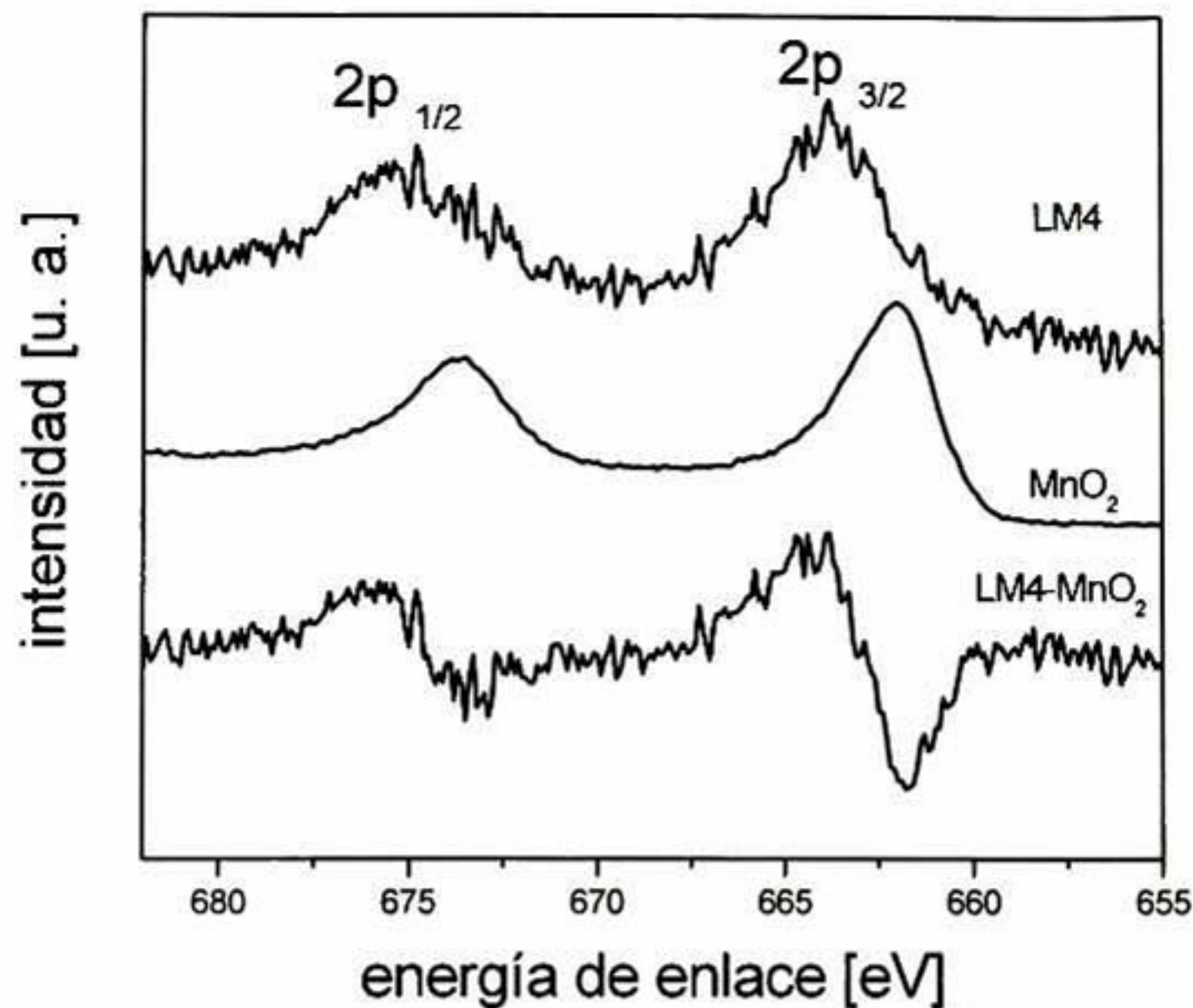


Figura 5.1.1. 15. Espectros de fotoemisión obtenidos para la manganita LM4, para el Mn^{IV} y la diferencia entre estos espectros para el rango del nivel 2p del manganeso.

En la figura 5.1.1.16 se presenta una comparación de los espectros obtenidos en el rango de Mn 2p de los óxidos de manganeso precursores y la manganita LM3. Se observa una coincidencia de las energías de los orbitales para el óxido Mn^{IV} y la manganita LM3. Esto significa que los orbitales 2p del Mn^{3+} en la perovskita son similares energéticamente a los orbitales 2p del Mn^{4+} en el MnO_2 .

Para evidenciar estas diferencias, en la figura 5.1.1.17 se presenta la sustracción de los espectros correspondientes a los óxidos Mn^{II} , Mn^{III} y Mn^{IV} del de la manganita LM3. En las diferencias con los óxidos Mn^{II} y Mn^{III} se aprecian picos positivos y negativos, indicando las diferencias en los máximos, mientras que en la diferencia con Mn^{IV} solo hay un pico positivo en 640.52, que implica la mayor amplitud del pico para la manganita LM3 que para el Mn^{IV} . Este aumento en amplitud se puede deber a las interacciones de intercambio electrónico en el orbital $2p_{3/2}$.

Finalmente, en la figura 5.1.1.18 se reporta la comparación de los espectros de fotoemisión obtenidos para el óxido de manganeso Mn^{IV} y la manganita LM2. Como ya se mencionó para la manganita LM4, se observa que los picos de la manganita LM2 están desplazados hacia la izquierda con respecto a los picos de los óxidos y con respecto a los picos reportados en la

literatura. Esto solo indica que durante la calcinación, el manganeso se oxida de Mn^{2+} hasta Mn^{4+} . Esta evidencia se puede corroborar analizando la región $Mn3s$.

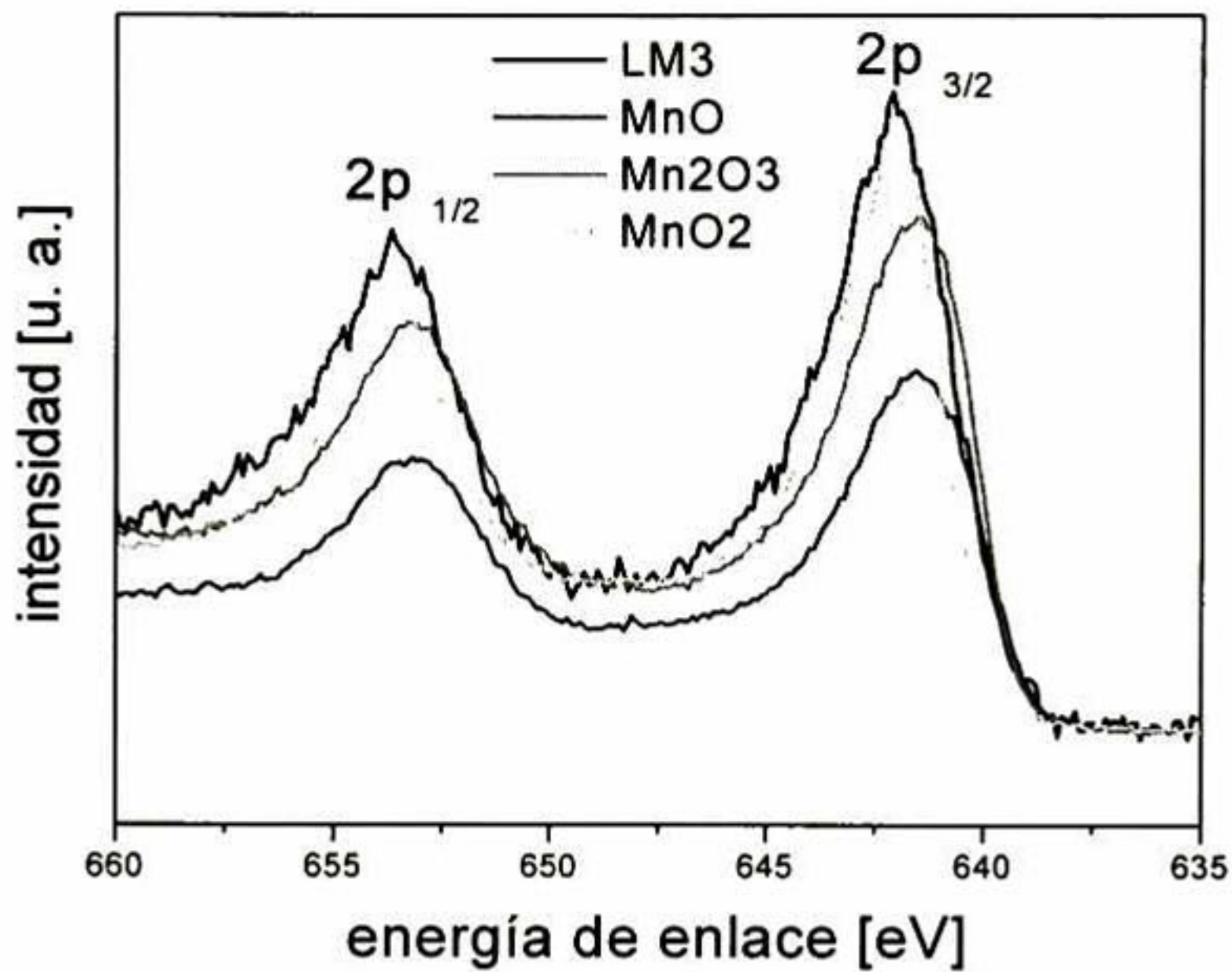


Figura 5.1.1. 16 Espectros de fotoemisión de rayos X en el rango de 2p del manganeso para los diferentes óxidos de manganeso y su comparación con la manganita obtenida a partir de Mn^{III} .

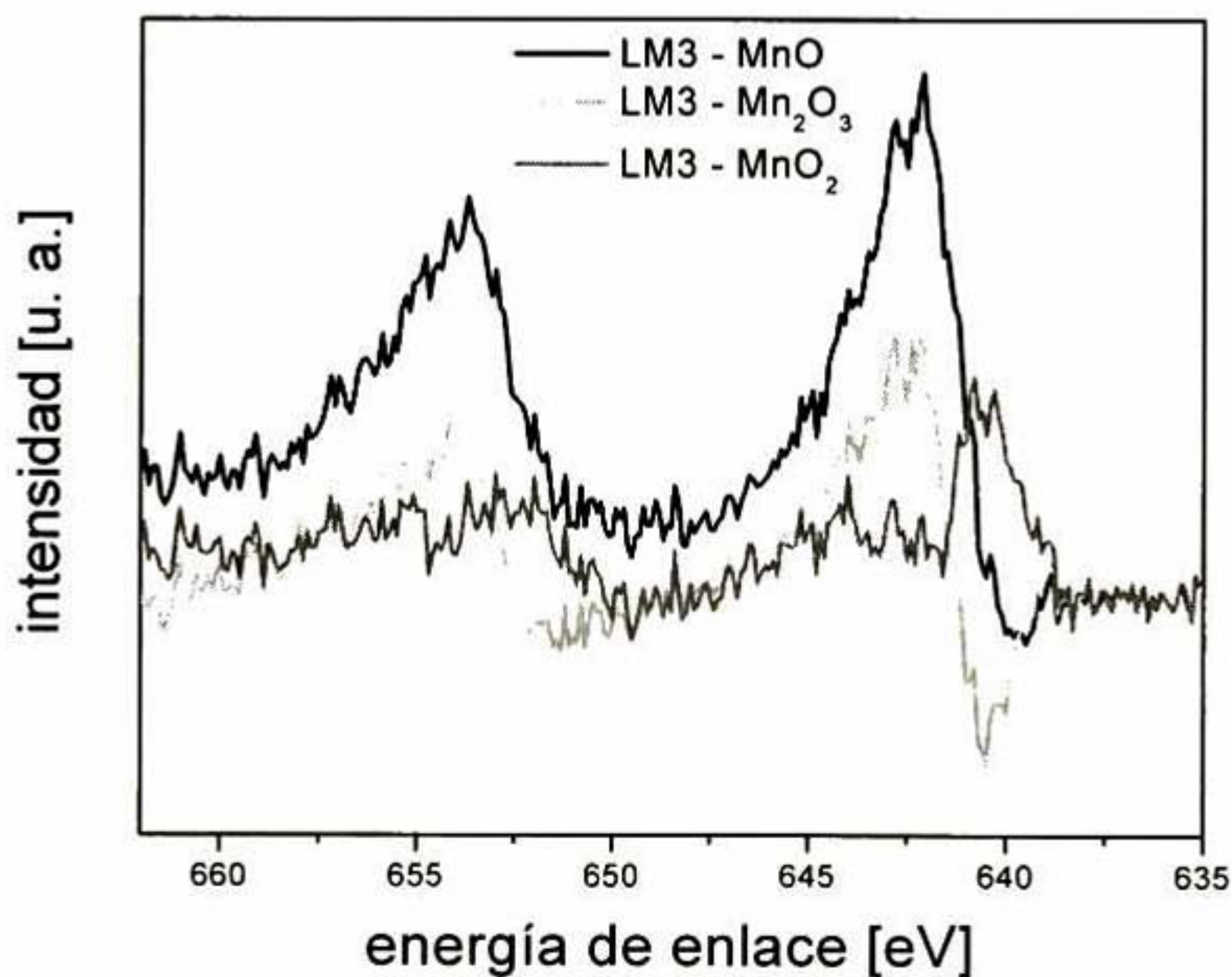


Figura 5.1.1. 17 Comparación por medio de sustracción de curvas entre los espectros de fotoemisión obtenidos para la manganita LM3 y los óxidos de manganeso Mn^{II} , Mn^{III} y Mn^{IV} en el rango del nivel 2p del manganeso.

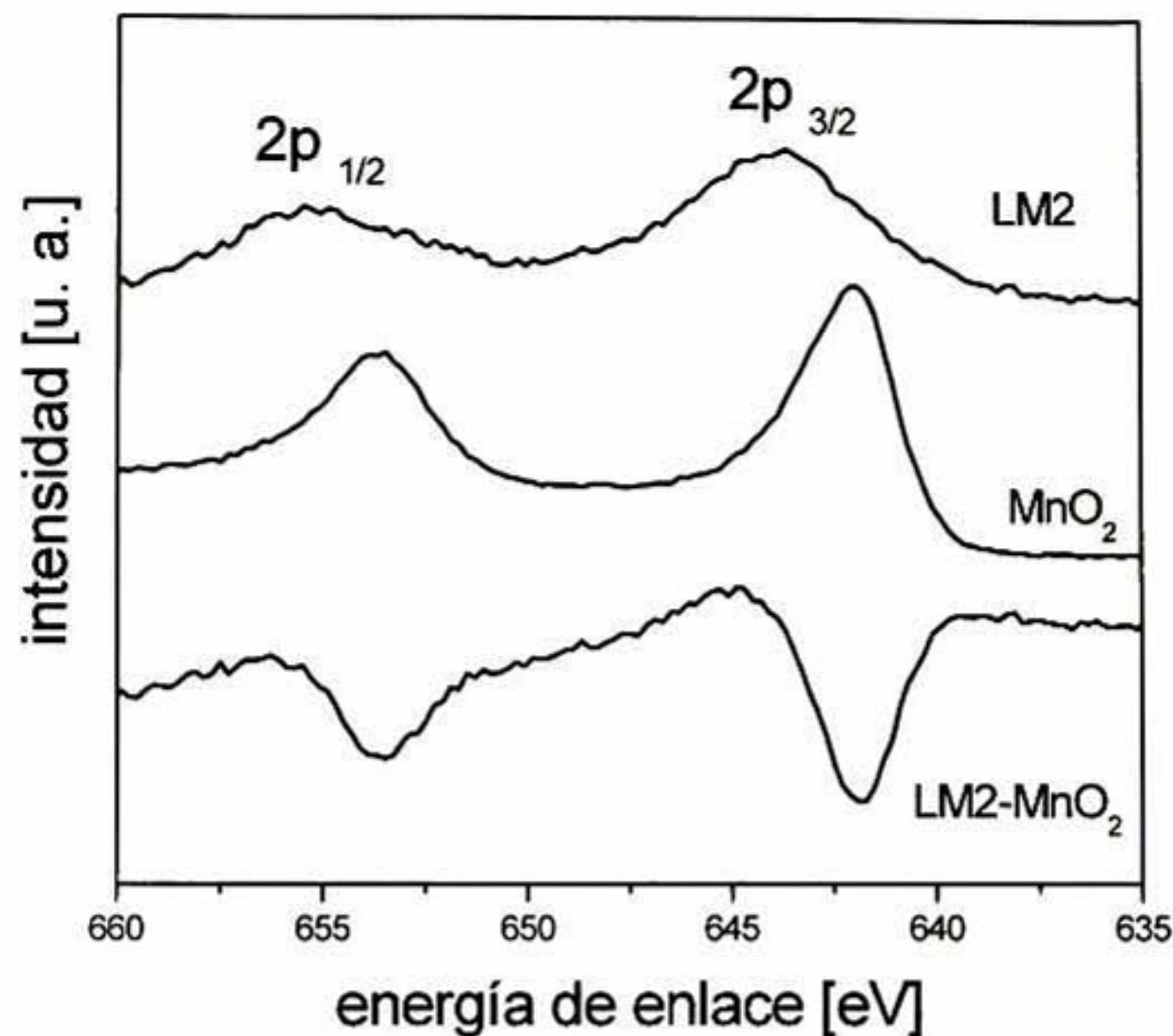


Figura 5.1.1. 18 Espectros de fotoemisión obtenidos para la manganita LM2, para el Mn^{IV} y la diferencia entre ellos para el rango del nivel 2p del manganeso.

En la figura 5.1.1.19 se muestra un ajuste de tipo gaussiano a la región del espectro donde se observan las interacciones de los electrones en el nivel 3s para el manganeso en el óxido Mn^{IV} . Aunque está reportado ¹¹⁴ que la energía de los electrones en el nivel 3s del manganeso es de 84 eV, también hay algunos reportes en los que aseguran que existe una división (splitting) de los picos encontrados por EFRX debida a la interacción de intercambio entre los electrones $\text{Mn}3s$ y $\text{Mn}3d$ y que la magnitud del desplazamiento de los picos divididos depende del estado de oxidación de los iones de manganeso. ¹¹⁵⁻¹¹⁸ En el espectro presentado en la figura 5.1.1.20 se deconvolucionan dos pares de picos, que podrían corresponder a dos niveles energéticos con división de nivel. El desplazamiento en el par de picos más intensos es de 6.25 eV. Esto significa que podríamos asignar este valor de desplazamiento al número de oxidación +4 en el manganeso, ya que en estos polvos de partida se puede asegurar la presencia de Mn^{4+} únicamente. Aunque estén reportados ¹¹⁸ valores de 4.7 y 4.78 eV para ésta ΔE en el MnO_2 .

En la figura 5.1.1.20 se presenta el ajuste y deconvolución gaussianos del espectro obtenido para el Mn_2O_3 en el rango de interacción del nivel 3s. De este espectro se puede encontrar un desplazamiento de los picos principales hacia la izquierda y de los picos secundarios hacia la derecha. Este desplazamiento se relaciona con la energía que poseen los electrones en el nivel $3s_{1/2}$. Con esto, se puede inferir que los electrones en el orbital 3s están unidos con un poco

menor energía al átomo de manganeso en el Mn_2O_3 que en el MnO_2 . La diferencia energética de la división para la interacción $3s_{1/2}$ encontrada es de 5.28 eV, y en los reportes de Chigane¹¹⁸ es de 5.41 eV.

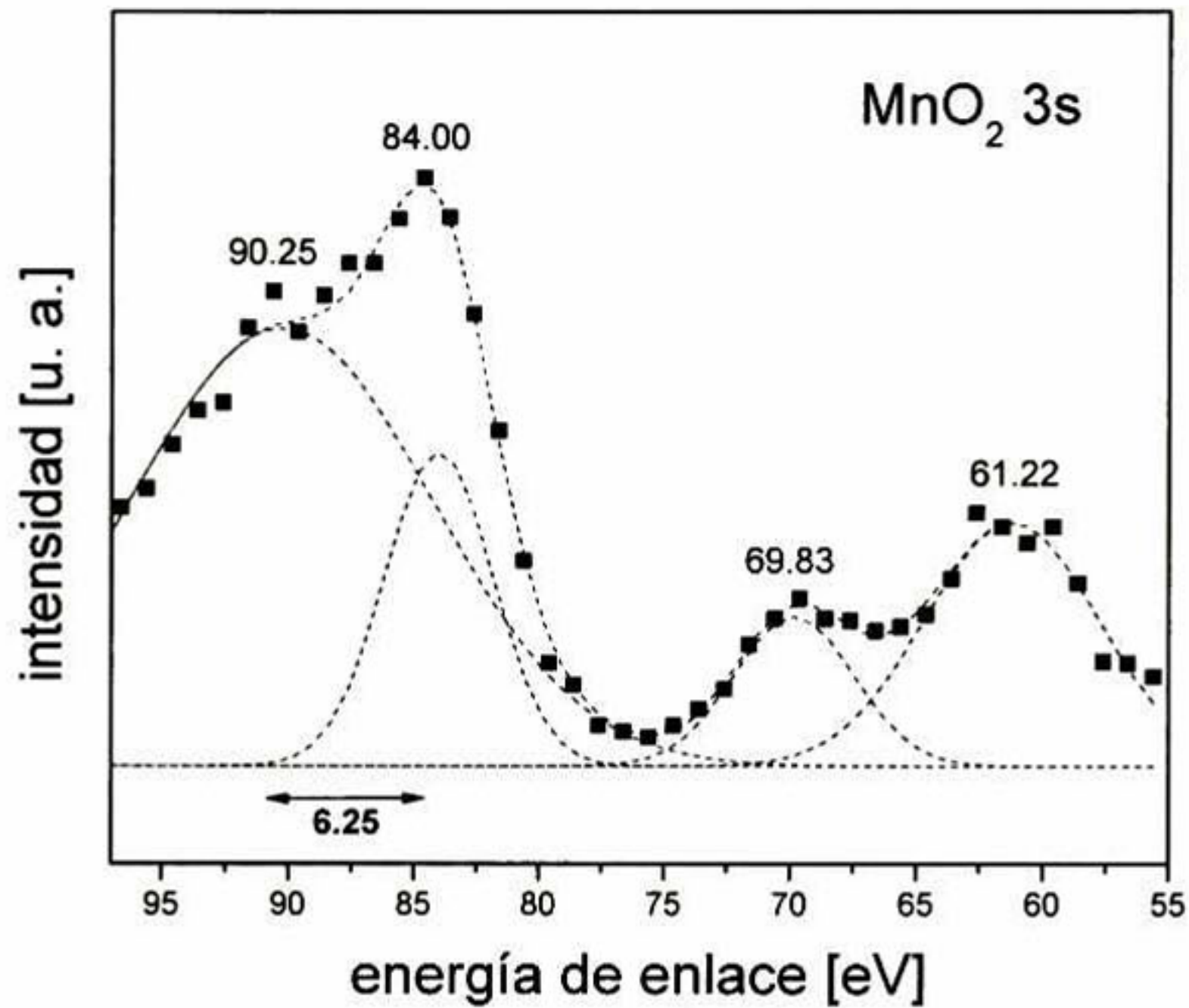


Figura 5.1.1. 19 Espectro de fotoemisión de rayos X en el rango del nivel $3s_{1/2}$ para el MnO_2 (Mn^{IV}).

Siguiendo con el mismo procedimiento, en la figura 5.1.1.21 se presenta el espectro de fotoemisión del MnO para el nivel $3s$ con ajuste gaussiano y deconvolución de los picos. De éste se obtiene una mayor separación de los picos $3s_{1/2}$ de 7.66 eV, una separación mucho menor de los picos secundarios y el pico más intenso está desplazado hacia la derecha con respecto a los picos homólogos en los otros óxidos de manganeso. La diferencia energética del splitting reportada¹¹⁸ es de 5.79 eV.

Una vez que se obtuvo el comportamiento de los óxidos precursores para el rango $3s_{1/2}$ del Mn, en la figura 5.1.1.22 se presentan los espectros tomados en el mismo intervalo para la manganita de lantano obtenida por molienda a partir de Mn^{IV} .

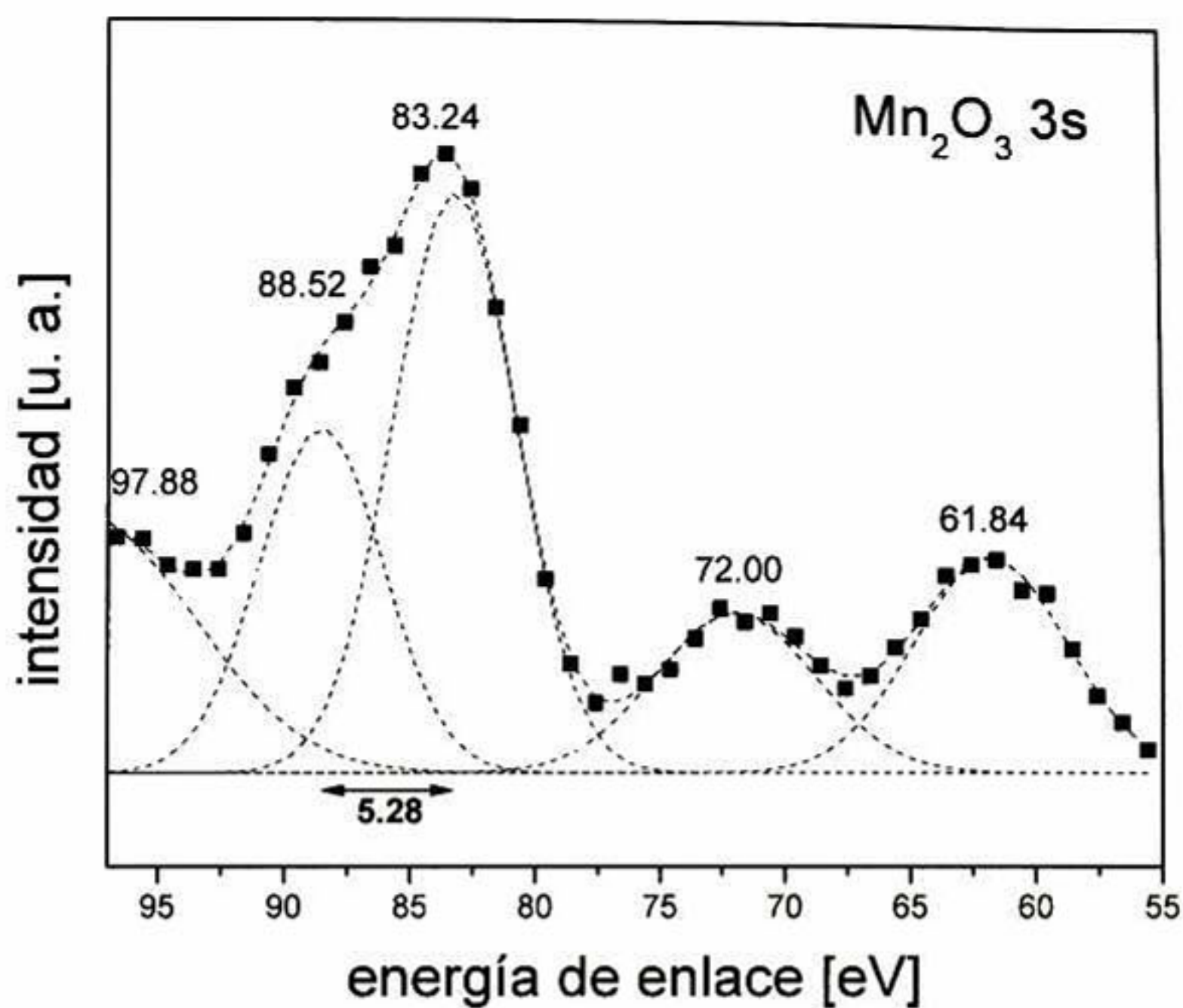


Figura 5.1.1. 20 Espectro de fotoemisión de rayos X en el rango del nivel $3s_{1/2}$ para el Mn_2O_3 (Mn^{III}).

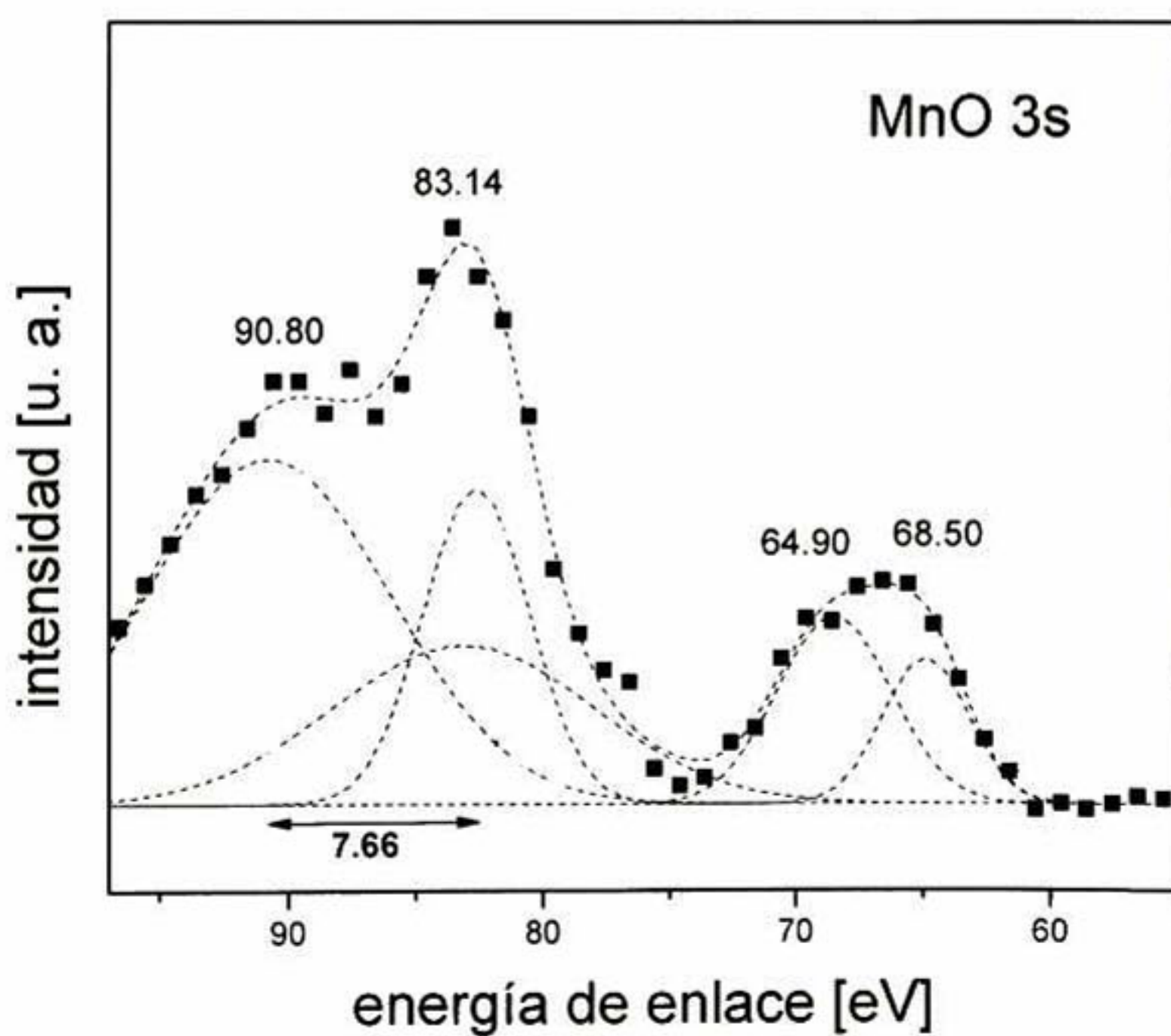


Figura 5.1.1. 21 Espectro de fotoemisión de rayos X en el rango del nivel $3s_{1/2}$ para el MnO (Mn^{II}).

El ajuste gaussiano y la deconvolución de picos muestran tres pares de picos localizados en esta región, además de un pico ancho a la izquierda del espectro, relacionado con el efecto causado por la localización de cargas durante el análisis.¹¹⁸ La relación de intensidades con respecto a los óxidos precursores es diferente, los picos que son principales en los espectros de los óxidos de partida, resultan secundarios para la manganita LM3 y viceversa. La aparición de múltiples picos nos sugiere una vez más la mezcla de números de oxidación en el manganeso, presentándose un par con $\Delta E = 3.59$ eV que puede relacionarse de acuerdo con su posición con el Mn^{4+} . El otro par de picos en 73.35 y 66.56 podrían corresponder al Mn^{3+} , ya que su $\Delta E = 6.79$ eV y están desplazados hacia la derecha con respecto a los otros picos. Los desplazamientos de los picos del Mn $3s_{1/2}$ y la aparición de otros picos, hacen evidente que la energía de enlace de los electrones en el manganeso en la estructura perovskita es mucho menor que en los óxidos precursores, haciendo más fácil el intercambio electrónico.

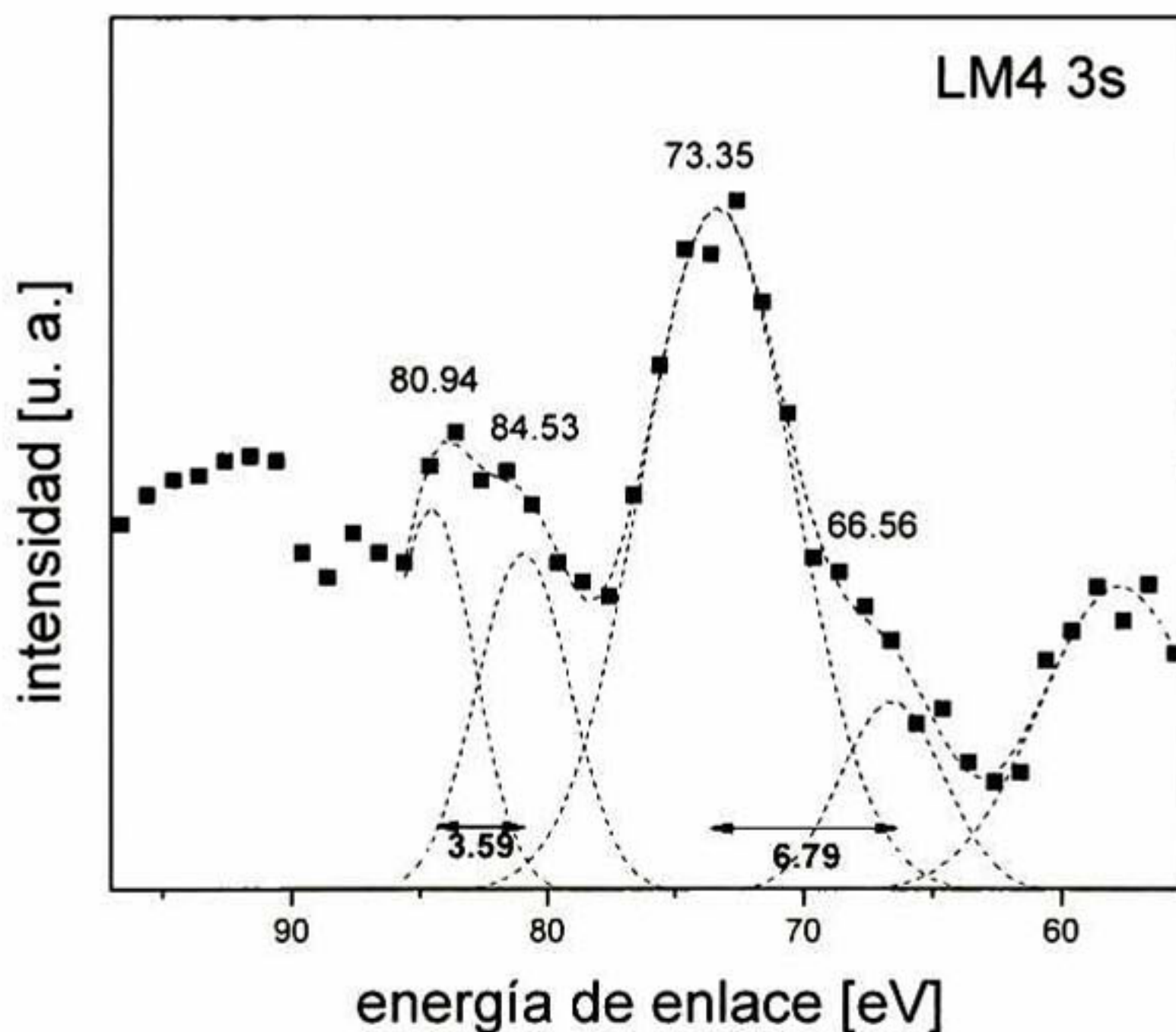


Figura 5.1.1. 22 Espectro de fotoemisión de rayos X en el rango del nivel $3s_{1/2}$ para la manganita de lantano sin dopar preparada a partir de Mn^{IV} .

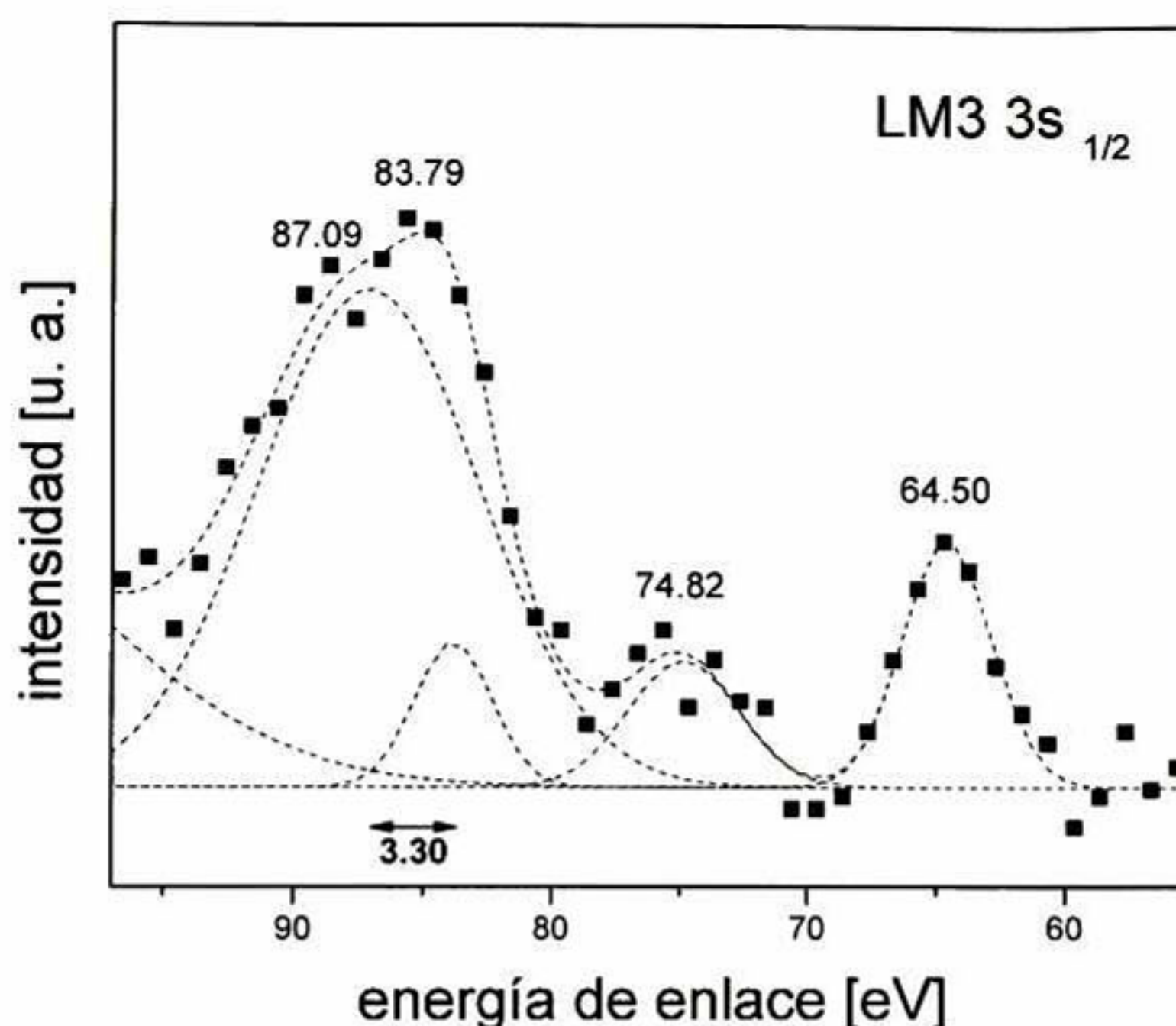


Figura 5.1.1. 23 Espectro de fotoemisión de rayos X en el rango del nivel $3s_{1/2}$ para la manganita de lantano sin dopar preparada a partir de Mn^{III} .

En la figura 5.1.1.23 se presenta el ajuste y deconvolución gaussianas del espectro de la manganita de lantano sin dopar a partir de Mn_2O_3 en el rango correspondiente a la energía del nivel $3s_{1/2}$ del manganeso. Los dos pares de picos encontrados, así como sus ΔE tienen cierta similitud con los picos presentes en el Mn_2O_3 aunque con una mayor separación entre ellos. Con esto se puede inferir que en esta manganita solo hay Mn^{3+} , pero la división por intercambio electrónico es mayor, debido a la interacción con los átomos de oxígeno y lantano en la estructura perovskita. El primer par de picos encontrados en 87.09 y 83.79 eV tienen la mayor intensidad con respecto a los otros pares de picos y su ΔE es de 3.30 eV. El segundo par de picos está en 74.82 y 64.50 eV y tienen una ΔE de 10.32 eV.

Además, se realizó un análisis por EFRX del óxido de lantano precursor y las manganitas LM3 y LM4 para determinar el efecto de las interacciones encontradas para el manganeso en los electrones del lantano. En la figura 5.1.1.24 se presentan los espectros de fotoemisión de rayos X en la región 3d del lantano para las manganitas LM3 y LM4 y su comparación con el óxido de lantano. De esta figura se observa un desplazamiento hacia mayor energía de los dos picos de $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ con respecto a los reportados en la literatura^{114, 119} de 849 y 832 eV para todos los

casos, tanto para las manganitas LM3 y LM4, como para el óxido de lantano. Tomando en consideración el comportamiento del óxido de lantano reportado en esta figura, se observa un mayor desplazamiento de los picos para la manganita LM3 hacia la derecha que para la manganita LM4, aunque en ambos casos es significativo dicho desplazamiento.

El desplazamiento mayor para la manganita LM3 indica que los electrones en el orbital 3d del lantano están enlazados con menor energía al lantano que aquellos en la manganita LM4 y en el óxido de lantano. Esta característica podría estar relacionada con la mayor energía encontrada para el manganeso en esta manganita (LM3) y de esta manera asociar un “efecto inductivo”, en el que los electrones van del lantano al manganeso y para las manganitas LM2 y LM4 del manganeso al lantano.

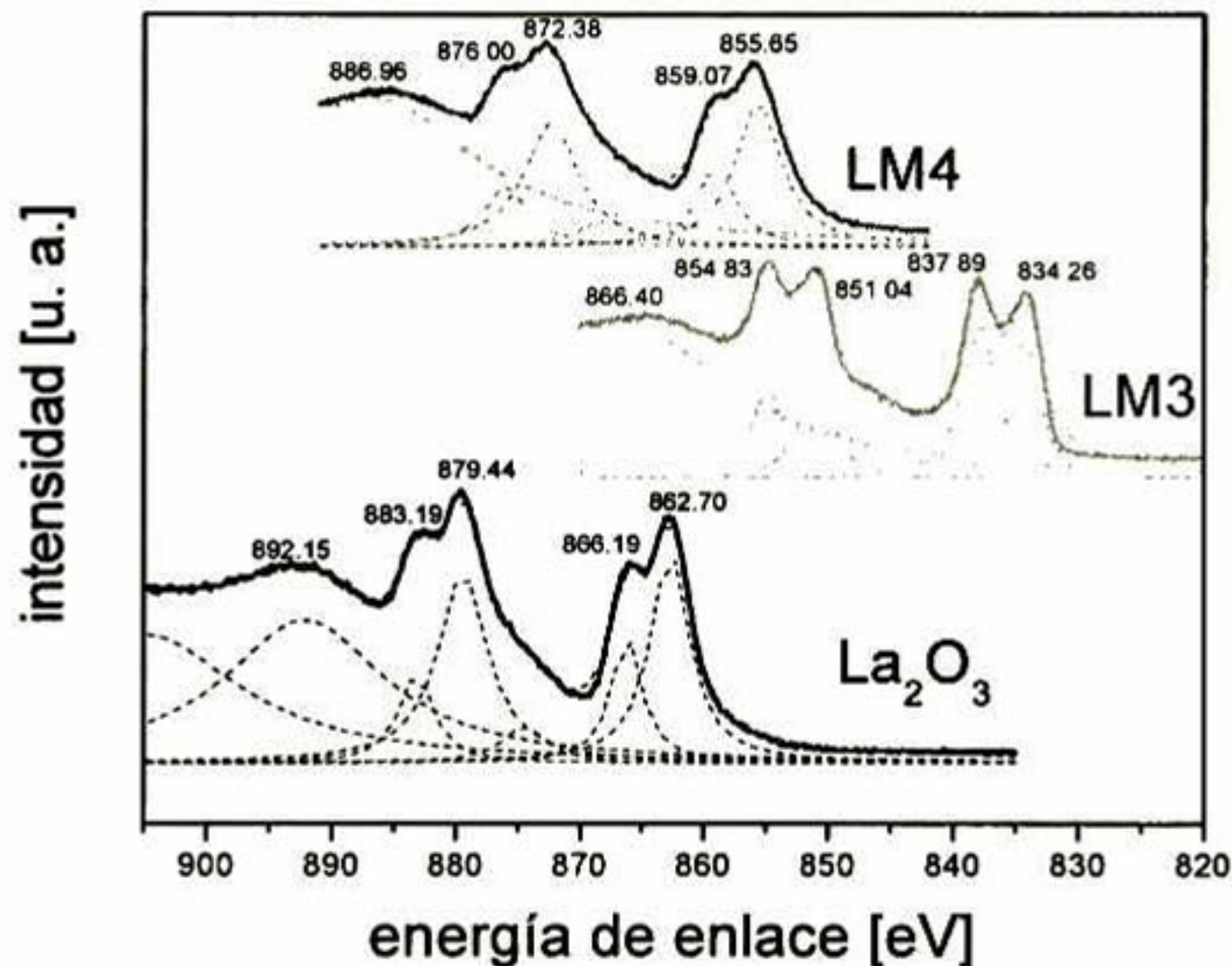


Figura 5.1.1. 24 Espectros de fotoemisión de rayos X del óxido de lantano y las manganitas LM3 y LM4 preparadas a partir de Mn^{III} y Mn^{IV} respectivamente en la región 3d del lantano.

Una vez estudiado el comportamiento de la mecano-síntesis variando el número de oxidación en el óxido de manganeso precursor y del medio de molienda, obteniendo el tiempo de molienda al cual se llevan a cabo las reacciones, se completó la serie de experimentos para las reacciones de las ecuaciones E1-E9 ahora variando el contenido de estroncio en sitios A sustitucionalmente. En la figura 5.1.1.25 se muestran los difractogramas de las mezclas de las ecuaciones E1-E9 en un sistema de molienda con molino SPEX8000D con bolas de acero en viales de acero. Las mezclas LM2, LSM152 y LSM202 fueron sometidas a un tratamiento térmico después de la molienda. La figura muestra los mismos picos de difracción para los

mismos precursores utilizados. Sin embargo, un caso especial es el de la mezcla estequiométrica según la reacción E6.

Para la manganita de lantano con 15% de estroncio en sitios de lantano obtenida a partir de Mn^{IV} ocurre un cambio en la fase obtenida después de la molienda con respecto a los demás resultados. Después de realizar por duplicado tanto los cálculos estequiométricos como la molienda al mismo tiempo, se efectuó una exhaustiva búsqueda bibliográfica en las bases de datos disponibles para identificar tal fase. La única referencia encontrada para el sistema La-Mn-O es el reporte de Abbatista, *et al.*¹²⁰ donde reportan que esta fase, que tiene la estructura del K_2NiF_4 con vacancias catiónicas se encuentra solo por encima de $1380^\circ C$ y en equilibrio con la manganita de lantano con estructura perovskita. Sin embargo, mediante mecano-síntesis se obtiene también en equilibrio con la fase tipo perovskita, pero a temperatura ambiente. Este hecho podría explicarse con la existencia de un límite de vacancias al cual la estructura perovskita pierde su estabilidad.

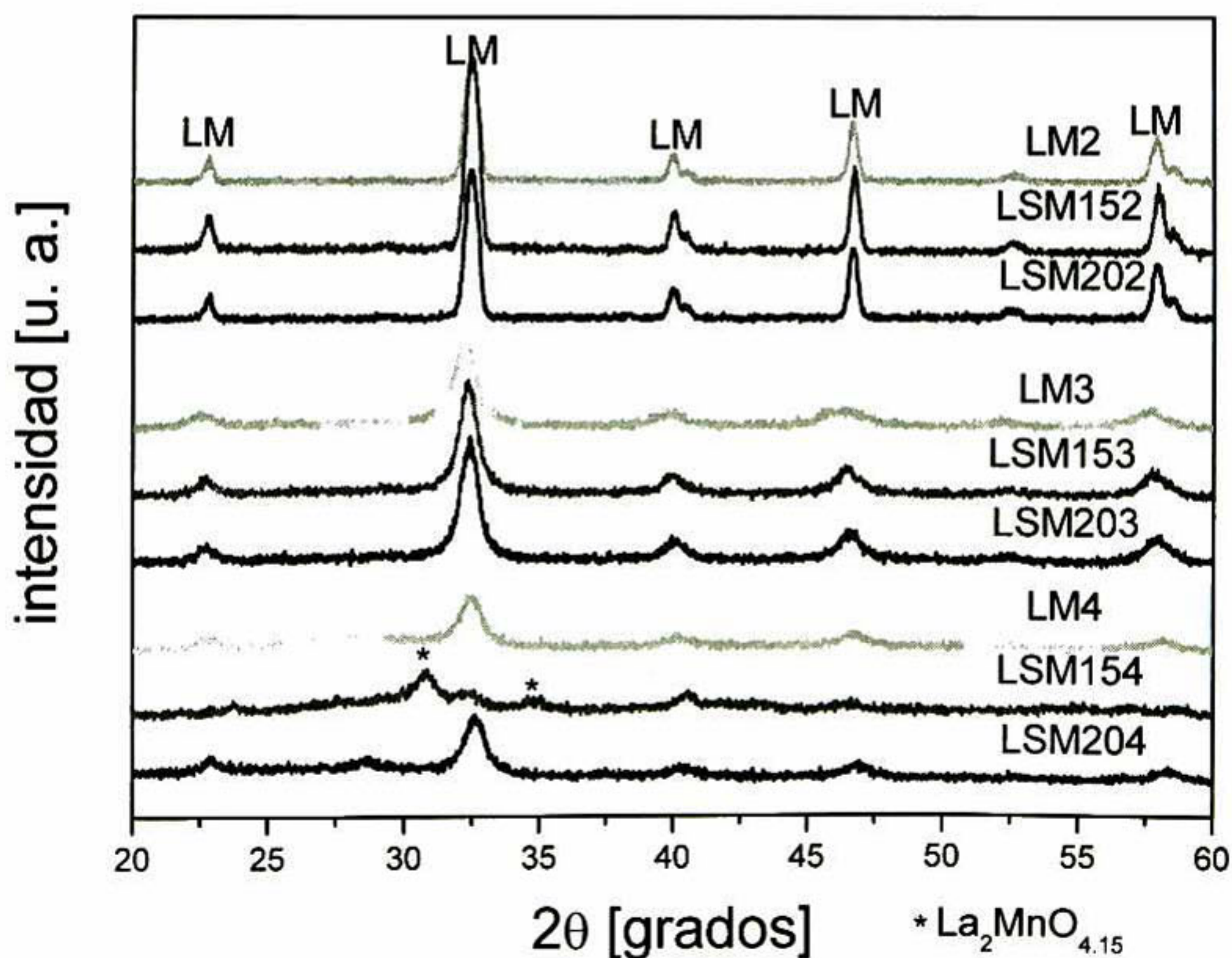


Figura 5.1.1. 25 Patrones de difracción de mezclas molidas en un SPEX8000D según las relaciones estequiométricas de las ecuaciones E1-E9 en un sistema A/A.

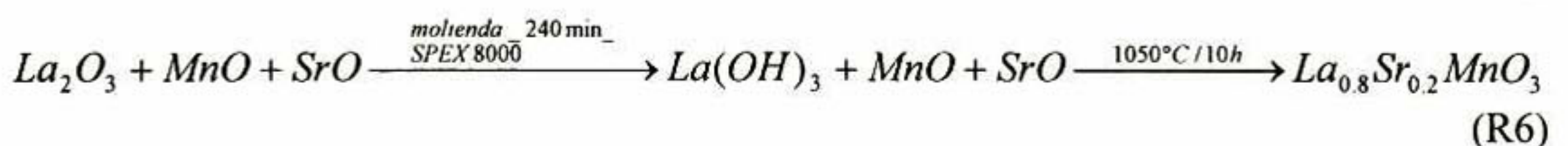
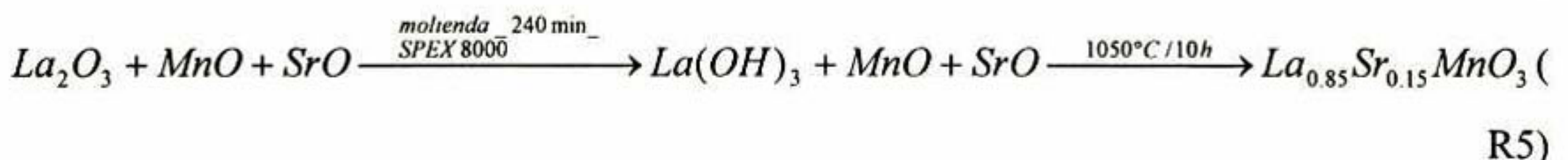
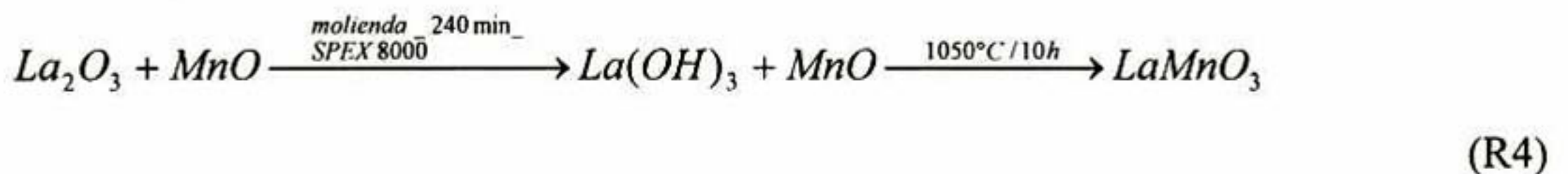
En los difractogramas de la figura 5.1.1.25 se observa un desplazamiento hacia mayor ángulo 2θ a medida que aumenta el contenido de estroncio en sitios de lantano y resulta más evidente para las manganitas preparadas a partir de Mn^{III} . Esto indica una disminución en la distancia interplanar del plano más empacado, que para cada caso es diferente, ya que como se mostró en discusiones anteriores, los productos son una mezcla de fases ortorrómbica, romboédrica y cúbica. Esta disminución en la distancia interplanar ocurre debido a la sustitución de Sr en sitios de La (Radios atómicos: $Sr^{2+}=1.12 \text{ \AA}$, $La^{3+}=1.06$).

5.1.2. Síntesis en dos etapas

En las figuras 5.1.2.1-5.1.2.3 se presentan los difractogramas de las mezclas de polvos de $Mn^{II}+La_2O_3$ con diferentes contenidos de Sr en sitios de La, de acuerdo con las ecuaciones E1, E4 y E7 molidas por 240 min en un SPEX8000 con bolas de zirconia en contenedores de nylamid (sistema Z/N) y con un posterior tratamiento térmico. En las mezclas molidas se observa la presencia de picos que no corresponden a los compuestos precursores, pero que corresponden al hidróxido de lantano.

En el caso de la molienda de la mezcla de polvos con 20% de estroncio (ecuación E7), se observa la presencia de los picos correspondientes al óxido de lantano, en una mezcla con el hidróxido de lantano. Nótese que este fenómeno de mezclado no ocurre en ninguna de las etapas de mecano-síntesis en el molino SPEX8000D con los sistemas de molienda utilizados. Es solo hasta después del tratamiento térmico que se obtiene la formación de la manganita de lantano a partir de Mn^{II} como precursor a diferentes contenidos de Sr.

Las reacciones de formación de la manganita de lantano por esta ruta a partir de MnO se pueden representar por las siguientes reacciones:



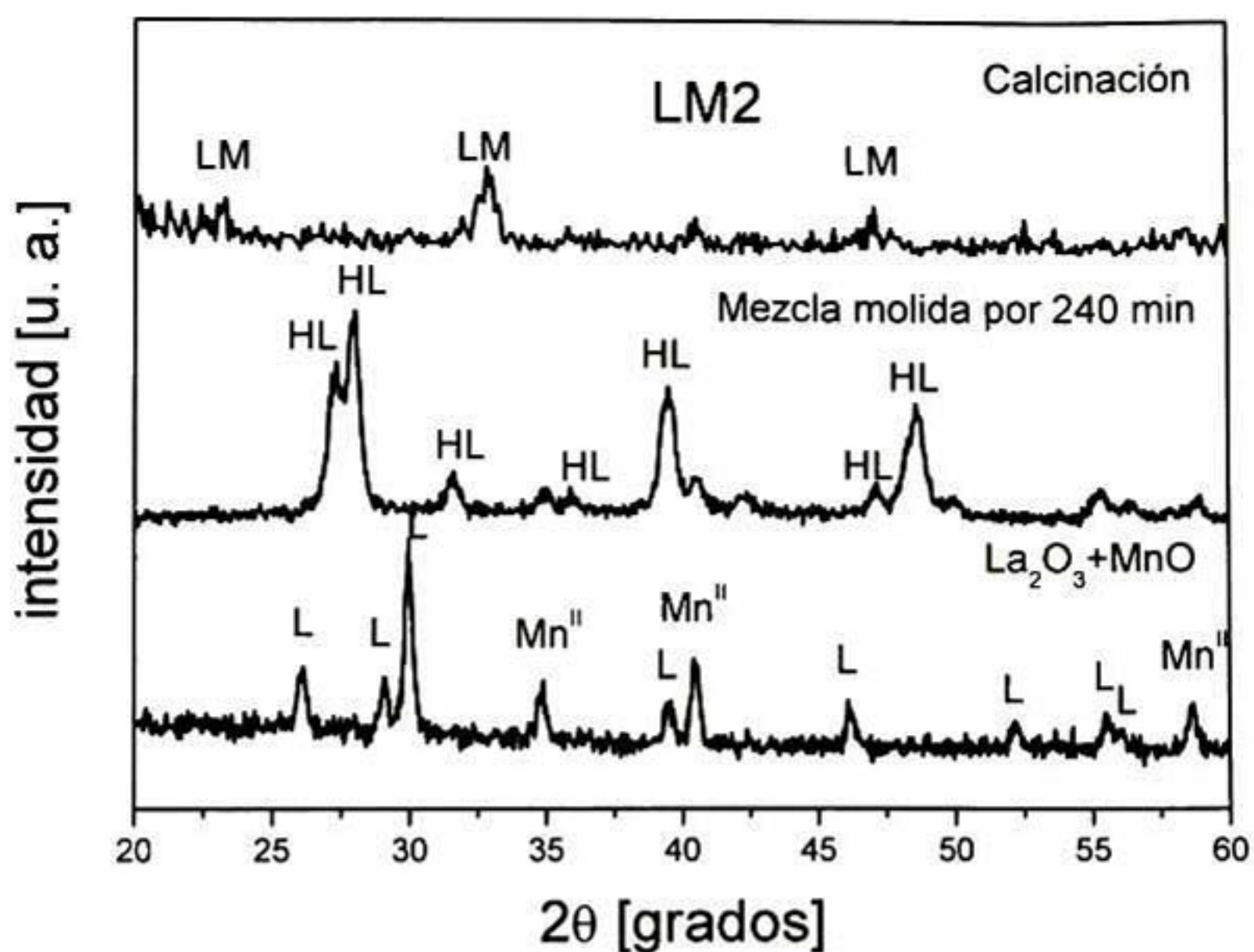


Figura 5.1.2. 1 Patrones de difracción de mezclas de $\text{Mn}^{\text{II}} + \text{La}_2\text{O}_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a $1000^\circ\text{C}/10\text{h}$ sin estroncio.

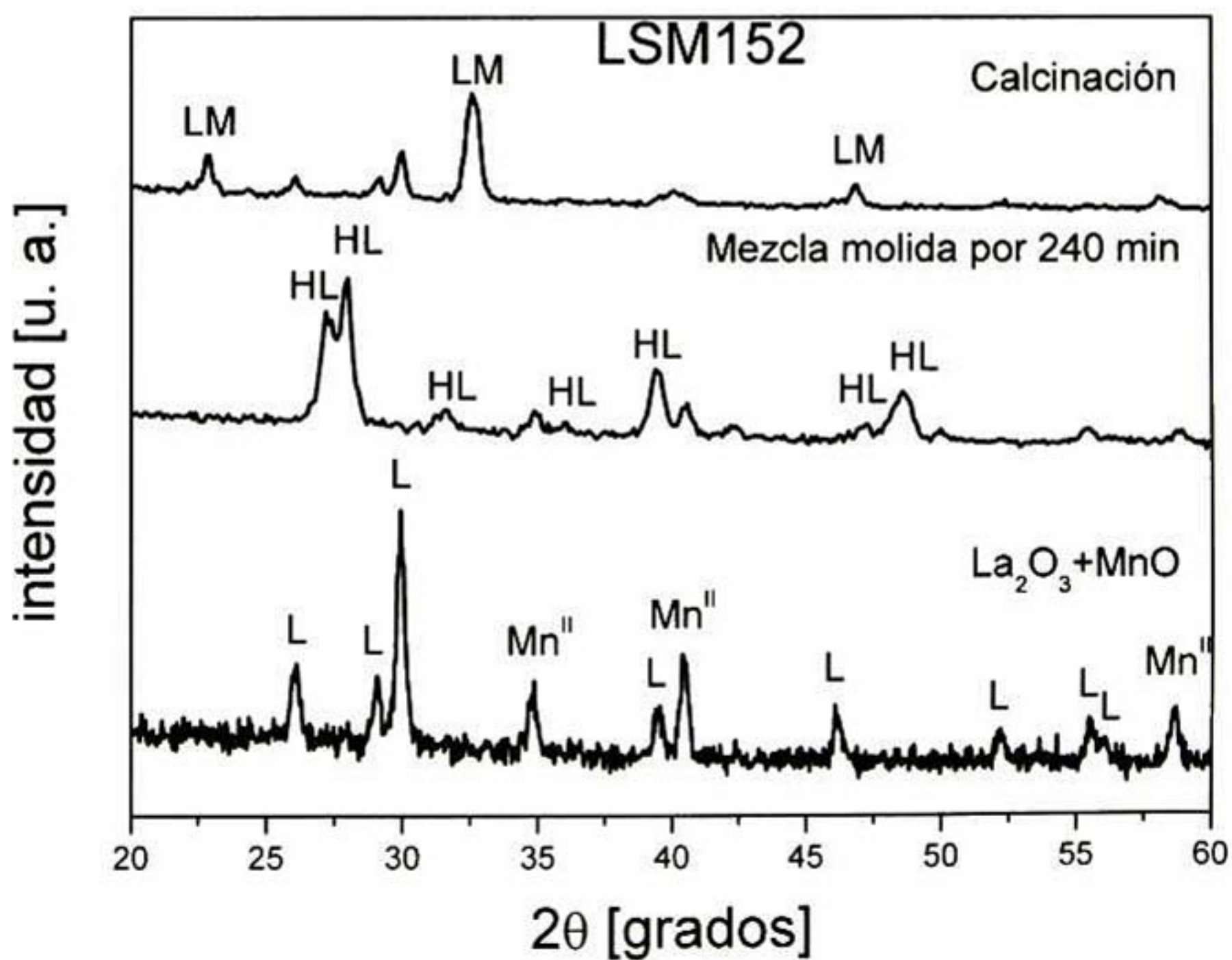


Figura 5.1.2. 2 Patrones de difracción de mezclas de $\text{Mn}^{\text{II}} + \text{La}_2\text{O}_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a $1000^\circ\text{C}/10\text{h}$ con 15% de estroncio en sitios La.

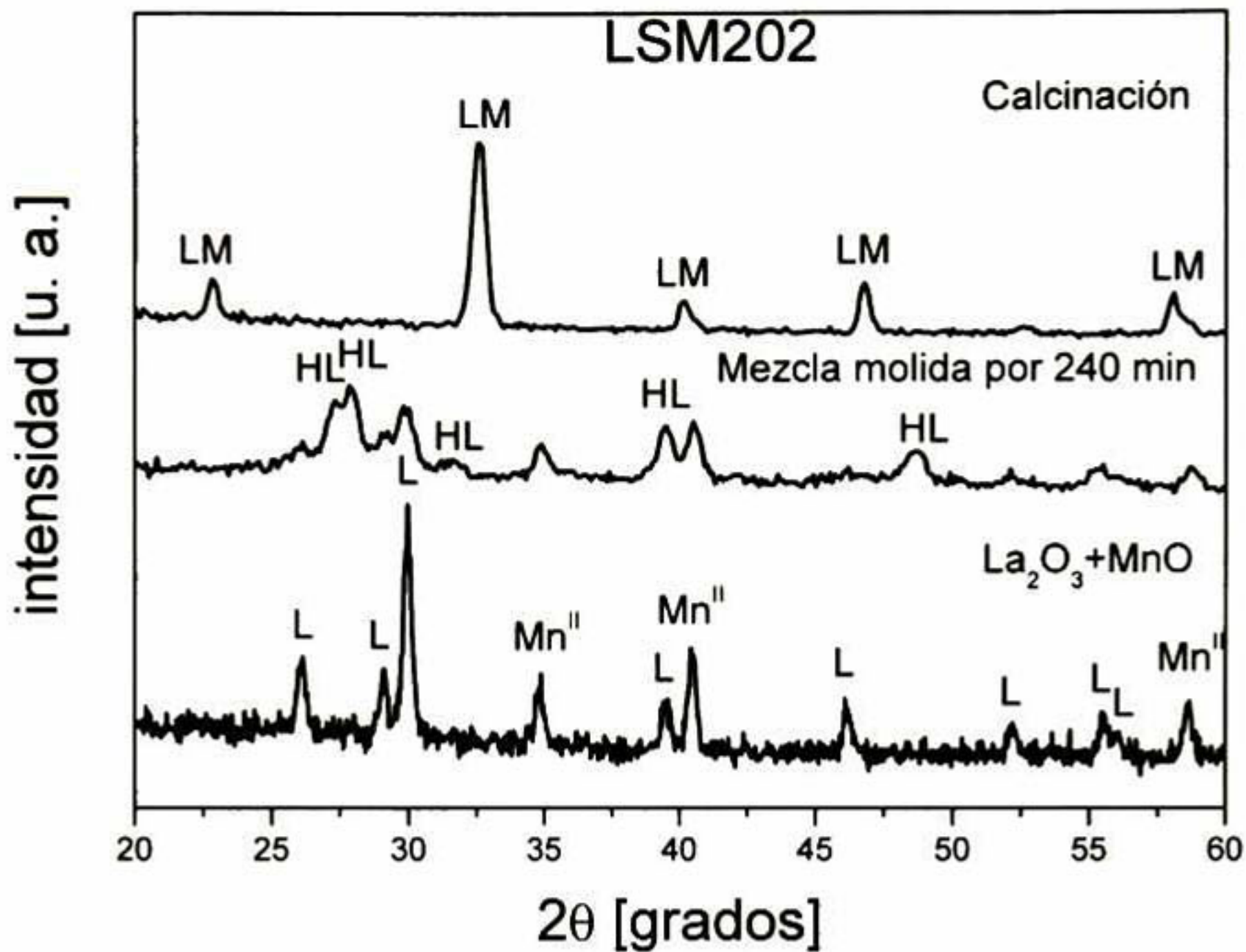
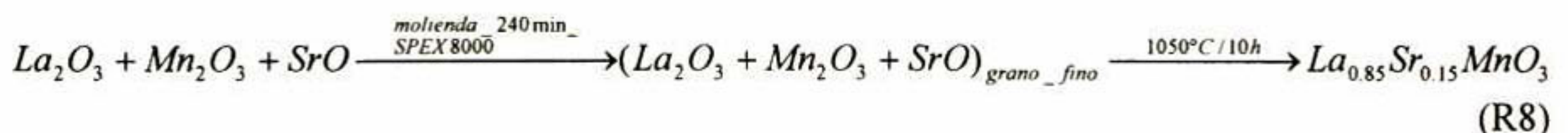
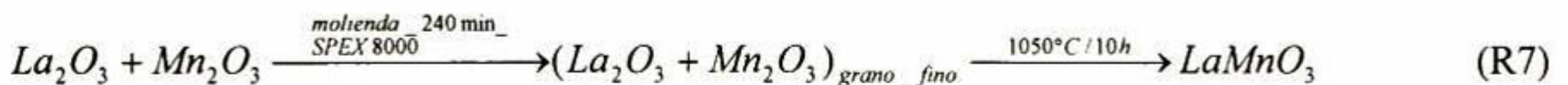


Figura 5.1.2. 3 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{II} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a $1000^\circ C/10h$ con 20% de Sr en sitios La.

Se realizó el mismo procedimiento para la síntesis en dos etapas, de molienda en SPEX8000 y calcinación de las mezclas de polvos de acuerdo con las relaciones estequiométricas de las ecuaciones E2, E5 y E8. En las figuras 5.1.2.4-5.1.2.6 se presentan los patrones de difracción de estos tratamientos. En estos difractogramas, se puede observar que durante la molienda únicamente se ensanchan los picos de los óxidos precursores, es decir, se disminuye el tamaño de partícula, pero no se completan las reacciones de formación de la manganita por molienda. Al realizar la calcinación a $1050^\circ C$ por 10 horas se obtiene completamente en todos los casos la manganita de lantano, sin quedar evidencia de los óxidos precursores. Sin embargo, a diferencia del sistema con Mn^{II} , en este caso no se forma el hidróxido de lantano.

Las reacciones de formación de la manganita de lantano por molienda y calcinación a partir de Mn_2O_3 se pueden representar por las siguientes reacciones:



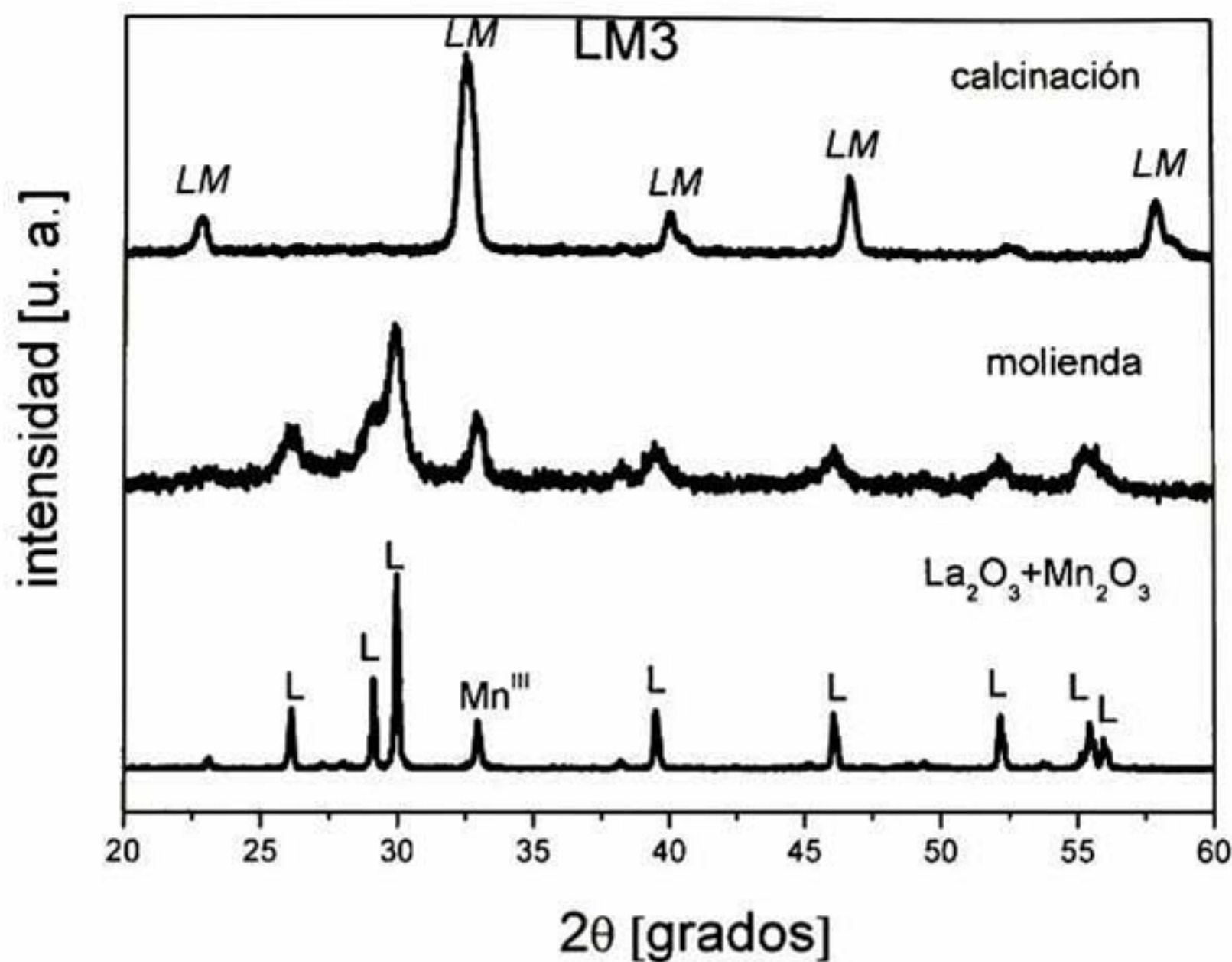
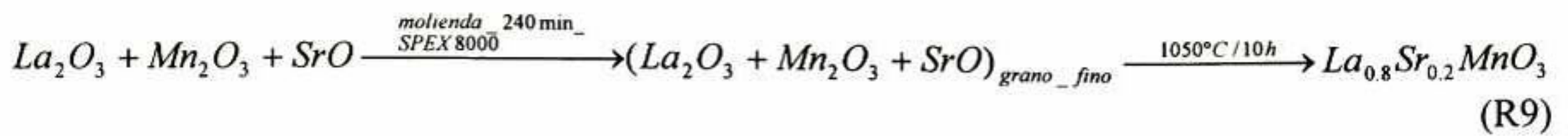


Figura 5.1.2. 4 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{III} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a $1000^\circ C / 10h$ sin estroncio.

En las figuras 5.1.2.7-5.1.2.9 se reportan los resultados para la molienda y calcinación de mezclas con Mn^{IV} . De estas figuras, se puede observar que en los casos de 15 y 20% atómico de estroncio en sitios de La se forma durante la molienda el hidróxido de lantano, pero cuando se muele sin dopar, no aparece la evidencia de dicha formación. En la figura 5.1.2.11 se muestra el cálculo de la ΔG para la reacción de hidratación del óxido de lantano para la formación del hidróxido. Los resultados parecen indicar que dicha reacción es espontánea a temperatura ambiente, además de ser exotérmica (según cálculos de ΔH , figura 5.1.2.10). Es por esta razón que se propone que el óxido de lantano es higroscópico y que además tiende a formar hidróxido de lantano a temperatura ambiente, por lo que podría estar formándose este compuesto independientemente de la molienda y de los compuestos con los que se encuentre, desechando de esta manera la teoría de que el MnO puede actuar como catalizador de dicha reacción. Además, la gráfica de ΔG también indica que con un aumento en la temperatura disminuye la probabilidad de que se lleve a cabo la reacción de formación del hidróxido espontáneamente.

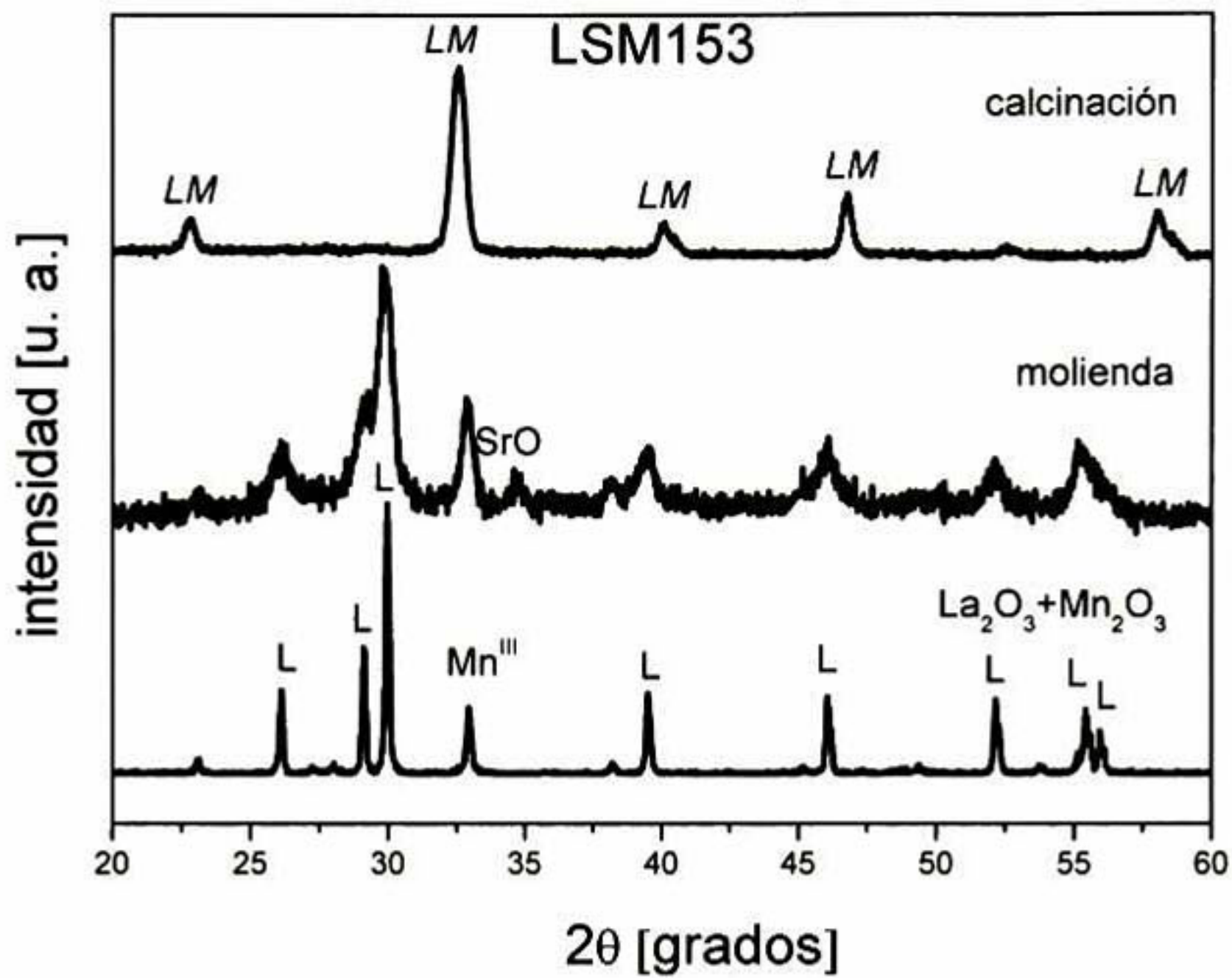


Figura 5.1.2. 5 Patrones de difracción de mezclas de Mn^{IV} + La₂O₃ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a 1000°C/10h con 15% de estroncio en sitios de La.

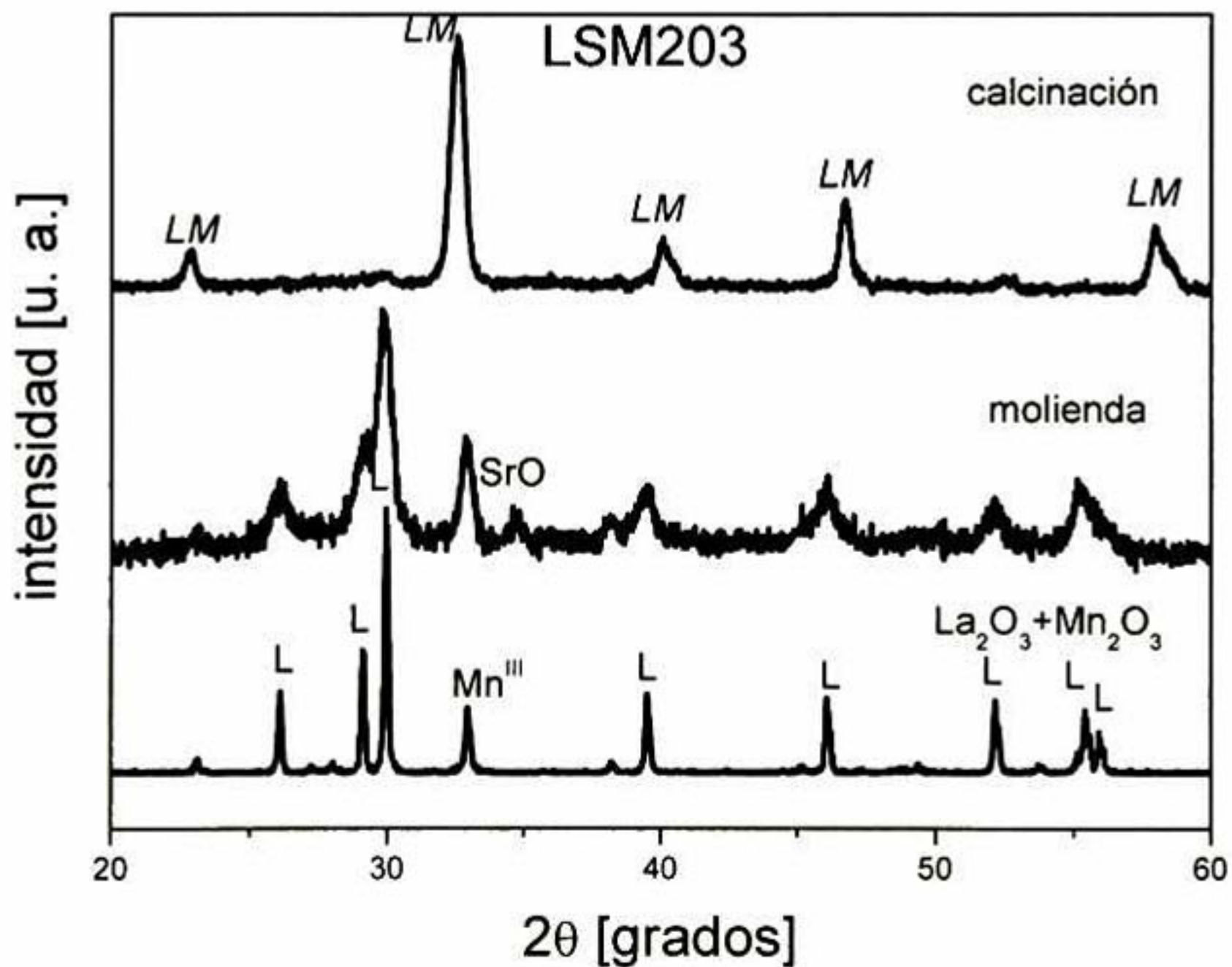


Figura 5.1.2. 6 Patrones de difracción de mezclas de Mn^{IV} + La₂O₃ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a 1000°C/10h con 20% de Sr en sitios La.

Las reacciones de formación de la manganita de lantano por molienda y calcinación a partir de Mn_2O_3 se pueden representar por las siguientes reacciones:

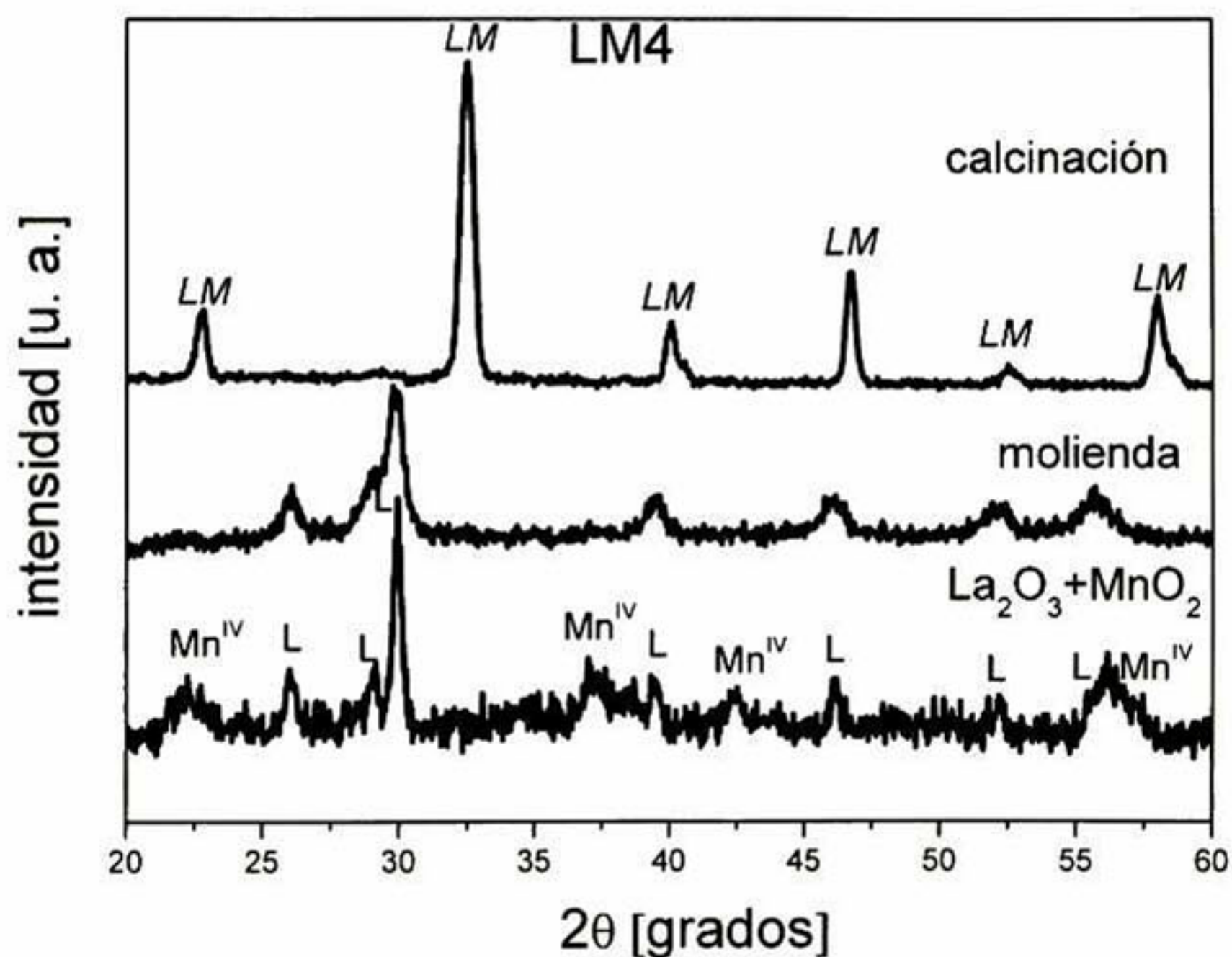
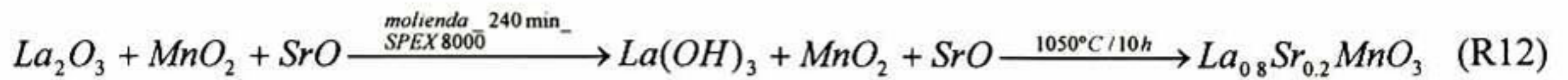
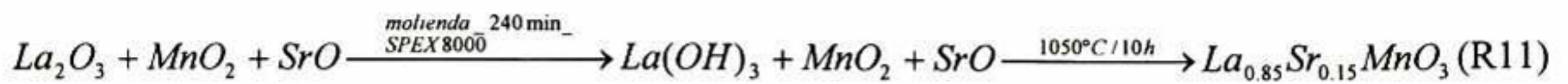
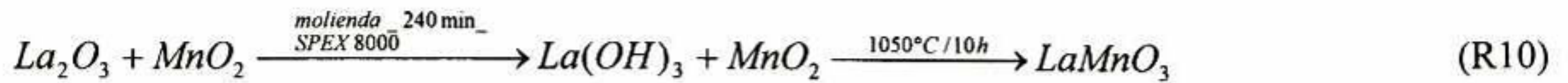


Figura 5.1.2. 7 Patrones de difracción de mezclas de $Mn^{IV} + La_2O_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a $1000^\circ C / 10h$ sin estroncio.

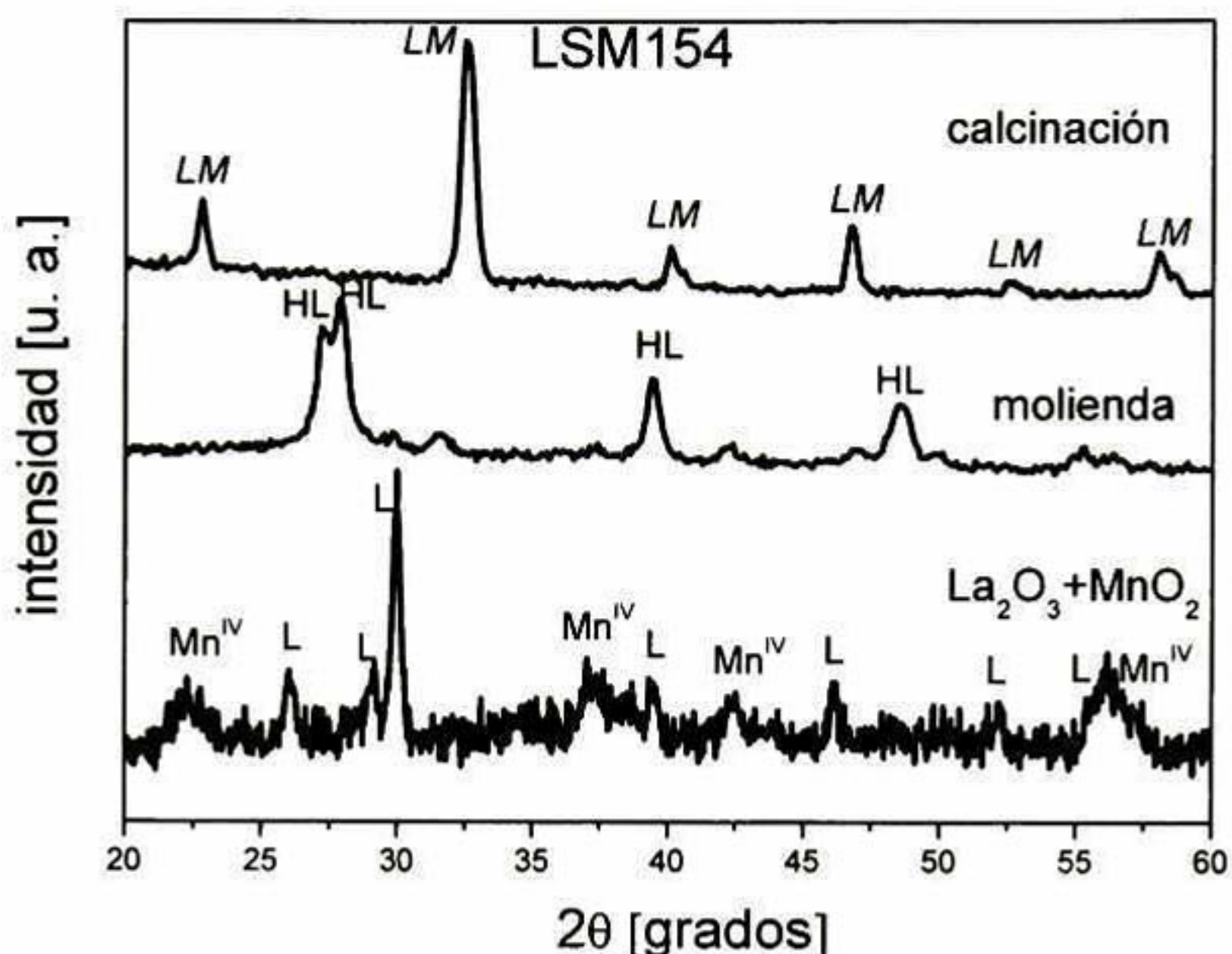


Figura 5.1.2. 8 Patrones de difracción de mezclas de $\text{Mn}^{\text{IV}} + \text{La}_2\text{O}_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a $1000^\circ\text{C}/10\text{h}$ con 15% de estroncio en sitios de La.

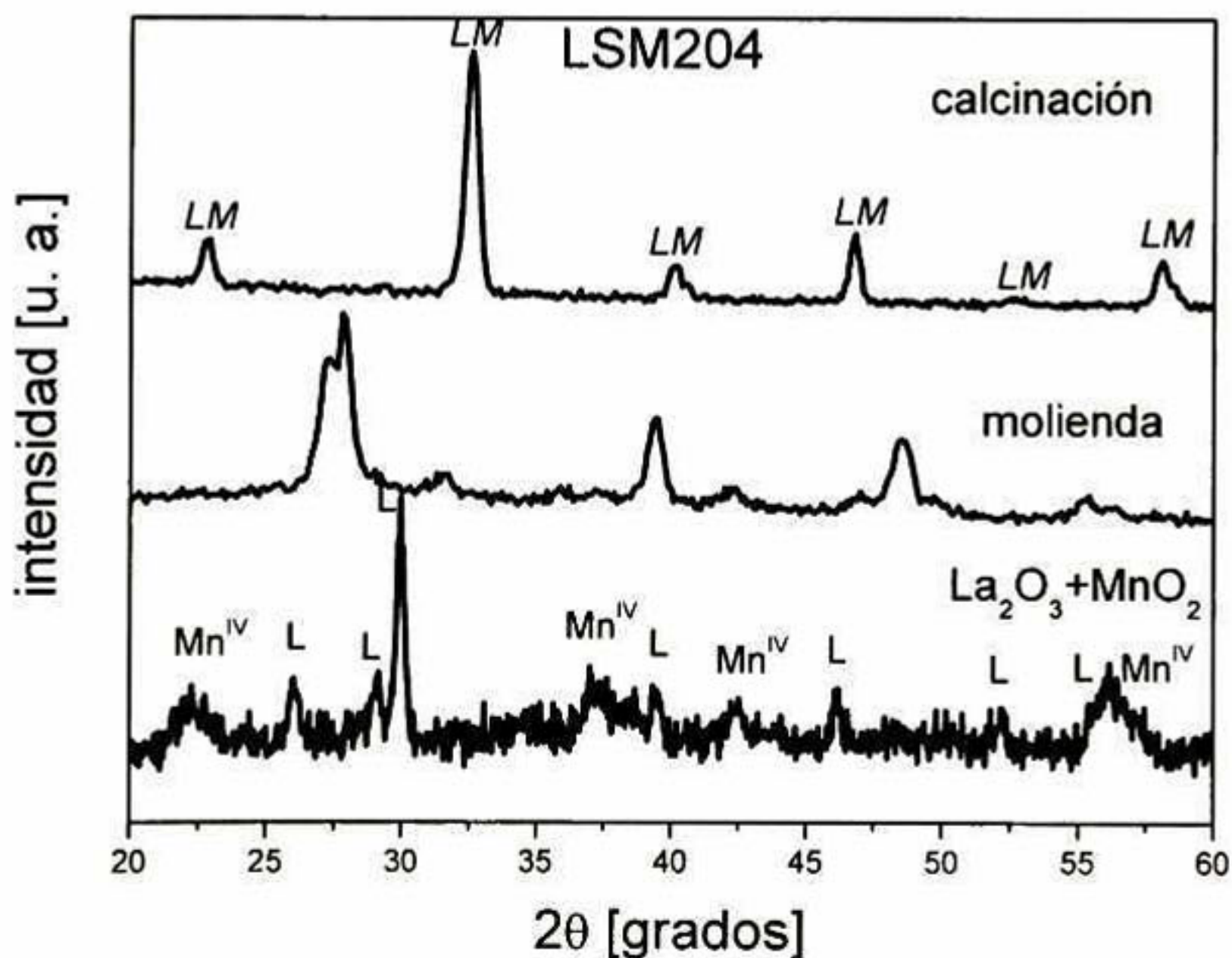


Figura 5.1.2. 9 Patrones de difracción de mezclas de $\text{Mn}^{\text{IV}} + \text{La}_2\text{O}_3$ molidas en un SPEX8000 con bolas de zirconia en viales de nylamid por 4h y posteriormente calcinadas a $1000^\circ\text{C}/10\text{h}$ con 20% de estroncio en sitios de La.

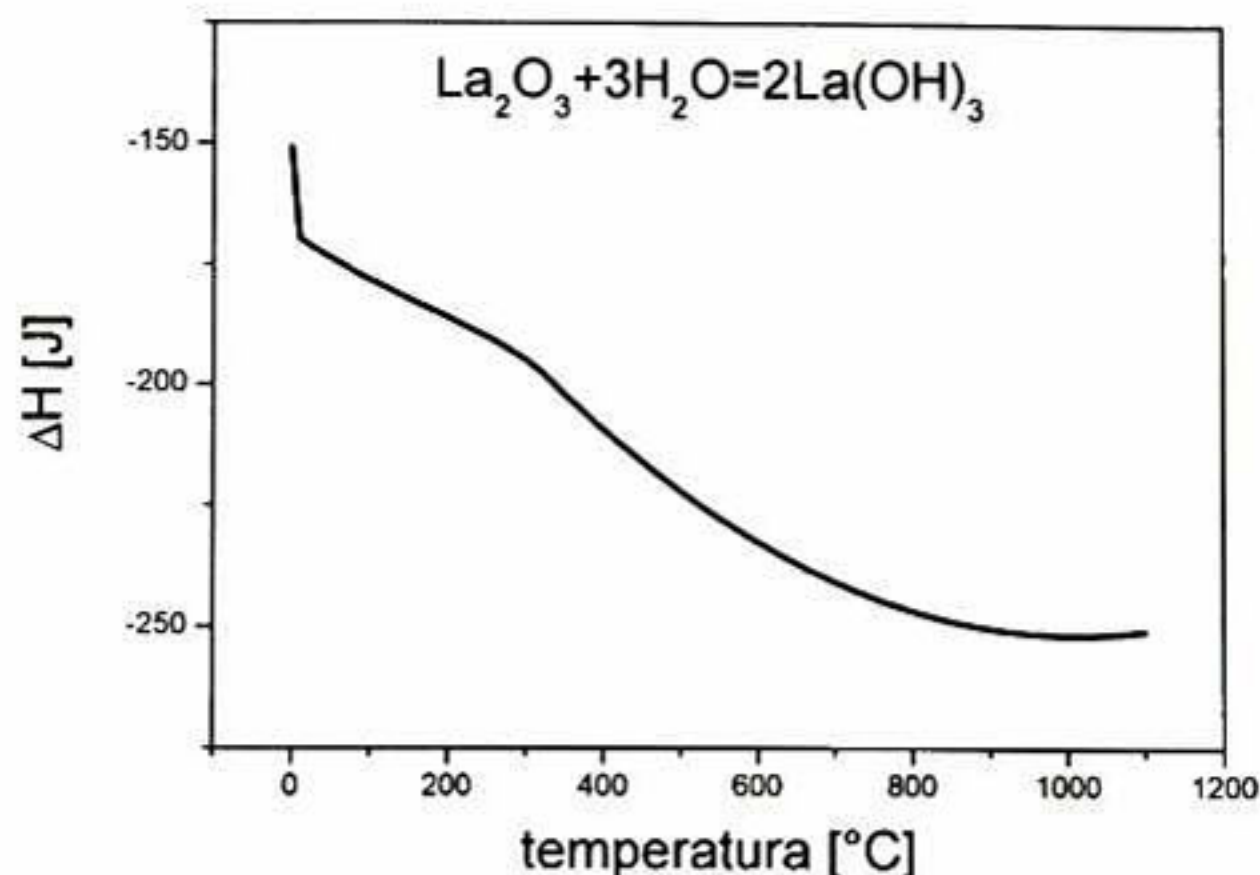


Figura 5.1.2. 10 Cálculo de ΔH para la reacción de formación de hidróxido de lantano.

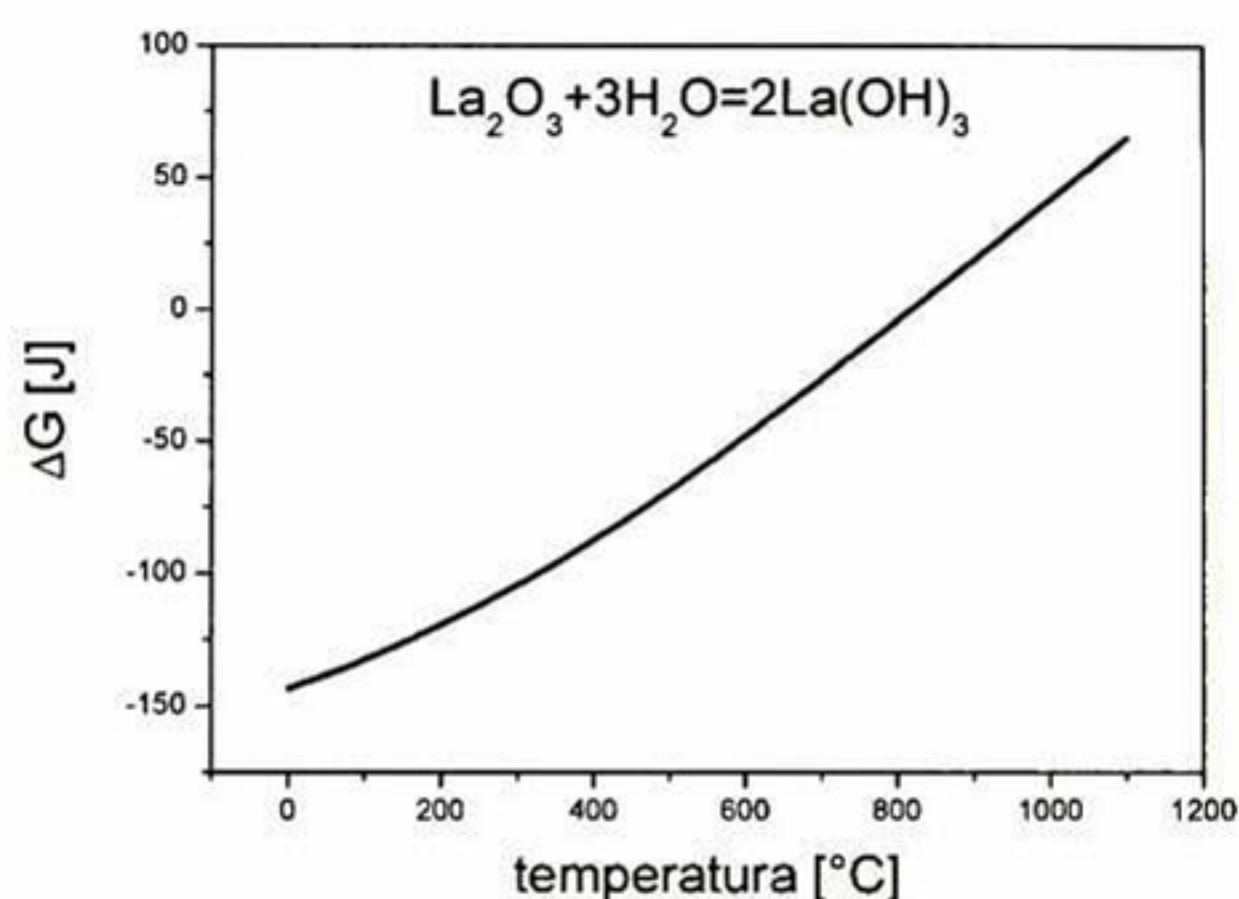


Figura 5.1.2. 11 Cálculo de ΔG para la reacción de formación de hidróxido de lantano.

Para llevar a cabo el proceso de molienda, se separó una parte de polvo de La_2O_3 en un frasco y de ahí se tomó la cantidad necesaria para efectuar las mezclas estequiométricas de las ecuaciones E1-E9. Con el objeto de determinar si la reacción de hidratación del óxido de lantano para formar La(OH)_3 se llevó a cabo asistida por la molienda o espontáneamente con la humedad ambiental, se obtuvieron patrones de difracción de rayos X de los polvos de La_2O_3 del recipiente original y de la porción separada para su uso de dos marcas. Los resultados se muestran en la figura 5.1.2.11. De aquí, se tiene que aunque los polvos en el contenedor original tienen una mayor cantidad de óxido de lantano, también tienen cierto porcentaje de hidróxido. Además, los polvos separados para su utilización en la molienda de las marcas Alfa Aesar y Fisher Scientific tienen la mayor concentración de hidróxido de lantano. Esta evidencia nos lleva a suponer que el La_2O_3 se hidroliza independientemente de la molienda.

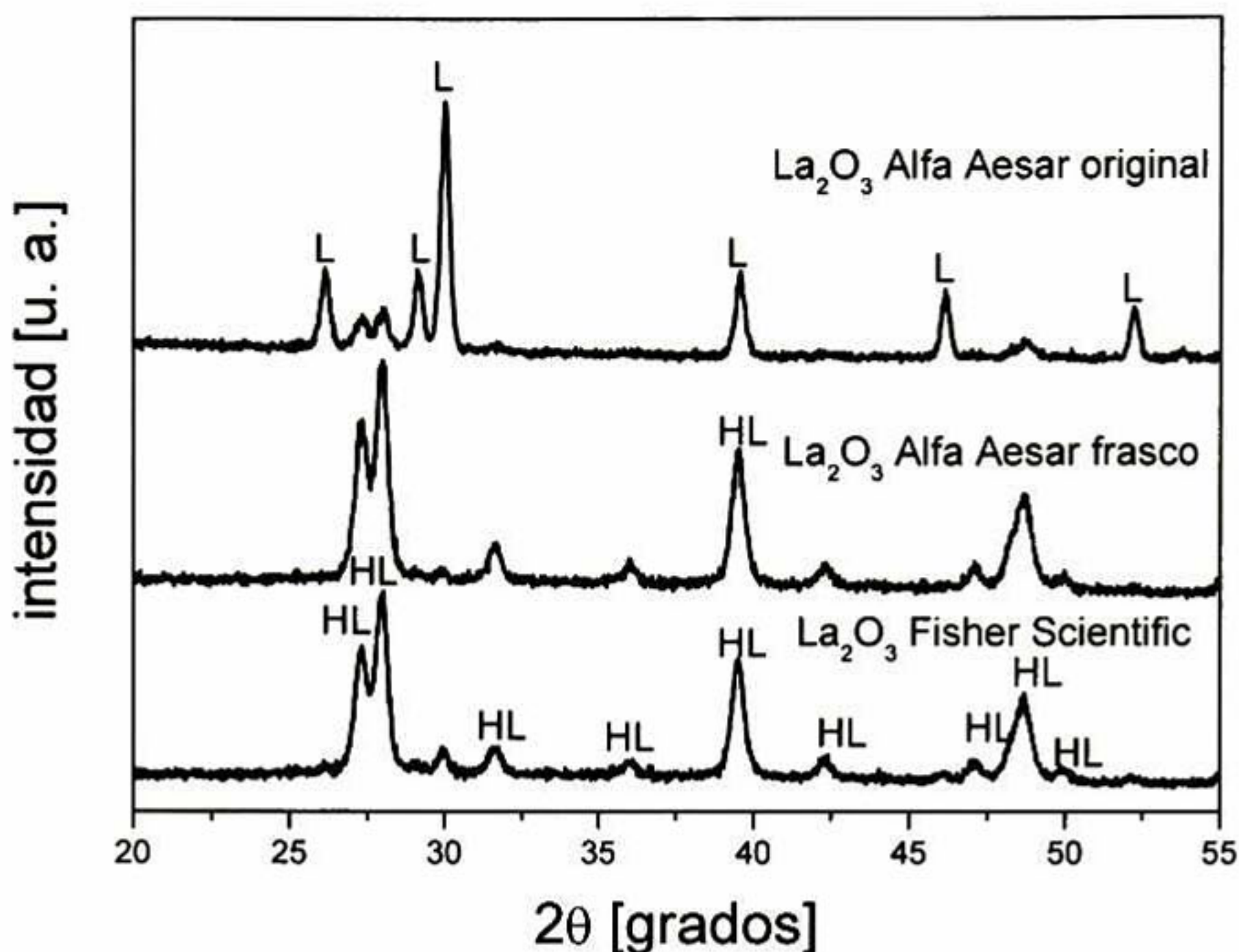


Figura 5.1.2. 12 Patrones de difracción de rayos X de polvos de La_2O_3 en condiciones de humedad mínima y expuestos al ambiente después de 24 meses.

Una vez determinado el origen de la hidrólisis del óxido de lantano, se requiere conocer comparativamente la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción de formación de la manganita de lantano a partir de hidróxido de lantano. Para esto, se realizaron los cálculos termodinámicos que se muestran en las figuras 5.1.2.13 y 5.1.2.14.

De la figura 5.1.2.13 se tiene que las tres reacciones de obtención de la manganita de lantano utilizando hidróxido de lantano son exotérmicas, a diferencia de las energías calculadas para el óxido de lantano. En la figura 5.1.2.14 se presentan los resultados del cálculo de la energía libre de Gibbs para las mismas reacciones. Para el uso de Mn^{II} en el rango de temperatura calculado la reacción no es espontánea, siendo positiva la ΔG en toda la curva y además reduciéndose el manganeso a metálico. La reacción con Mn^{III} resulta espontánea a partir de una temperatura de 270°C . La reacción de $\text{La}(\text{OH})_3$ con Mn^{IV} resulta espontánea hasta después de 360°C y la pendiente de la curva es más pronunciada, por lo que a partir de 390°C es más factible la reacción a partir de Mn^{IV} que a partir de Mn^{III} .

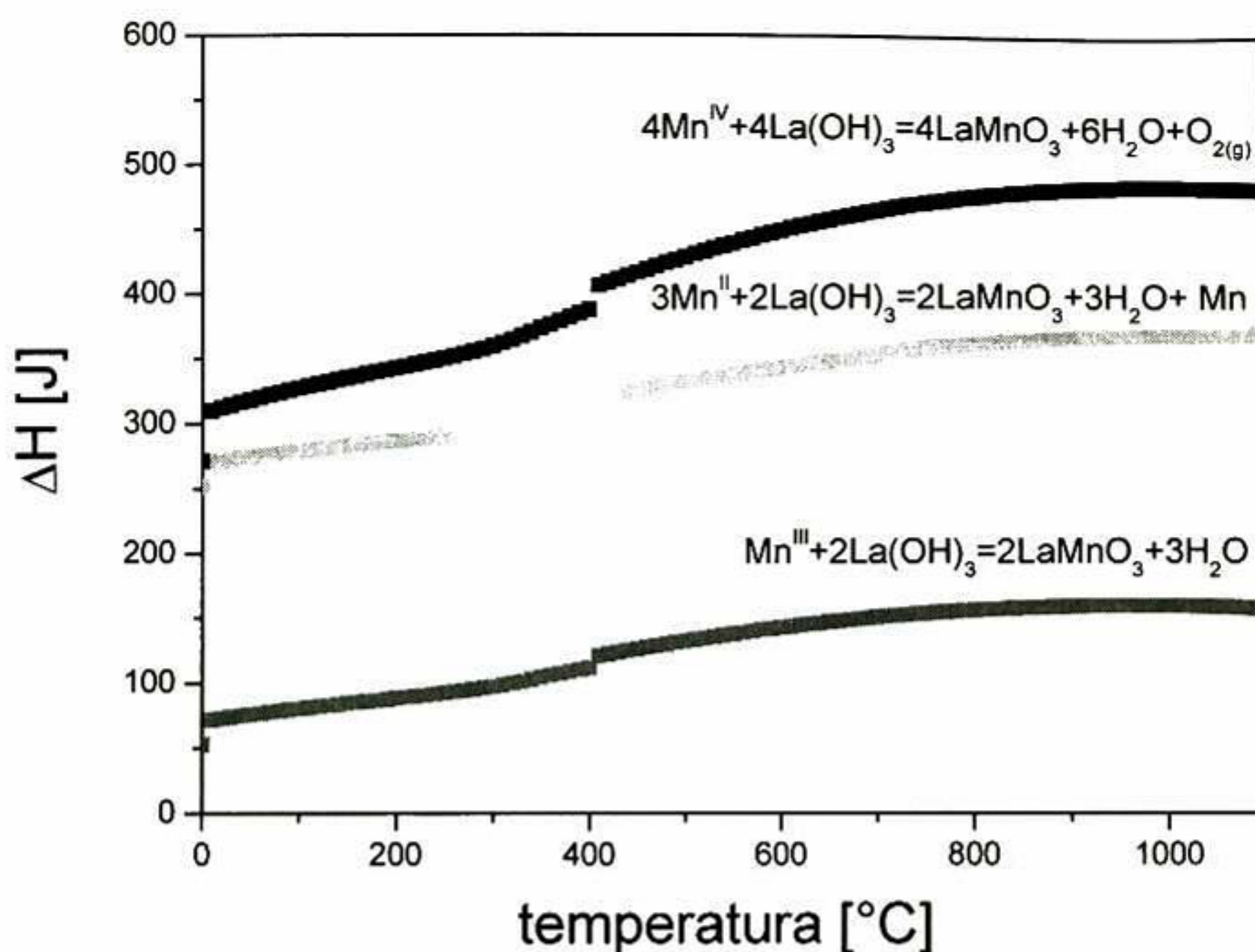


Figura 5.1.2. 13 Cálculo de la entalpía para las reacciones de formación de la manganita de lantano a partir de los diferentes óxidos de manganeso con hidróxido de lantano.

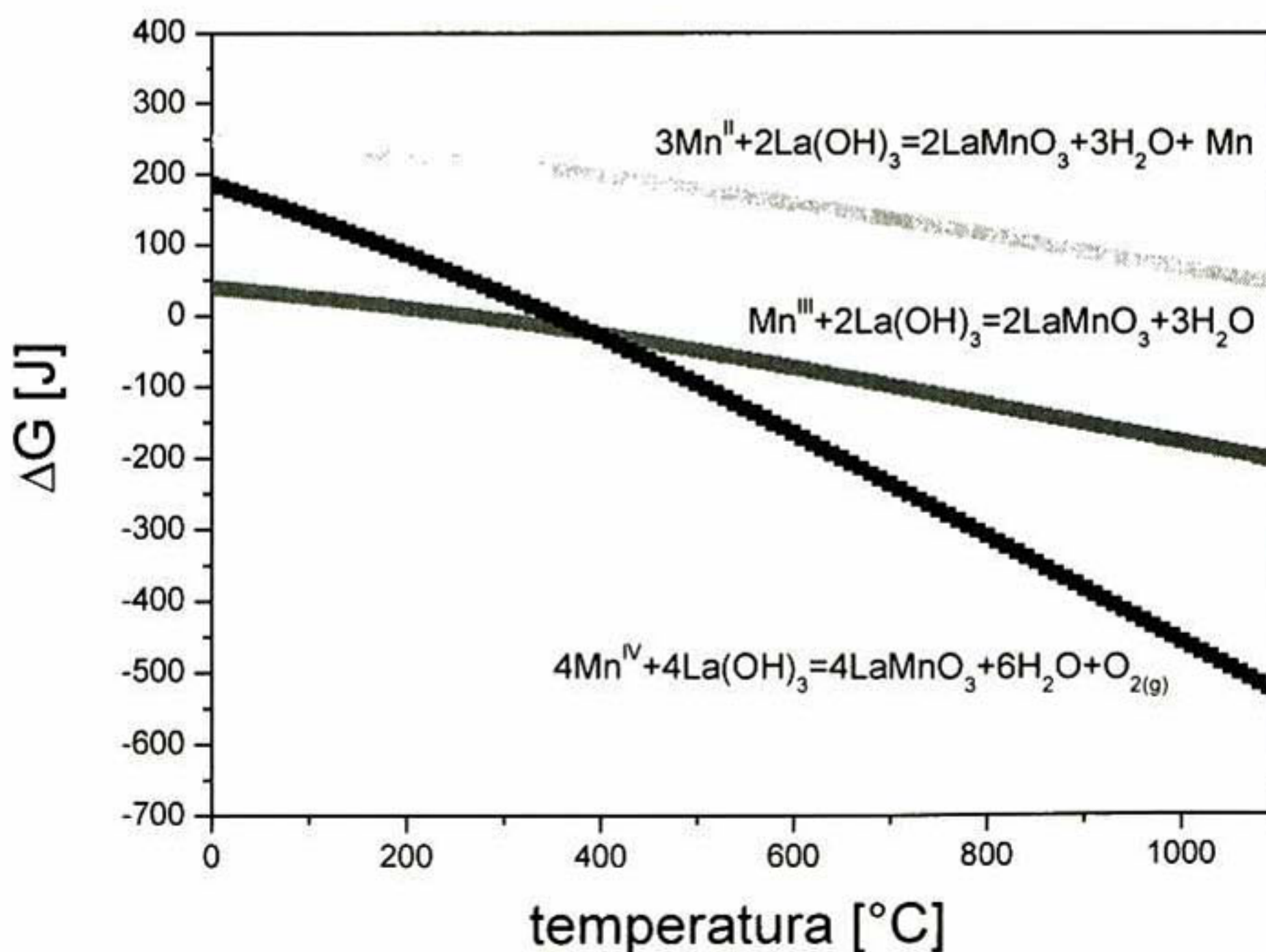


Figura 5.1.2. 14 Energía libre de Gibbs para las reacciones de formación de manganita de lantano a partir de Mn^{II} , Mn^{III} y Mn^{IV} con $\text{La}(\text{OH})_3$.

Las diferencias en los resultados reportados en las secciones anteriores para los molinos utilizados se atribuyen a la diferencia de energía provista por cada uno de los molinos, debido por una parte a la geometría y disposición de los contenedores en el SPEX8000D como se muestra en la figura 5.1.2.15, y por otro lado, al desgaste por uso diferente en cada uno de ellos. Así, se propone que el molino SPEX8000 doble proporciona mayor energía a los polvos, independientemente del medio de molienda utilizado, ya que, como se verá mas adelante, se realizaron pruebas con diferentes medios de molienda y contenedores y se obtuvieron resultados similares.

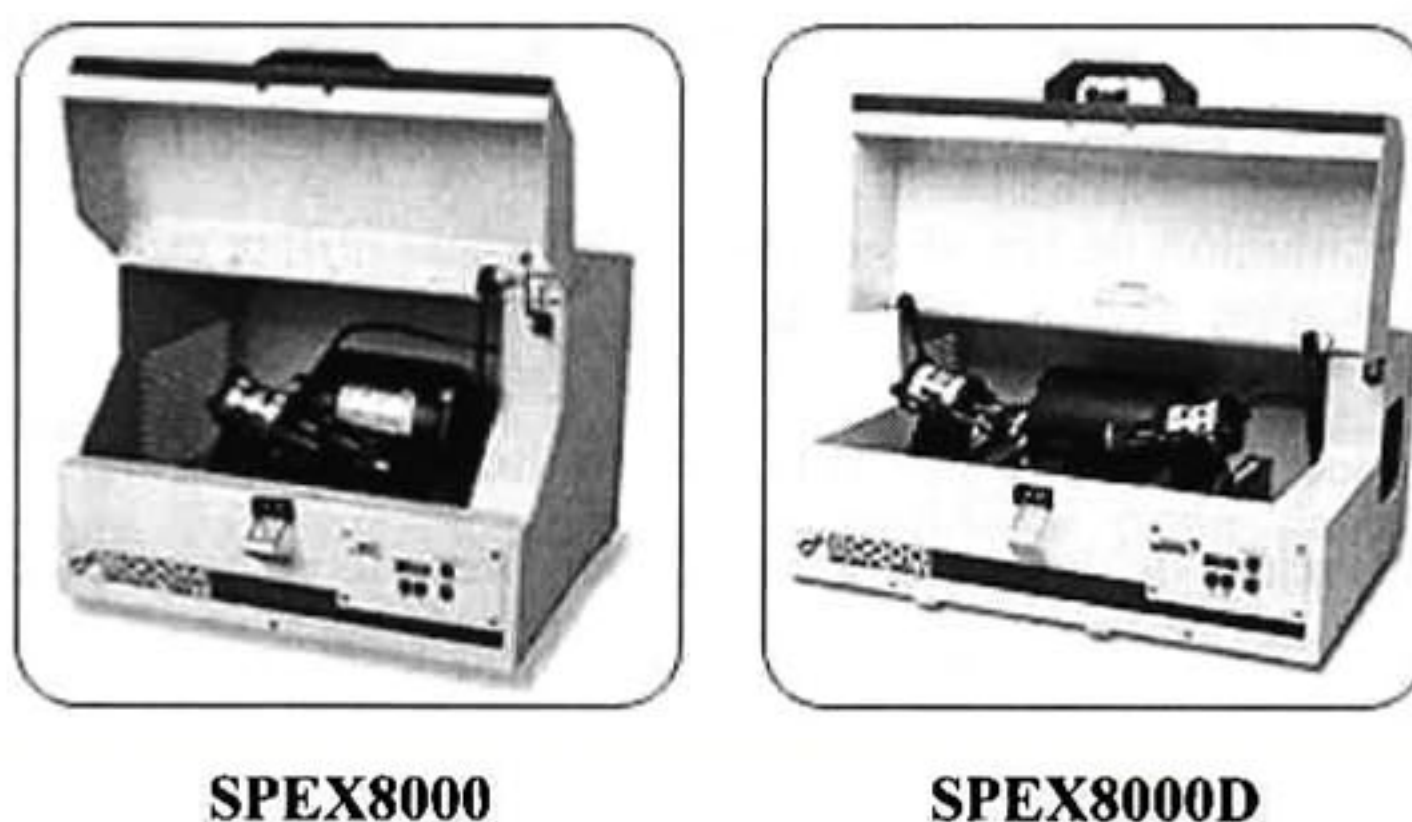


Figura 5.1.2. 15 Apariencia física de los molinos de la marca SPEX, sencillo y doble.

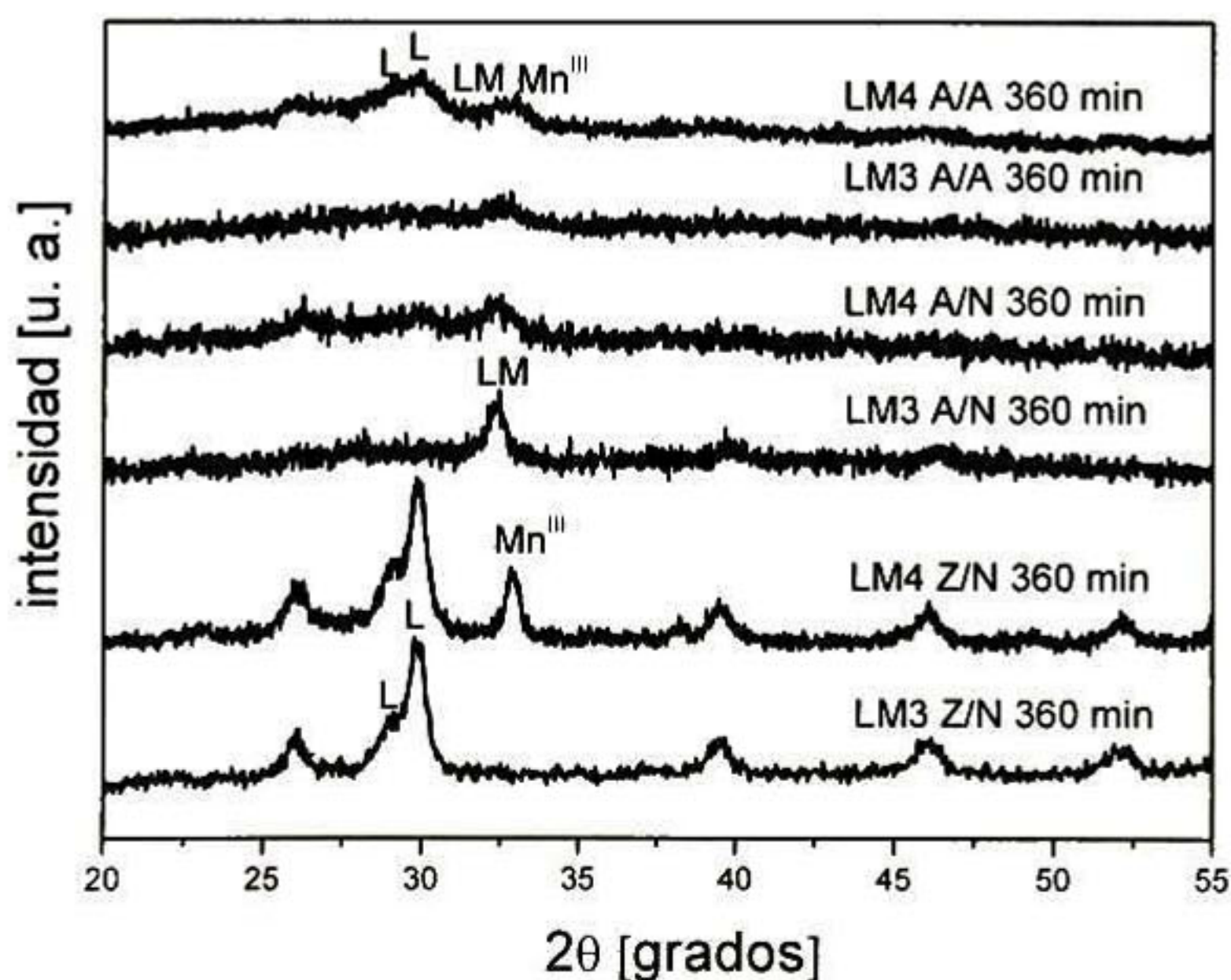


Figura 5.1.2. 16 Difractogramas de rayos X en diferentes sistemas de molienda molidos 360 min en un SPEX8000.

De la misma manera que se realizaron experimentos para evaluar el efecto del medio de molienda y los contenedores para el molino SPEX8000D (figura 5.1.1.10), también se realizaron algunas pruebas con el SPEX8000, los resultados se presentan en la figura 5.1.2.16.

De la figura 5.1.2.16 se observa la disminución en tamaño de partícula hasta la amorfización. Definiendo la amorfización como la disminución del tamaño de partícula a niveles nanométricos, en los que la intensidad de los picos de difracción disminuye a tal grado que las interferencias constructivas resultan mínimas, confundibles con el ruido. Este fenómeno es debido a que en polvos, las cristalitas conformadas al azar son tan pequeñas que los planos de difracción en la misma dirección son muy pocos, de modo que las interferencias constructivas suman pocas cuentas. Sin embargo, se observan notables diferencias para los diferentes medios de molienda, siendo la menor disminución de tamaño de partícula la que utiliza en el medio de molienda bolas de zirconia y contenedores de nylamid (Z/N). Para este caso en la molienda con Mn^{III} en el sistema Z/N después de los 360 min de molienda se siguen observando los picos correspondientes al óxido de lantano, y no se ven los picos principales de la manganita de lantano, de modo que no se efectuó la reacción con esta combinación de molienda. Para este mismo sistema de molienda, pero con óxido de manganeso IV como precursor, a 360 min de molienda aparece un pico que corresponde a la manganita alrededor de 32.5° de 2θ , pero que también corresponde al óxido de manganeso III. Para hacer la diferencia entre estos dos compuestos, alrededor de 36° de 2θ se observan dos picos, el de la derecha corresponde a la manganita de lantano, mientras que el de la izquierda corresponde al óxido de manganeso III. Por lo tanto, en este sistema a 360 min de molienda ocurren dos eventos: la transición de reducción de manganeso +4 a manganeso +3 (deducida de la desaparición de los picos de Mn^{IV}) y la formación de la manganita de lantano. Sin embargo, a ese tiempo de molienda la reacción de formación de manganita de lantano aún no se completa.

Por otra parte, también de la figura 5.1.2.16 se observa que para el sistema de bolas de acero en contenedores de nylamid (A/N) desaparecen los picos del óxido de lantano precursor, sobretodo con el uso de Mn^{III} como precursor y aparecen los picos de la manganita de lantano aunque de muy baja intensidad. Esta podría ser una buena opción de obtención de manganita de lantano por mecano-síntesis, si se desprecia el efecto de contaminación por las bolas de acero. Cuando se utiliza acero como medio de molienda en bolas y en contenedor, solo en el caso de partir de Mn^{III} se obtiene la manganita de lantano completamente. Para el otro caso, utilizando

Mn^{IV} como precursor, se observan aún los picos del óxido de lantano, aunque amorfizado y también los picos de la mezcla de fases Mn^{III} y LM. De modo que se puede decir que la energía de la molienda es utilizada para la reducción del óxido de manganeso antes que para la formación de la manganita de lantano. Una vez más, debe considerarse el efecto del acero del medio de molienda como contaminación sustitucional y que puede tener efecto en el desplazamiento de los picos principales tanto del Mn^{III} como de la LM por un aumento en los parámetros de red.

El análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para las manganitas obtenidas en 2 etapas: molienda en SPEX8000 en un sistema Z/N por 240 min y calcinación para disminuir el error por contaminación del medio de molienda se muestra en las figuras 5.1.2.17-5.1.2.20.

Considerando el análisis químico como semicuantitativo por la naturaleza de la técnica, se consideran comparativamente las tendencias de las composiciones elementales encontradas en cada uno de los sistemas. Para mezclas de polvos molidas a partir de Mn^{II} el contenido de oxígeno es similar para muestras sin estroncio, a medida que aumenta el porcentaje de estroncio sustitucional en sitios de lantano, aumenta la composición de oxígeno en la manganita, mientras que los cálculos estequiométricos indican una disminución en esta composición. Para el caso de molienda a partir de Mn^{IV} se obtiene experimentalmente un contenido mucho menor que el calculado estequiométricamente para todos los casos de sustitución con estroncio. En ambos casos, al final de los tratamientos hay un contenido de oxígeno mucho menor que el estequiométrico, lo que sugiere un aumento en las vacancias aniónicas (Ver figuras 5.1.2.17-5.1.2.20). Aunque se esperaría que el contenido de oxígeno fuera mayor para las muestras preparadas a partir de Mn^{IV} por el exceso de oxígeno en los reactivos, las composiciones obtenidas son similares para ambos precursores. La variación de manganeso con respecto a las cantidades teóricas presenta una tendencia constante (figura 5.1.2.18). Aquí se debe resaltar el hecho de que los cálculos de la estequiometría mostrada en la tabla 5.1.2.1 y utilizada para los gráficos de las figuras 5.1.2.17-5.1.2.20 se realizaron tomando como base al manganeso en relación estequiométrica de 1, y calculando a partir de esto los demás átomos.

Al realizar una comparación del porcentaje atómico de lantano en las manganitas finales, se obtiene una desviación experimental del La con respecto a los cálculos realizados para el MnO_2 como reactivo, pero las composiciones se aproximan a los cálculos realizados para manganitas

preparadas con MnO como reactivo (figura 5.1.2.19). El porcentaje atómico de estroncio en las muestras analizadas es similar al de los cálculos estequiométricos en general (figura 5.1.2.20).

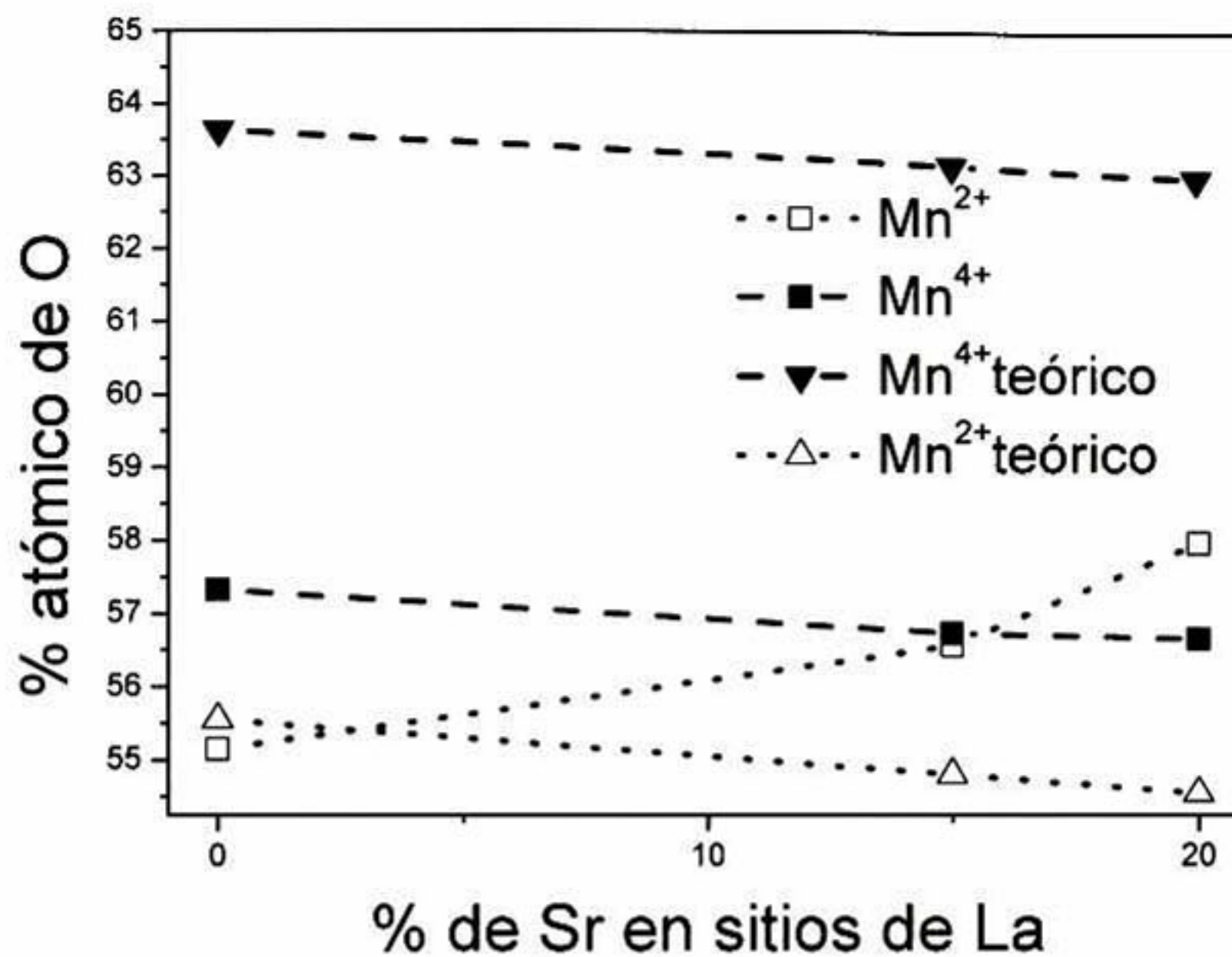


Figura 5.1.2. 17 Resultados del análisis químico semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersiva de compuestos LSM obtenidos en 2 etapas: molienda en SPEX8000 por 240 min en sistema Z/N y calcinación en función del contenido atómico de oxígeno.

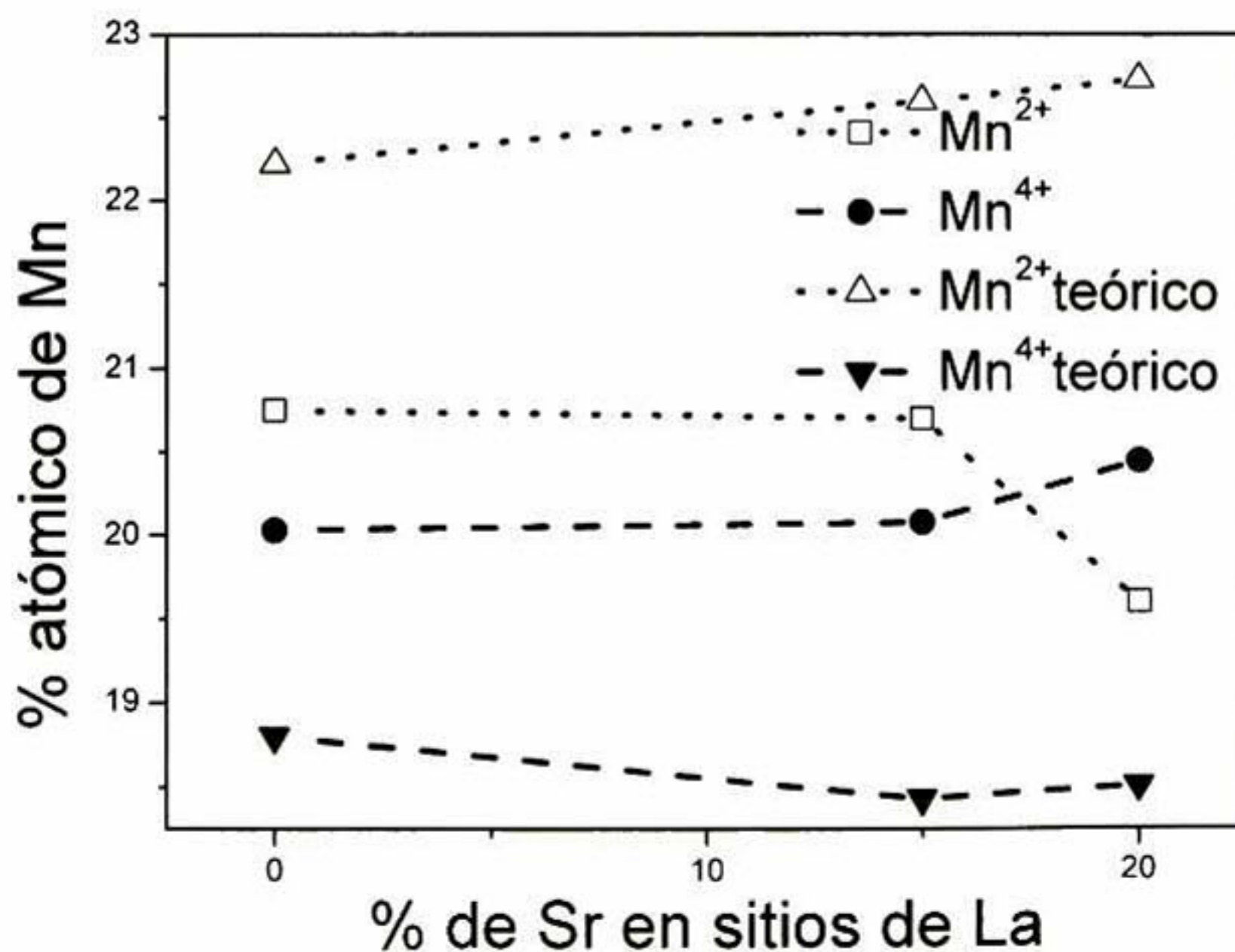


Figura 5.1.2. 18 Resultados del análisis químico semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersiva de compuestos LSM obtenidos en 2 etapas: molienda en SPEX8000 por 240 min en sistema Z/N y calcinación en función del contenido atómico de manganeso.

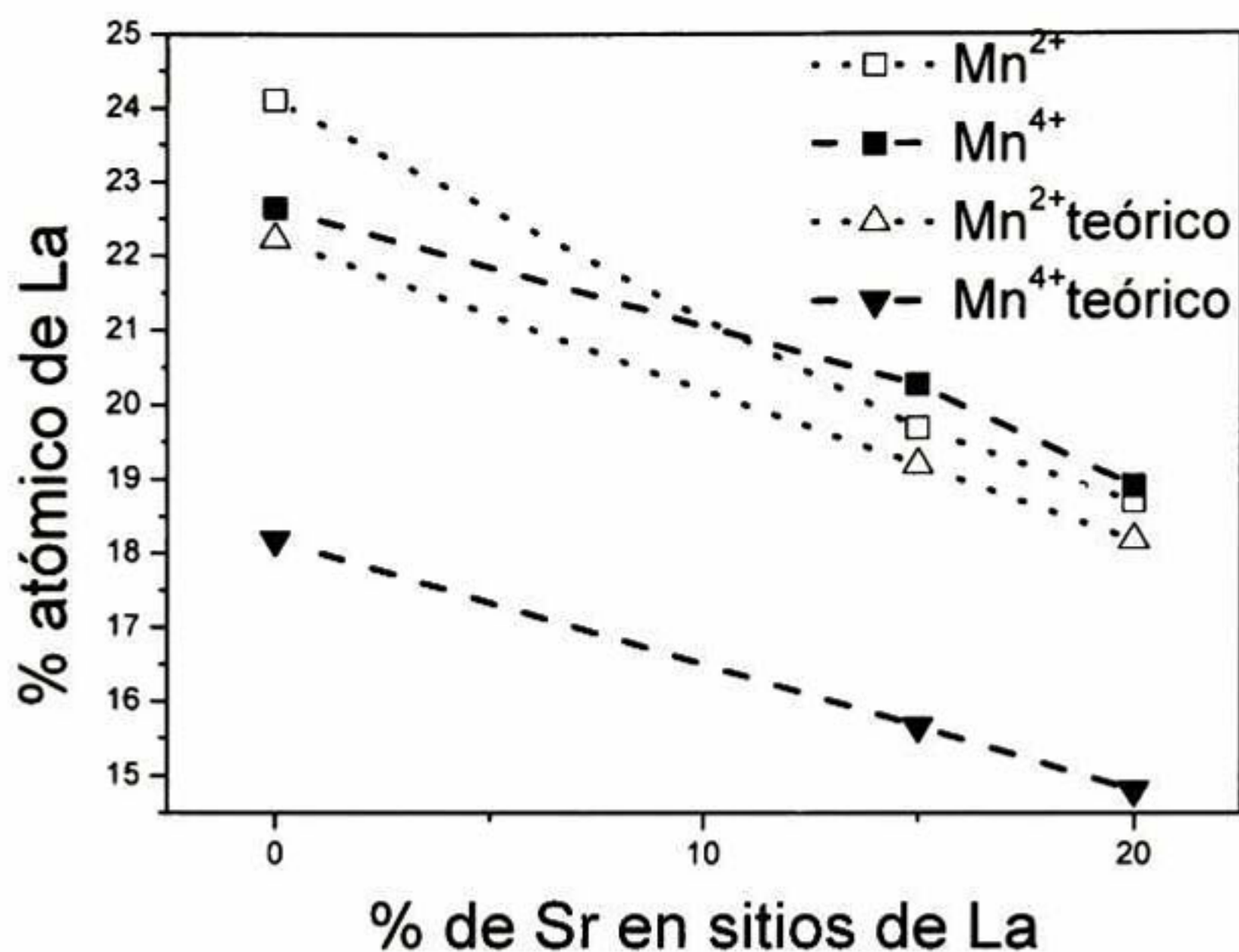


Figura 5.1.2. 19 Resultados del análisis químico semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersiva de compuestos LSM obtenidos en 2 etapas: molienda en SPEX8000 por 240 min en sistema Z/N y calcinación en función del contenido atómico de lantano.

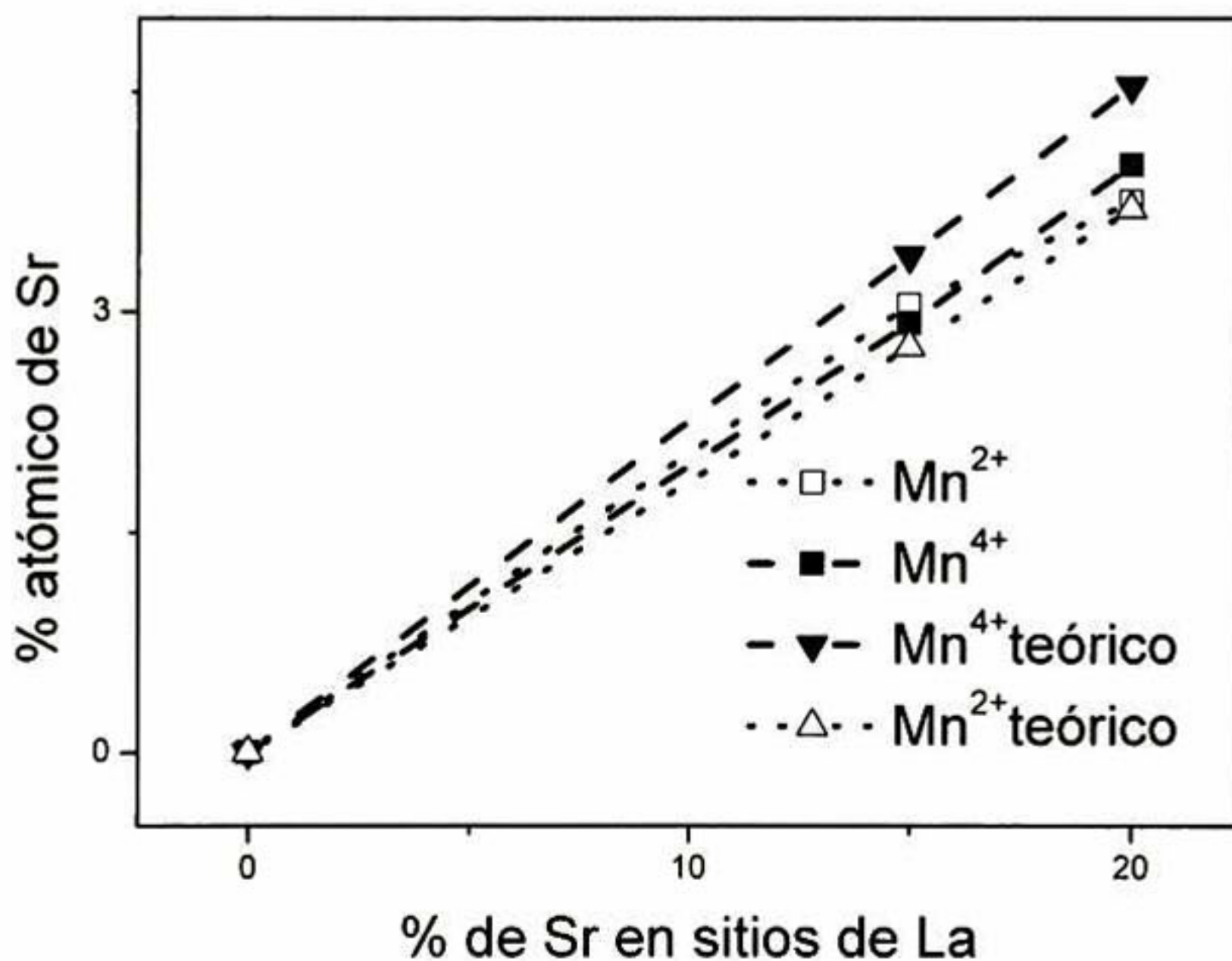


Figura 5.1.2. 20 Resultados del análisis químico semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersiva de compuestos LSM obtenidos en 2 etapas: molienda en SPEX8000 por 240 min en sistema Z/N y calcinación en función del contenido atómico de estroncio.

A continuación se presenta un resumen de las composiciones encontradas al final de la síntesis, en una comparación con las composiciones obtenidas con los cálculos estequiométricos.

Tabla 5.1.2. 1 Resumen de las composiciones químicas elementales de las manganitas sintetizadas en dos etapas.

<i>Compuesto</i>	<i>Fórmula calculada estequiométricamente</i>	<i>Fórmula obtenida experimentalmente</i>
LM2	$0.5 \text{ La}_2\text{O}_3 + \text{MnO} \rightarrow \text{LaMnO}_{2.5}$	$\text{La}_{1.16}\text{MnO}_{2.66}$
LSM152	$0.425\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + 0.15\text{SrO} \rightarrow \text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{2.425}$	$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{2.73}$
LSM202	$0.4 \text{ La}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + 0.2 \text{ SrO} \rightarrow \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{2.4}$	$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.19}\text{MnO}_{2.95}$
LM4	$0.5 \text{ La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{LaMnO}_{3.5}$	$\text{La}_{1.13}\text{MnO}_{2.86}$
LSM154	$0.425\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + 0.15\text{SrO} \rightarrow \text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3.425}$	$\text{LaSr}_{0.15}\text{MnO}_{2.82}$
LSM204	$0.4\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + 0.2\text{SrO} \rightarrow \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3.4}$	$\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.18}\text{MnO}_{2.77}$

Como se ha visto, en este trabajo se plantean las variables de la molienda y el efecto de cada una de ellas en la mecano-síntesis. En general, la eficiencia de la reacción mecanoquímica, sin tomar en cuenta las consideraciones termodinámicas, se relaciona con la energía de la molienda mecánica.

La energía de la molienda mecánica debe considerar los siguientes efectos:

- Movimiento del molino:** Trayectoria que sigue el contenedor y frecuencia del movimiento. Este factor proporciona al medio de molienda la velocidad. Para el caso de los molinos SPEX8000D y SPEX8000, el movimiento de los molinos es el mismo, sin embargo, la disposición de los contenedores puede tener influencia en la energía cinética de los mismos.
- Densidad de las bolas:** Esta propiedad determina la energía potencial que se convierte en energía cinética ($E_p = \rho gh$). Con un aumento en la densidad, aumenta la aceleración de las

bolas en el contenedor y como consecuencia, aumenta también la energía de choque, transmitida a los polvos durante la molienda. La densidad medida para bolas de zirconia fue de 6.07 g/cm^3 y para bolas de acero de 7.8 cm^3 , ambas mediciones realizadas para diferentes tamaños de bolas.

- (c) **Volumen de bolas ocupado en el contenedor:** Esta relación indica el espacio para el movimiento libre de las bolas, con un mayor espacio, aumenta la aceleración y con ello aumenta la energía de choque.
- (d) **Relación de polvos (BPR):** Este parámetro indica la cantidad de polvos que debe haber en relación con las bolas de molienda involucrados en la molienda. Un volumen muy pequeño de polvo resultaría en ineficiencia del sistema, disminuyendo la probabilidad de aleación y un volumen muy alto disminuiría la velocidad de las bolas durante la molienda, además de generar acumulación de material en las esquinas del contenedor. Una relación BPR que ha funcionado es 10:1.
- (e) **Recuperación elástica:** Es importante considerar las propiedades mecánicas tanto de las bolas como del contenedor y los polvos a moler. La dureza del material del medio de molienda y el contenedor nos puede dar información del grado de contaminación de los polvos por desgaste del medio de molienda. Pero la recuperación elástica de los materiales de las bolas y los contenedores indicará la energía perdida durante la interacción bola-bola y bola-contenedor.

Para explicar el factor (c) se realizaron experimentos con diferentes relaciones de volumen de bolas: volumen del recipiente, para verificar la hipótesis de que a mayor espacio libre aumenta la energía de molienda. Para esto, se utilizó el sistema a partir de Mn^{II} con 15% de estroncio en sitios La (LSM152). En las figuras 5.1.2.21-5.1.2.23 se muestran los resultados para 10, 25 y 40% de volumen del contenedor ocupado por las bolas de molienda.

En principio, todas las mezclas molidas desde 30 minutos mostraron la formación de hidróxido de lantano y no se aprecian picos del óxido de lantano. Para todos los casos de porcentaje en volumen del vial ocupado por las bolas se observa que conforme aumenta el tiempo de molienda, la mezcla disminuye su tamaño de partícula, ensanchándose los picos.

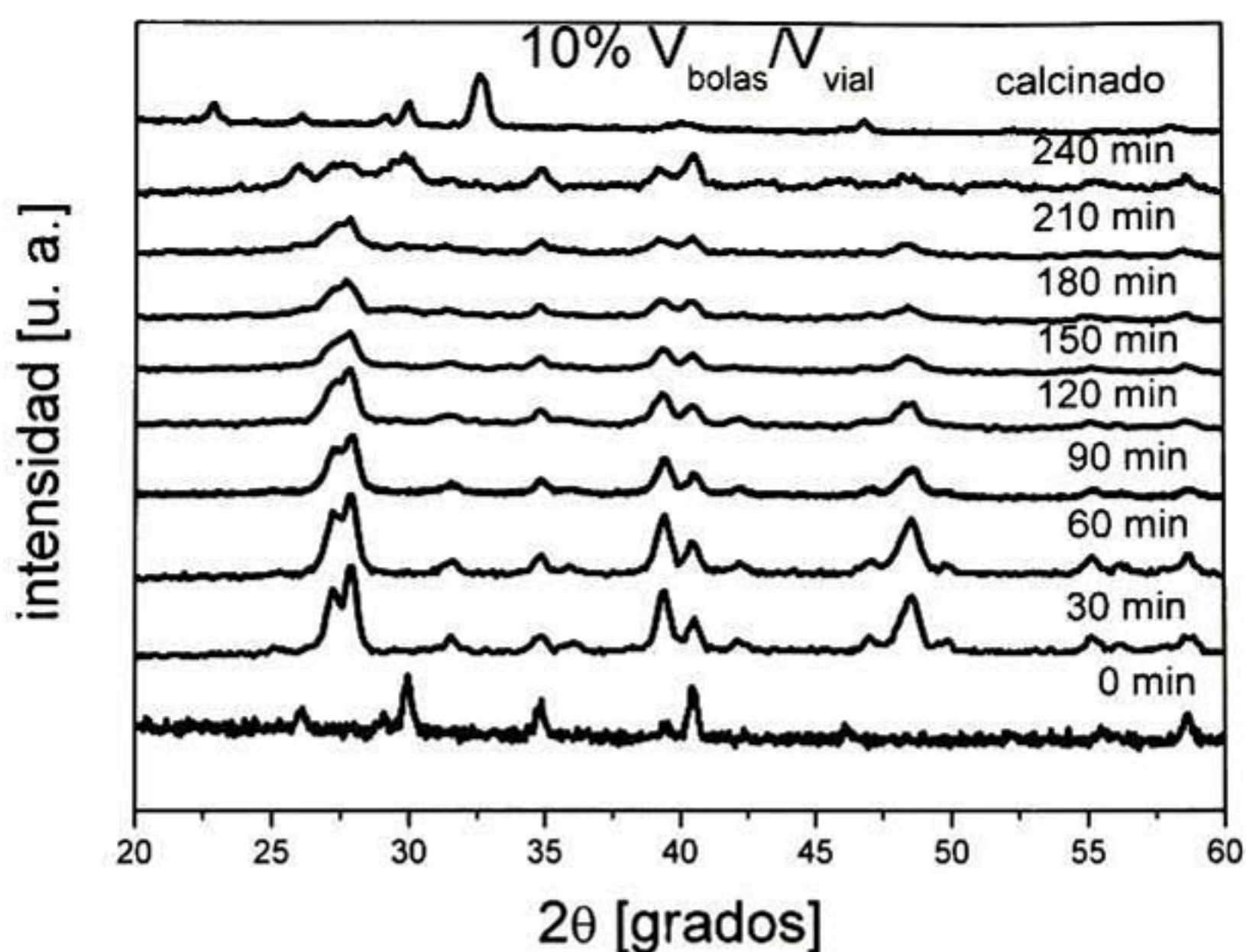


Figura 5.1.2. 21 Resultados de la comparación del patrón de difracción de la manganita de lantano obtenida por dos pasos con moliendas realizadas con 10% de volumen de bolas ocupado en el vial a diferentes tiempos para la mezcla LSM152 con variaciones en el tiempo de molienda.

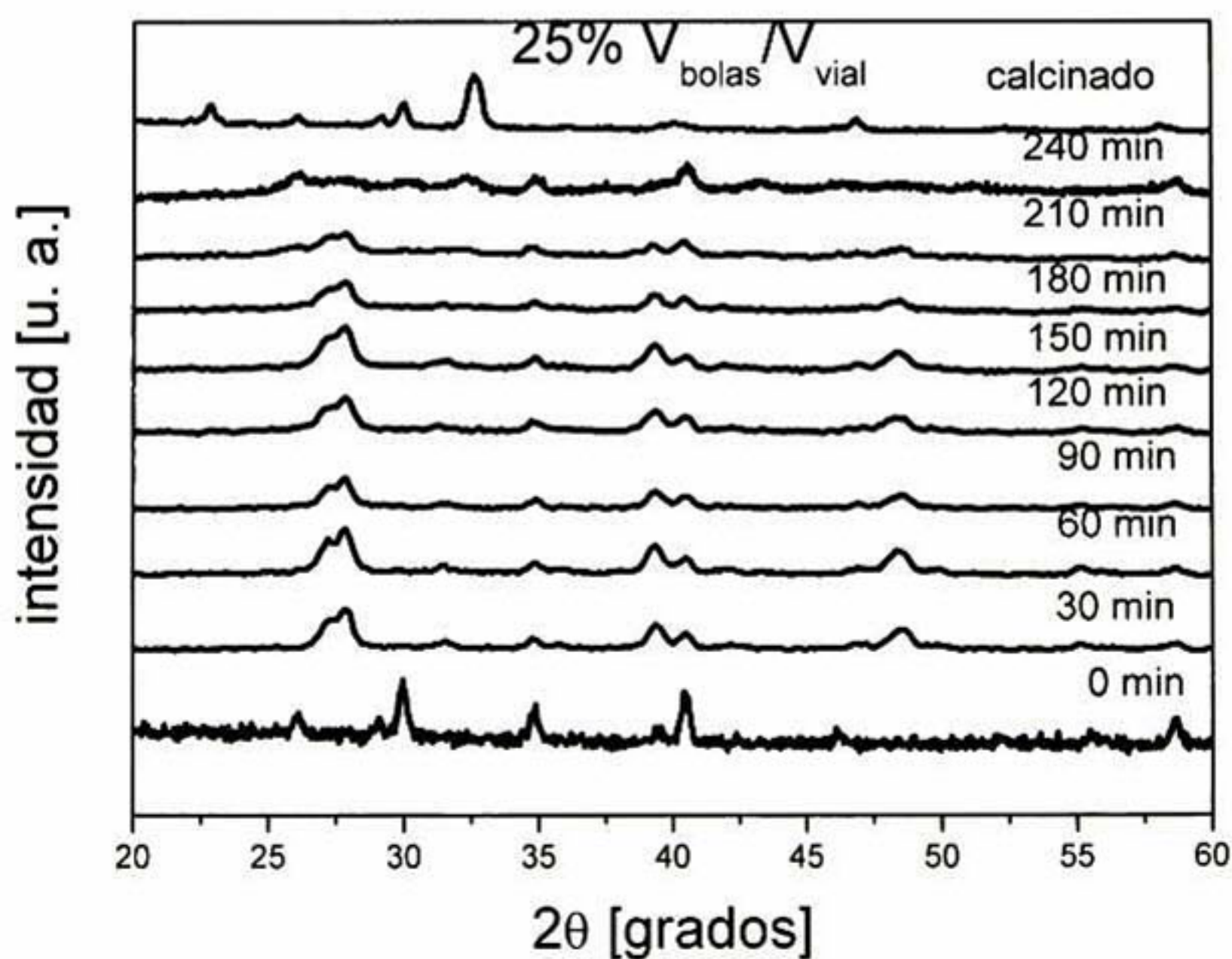


Figura 5.1.2. 22 Resultados de la comparación del patrón de difracción de la manganita de lantano obtenida por dos pasos con moliendas realizadas con 25% de volumen de bolas ocupado en el vial a diferentes tiempos para la mezcla LSM152 con variaciones en el tiempo de molienda.

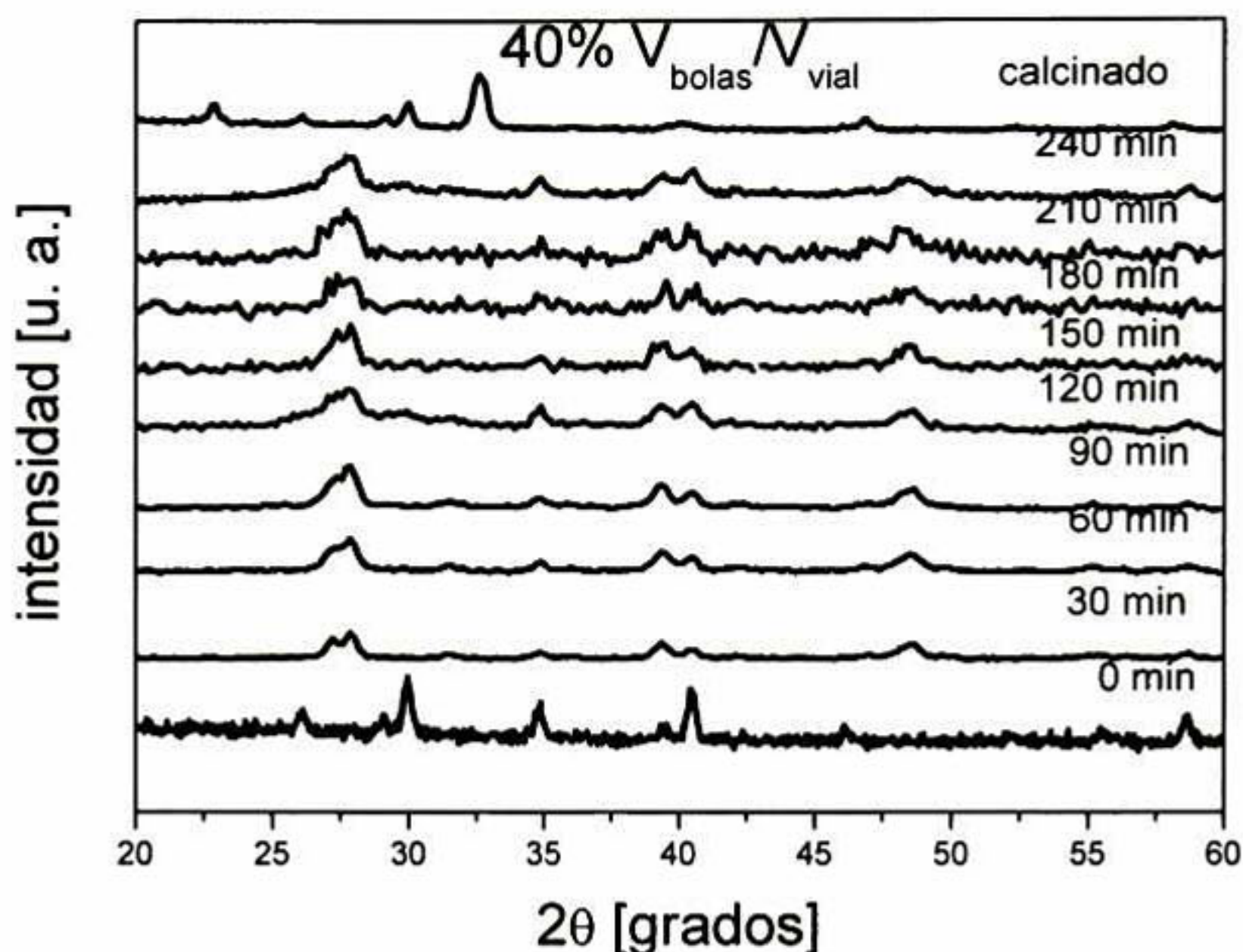


Figura 5.1.2. 23 Resultados de la comparación del patrón de difracción de la manganita de lantano obtenida por dos pasos con moliendas realizadas con 40% de volumen de bolas ocupado en el vial a diferentes tiempos para la mezcla LSM152 con variaciones en el tiempo de molienda.

Aunque para esta mezcla sea más difícil la reacción, se observa que para 10 y 25% en volumen del vial ocupado por bolas a 240 minutos de molienda se comienza a presentar la reversibilidad de la reacción de formación de hidróxido de lantano, manifestándose como la aparición de los picos del óxido de lantano.

Visualizando la energía del molino como el grado de amorfización (o disminución del tamaño de partícula a órdenes nanométricos) se aprecia una disminución mayor de la intensidad de los picos con respecto al ruido de fondo para los experimentos realizados con un volumen de bolas ocupando el 25% del volumen del vial. Sin embargo, el efecto de la reversibilidad de la reacción de hidroxilación del óxido de lantano se aprecia más claramente en el experimento a 240 min de molienda con el 10% en volumen de bolas con respecto al vial, con picos del hidróxido de lantano más definidos.

El análisis del factor (e) que se refiere a las propiedades mecánicas del medio de molienda y los contenedores se presenta a continuación.

Como se mencionó anteriormente, se espera que la dureza del material de las bolas y del contenedor sea uno de los factores determinantes en la contaminación de los polvos, por ello, se

realizaron mediciones de dureza para una sección transversal de bolas de acero y zirconia, así como para la superficie de un vial de nylamid y los resultados se muestran en la figura 5.1.2.24.

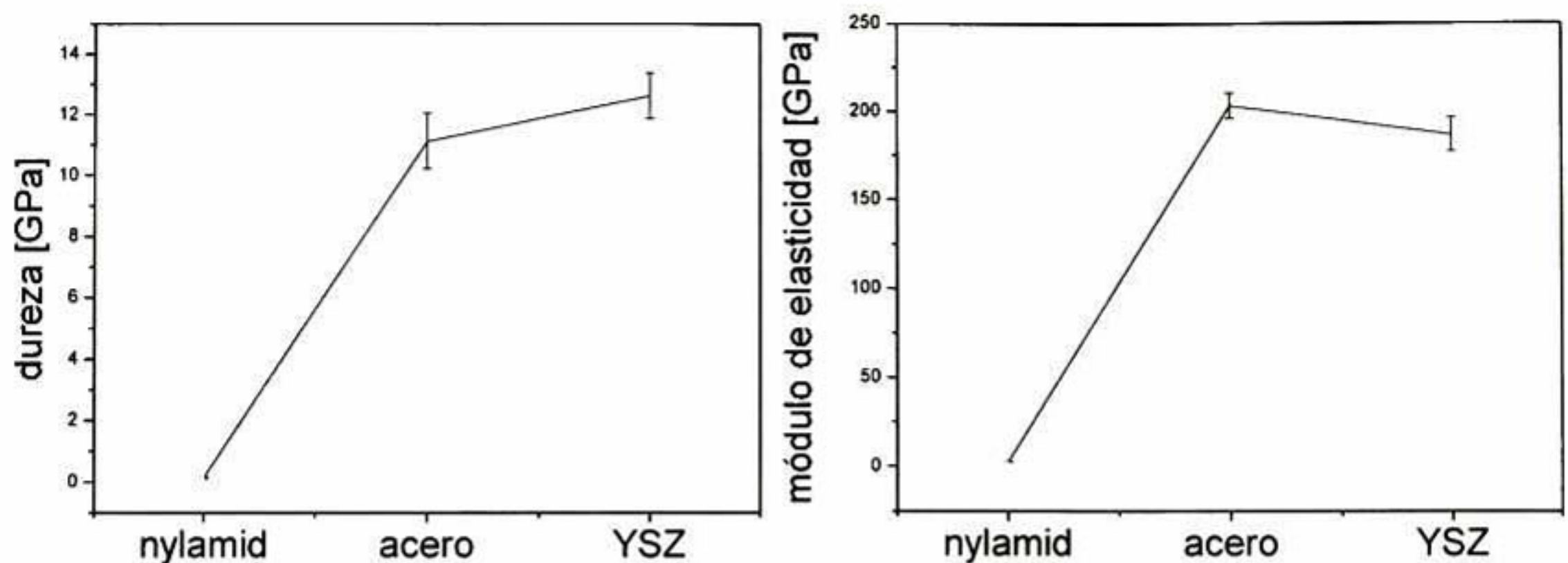


Figura 5.1.2. 24 Propiedades mecánicas medidas para la sección transversal de bolas de acero y zirconia y para la superficie de nylamid de un contenedor.

Aunque las bolas de zirconia estabilizada con ytria muestran la mayor dureza, la dureza del acero es muy cercana a la de la zirconia, en comparación con la del nylamid. En sí la dureza de estos materiales no nos proporciona directamente información sobre el grado de contaminación de los polvos de molienda, ya que deben hacerse experimentos de desgaste. Se puede observar sin embargo, que aunque la YSZ es mayor en dureza, su módulo de elasticidad es menor que el del acero, pero ambos son mucho mayores que para el nylamid.

Con el objeto de hacer una aproximación de la energía perdida por el choque bola-vial y bola-bola, se realizaron cálculos de porcentaje de recuperación elástica de los materiales de las bolas y del contenedor y se propone una proporcionalidad directa del trabajo neto de indentación con la energía perdida en los choques. En la figura 5.1.2.25 se plantea un análisis del trabajo neto de indentación (U_p) y el porcentaje de recuperación elástica para los materiales utilizados para la molienda.

Una vez más, se observa un mejor comportamiento para la zirconia, mostrando una mayor recuperación elástica y por lo tanto, un menor trabajo neto de indentación. Si la consideración de que el trabajo neto de indentación es directamente proporcional a la energía perdida por el choque, los choques entre bolas de zirconia son los que perderían menor cantidad de energía de los tres sistemas.

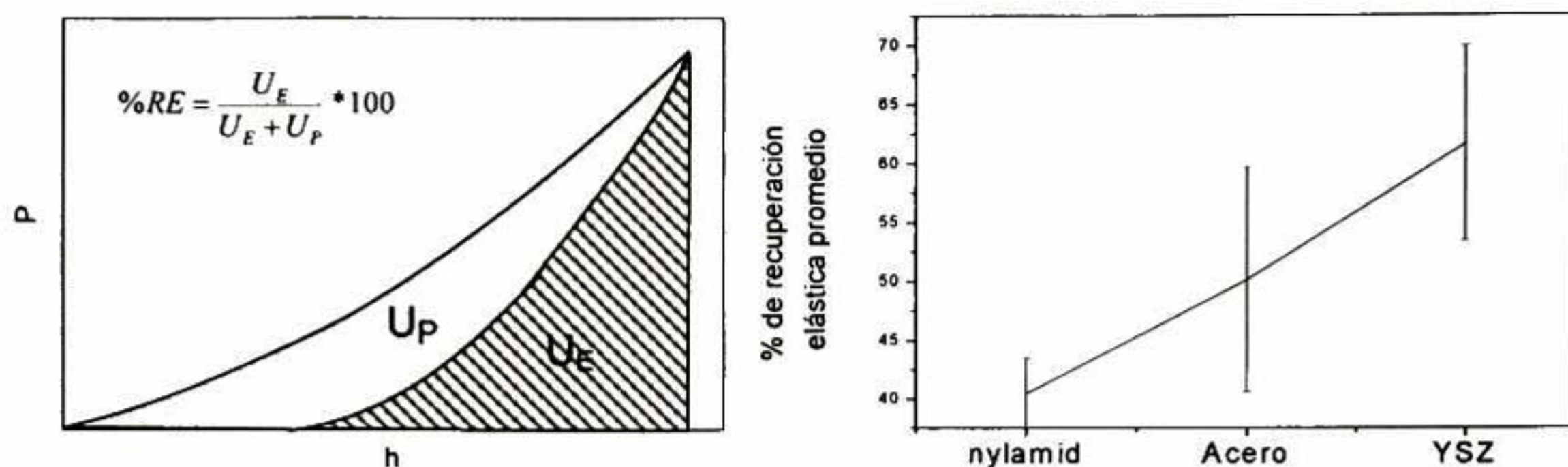


Figura 5.1.2. 25 Recuperación elástica de la superficie de un vial de nylamid y la sección transversal de bolas de zirconia y acero.

De acuerdo con los análisis anteriores, y los resultados de las moliendas, el orden de ponderación de los factores que influyen en la energía de la molienda serían: movimiento del contenedor > densidad del medio de molienda > relaciones BPR > porcentaje en volumen de bolas:volumen del vial > recuperación elástica de los materiales de molienda.

Adicionalmente, un factor más que influye en la mecano-síntesis son las propiedades mecánicas de los polvos de molienda. Como se revisó en la sección de antecedentes, la naturaleza de los fenómenos que ocurran en la molienda estará dada por las propiedades mecánicas de los polvos. Si hay una mezcla de polvos dúctil-dúctil, tenderán a formar láminas alternadas del material, disminuyendo el área superficial y dando lugar a la reacción. Una vez que estas láminas alcancen el espesor aproximado del orden de celdas unitarias. Si existe una mezcla dúctil-frágil, las partículas frágiles se fracturarían y las dúctiles tienden a formar recubrimientos de las partículas frágiles, disminuyendo también el área de contacto, pero con una cinética diferente. Finalmente, si los dos materiales son frágiles, resulta más difícil la aleación, y se forman partículas cada vez más pequeñas y éstas forman agregados, es precisamente en estos agregados donde se llevaría a cabo la reacción de la mecano-síntesis, nuevamente, este fenómeno tendría una cinética diferente a los anteriores.

Con el objeto de observar el comportamiento de los polvos molidos, se obtuvieron imágenes de MEB de las mezclas a diferentes tiempos. En la figura 5.1.2.26 se muestra una comparación de mezclas molidas a diferentes tiempos de molienda y en los distintos molinos SPEX8000 utilizados.

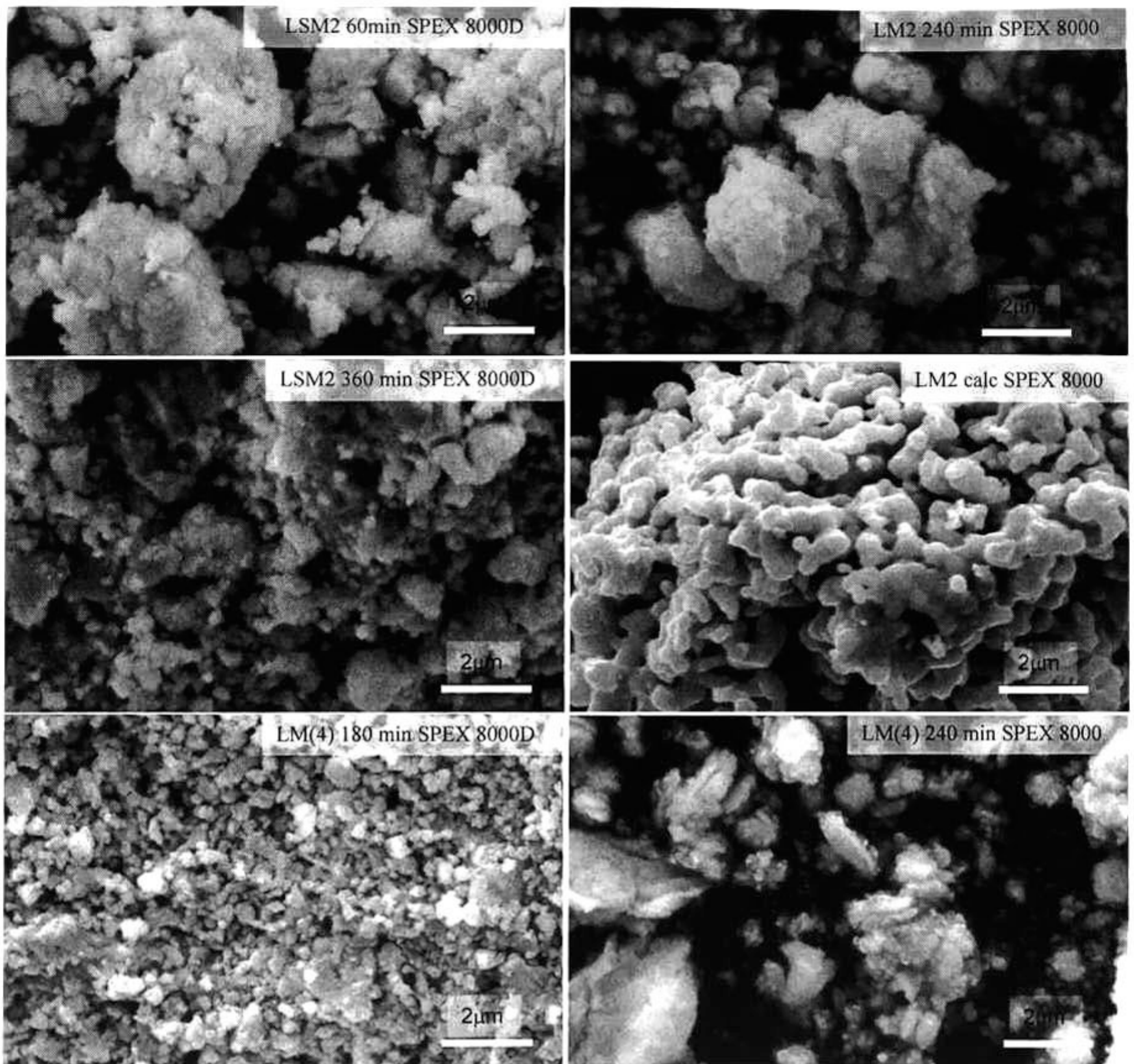


Figura 5.1.2. 26 Imágenes de MEB de polvos molidos a diferentes tiempos en los distintos molinos SPEX.

En la primera fila, se observa la obtención de un menor tamaño de partícula a 60 min en el SPEX8000D que a 240 min en el SPEX8000, aunque lo que se observa con esta técnica no distingue entre aglomerados y partículas independientes. En la segunda fila se muestra la comparación de polvos molidos en el SPEX8000D cuando ya ocurrió la reacción de formación de la manganita de lantano, en comparación con la mezcla molida en el SPEX8000 pero después de la calcinación. Después de la calcinación se podría asegurar que los cuerpos que se ven en la figura son partículas, ya que de acuerdo con la morfología observada, en ese momento ya han comenzado los procesos de sinterización. La ventaja de obtener las manganitas en dos etapas, sin considerar la estructura cristalina que se obtiene, radica en el tamaño de grano final y la

porosidad, propiedades útiles para su aplicación en CCOS. Sintetizando las manganitas en 2 etapas, durante la calcinación se obtienen partículas aproximadamente de 500 nm, que al sinterizar formarán poros abiertos. Por otro lado, sintetizando las manganitas en un solo paso, debido a que los polvos obtenidos tienen tamaños nanométricos, durante el proceso de sinterización se formarán granos con tamaño mayor y menor porosidad abierta, como se mostrará en la sección de preconsolidación de los polvos y sinterización. En la tercera fila se muestra la morfología de polvos ahora preparados a partir de Mn^{IV} y aquí se aprecia más notablemente la dramática diferencia en tamaño de partícula para los dos molinos, las diferencias en morfología para los diferentes sistemas se adjudican a las propiedades mecánicas de los óxidos precursores.

5.1.3. Síntesis por activación térmica

Para evaluar el efecto de la molienda en ambos casos, con el uso del spex 8000 y con el uso del spex 8000D, se efectuó un tratamiento térmico a las mezclas de polvos precursores con las composiciones indicadas en las ecuaciones E2 y E3 sin moler a $1100^{\circ}C$ y un análisis de difracción de rayos X, que se muestra en la figura 5.1.3.1.

De esta figura se puede observar la formación incompleta de la manganita de lantano, ya que está presente el pico principal de LM, pero además aparecen picos que corresponden al $La(OH)_3$. La fase de la manganita obtenida es romboédrica para ambos casos. En la figura 5.1.3.2 se presentan imágenes de MEB de los polvos después del tratamiento térmico a $1100^{\circ}C$.

Estas imágenes fueron obtenidas con electrones retrodispersos y según el análisis químico puntual, en conjunto con los difractogramas de polvos obtenidos, las zonas más claras corresponden a la manganita de lantano, las zonas de color intermedio al $La(OH)_3$ y las más oscuras al óxido de manganeso. Se aprecia una notable diferencia entre los dos sistemas calcinados en cuanto a morfología, mientras que el sistema con Mn^{IV} presenta partículas con bordes redondeados y de tamaños menores a $1\mu m$, el sistema a partir de Mn^{III} presenta partículas grandes bien definidas y partículas submicrométricas que de acuerdo con el color que presentan, se pueden asociar con la manganita de lantano. Esto sugiere que en el sistema a partir de Mn^{III} se dificultan más los procesos de difusión para la reacción de formación de LM.

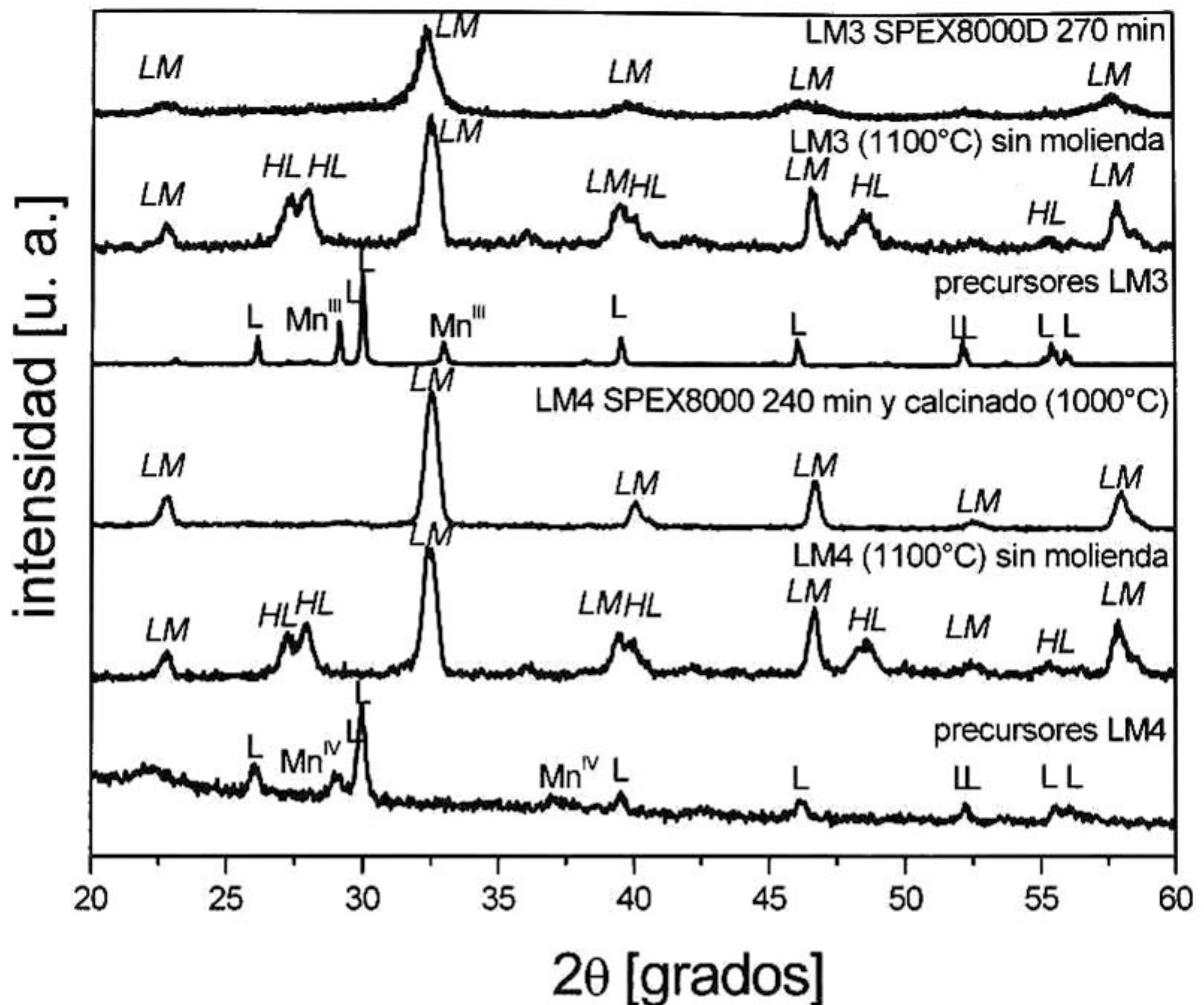


Figura 5.1.3. 1 Comparación de las fases obtenidas en una y dos etapas con mezclas únicamente tratadas térmicamente a 1100°C.

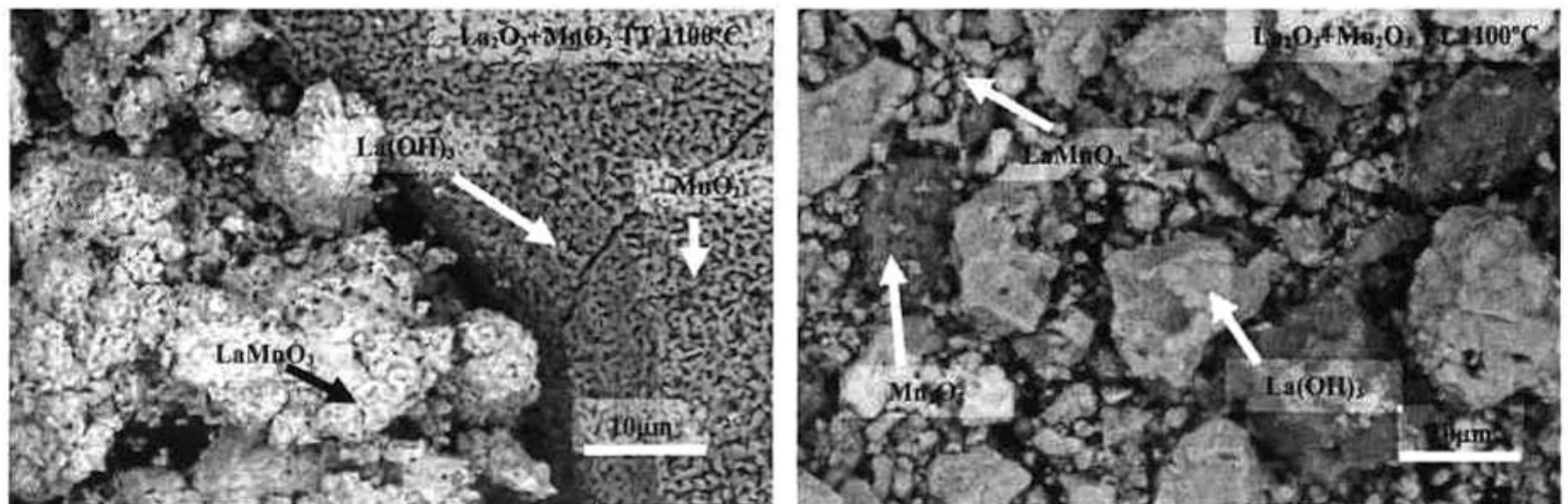


Figura 5.1.3. 2 Micrografías de MEB con electrones retrodispersos de mezclas de polvos según las ecuaciones E2 y E3 tratadas térmicamente a 1100°C.

Para conocer más el mecanismo por medio del cual ocurre la reacción con activación térmica se realizaron análisis de calorimetría diferencial de barrido para las mezclas con estequiometría

dada por las ecuaciones E1 a E3, así como del La_2O_3 y los óxidos de manganeso precursores y los resultados se muestran en la figura 5.1.3.3.

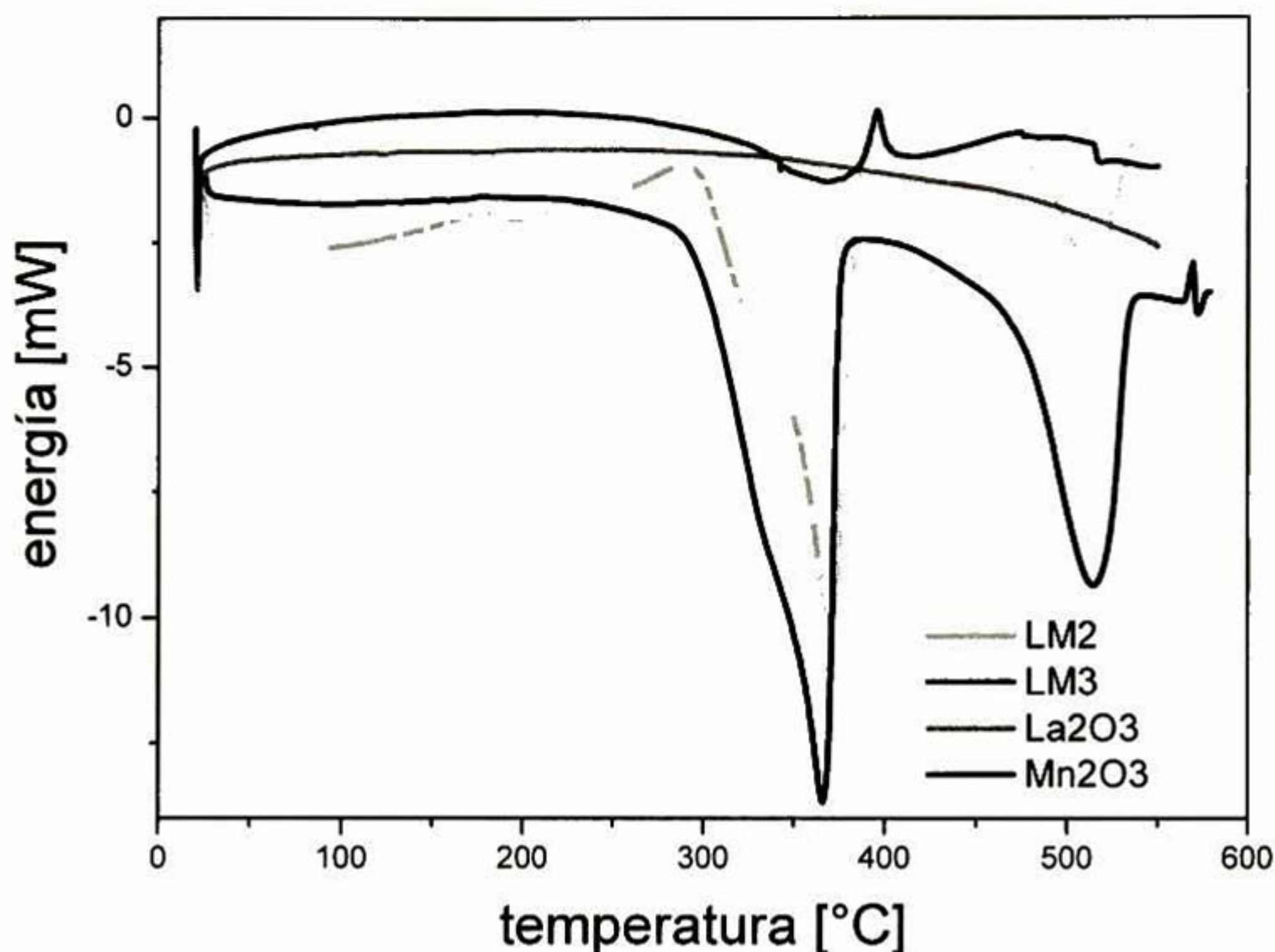


Figura 5.1.3. 3 Curvas del análisis por calorimetría diferencial de barrido para polvos de los óxidos de lantano y manganeso III además de las mezclas estequiométricas de acuerdo con las ecuaciones E1 y E3.

Este análisis se realizó únicamente de 25 a 600°C. En este rango, no se aprecian picos de ningún tipo para el La_2O_3 , lo cual concuerda con los cálculos termodinámicos presentados en la figura 5.1.2.13. De esta manera, sabiendo que la reacción de hidroxilación del óxido de lantano es exotérmica y que es espontánea hasta 900°C y que además no ocurre ninguna otra reacción hasta 600°C, los eventos térmicos encontrados para LM2, LM3 y LM4 se asocian con la reacción de formación de la manganita de lantano, así como las reacciones de oxidación y reducción del óxido de manganeso. En esta figura además se muestra para el Mn_2O_3 un pico exotérmico alrededor de 400°C, que puede ser una transición de fase. Para las mezclas estequiométricas según las ecuaciones E1 y E2 aparecen dos eventos térmicos aproximadamente a la misma temperatura y con la misma forma, ambos endotérmicos, los cuales se discutirán posteriormente en base a los resultados de difracción de rayos X en mezclas tratadas térmicamente a esas temperaturas.

Para profundizar en el análisis del comportamiento térmico de las mezclas estequiométricas dadas por las ecuaciones E1-E3 en un rango más amplio de temperatura, en las figuras 5.1.3.4-5.1.3.6 se presentan las curvas de análisis termogravimétrico (TG) y la diferencial del análisis termogravimétrico (ATGD) para las mezclas estequiométricas dadas por las ecuaciones E1-E3 en un rango de 25 a 1000°C. En las mismas gráficas se presentan además los cálculos de la energía requerida en cada evento. Estos cálculos se realizaron considerando la curva diferencial de la referencia (ATDS).

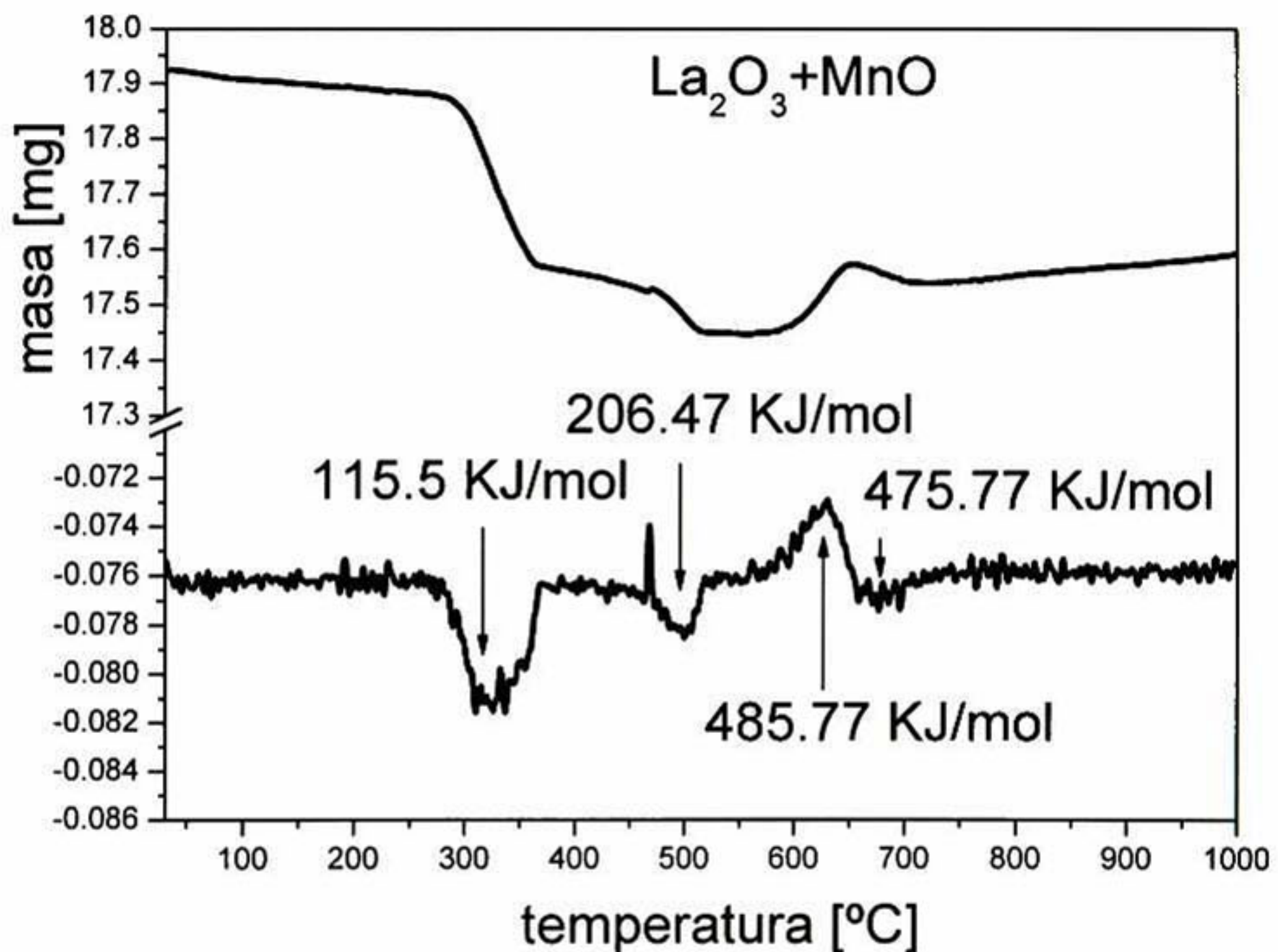


Figura 5.1.3. 4 Curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial de mezclas de óxidos de lantano y MnO sin molienda.

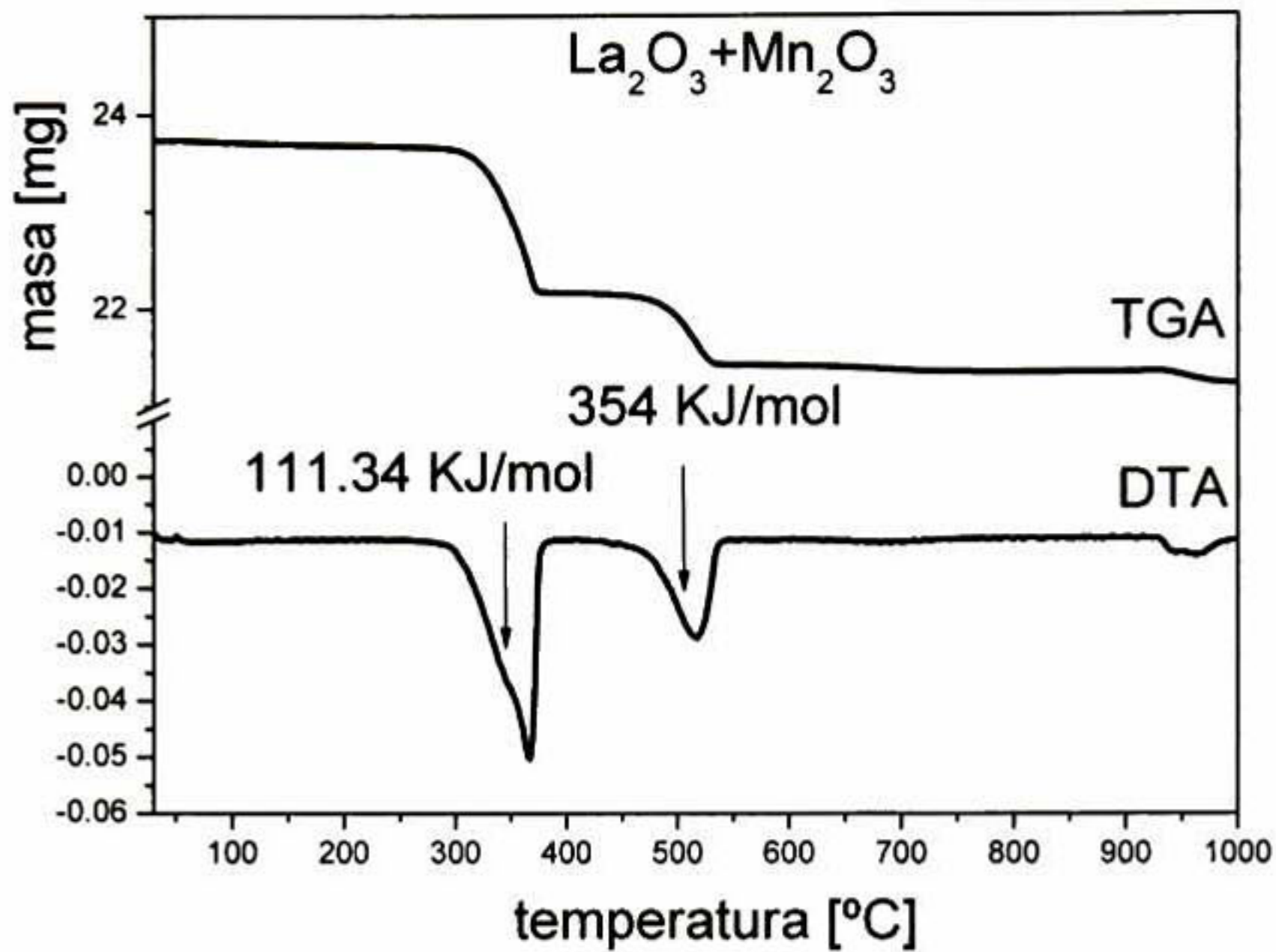


Figura 5.1.3. 5 Curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial de mezclas de óxidos de lantano y Mn_2O_3 sin molienda.

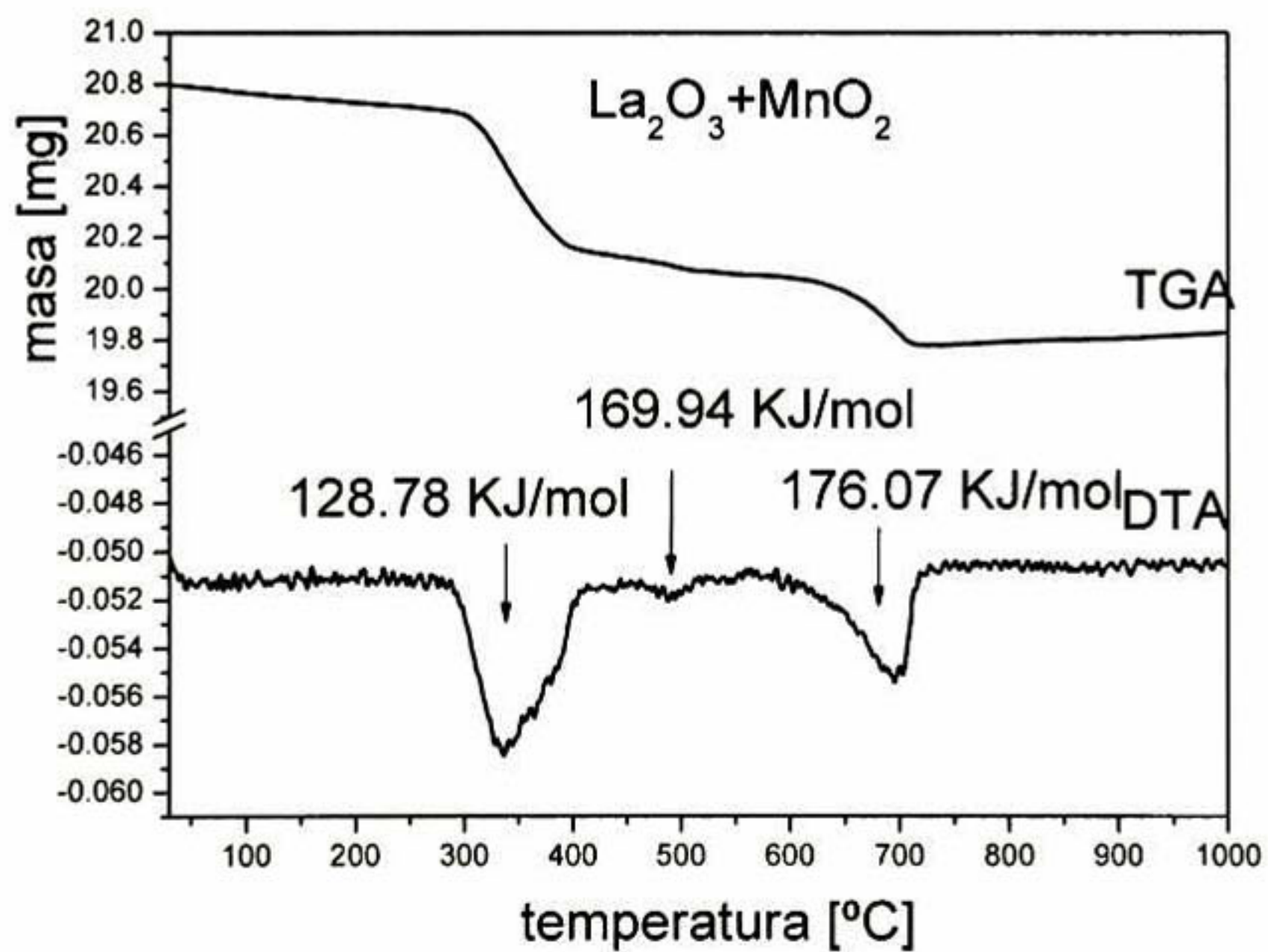


Figura 5.1.3. 6 Curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial de mezclas de óxidos de lantano y MnO_2 sin molienda.

Los principales eventos térmicos recopilados de las curvas de ATD son endotérmicos y se discutirán posteriormente, excepto para las mezclas con Mn^{II} (ver figura 5.1.3.4), donde se observa alrededor de $600^{\circ}C$ una transición exotérmica y por la energía involucrada en la reacción. Adicionalmente el análisis termogravimétrico muestra un aumento en el peso de la muestra probablemente debido a la oxidación exotérmica del óxido de manganeso para la formación del Mn_2O_3 .

Con el objeto de determinar la naturaleza de los eventos térmicos encontrados, se realizaron tratamientos térmicos a mezclas estequiométricas con las composiciones indicadas en las ecuación E1-E3 y se hizo un análisis de difracción de rayos X para conocer las fases después de cada tratamiento y los resultados se muestran en la figura 5.1.3.7.

Desde el análisis de difracción de la mezcla de Mn^{II} y Mn^{IV} con La_2O_3 a temperatura ambiente se observa que los polvos de La_2O_3 están hidroxilados, de manera que como se ha demostrado anteriormente, la energía de formación de la manganita de lantano es mayor (ver figura 5.1.2.13 y 5.1.2.14) para la reacción a partir de Mn^{IV} con $La(OH)_3$, mientras que para la reacción a partir de Mn^{II} con $La(OH)_3$ es menor.

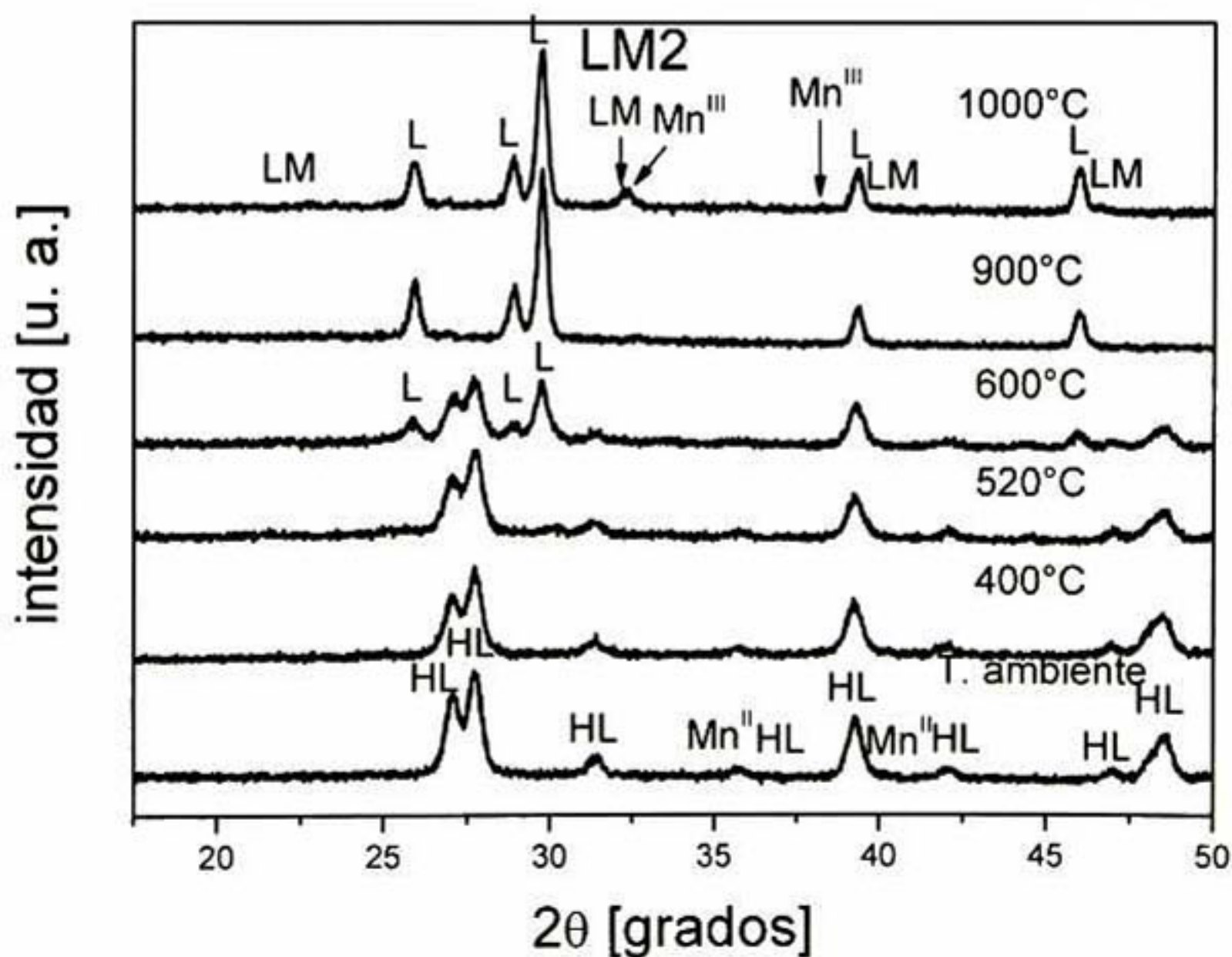
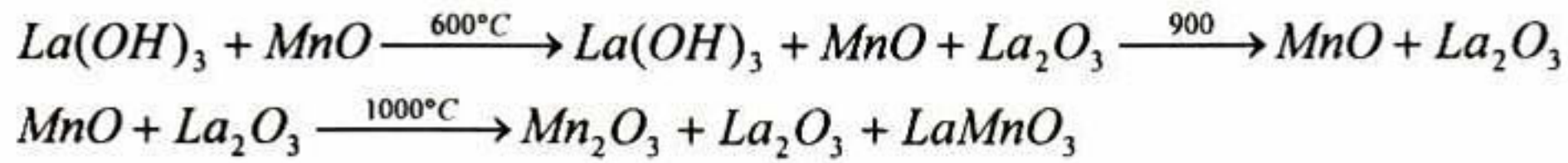


Figura 5.1.3. 7 Difractogramas de polvos de la mezcla de $La_2O_3+Mn^{II}$ tratada térmicamente a las temperaturas en las que se encontraron eventos térmicos con el ATD.

Los eventos observados, se pueden resumir en la siguiente reacción:



(R13)

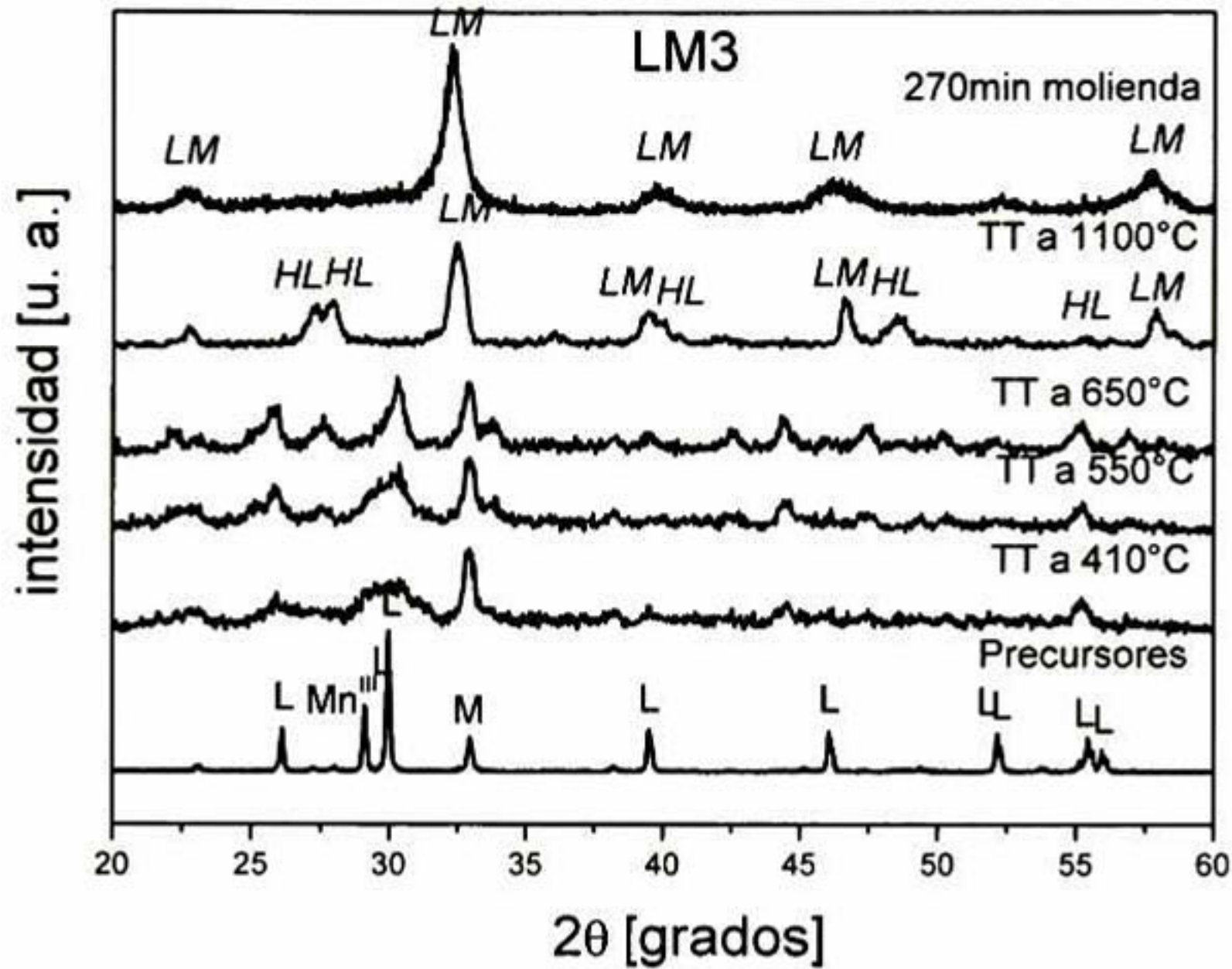
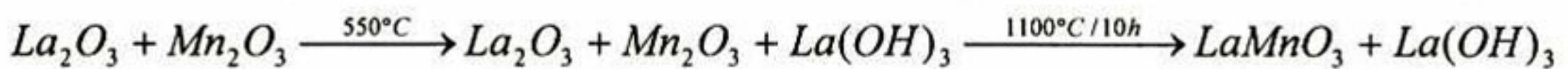


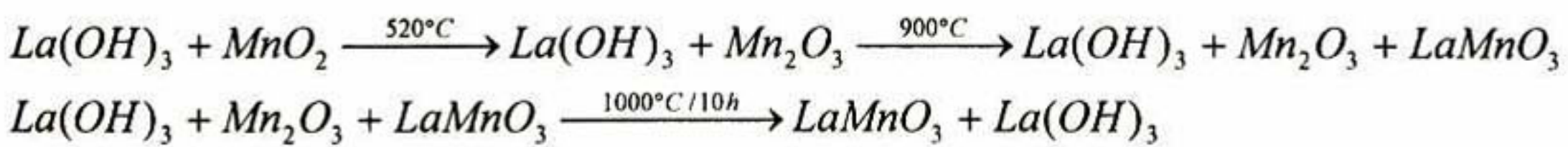
Figura 5.1.3. 8 Difractogramas de polvos de la mezcla de $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Mn}^{\text{III}}$ tratada térmicamente a las temperaturas en las que se encontraron eventos térmicos con el ATD.

Las reacciones que representan los eventos térmicos a partir de Mn^{III} ruta son las siguientes:



(R14)

Y las reacciones que representan los eventos térmicos cuando se utiliza como precursor el Mn^{IV} son:



(R15)

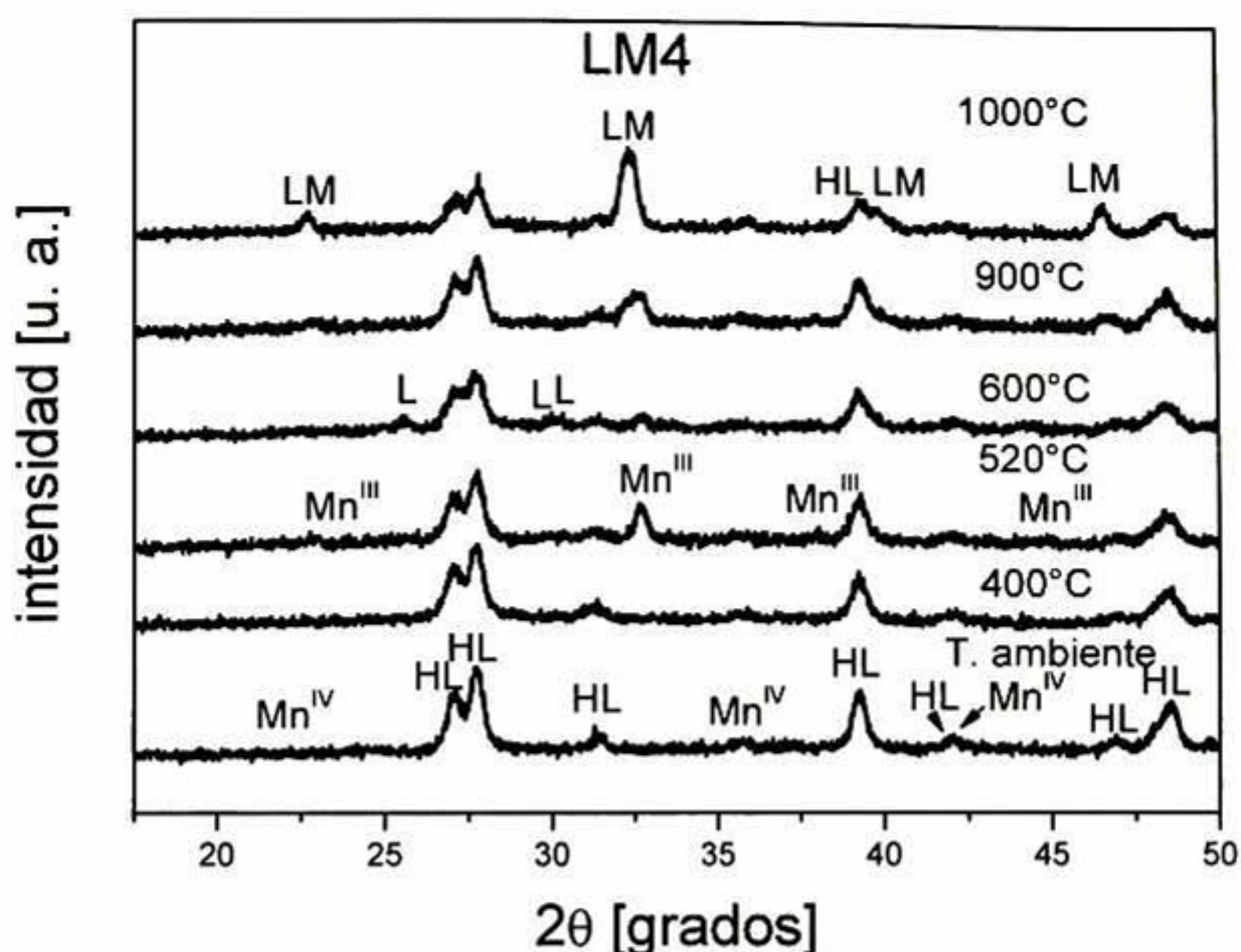


Figura 5.1.3. 9 Difractogramas de polvos de la mezcla de $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}^{\text{IV}}$ tratada térmicamente a las temperaturas en las que se encontraron eventos térmicos con el ATD.

En la figura 5.1.3.7 se presentan los resultados del análisis estructural de los tratamientos térmicos en los eventos térmicos mostrados en el análisis térmico para la mezcla de Mn^{II} con La_2O_3 . Hasta temperaturas de 520°C se encuentra la reacción hacia la izquierda de hidroxilación del óxido de lantano. A temperaturas iguales o mayores a 600°C aparecen los picos del óxido de lantano en el difractograma del tratamiento térmico a esta temperatura coexistiendo con los de hidróxido de lantano. La estabilidad de la fase de hidróxido de lantano se pierde a temperaturas mayores a 900°C , donde todos los picos encontrados corresponden al óxido de lantano. Este resultado indica que a esta temperatura la reacción en dirección a la formación de óxido de lantano está completa. En el patrón de difracción de la mezcla tratada a 1000°C aparecen los picos correspondientes a la mezcla de fases de magnanita de lantano y óxido de manganeso III. La aparición de un pequeño pico alrededor de 38° de 2θ da la evidencia de la oxidación del Mn^{2+} a Mn^{3+} y la presencia del pico alrededor de 22.5° de 2θ indica la presencia de la magnanita de lantano. Debido a la ausencia de picos de óxido de manganeso en los difractogramas a 600 y 900°C se atribuye el pico en 625°C de la figura 5.1.3.7 a la oxidación del óxido de manganeso, pero como el tamaño de partícula es muy pequeño, podría resultar imperceptible para DRX en

comparación con los picos de difracción del óxido de lantano. El siguiente pico endotérmico a 680°C entonces puede ser debido a la reacción de la formación de la manganita de lantano.

Son aún más interesantes los resultados encontrados para la mezcla de Mn^{III} con La_2O_3 . Este caso, mostrado en la figura 5.1.3.8 presenta transformaciones de fase para el óxido de lantano a 410°C de romboédrico (P321, ICSD No. 26864) a hexagonal (P63/mmc, ICSD No. 100215), en 550°C a cúbico (Im-3m, ICSD No. 44692). A partir de 650°C comienzan a aparecer los picos de la manganita de lantano. En la literatura se detectó por difracción de rayos X que la fase cúbica del óxido de lantano es inestable, pero con tratamiento térmico a 550°C se observa tras un enfriamiento.

Finalmente, en la figura 5.1.3.6 se muestran las curvas de análisis TGA y DTA para mezclas con MnO_2 . El primer pico endotérmico de 300 a 400°C, de acuerdo con el análisis de difracción de rayos X la figura 5.1.3.9 no corresponde con ningún cambio estructural. Sin embargo, a 520°C se encuentran los picos del óxido de manganeso III bien definidos, por lo que el pico encontrado a 500°C aproximadamente de 570 KJ/mol corresponde a la reducción del manganeso y esta es una reacción endotérmica. A 600°C comienzan a aparecer los picos del óxido de lantano y a 900°C los de la manganita de lantano.

En general, estos resultados muestran que las manganitas de lantano se pueden sintetizar por diferentes vías, obteniéndose diferentes fases en cada una de ellas. Sin embargo, tras una calcinación, o un proceso de sinterización, todas las fases se convierten en romboédrica, pero con vacancias aniónicas diferentes. La ruta de síntesis que emplea $La(OH)_3$ como precursor, resulta necesitar mayor energía para completar la reacción y difiere para cada uno de los casos de números de oxidación del manganeso en el óxido precursor. Esto es, el $La(OH)_3$ favorece la reacción de formación de la manganita de lantano cuando se utiliza MnO como precursor, pero desfavorece completamente la síntesis cuando se utiliza MnO_2 como precursor. Utilizando acero como medio de molienda, se obtienen menores tiempos de reacción y fases metaestables de la manganita final, pero una alta contaminación por hierro, por lo que la ruta de procesamiento sugerida para celdas de combustible es la de 2 etapas con medio de molienda Z/N y con calcinación, a partir de MnO , para favorecer las vacancias aniónicas, que dan lugar a la conductividad iónica.

5.2. Preconsolidación de compuestos LSM

Para su aplicación como cátodos en celdas de combustible de óxidos sólidos, las manganitas de lantano deben contar con propiedades como alta conductividad mezclada iónica-eléctrica, esta propiedad se maximiza de acuerdo con lo propuesto en este trabajo con la generación de vacancias por dos vías: añadiendo un agente dopante, en este caso estroncio en sitios atómicos de lantano y variando el número de oxidación del manganeso en el óxido precursor de la síntesis. Adicionalmente, debido a que el mecanismo de difusión de oxígeno hacia el electrolito - donde se lleva a cabo la reacción de formación de agua con producción de una corriente eléctrica - se lleva a cabo mediante dos vías: la iónica y la molecular, una optimización de este tipo de materiales estará dada también por una alta porosidad abierta. La porosidad abierta permitirá el paso de oxígeno molecular y a su vez maximizará la concentración de puntos de tres fases (TPB) en la intercara con el electrolito.

Para obtener porosidad abierta la síntesis de manganitas de lantano se efectuó la compactación de polvos con la utilización de almidones vegetales de maíz, trigo, papa y waxy. El objetivo de estos experimentos es determinar la opción en la que se maximice la porosidad abierta, manteniendo la conductividad iónica-eléctrica de la manganita de lantano.

Se sabe que los almidones vegetales son compuestos orgánicos que tienen la propiedad de expandirse con un aumento en la temperatura y la humedad. Cada uno de los almidones utilizados cuenta con propiedades diferentes de expansión. En primera instancia, se determinó mediante experimentos el porcentaje agregado para cada uno de los almidones utilizados con el que se mantuviera la geometría de las probetas cerámicas después de la sinterización. En la figura 5.2.1 se presentan fotografías que muestran el efecto expansivo del almidón de maíz durante la sinterización de compuestos LSM204. Para contenidos mayores a 10% en peso de almidón de maíz, las probetas pierden su geometría plana. Los experimentos realizados con almidones de papa, waxy y trigo resultaron en que el límite para mantener la geometría de los compactos después de la sinterización es de 5% en peso.

Se compactaron los polvos con 5% en peso de almidón de papa, waxy y trigo y 10% en peso de almidón de maíz, se sinterizaron con una rampa de 25 a 500°C de 1°C/min para efectuar la calcinación de los almidones lentamente y posteriormente de 500 a 1300°C de 5°C/min para

sinterizar las partículas. A la vez, se realizaron compactos sin almidones, para verificar el efecto de éstos en la densidad final de las probetas cerámicas.

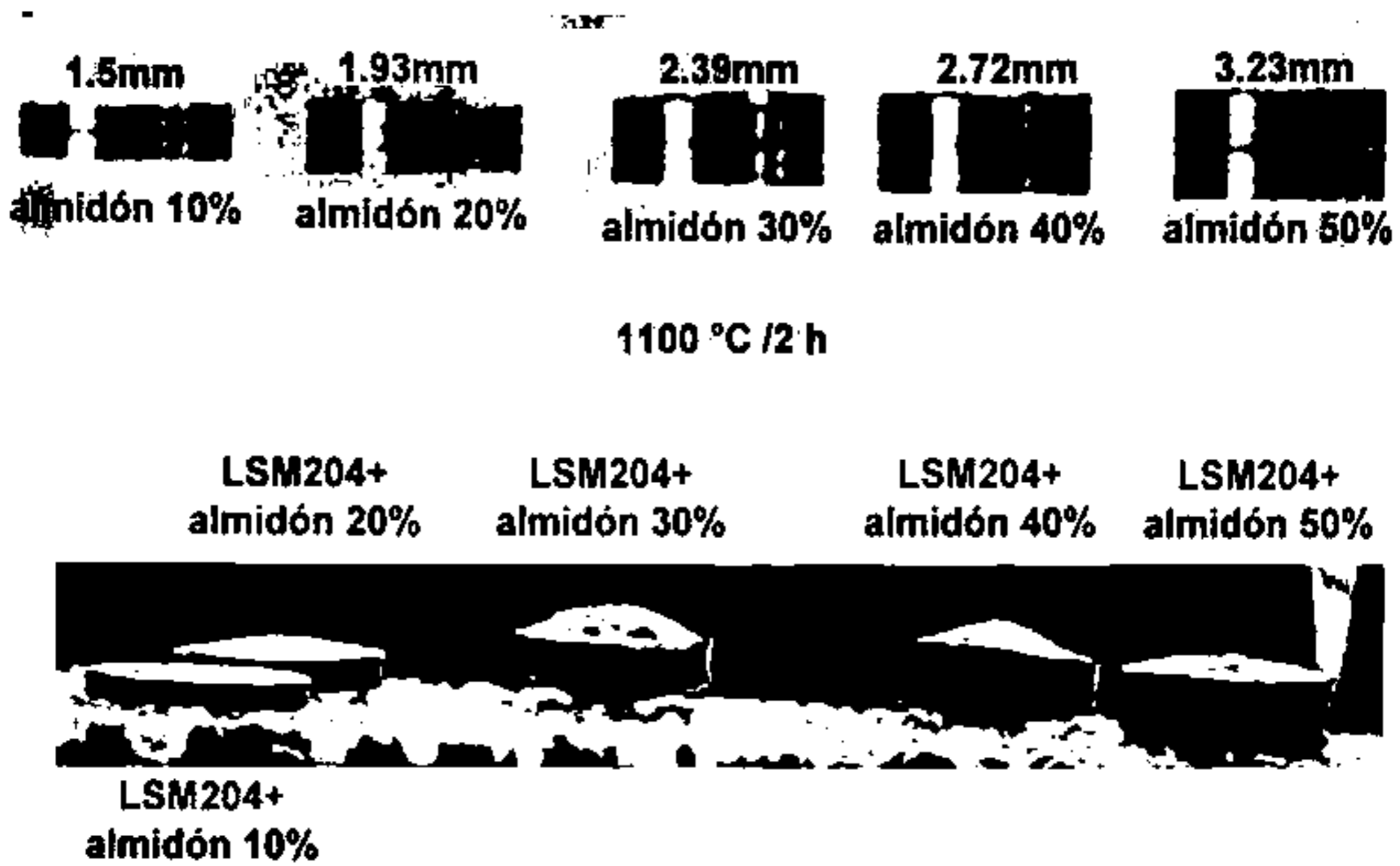


Figura 5.2. 1 Expansión de los compactos debida al contenido de almidón de maíz para manganitas de lantano con 20% de estroncio en sitios de lantano preparadas en dos etapas a partir de Mn^{IV} .

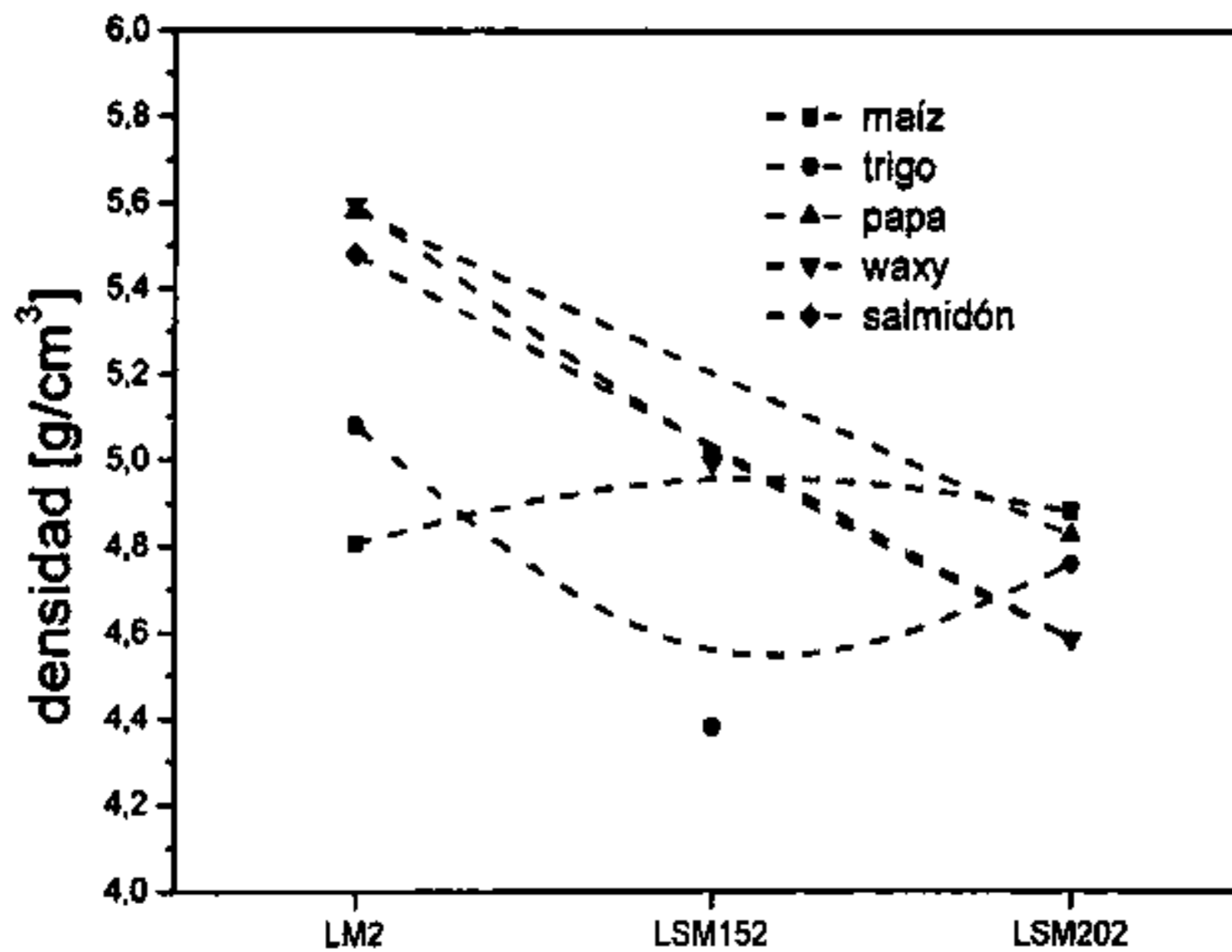


Figura 5.2. 2 Resultados de densidad con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{II} .

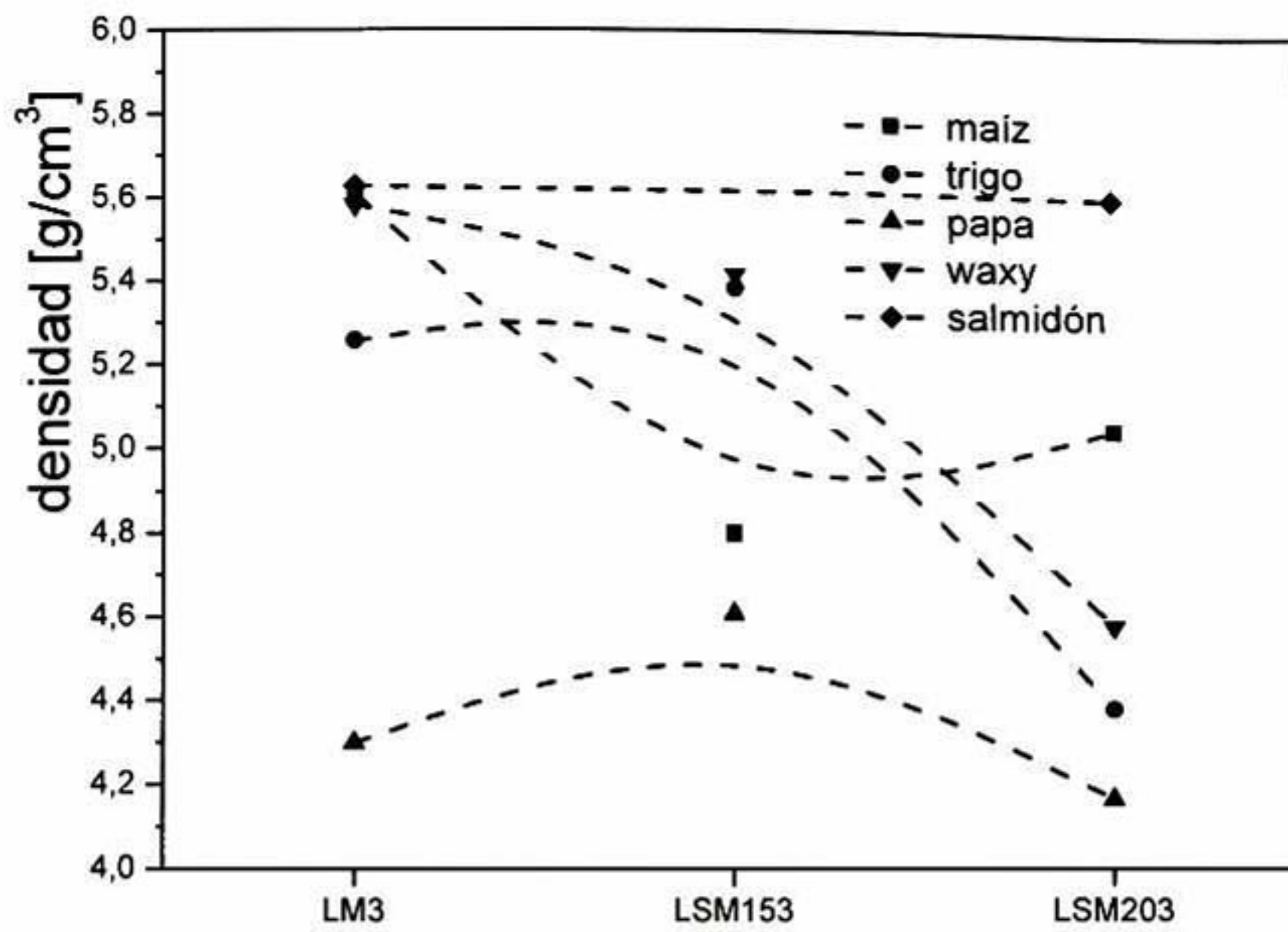


Figura 5.2. 3 Resultados de densidad con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{III}.

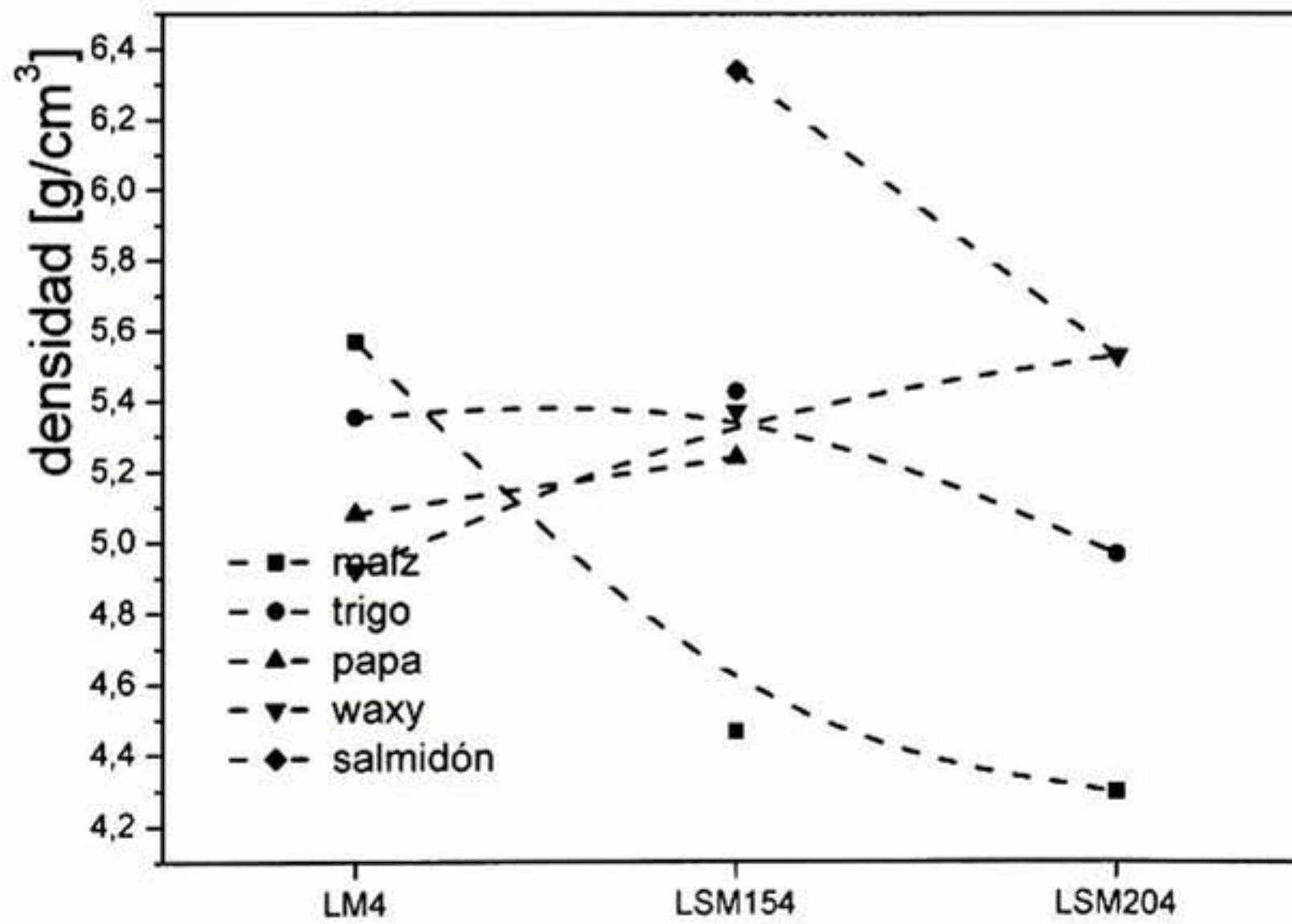


Figura 5.2. 4 Resultados de densidad con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{IV}.

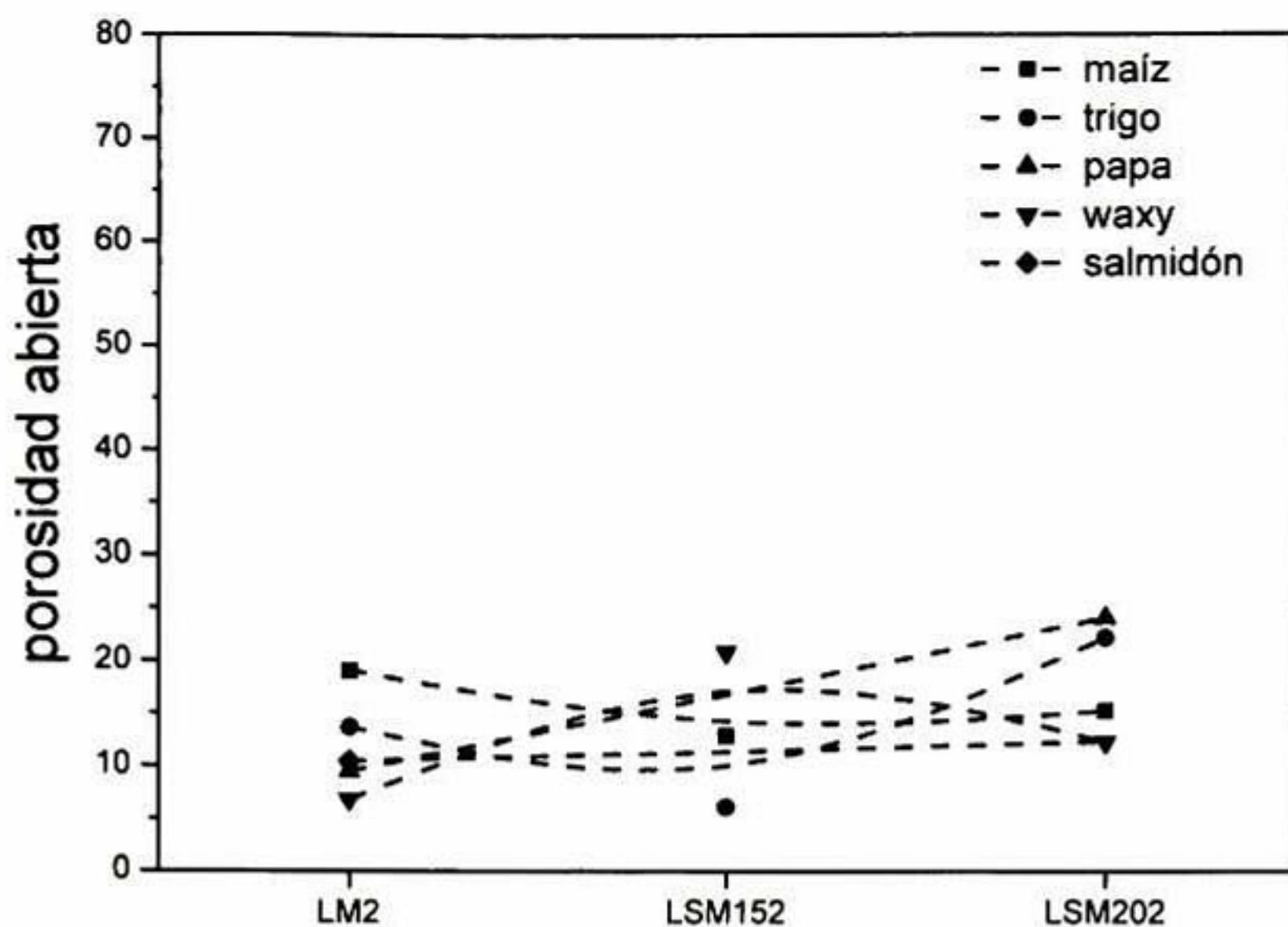


Figura 5.2. 5 Resultados de porosidad abierta con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{II} .

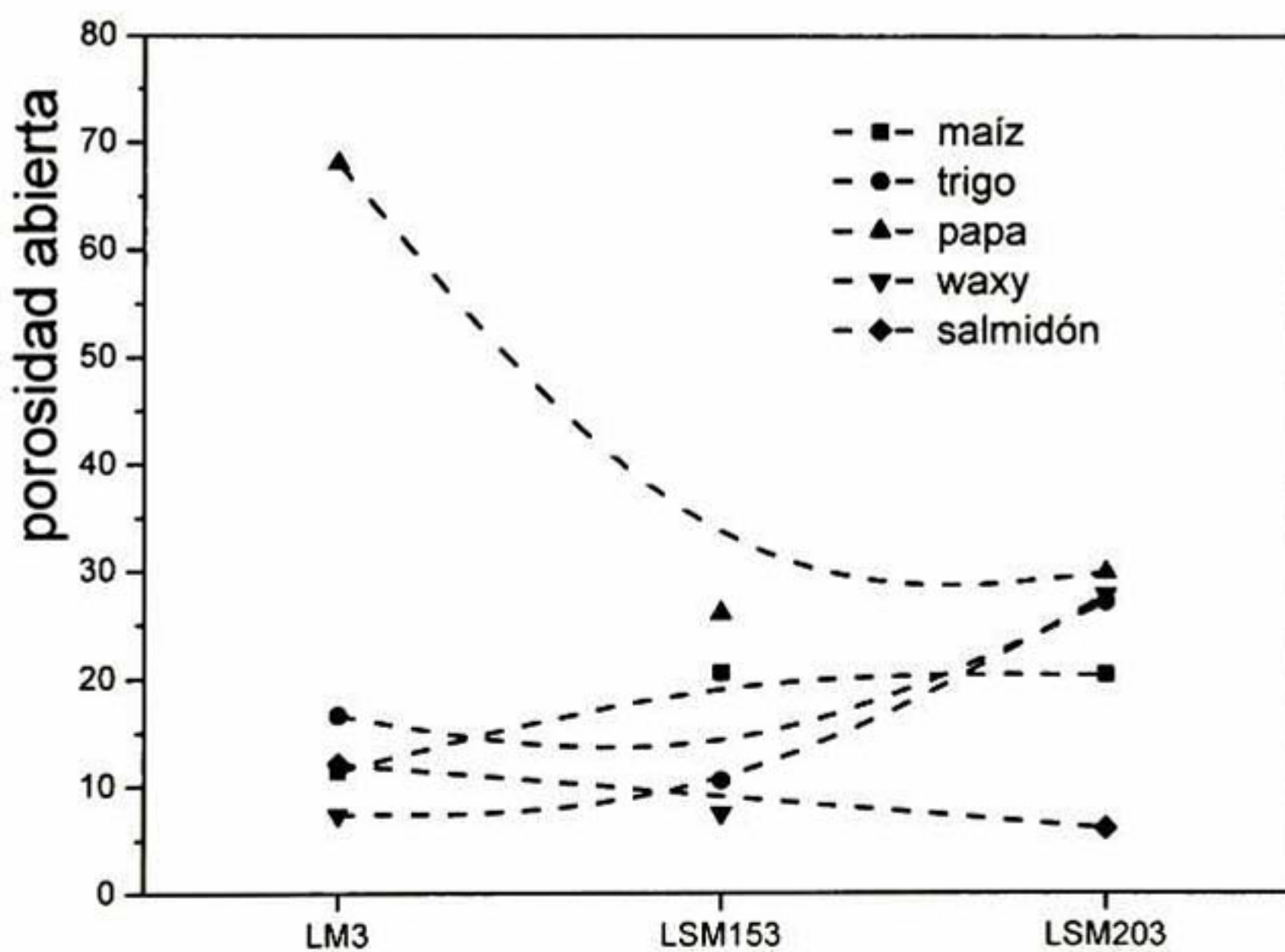


Figura 5.2. 6 Resultados de porosidad abierta con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{III} .

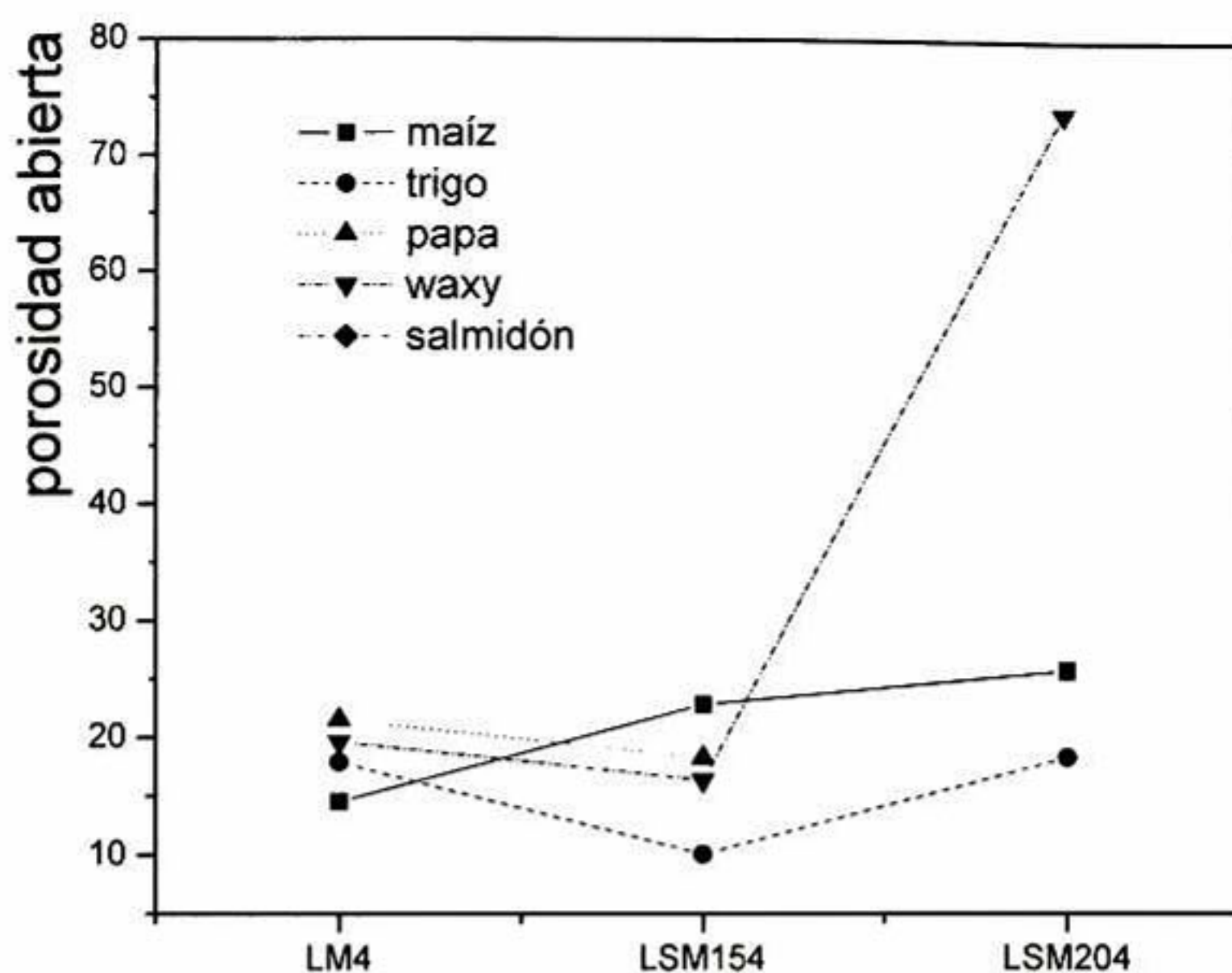


Figura 5.2. 7 Resultados de porosidad abierta con el método de Arquímedes para las probetas compactadas y sinterizadas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas a partir de Mn^{IV} .

En las figuras 5.2.2-5.2.7 se presentan los resultados de medición de densidad y porosidad abierta con el método de Arquímedes utilizando vacío para determinar la densidad teórica, que es menor que la calculada sin considerar las vacancias en el material. En algunos de los experimentos (LM2, LSM152 y LSM204 con almidón de papa y LSM152, LSM202, LSM153, LM4, LSM154 y LSM204 sin almidón) las probetas perdieron su solidez aún después de sinterizadas al aplicar un vacío de 50 torr para la medición de la densidad. El experimento es repetitivo hasta con tres experimentos, el fenómeno se repetía. En general, la conclusión que surge de esto es que se requiere de un agente consolidante para compactar las probetas, ya que por sí mismo, el material posee fuerzas de repulsión entre partículas que no permiten que la sinterización se lleve a cabo en buenos términos. Además, el almidón de papa no posee propiedades como aglomerante, por lo que muchas de las pastillas preparadas con este almidón no poseían las propiedades de consolidación requeridas aún después de la sinterización.

Resulta difícil encontrar una tendencia en el comportamiento de resultados de la densidad con respecto al óxido de manganeso precursor y el almidón utilizado como preconsolidante. Sin embargo la menor densidad se obtuvo con almidón de maíz con polvos de LSM204.

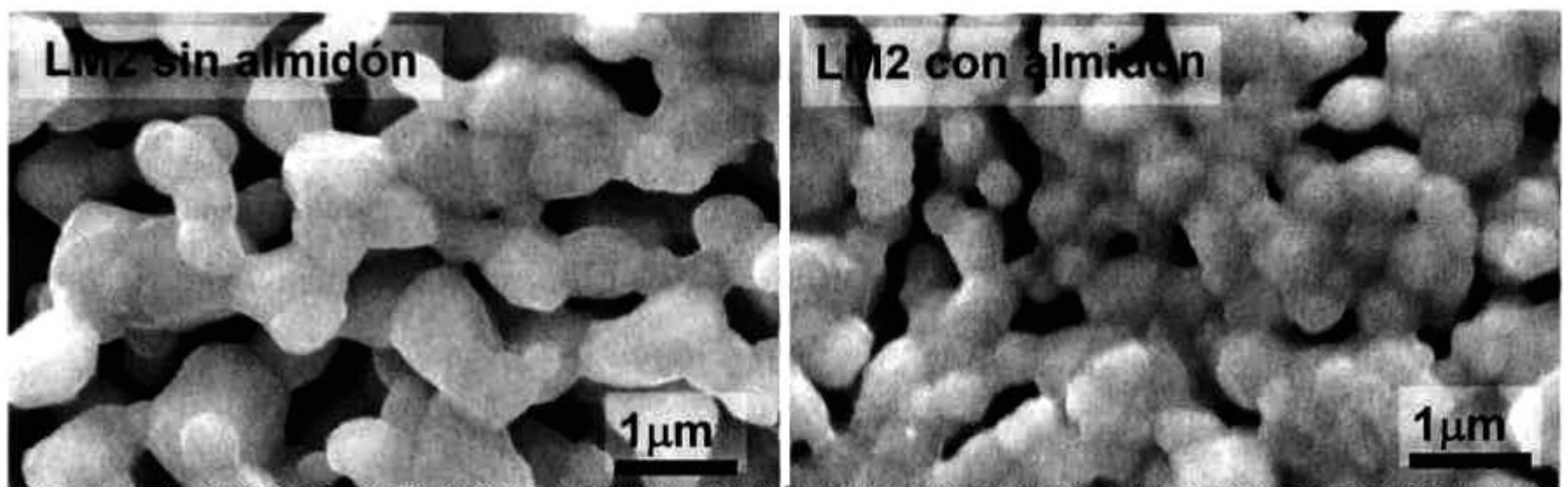


Figura 5.2. 8 Morfología de probetas preparadas con 10% de almidón de maíz y su comparación con aqueñas preparadas sin almidón, para manganitas de lantano preparadas en dos etapas.

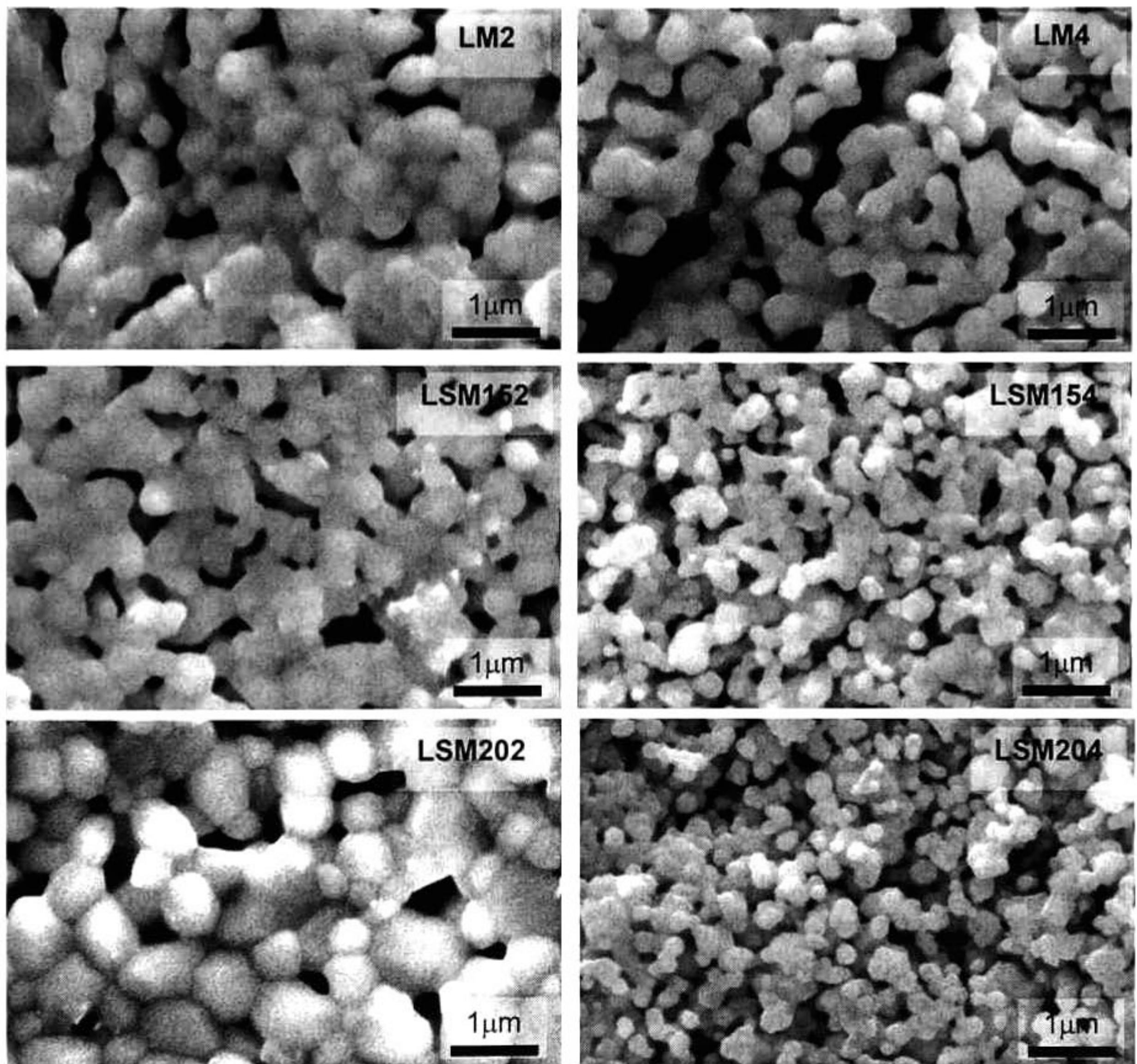


Figura 5.2. 9 Morfología de probetas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas sinterizadas a 1100°C con 10% en peso de almidón de maíz.

Además, en el proceso de encontrar una mejor relación de temperatura de sinterización/densificación manteniendo las características de continuidad, se realizaron algunos experimentos de sinterización. De la figura 5.2.8 las principales diferencias en la morfología de una probeta sin almidón a una con almidón son los bordes de las partículas, al agregar almidón los bordes se suavizan y las partículas permanecen más pequeñas, aumentando el área superficial del material.

En la figura 5.2.9 se presentan micrografías típicas de MEB que hacen una comparación de la microestructura obtenida con 10 % en peso de almidón de maíz para diferentes concentraciones de estroncio y partiendo de óxidos de manganeso II y IV.

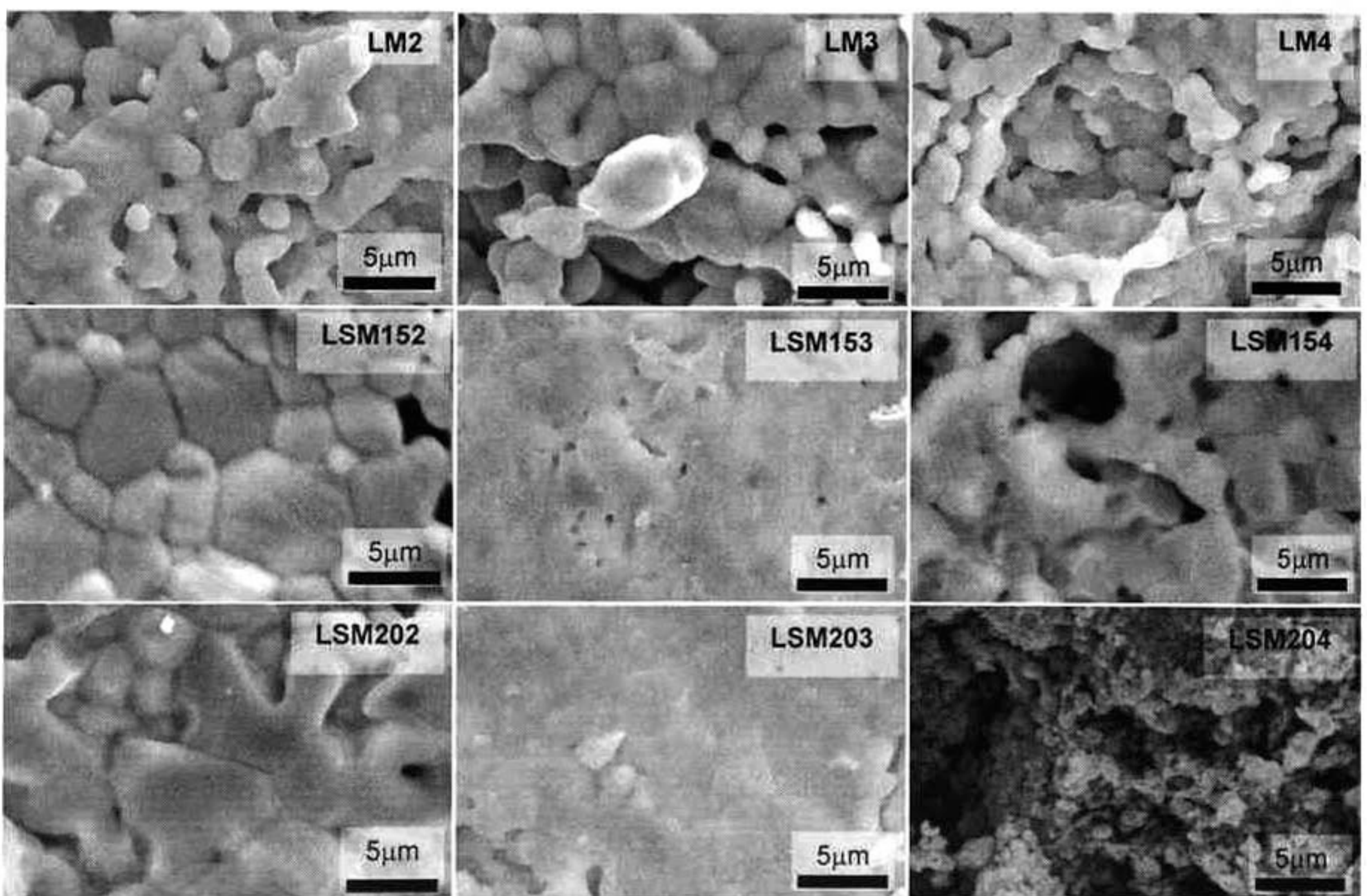


Figura 5.2. 10 Morfología de probetas de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas y sinterizadas a 1300°C con 10% en peso de almidón de maíz.

También se observan diferencias en la morfología con los diferentes contenidos de estroncio y el óxido de manganeso utilizado como precursor. Las probetas obtenidas con manganitas a partir de Mn^{II} tienen un tamaño de grano (300-800 μm) mucho mayor que las obtenidas a partir de Mn^{IV} (100 a 250 μm). Nuevamente el fenómeno de crecimiento de grano se asocia con la

cohesión entre partículas debido a fuerzas de repulsión internas que impiden la recristalización o crecimiento de grano durante el proceso de sinterizado y que además se pueden relacionar con las vacancias.

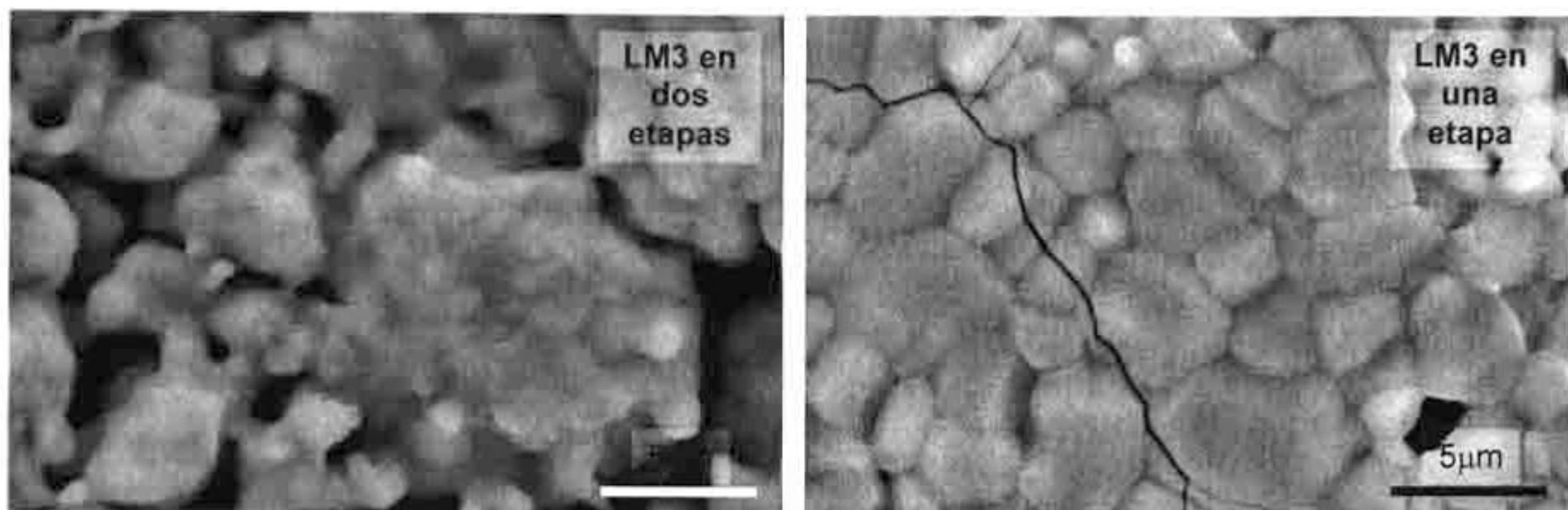


Figura 5.2. 11. Comparación de la morfología de probetas de manganitas de lantano sintetizadas en una sola etapa y en dos etapas sinterizadas a 1300°C sin almidones.

La figura 5.2.10 muestra micrografías típicas de MEB de manganitas de lantano de cada una de las muestras obtenidas después de sinterizarlas a 1300°C y con 10% en peso de almidón de maíz. Al realizar una comparación de estas últimas con aquellas sinterizadas a 1100°C, se observa un crecimiento de grano y en algunos casos un sólido continuo para aquellas sinterizadas a 1300°C. Además, se ve la formación de poros al parecer formados debido a la liberación de un material en forma de gas, que bien podría ser el almidón de maíz.

En la figura 5.2.11 se compara la morfología de probetas sinterizadas a 1300°C preparadas en una etapa (molienda) y en dos etapas (molienda y calcinación). Las probetas preparadas en una etapa presentan mayor crecimiento de grano y con bordes definidos. Este crecimiento de grano puede deberse a que el material en verde tiene tamaños nanométricos, de manera que durante la sinterización los granos crecen. En contraste, aquellas probetas de manganitas sintetizadas en dos etapas presentan bordes menos definidos y mayor área superficial.

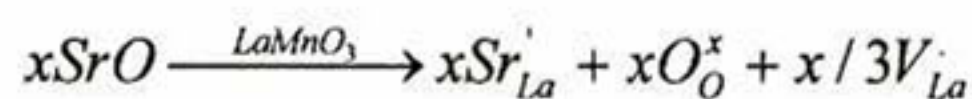
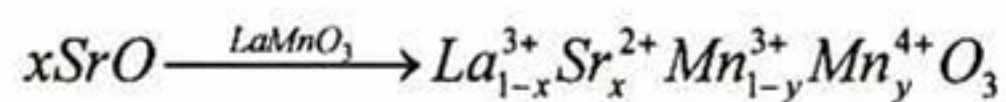
5.3. Medición de conductividad eléctrica

La espectroscopia de impedancias es la técnica utilizada para medir la conductividad iónica en cerámicos, con la cual se miden las contribuciones de cada uno de los elementos que interfieren con la conducción de electrones y de iones en materiales tanto sólidos como líquidos. Sin embargo, muchos materiales cerámicos a los que se les determina la propiedad de conducción iónica, poseen alta resistividad eléctrica. Como se ha discutido anteriormente, los requerimientos

de materiales para celdas de combustible, específicamente para cátodos, exigen alta conductividad eléctrica, para cerrar el circuito de transporte de electrones en la celda. Entonces, aunque la alta conductividad eléctrica es favorable para la aplicación que se busca, no se puede utilizar la técnica convencional para la medición de la conductividad iónica, en las frecuencias utilizadas normalmente. Es por esto que se realizaron mediciones de resistividad eléctrica de temperatura ambiente, hasta 900°C. A partir de la resistividad medida, se obtienen datos de conductividad, que corresponden a conductividad total, es decir, involucra tanto la conductividad iónica como la eléctrica.

De acuerdo con Singhal y Kendall,² las manganitas de lantano con estructura tipo perovskita exhiben conductividad intrínseca de tipo p debido al cambio en la valencia del Mn y que además se puede mejorar la conductividad eléctrica reemplazando iones de La^{3+} con cationes de valencia menor (como Ca^{2+} y Sr^{2+}) o dopando con otros cationes (Mg^{2+} , Co^{3+} , etc.). En particular, las manganitas dopadas con Ca^{2+} y Sr^{2+} se han encontrado con mayor conductividad eléctrica, además de tener expansión térmica y propiedades químicas compatibles con los materiales de otros componentes de CCOS.²

Cuando un ión de La^{3+} se reemplaza con un ión de Sr^{2+} , se forma un hueco eléctrico en un sitio de Mn^{3+} para mantener la electroneutralidad, estos huecos en sitios de Mn^{3+} incrementan la conductividad eléctrica:



Por otro lado, cuando se parte de óxidos Mn^{IV} , se favorece la cantidad de Mn^{4+} en los sitios B, generándose huecos catiónicos. Así, las manganitas de lantano preparadas en este trabajo, potencian este tipo de conductividad, al inducir la mayor concentración de iones Mn^{4+} , Mn^{3+} y Mn^{2+} (y) en las diferentes síntesis además de la introducción de iones Sr^{2+} en sitios La^{3+} , generando huecos tipo p.

La figura 5.3.1 muestra los resultados de la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura (gráfica de Arrhenius) para manganitas de lantano dopadas con 0, 10 y 20% de estroncio en sitios de lantano y su comparación con los resultados reportados por Mizusaki, *et al.*¹²⁷

De esta figura, los símbolos grises representan los puntos reportados por Mazusaki,¹²⁷ ■ representa a las manganitas de lantano dopadas en 20% con estroncio en sitios de lantano; ● representa a las manganitas de lantano sin dopar y ★ representa a las manganitas de lantano dopadas con 10% de estroncio en sitios de lantano.

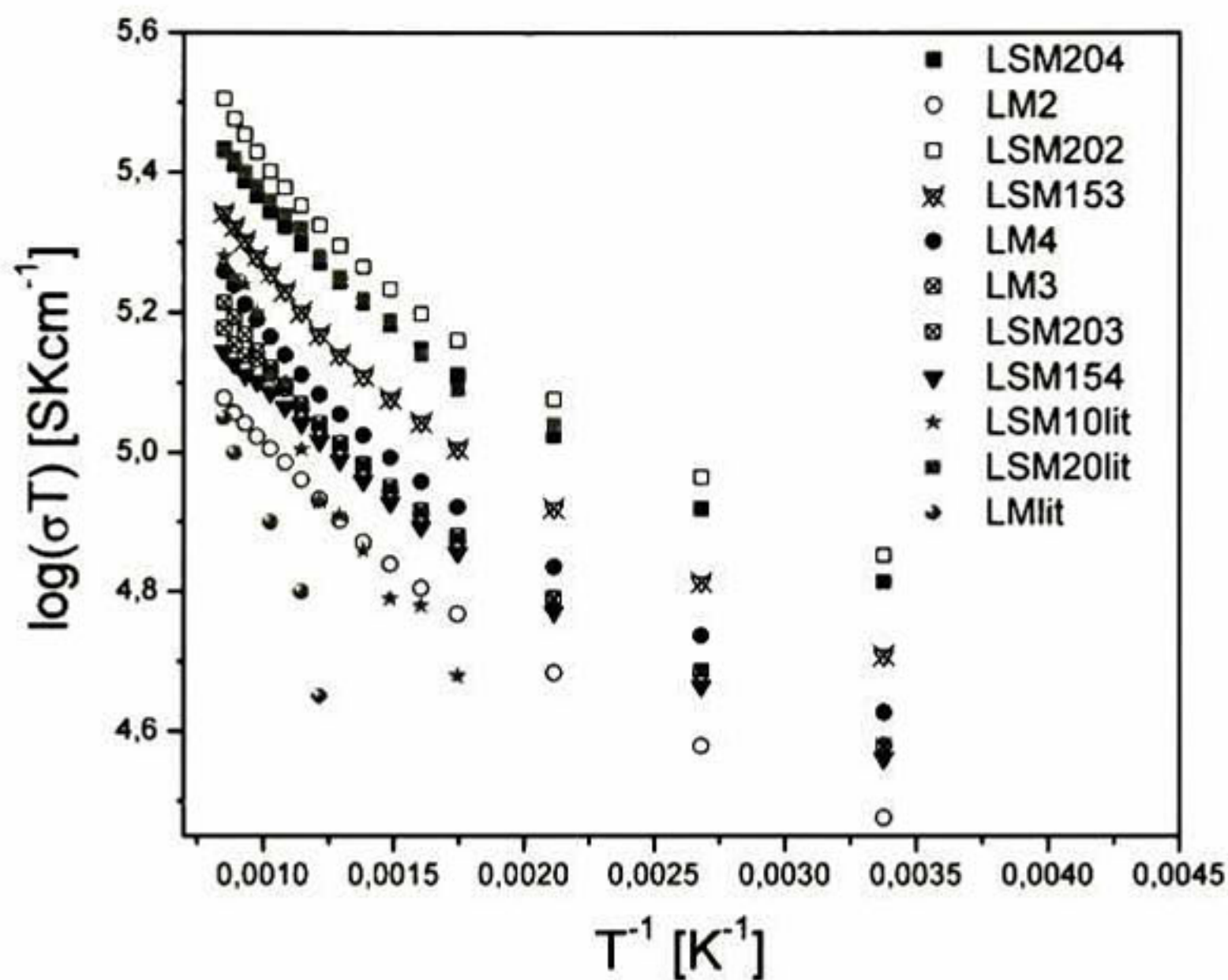


Figura 5.3. 1 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura medida de temperatura ambiente a 900°C a probetas de manganitas de lantano consolidadas con almidón de maíz.

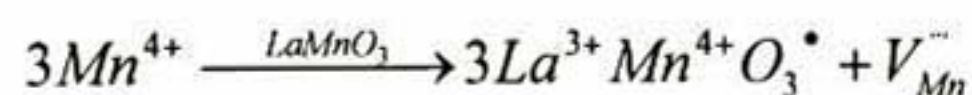
Los puntos marcados con cuadrados indican un dopaje con 20% de estroncio en sitios de lantano, los triángulos invertidos un dopaje con 15% y círculos indican puntos de manganitas sin dopar. Los símbolos rellenos indican que la manganita se preparó a partir de óxido de manganeso IV, los símbolos tachados indican aquellas manganitas que fueron preparadas partiendo de óxido de manganeso III y los símbolos sin relleno indican a las manganitas que fueron preparadas a partir de óxido de manganeso II.

Para obtener la conductividad total de las probetas medidas, se midió la resistencia y ésta se encontró variable con el paso del tiempo, en todos los casos se observó una disminución de la resistencia con el paso del tiempo, aún manteniendo la temperatura constante. Esto puede deberse a un reacomodo atómico para facilitar el paso de la corriente eléctrica. Sin embargo, esta variación fue muy pequeña y los datos fueron recopilados después de una estabilización de tres segundos de la lectura de resistencia.

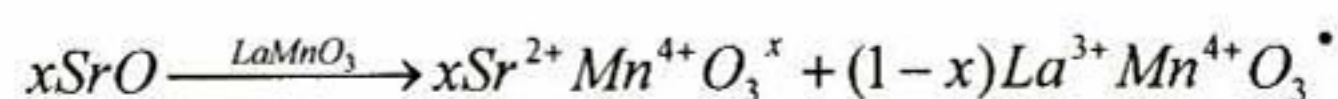
La mayor conductividad se obtiene para manganitas preparadas a partir de óxido de manganeso II y con 20% de estroncio en sitios de lantano y la menor conductividad para aquellas preparadas también a partir de óxido de manganeso II pero sin estroncio. Estas últimas, están en el rango de conductividad de las reportadas en la literatura sin dopar y con 10% de estroncio. En todos los casos la conductividad mezclada incrementa al aumentar la temperatura de trabajo.

Haciendo referencia a los resultados estructurales obtenidos para las manganitas a partir de Mn^{II} , las manganitas obtenidas después de la calcinación presentan predominancia de una fase: romboédrica, tratándose de manganitas sin estroncio o con 15 y 20% de estroncio en sitios de lantano. Así, el cambio tan drástico en la conductividad total obtenida para las muestras preparadas a partir de Mn^{II} puede atribuirse únicamente a la sustitución de estroncio en sitios de lantano. Ésta conductividad es mucho menor para manganitas sin dopar probablemente debido a que para que se de la reacción de formación de la manganita se tiene que llevar a cabo una oxidación del ión de manganeso y la manganita obtenida después de la calcinación es más estable que aquellas obtenidas a partir de Mn^{III} y Mn^{IV} .

Los datos obtenidos por Mazusaki ¹²⁷ para manganitas con 20% de estroncio en sitios de lantano coinciden con las mediciones realizadas a muestras con 20% de estroncio utilizando como precursor el Mn^{IV} . En el caso de utilizar Mn^{IV} como precursor, la conductividad total es mayor para dopaje con 20% de estroncio, luego para manganitas sin dopar y menor para manganitas con 15% de estroncio. Esta tendencia nos hace pensar que existe un límite en los huecos tipo p que se generan por sustitución de estroncio antes de estabilizarse la estructura por el número de oxidación del manganeso. Esto se deduce porque la manganita obtenida a partir de Mn^{IV} sin dopar es la que tiene mayor conductividad total de las manganitas sin dopar. Es decir, si las manganitas obtenidas a partir de Mn^{IV} poseen la mayor cantidad de Mn^{+4} al final, se generan huecos tipo p , esto se puede expresar como:



Y al agregar defectos extrínsecos:



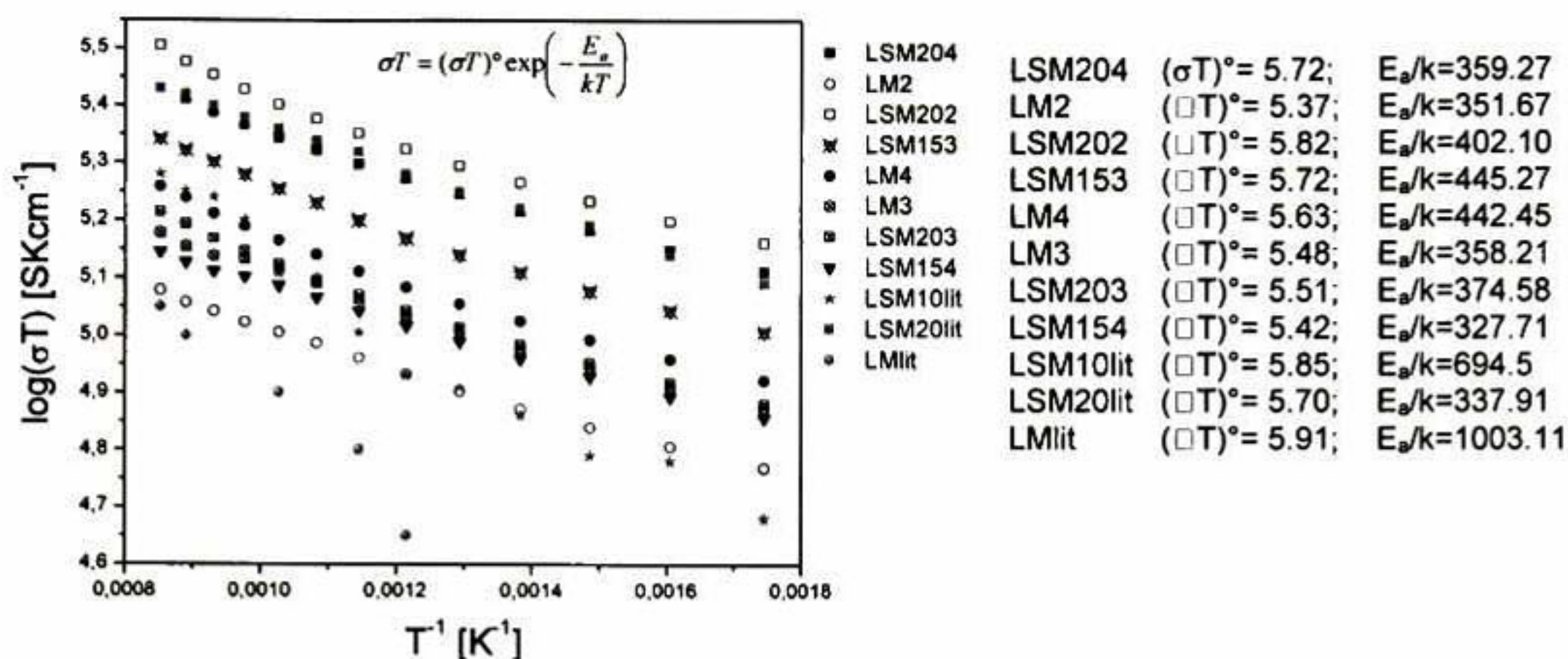


Figura 5.3. 2 Ajuste de la zona lineal de la gráfica de Arrhenius para mediciones de conductividad total en temperaturas altas

En la figura 5.3.2 se presentan los resultados del ajuste lineal de la zona de altas temperaturas. Al ajustar con la ecuación reportada por Mizusaki ¹²⁷ en la zona lineal se obtuvieron las energías de activación que se reportan en la misma figura. La mayor energía se calculó para la curva reportada por Mizusaki ¹²⁷ que corresponde a la manganita de lantano sin dopar y la menor energía se obtuvo para la curva experimental de manganita de lantano dopada en 15% de estroncio en sitios de lantano preparada a partir de óxido de manganeso IV (LSM154).

Para el caso de manganitas obtenidas a partir de Mn^{III} , la mayor conductividad se observa para la sustitución en 15% de estroncio, mientras que las manganitas sin dopar y las que tienen 20% de estroncio tienen aproximadamente la misma conductividad total. En general, estos efectos se explican por los fenómenos de oxidación y/o reducción que ocurren durante los tratamientos térmicos, ya que en todos los casos, la síntesis se llevó a cabo a la misma presión de oxígeno (atmosférica).

Por otro lado, se realizaron mediciones de resistencia a temperaturas bajas y se muestran en la figura 5.3.2. De la misma manera que en altas temperaturas, en los extremos están las manganitas obtenidas a partir de Mn^{II} , la de mayor conductividad total con 20% de estroncio y la menor sin dopar. Lo mismo ocurre para las muestras obtenidas a partir de Mn^{III} , resulta mayor la conductividad para un dopaje de 15% de estroncio que sin dopar. Sin embargo, hay un cambio en el orden de las manganitas obtenidas a partir de Mn^{IV} , aquellas con 15% de sustitución de estroncio tienen mayor conductividad total que las manganitas sin dopar.

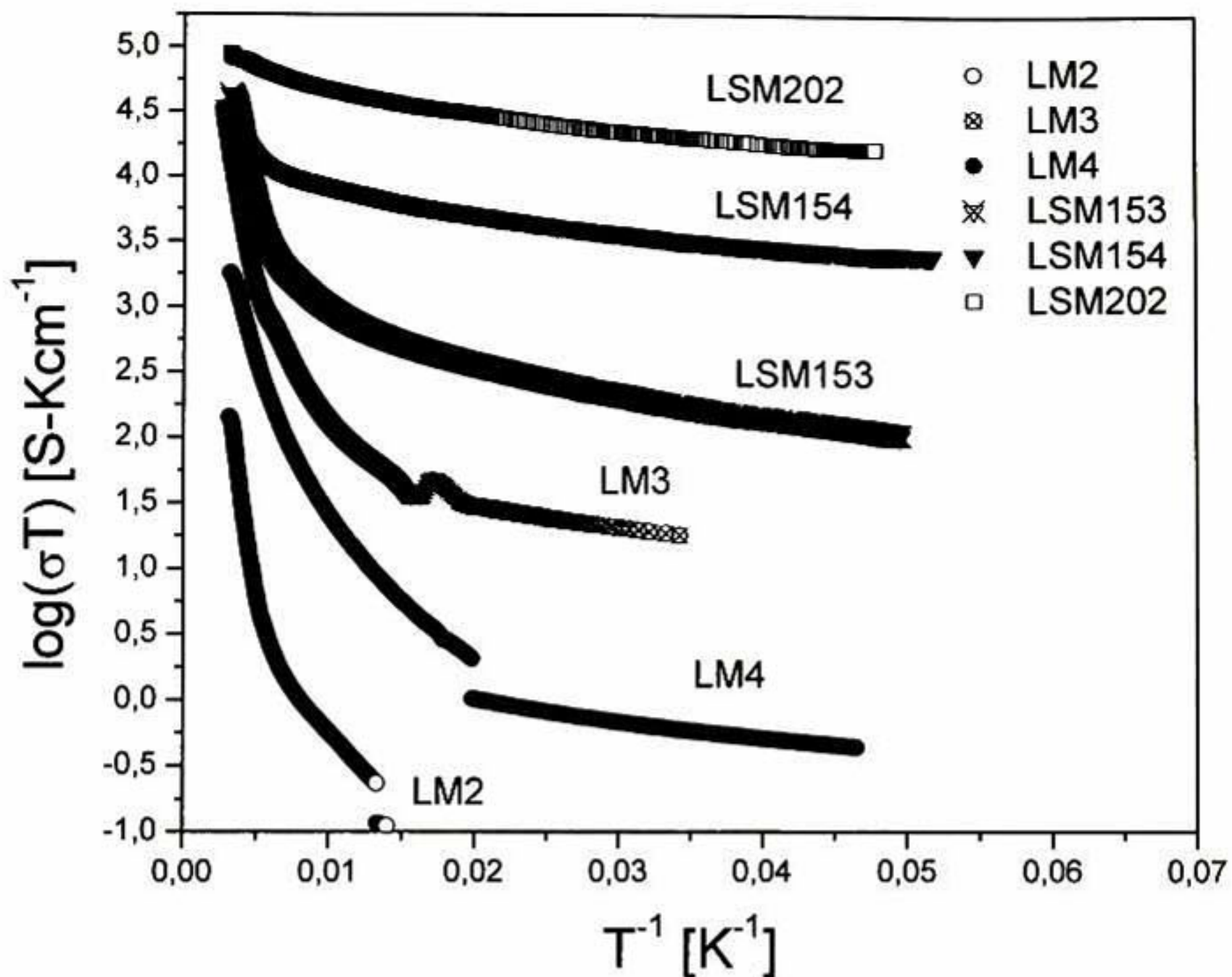


Figura 5.3. 3 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura medida de temperatura ambiente a 20 K a probetas de manganitas de lantano consolidadas con almidón de maíz.

Otra observación interesante es que las discontinuidades en las curvas de conductividad (temperatura de Curie) se presentan solo en manganitas sin dopar, a menor temperatura (mayor $1/T$) cuando se utiliza Mn^{IV} como precursor, y mayor temperatura (menor $1/T$) para muestras con Mn^{II} como precursor. Este comportamiento está relacionado con las temperaturas a las cuales se presentan cambios en el ferromagnetismo. Es evidente que la temperatura de Curie para manganitas sin dopar es más baja que para aquellas con sustituciones de estroncio en pequeñas cantidades: 66K para LM2, 55K para LM3 y 50K para LM4 y a su vez todas ellas mucho menores que las reportadas en la literatura (de alrededor de 160K para manganitas sin dopar).¹²⁸

En general, la conductividad en este tipo de materiales es gobernada por su ordenamiento ferromagnético¹³⁰ y éste a su vez se ve afectado por distorsiones en la red, como la distorsión de tipo Jahn Teller o la de tipo rotacional,¹³² ambas explicadas por un mecanismo de intercambio doble.¹²⁸⁻¹³⁵ Las distorsiones de tipo rotacional ocurren en el octaedro de MnO_6 y se deben a las diferencias entre el radio iónico promedio de las especies en los sitios A, r_a , y el radio iónico del manganeso r_{Mn} .¹³² La distorsión de tipo Jahn Teller del octaedro $Mn^{3+}O_6$ se origina por la

presencia de un electrón en un orbital degenerado del ión Mn^{3+} . Los dos tipos de distorsiones se mueven con los electrones y su magnitud y coherencia espacial dependen del grado de dopaje y el factor de tolerancia t (factor de tolerancia $t=(r_a+r_o)/\sqrt{2}(r_{Mn}+r_o)$ de la estructura perovskita, calculados y mostrados en la Tabla 1).¹³² Así, cuando cambia la relación iónica Mn^{3+}/Mn^{4+} en la estructura, cambia r_a , generándose distorsiones de los dos tipos.

Tabla 5.3.1 Factores de tolerancia de los sistemas estudiados.

<i>Sistema</i>	<i>Factor de tolerancia</i> $t=(r_{La}+r_o)/\sqrt{2}(r_{Mn}+r_o)$
<i>LM2</i>	<i>0.7938</i>
<i>LM3</i>	<i>0.8499</i>
<i>LM4</i>	<i>0.8765</i>

Para determinar las distorsiones en la red, se han realizado numerosos estudios estructurales por espectroscopia Raman de manganitas de lantano en los cuales reportan variaciones en estructura ortorrómbica/romboédrica, sustitución en sitios A o B, presión de oxígeno en la síntesis, tamaño de partícula, potencia del láser con el que se mide, temperaturas, presentación (en películas o en cerámicos en volumen).^{132, 136-148}

En la figura 5.3.3 se presentan los espectros de dispersión Raman de manganitas de lantano obtenidas a partir de diferentes óxidos de manganeso por mecano-síntesis. En los reportes revisados, se encontró que las distorsiones de Jahn Teller están relacionadas con los picos de alta frecuencia y su ensanchamiento para ambas estructuras, ortorrómbica y romboédrica.^{132, 136-148} En los espectros de la figura 5.3.3 se observan estos picos a ~ 480 y ~ 610 cm^{-1} relacionados con los fonones A_g y B_{2g} de flexión y encogimiento del octaedro MnO_6 respectivamente, ensanchados en mayor proporción para las manganitas LM2 y LM3. El desplazamiento Raman del pico ancho de LM3 está desplazado hacia el azul con respecto a los dos anteriores, esto debido a que la magnitud de la distorsión para esta manganita (preparada a partir de Mn^{III}) es menor.

Para la estructura ortorrómbica Abrashev,¹³² Ding,¹³⁶ Gnezdilov¹³⁸, Granado,^{139, 140} Iliev,¹⁴¹ Kartopu¹⁴² y Laiho¹⁴³ coinciden en que ésta presenta modos activos en ~ 280 , ~ 490 y ~ 610 cm^{-1} , aunque con pequeñas variaciones debidas a las condiciones con las que se obtuvieron los

espectros. La vibración relacionada con el pico alrededor de 275 cm^{-1} es rotacional (A_g) del octaedro MnO_6 . La manganita LM4 tiene mayor proporción de fase ortorrómbica, como se mostró en la figura 5.3.3 y presenta estos picos principalmente.

Los picos de la estructura romboédrica se reportan ^{139-141, 143-146} en ~ 220 , ~ 310 , ~ 430 y $\sim 595\text{ cm}^{-1}$; estos picos los presenta claramente la manganita LM2, que es principalmente romboédrica (ver Figura 5.1.1. 11).

Laiho ¹⁴³ además reporta modos activos en 275 , 495 y 615 cm^{-1} a temperatura ambiente y a 240 , 500 y 630 cm^{-1} a temperaturas de 100 y 20 K para la estructura cúbica de la manganita. Estos picos se pueden observar en los espectros tomados para las tres manganitas presentadas en la Figura 5.1.1. 12.

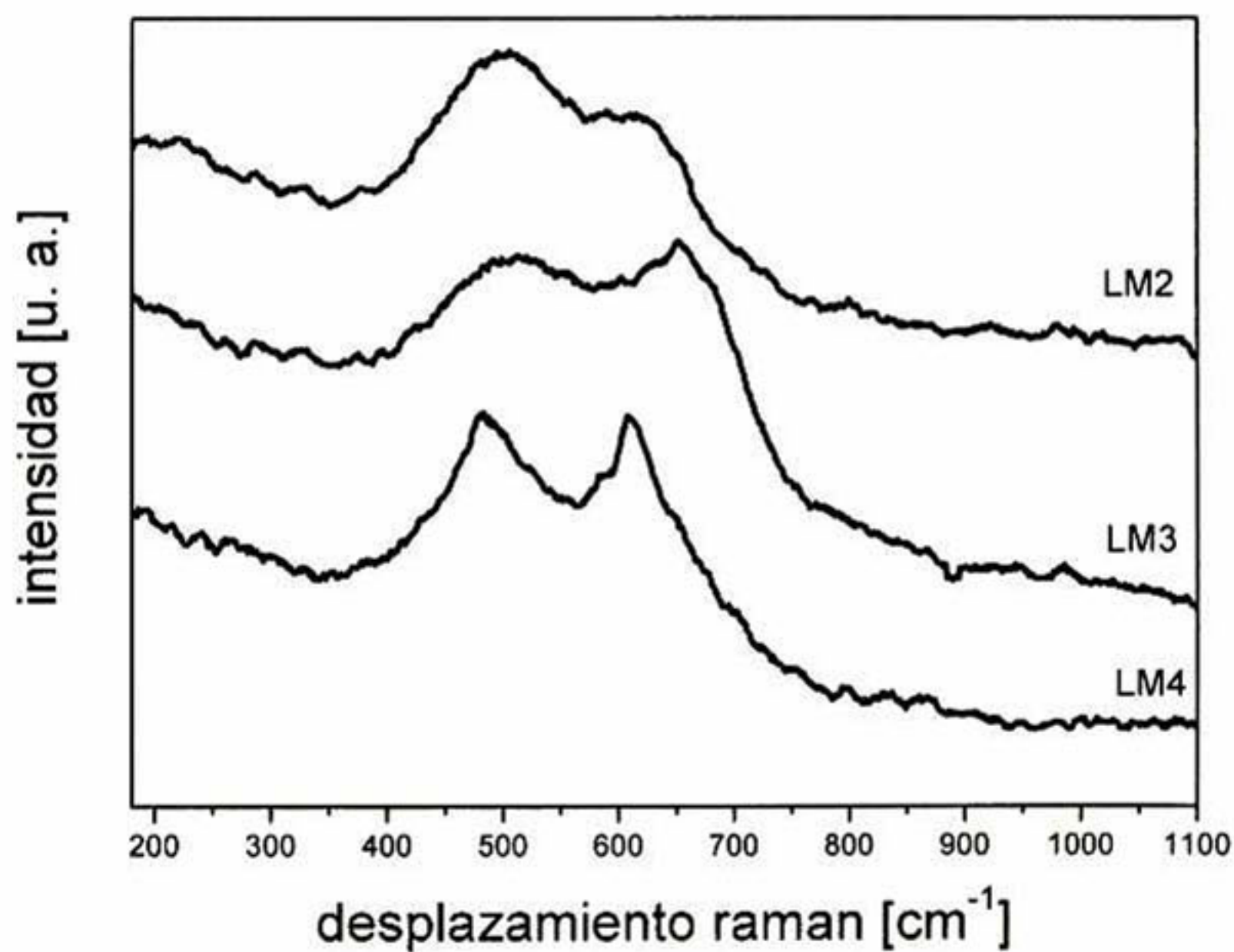


Figura 5.3. 4 Espectros Raman de manganitas de lantano: comparación entre las diferentes estructuras obtenidas.

5.4. Interfase cátodo-electrolito.

5.4.1. Mezclas de polvos YPSZ-LSM

La figura 5.4.1.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de mezclas 1:1 en peso de zirconia parcialmente tetragonal estabilizada con ytria (YPSZ) con manganitas de lantano

sintetizadas a partir de diferentes óxidos de manganeso como precursores (LaMnO_3 , LMz) sin tratamiento térmico (figuras 5.4.1.1 a, 5.4.1.2 e y 5.4.1.3 i) y tratados térmicamente a 1300°C (figuras 5.4.1.1 b-5.4.1.1 d, 5.4.1.2 f– 5.4.1.2 h y 5.4.1.3 j- 5.4.1.3 l).

Las figuras 5.4.1.1 a-b, 5.4.1.2 e-f y 5.4.1.3 i-j corresponden a mezclas de YPSZ con manganitas no-dopadas preparadas a partir de Mn^{II} , Mn^{III} y Mn^{IV} respectivamente. En estas figuras se puede observar un incremento en la intensidad, así como un ensanchamiento de picos como función de la temperatura del tratamiento térmico.

También se pueden observar cambios en la intensidad de los picos principales de manganita de lantano (LM) obtenida a partir de Mn^{II} , Mn^{III} y Mn^{IV} en mezclas sin tratamiento térmico con respecto al pico principal de la zirconia tetragonal (ZT). El pico principal de LM a partir de Mn^{II} es más intenso que el pico principal de la zirconia tetragonal, en este caso en particular, la LM fue obtenida por calcinación después de la molienda, dando como resultado un tamaño de grano mayor que para las otras manganitas obtenidas en una etapa de molienda mecánica de alta energía (ver figura 5.4.1.1a).³³ Después del tratamiento térmico de esta mezcla, la intensidad del pico principal de LM a partir de Mn^{II} es menor que el pico de zirconia, indicando cambios en los tamaños de grano para ambos, la manganita de lantano y la zirconia, incrementándose en mayor proporción el tamaño de grano para la zirconia que para la LM.

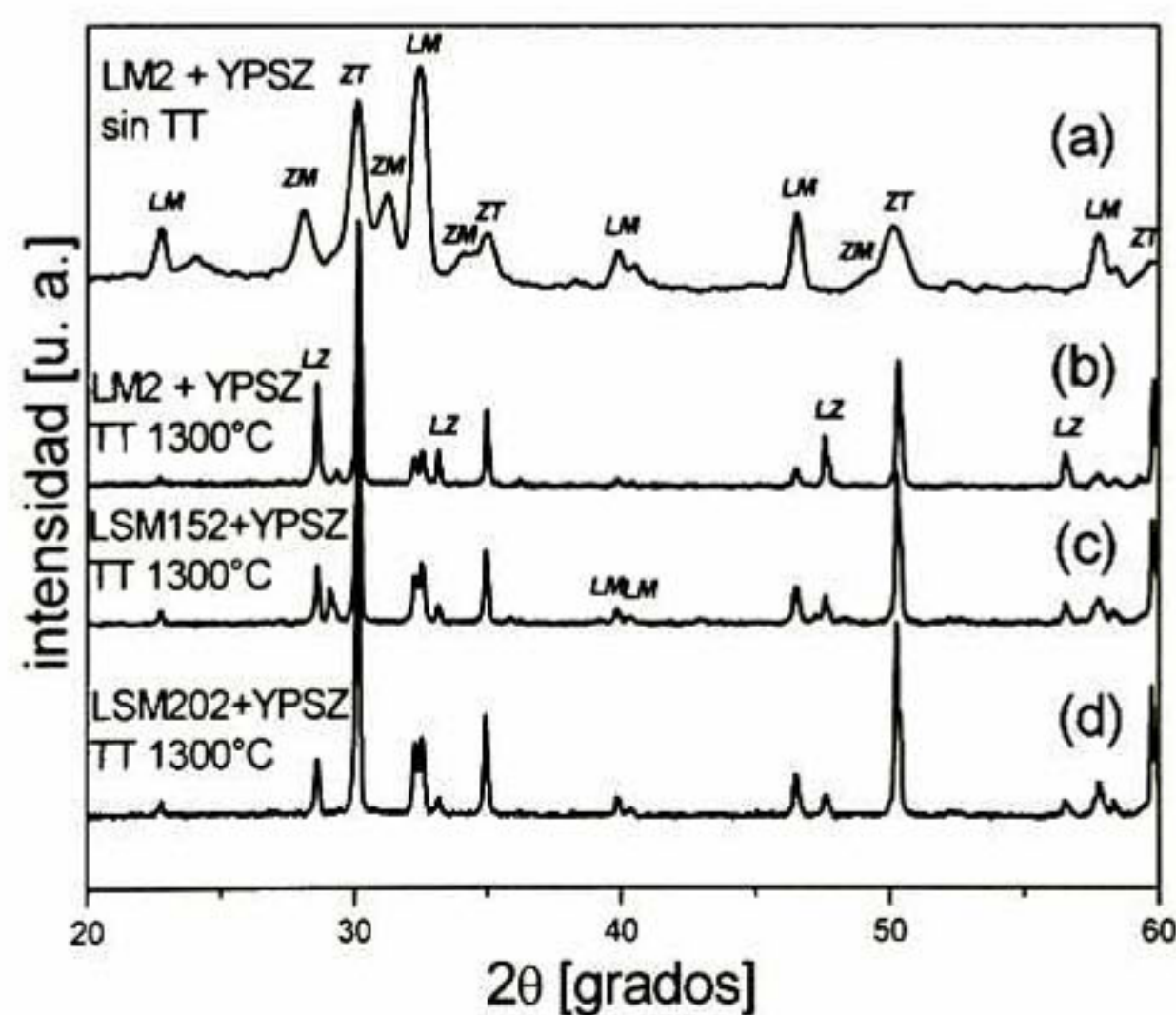


Figura 5.4.1. 1 Patrones de difracción de rayos X de mezclas de YPSZ con manganitas de lantano (a)-(d) preparados a partir de MnO , La_2O_3 y SrO por molienda y calcinación.

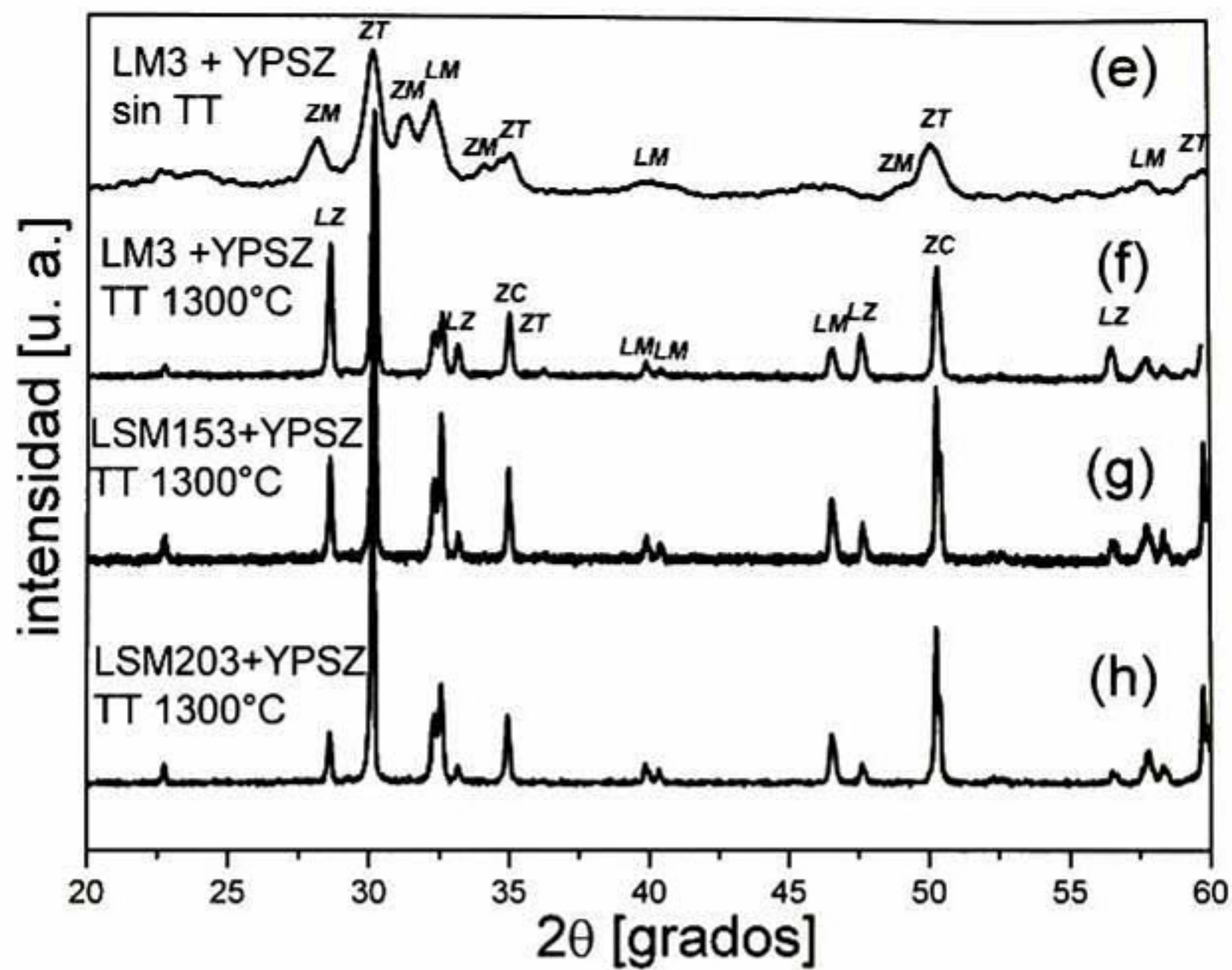


Figura 5.4.1. 1 Patrones de difracción de rayos X de mezclas de YPSZ con manganitas de lantano (e)-(h) preparadas a partir de Mn_2O_3 , La_2O_3 y SrO por mecano-síntesis.

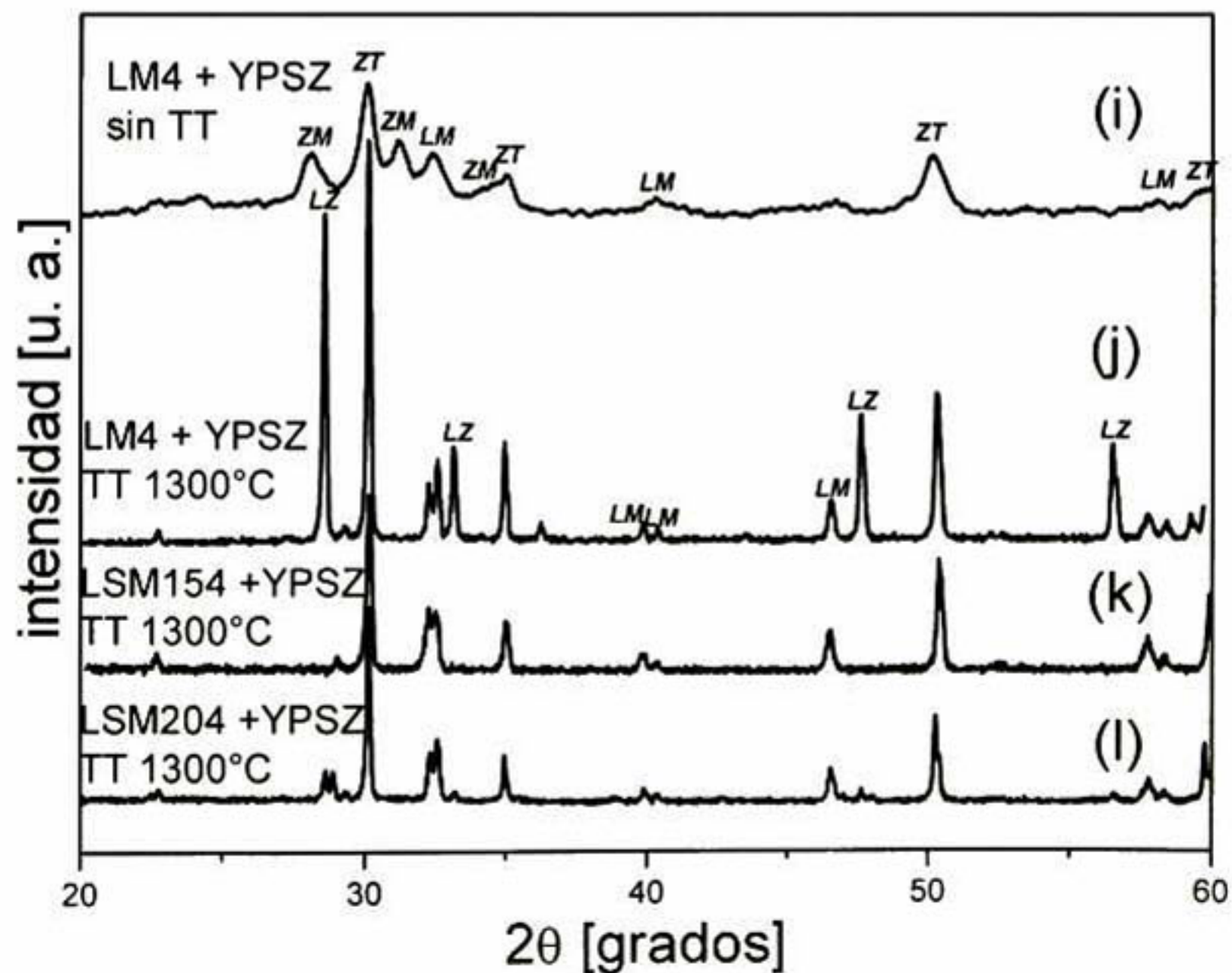


Figura 5.4.1. 1 Patrones de difracción de rayos X de mezclas de YPSZ con manganitas de lantano (i)-(l) preparadas a partir de MnO_2 , La_2O_3 y SrO por mecano-síntesis. Las mezclas de manganitas (a), (b), (e), (f), (i) y (j) no tienen estroncio. Mientras que las manganitas en las mezclas (c), (g) y (k) tienen 15% de Sr en sitios de La y (d), (h) y (l) tienen 20% de Sr en sitios La. Todas las mezclas fueron tratadas térmicamente a 1300°C excepto (a), (e) e (i) que no están tratadas térmicamente.

En la figura 5.4.1.1 c, 5.4.1.2 g y 5.4.1.3 k se presentan los patrones de difracción de las mezclas de YPSZ y manganita de lantano con 15% de estroncio en sitios atómicos de lantano sintetizados a partir de Mn^{II} , Mn^{III} y Mn^{IV} respectivamente, todos ellos tratados térmicamente a $1300^{\circ}C$. Los patrones de difracción de rayos X de manganitas de lantano con 20% de estroncio en sitios de lantano sintetizados a partir de Mn^{II} , Mn^{III} y Mn^{IV} y tratados térmicamente a $1300^{\circ}C$ se muestran en las figuras 5.4.1.1 d, 5.4.1.3 h y 5.4.1.3 i respectivamente. La fase monoclinica - presente en los polvos de YPSZ - desaparece después del tratamiento térmico para todas las mezclas preparadas a $1300^{\circ}C$, independientemente del número de oxidación del ión de manganeso. En las figuras 5.4.1.4-5.4.1.6 se muestran resultados de la cuantificación por refinamiento Rietveld de la fase monoclinica con respecto a la concentración molar de zirconia total en cada sistema estudiado.

En las figuras 5.4.1.7-5.4.1.12 se muestran los difractogramas de las mezclas tratadas térmicamente a 1000 , 1100 y $1200^{\circ}C$ respectivamente.

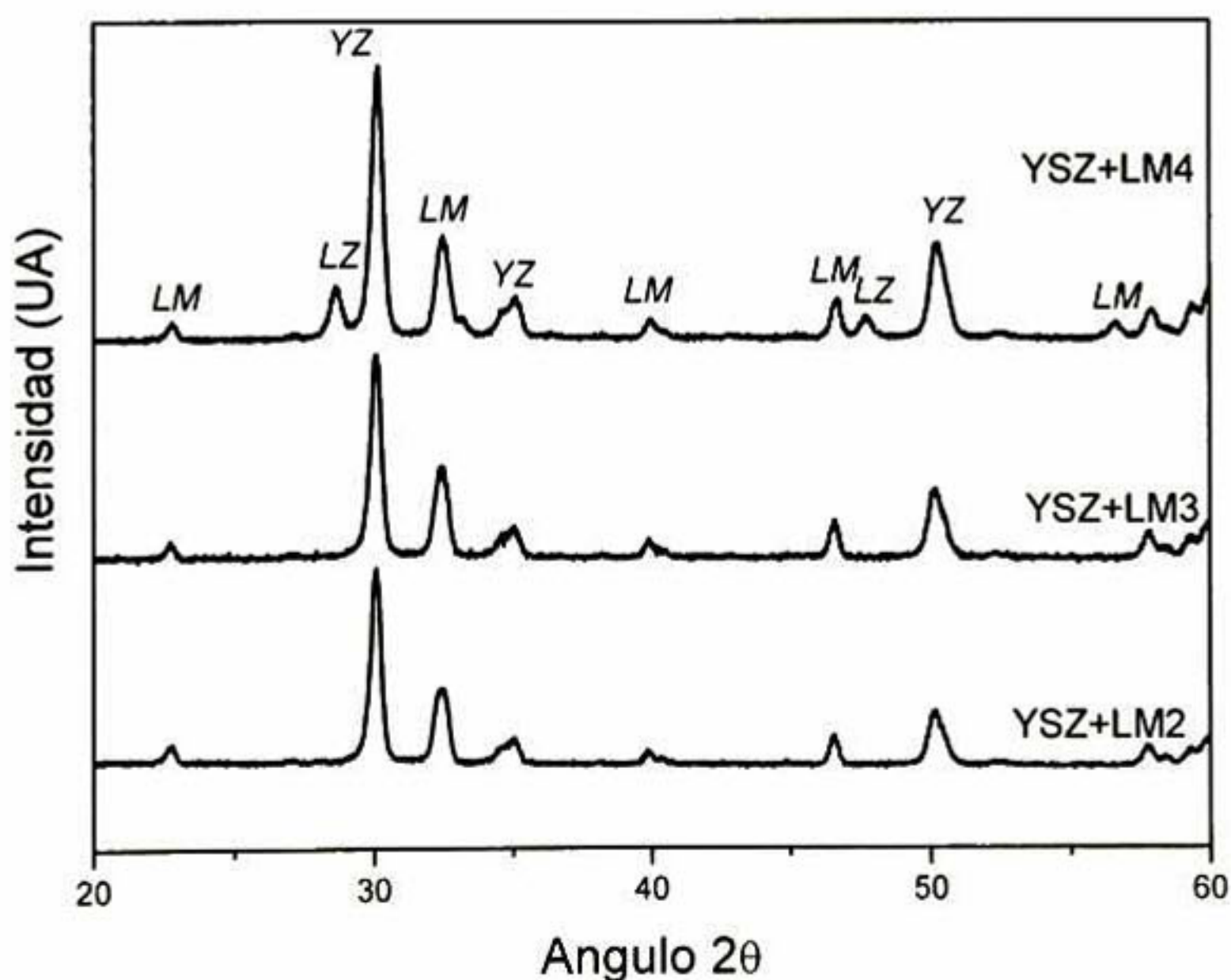


Figura 5.4.1. 2. Difractogramas correspondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LM sin dopar tratadas térmicamente a $1000^{\circ}C$.

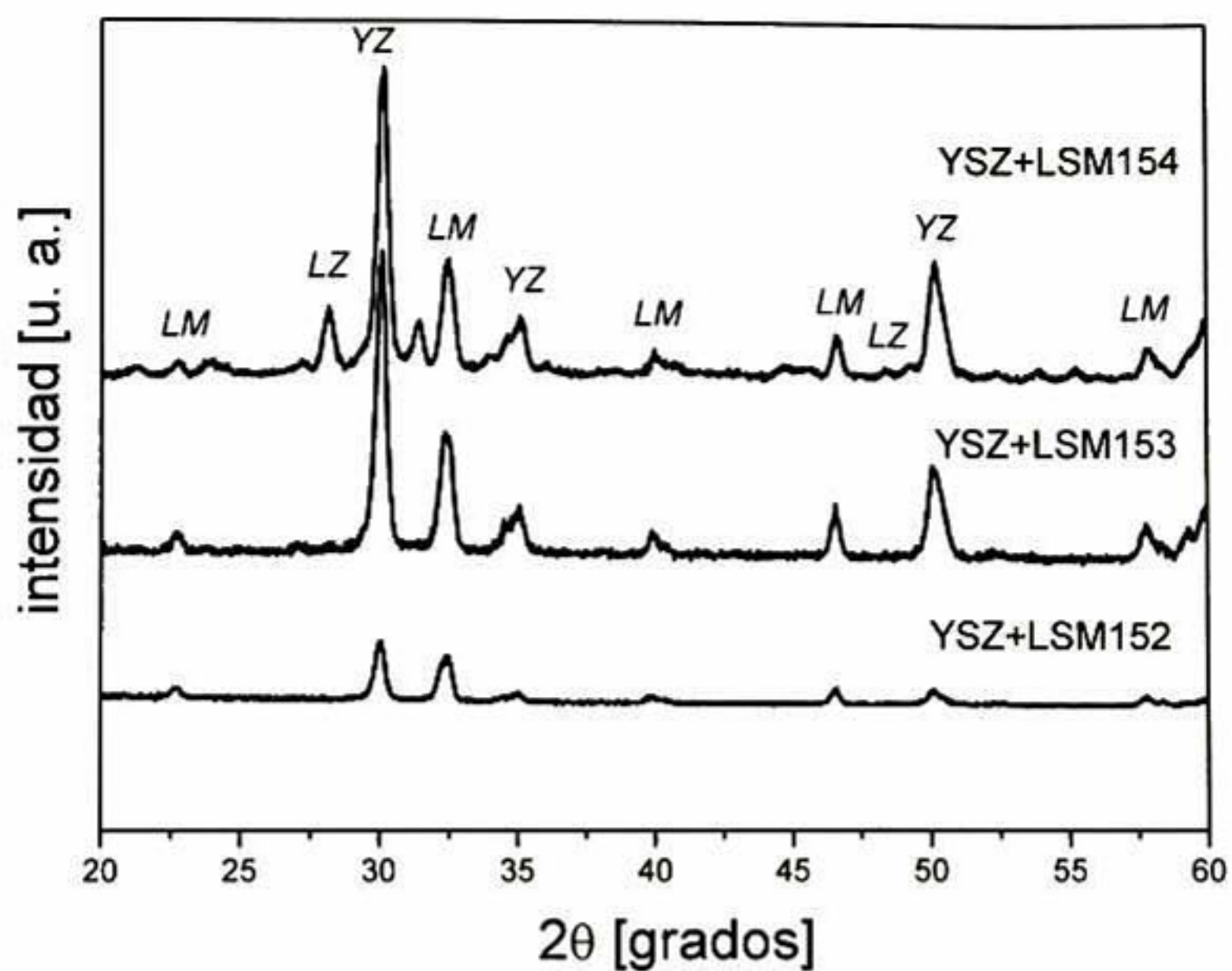


Figura 5.4.1. 3 Difractogramas dcorrespondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LSM con 15% de estroncio en sitios de lantano tratadas térmicamente a 1000°C.

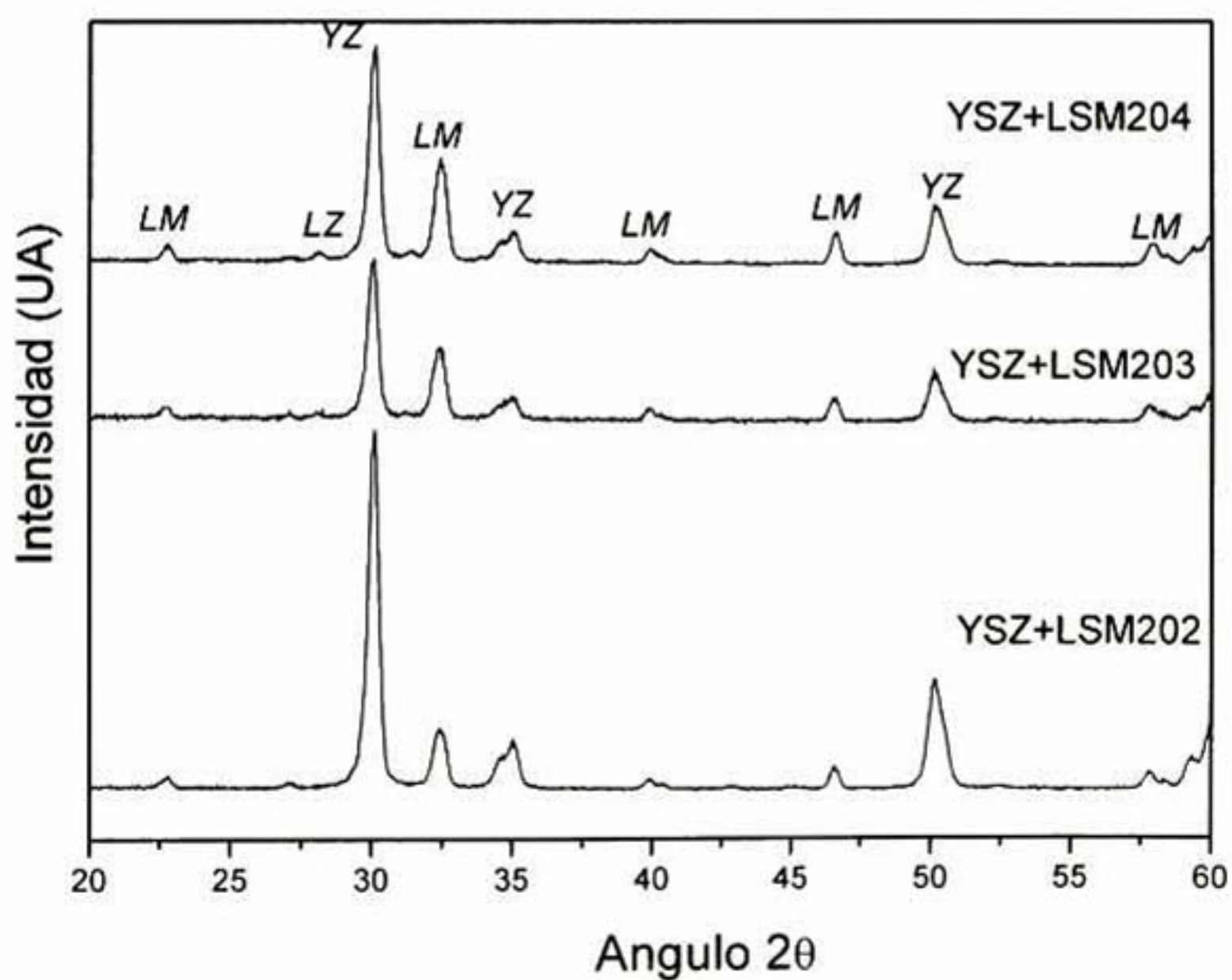


Figura 5.4.1. 4 Difractogramas dcorrespondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LSM con 20% de estroncio en sitios de lantano tratadas térmicamente a 1000°C.

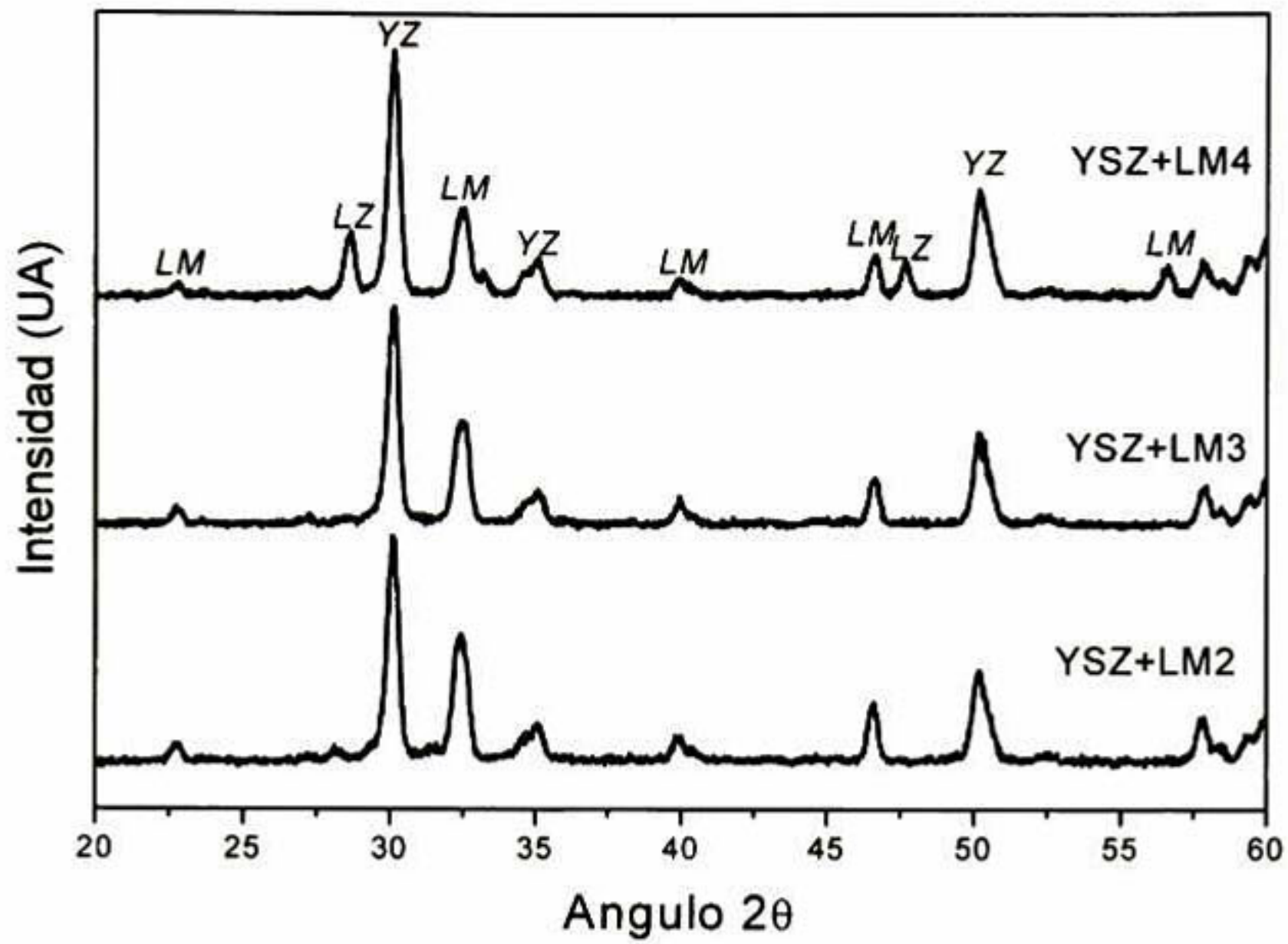


Figura 5.4.1. 5 Difractogramas correspondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LM sin dopar tratadas térmicamente a 1100°C.

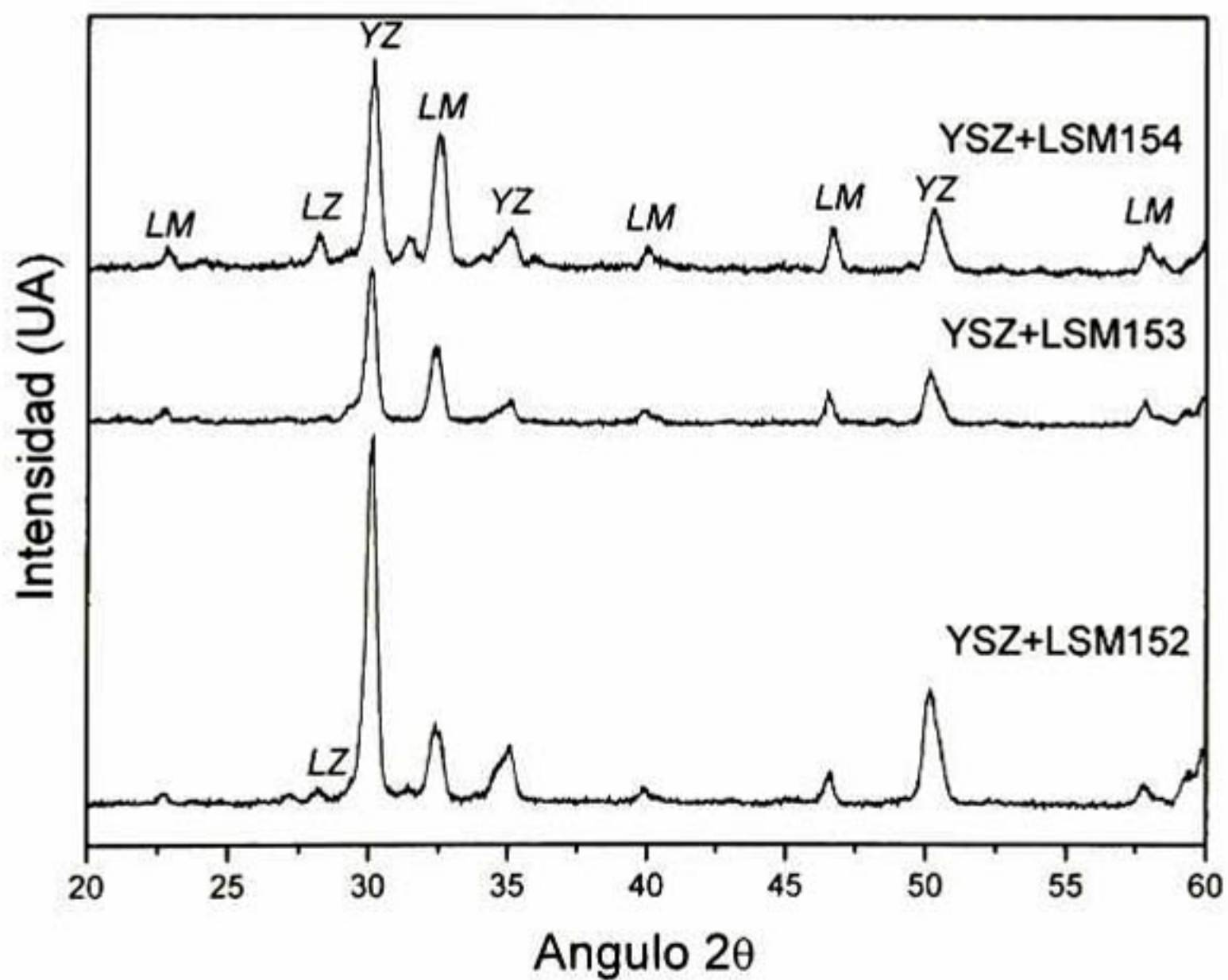


Figura 5.4.1. 5. Difractogramas dcorrespondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LSM con 15% de estroncio en sitios de lantano tratadas térmicamente a 1100°C.

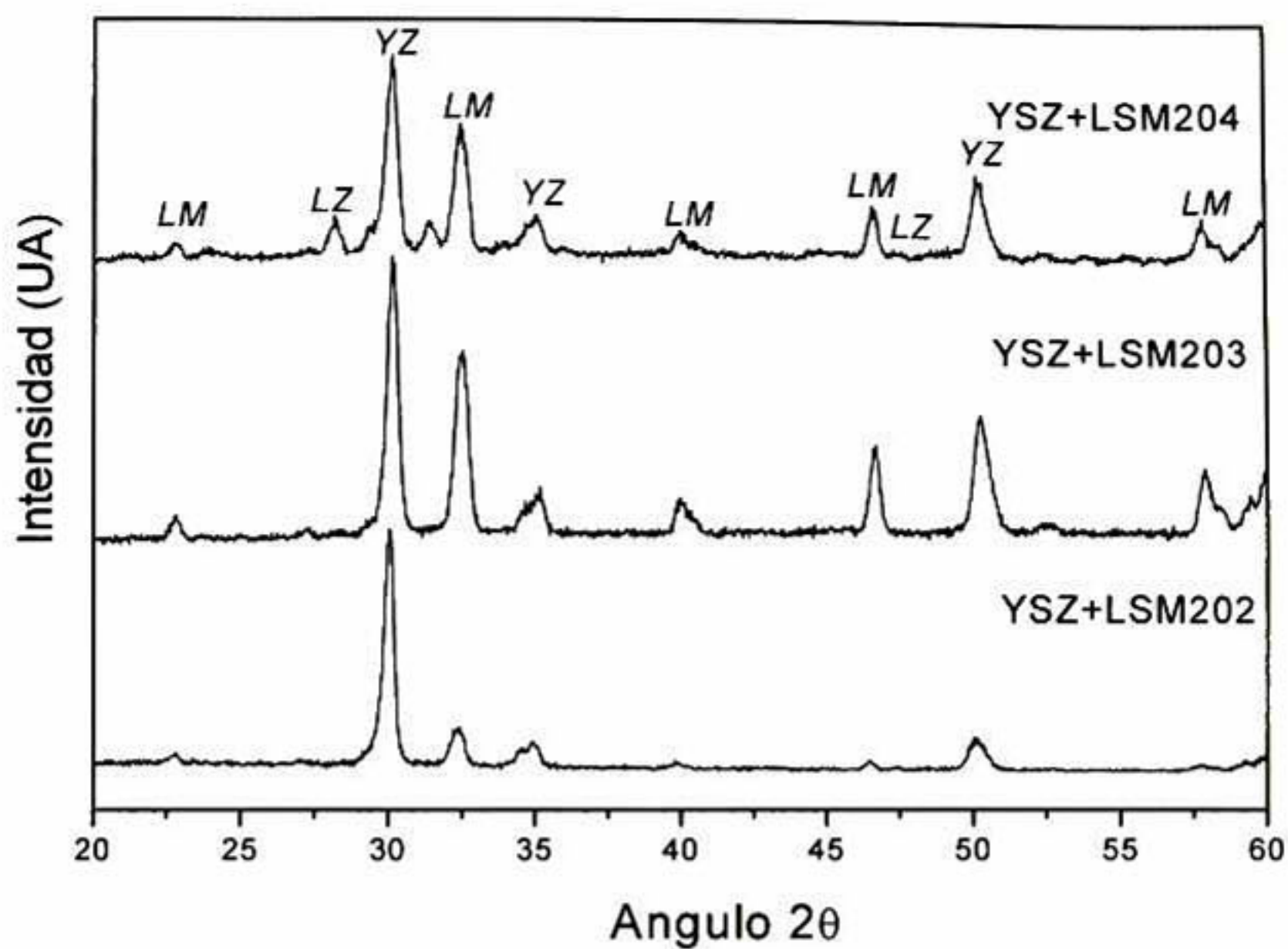


Figura 5.4.1. 6. Difractogramas correspondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LSM con 20% de estroncio en sitios de lantano tratadas térmicamente a 1100°C.

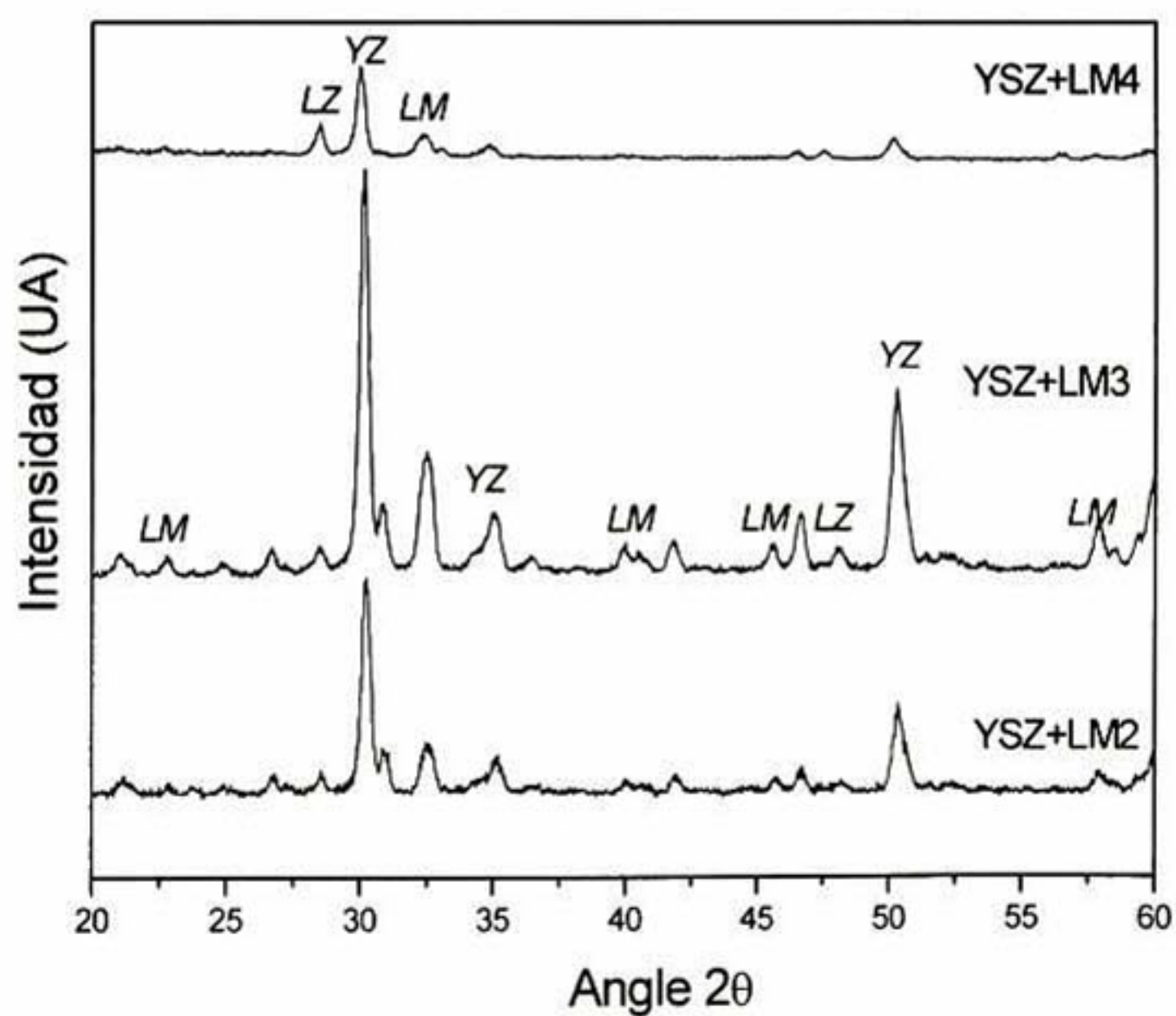


Figura 5.4.1. 7 Difractogramas correspondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LM sin dopar tratadas térmicamente a 1200°C.

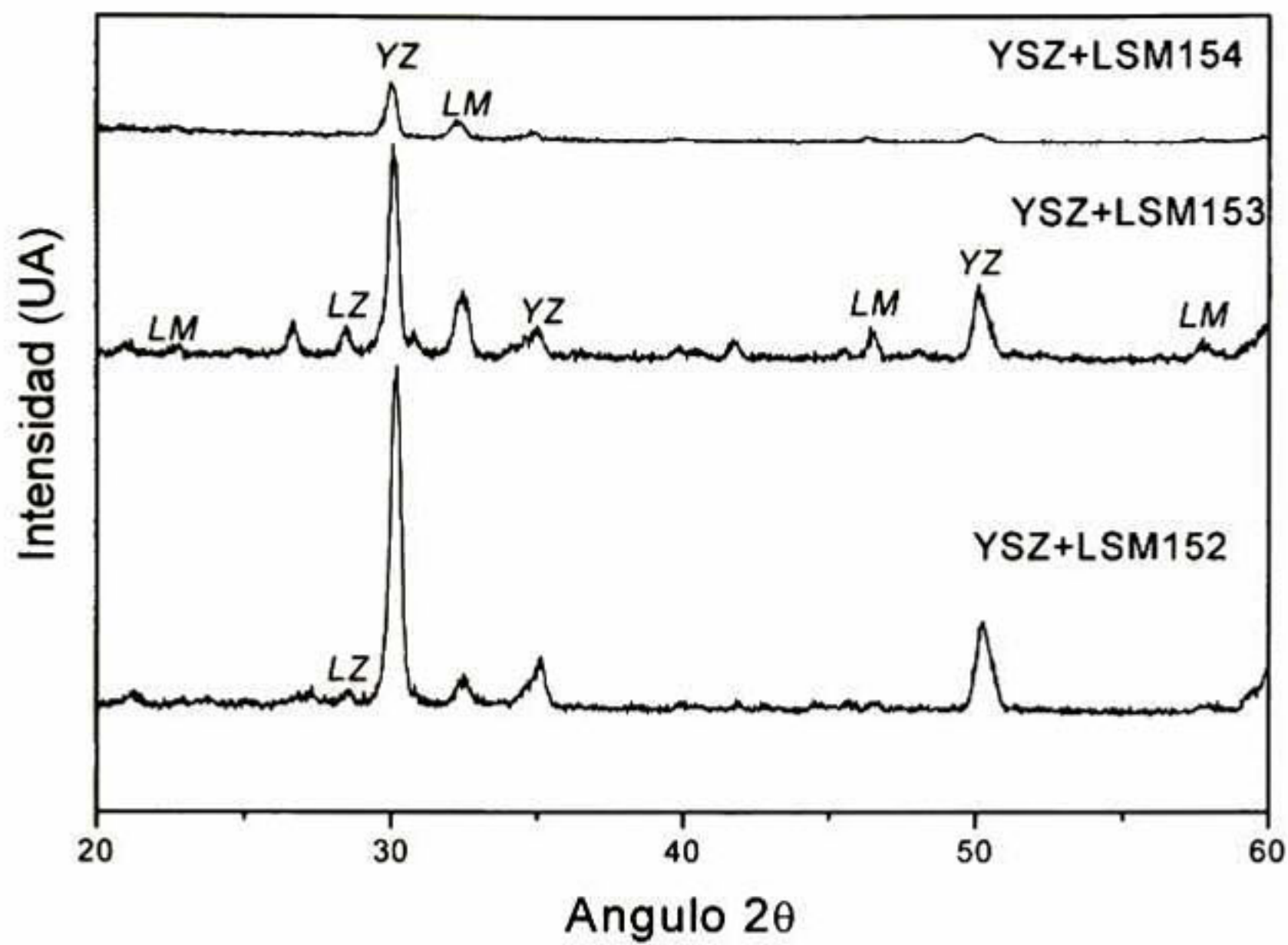


Figura 5.4.1. 8 Difractogramas correspondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LSM con 15% de estroncio en sitios de lantano tratadas térmicamente a 1200°C

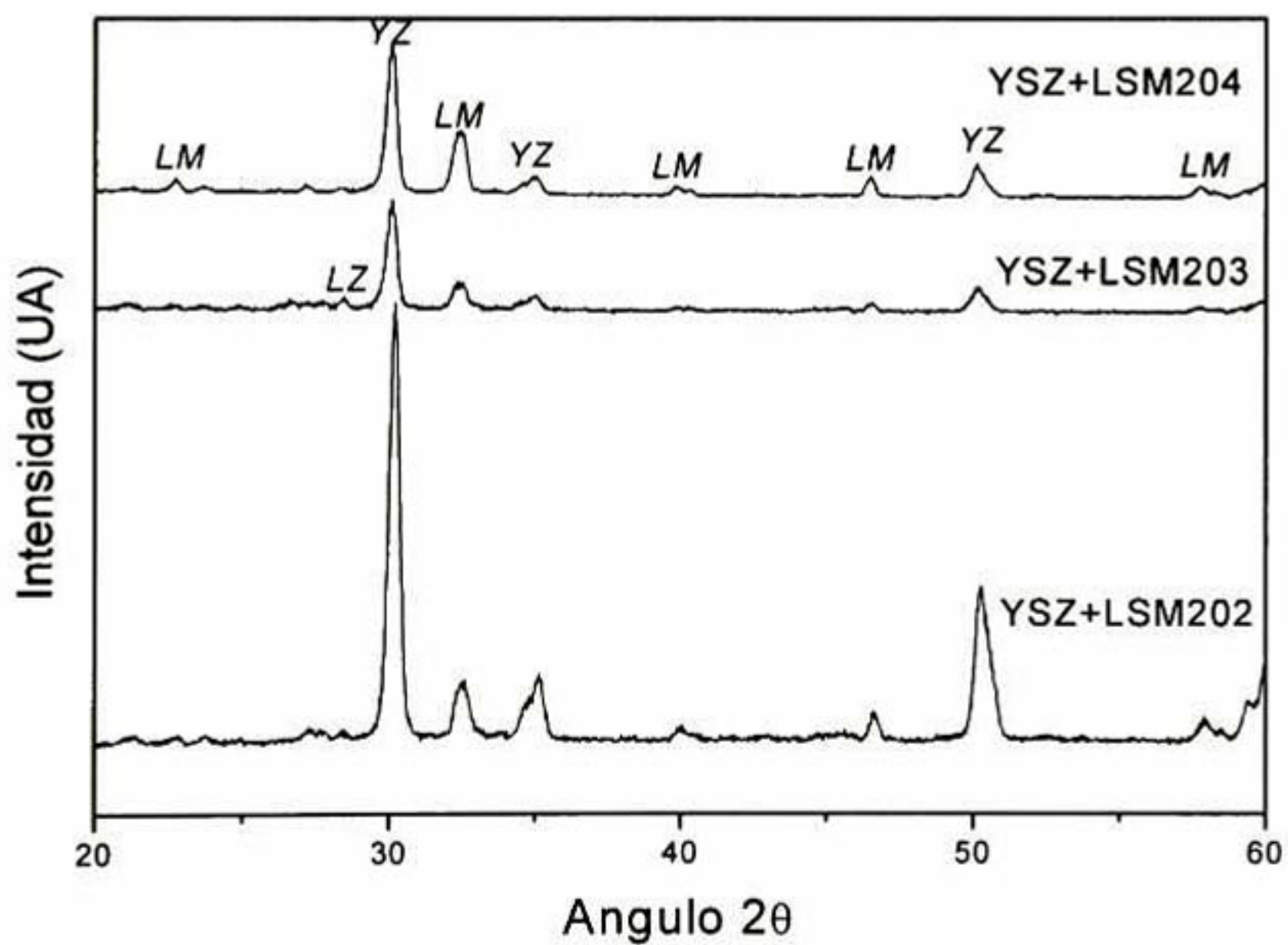


Figura 5.4.1. 9 Difractogramas correspondientes a probetas de mezclas 1:1 YPSZ/LSM con 20% de estroncio en sitios de lantano tratadas térmicamente a 1200°C.

En todos los difractogramas se observa la presencia de la manganita de lantano con estructura romboédrica, pero en ninguno de ellos existe la presencia de óxido de manganeso, como reporta Singhal² en referencia a que cuando se forma el óxido de lantano, se debe tener la formación de un óxido del metal de transición. Esta formación de óxidos metálicos podría ser sustituida por un cambio en el número de oxidación del manganeso o en la estequiometría del lantano. En la figura 5.4.1.10 se muestra el diagrama composicional, así como el diagrama de potencial químico reportados por Singhal.² El diagrama composicional presentado sin considerar la no-estequiometría de lantano indica que el LaMnO_3 y el ZrO_2 pueden coexistir, representado en la figura por la línea que los une. Pero también el LaMnO_3 tiene una línea que lo une con el $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Cuando existe no-estequiometría de lantano, estas líneas cambian a líneas de tres fases. Esto también es representado en el diagrama de potencial químico mostrado en la figura 5.4.1.10 de la derecha.

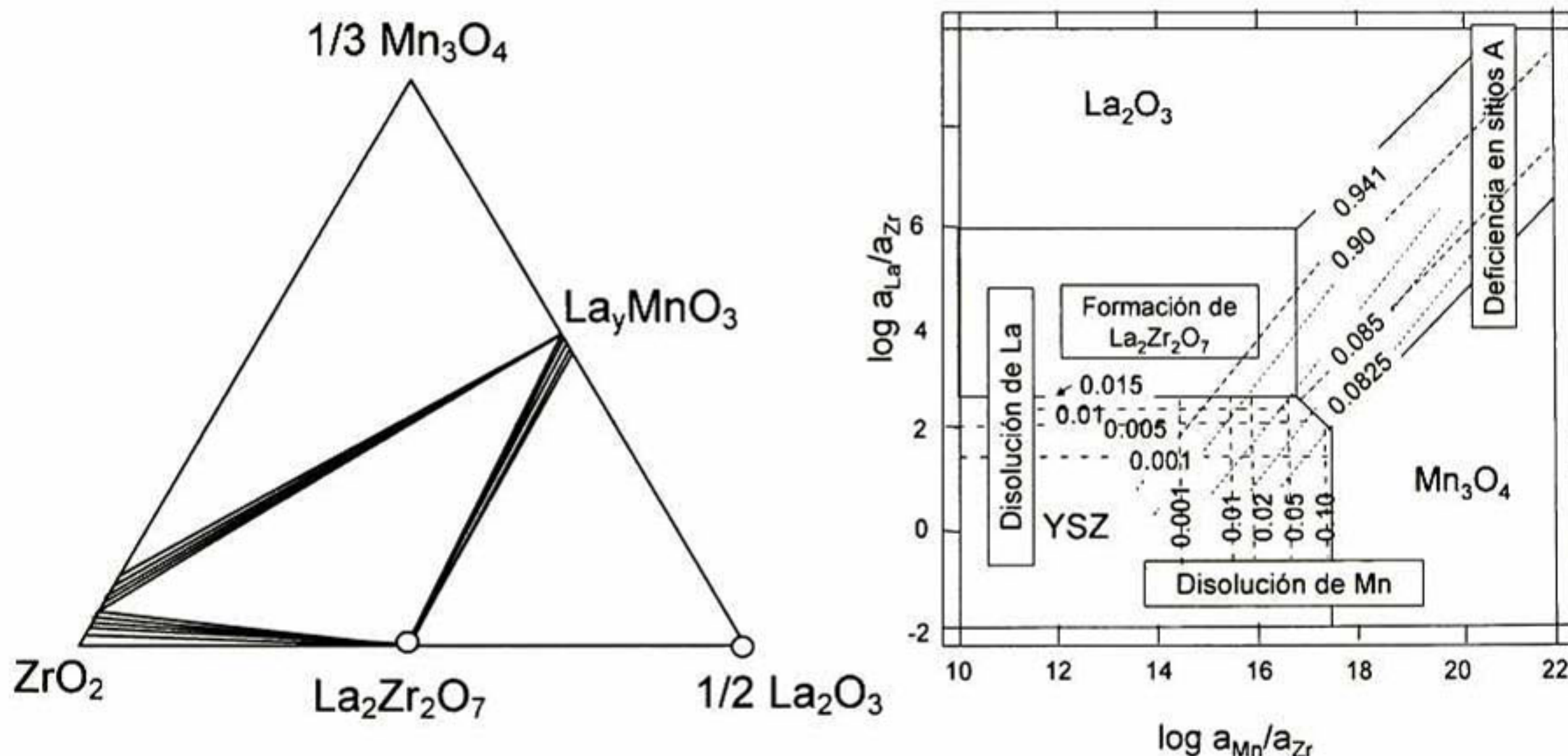
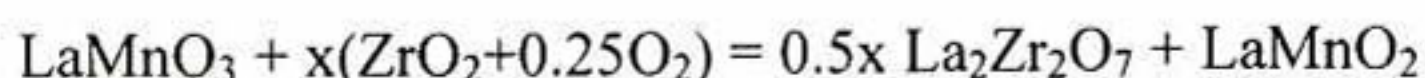


Figura 5.4.1. 10 Diagrama composicional (izquierda) y de potencial químico (derecha) para el sistema La-Mn-Zr-O.²

Esta aseveración, también es representada² por la ecuación:



En esta reacción, los iones de manganeso se oxidan y el oxígeno actúa como reactivo. Para manganitas con deficiencia en sitios A ($\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$), la solubilidad del manganeso en zirconia aumenta. Sin embargo, la disolución de manganeso no cambia demasiado la conductividad.²

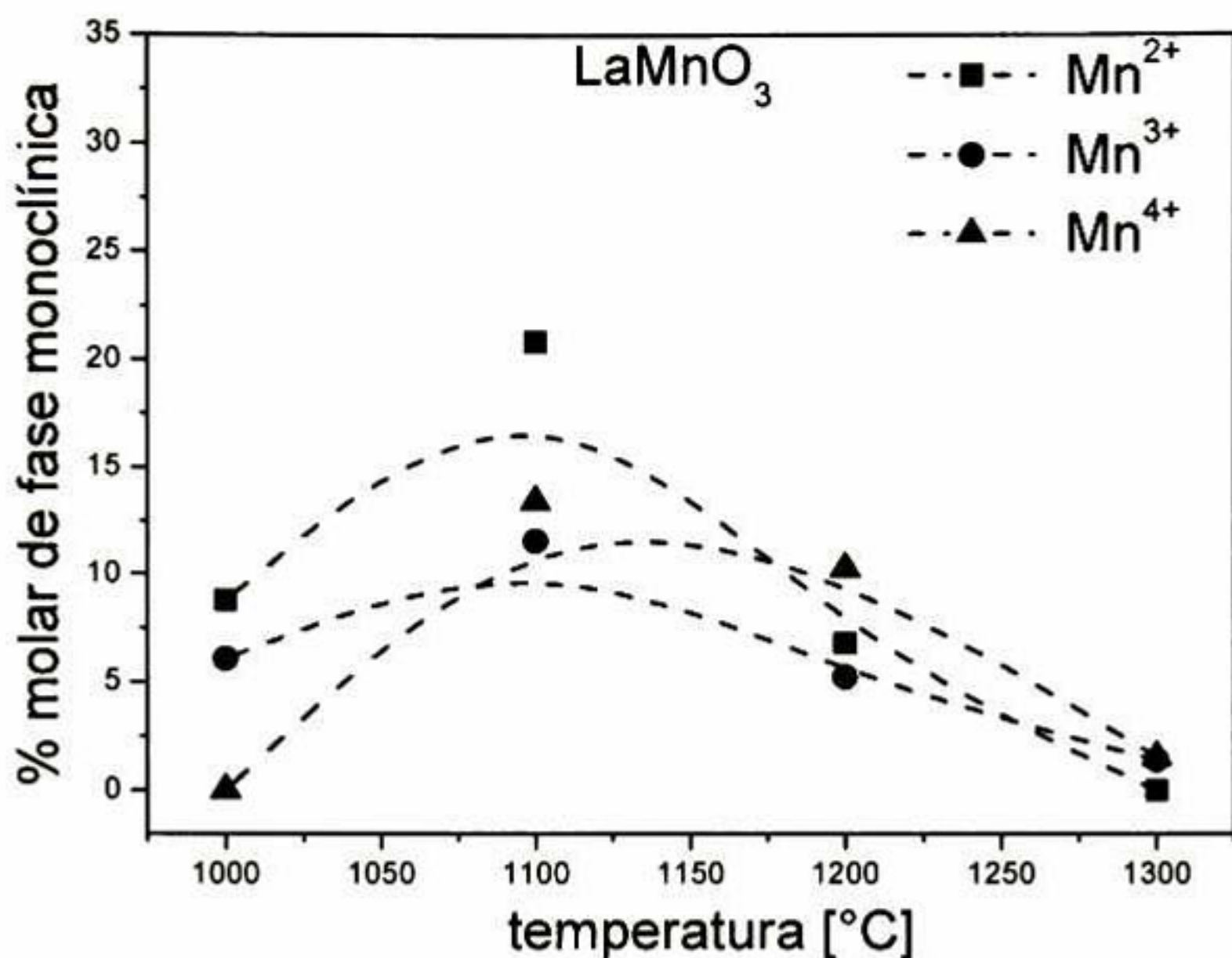


Figura 5.4.1. 11 Resultados de cuantificación del porcentaje molar de fase monoclinica de zirconia con respecto a la zirconia total en mezclas de YPSZ con manganitas de lantano sin dopar (LM) tratadas térmicamente a temperaturas de 1000 a 1300°C.

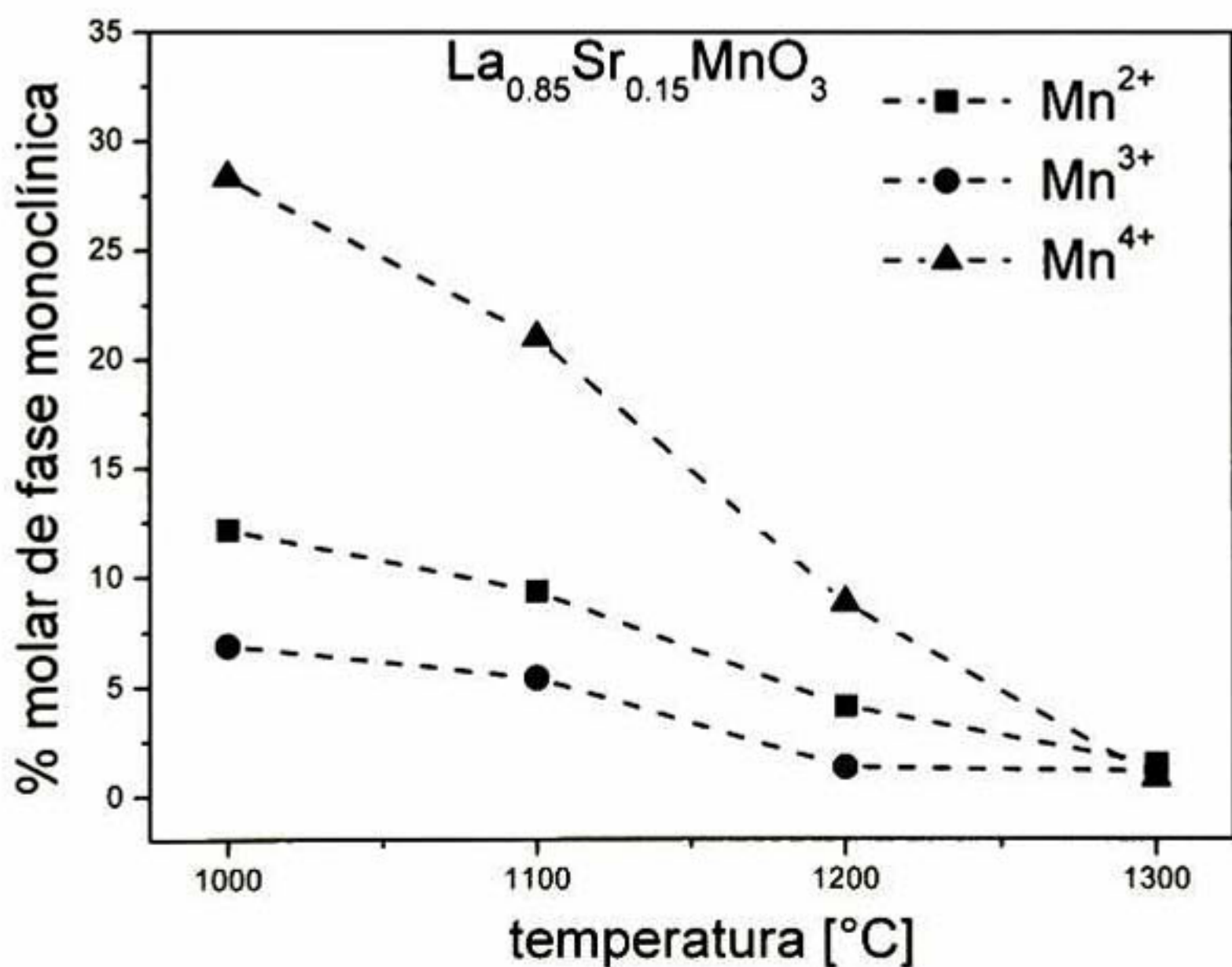


Figura 5.4.1. 12 Resultados de cuantificación del porcentaje molar de fase monoclinica de zirconia con respecto a la zirconia total en mezclas de YPSZ con manganitas de lantano con 15% de estroncio en sitios de La (LSM15) tratadas térmicamente a temperaturas de 1000 a 1300°C.

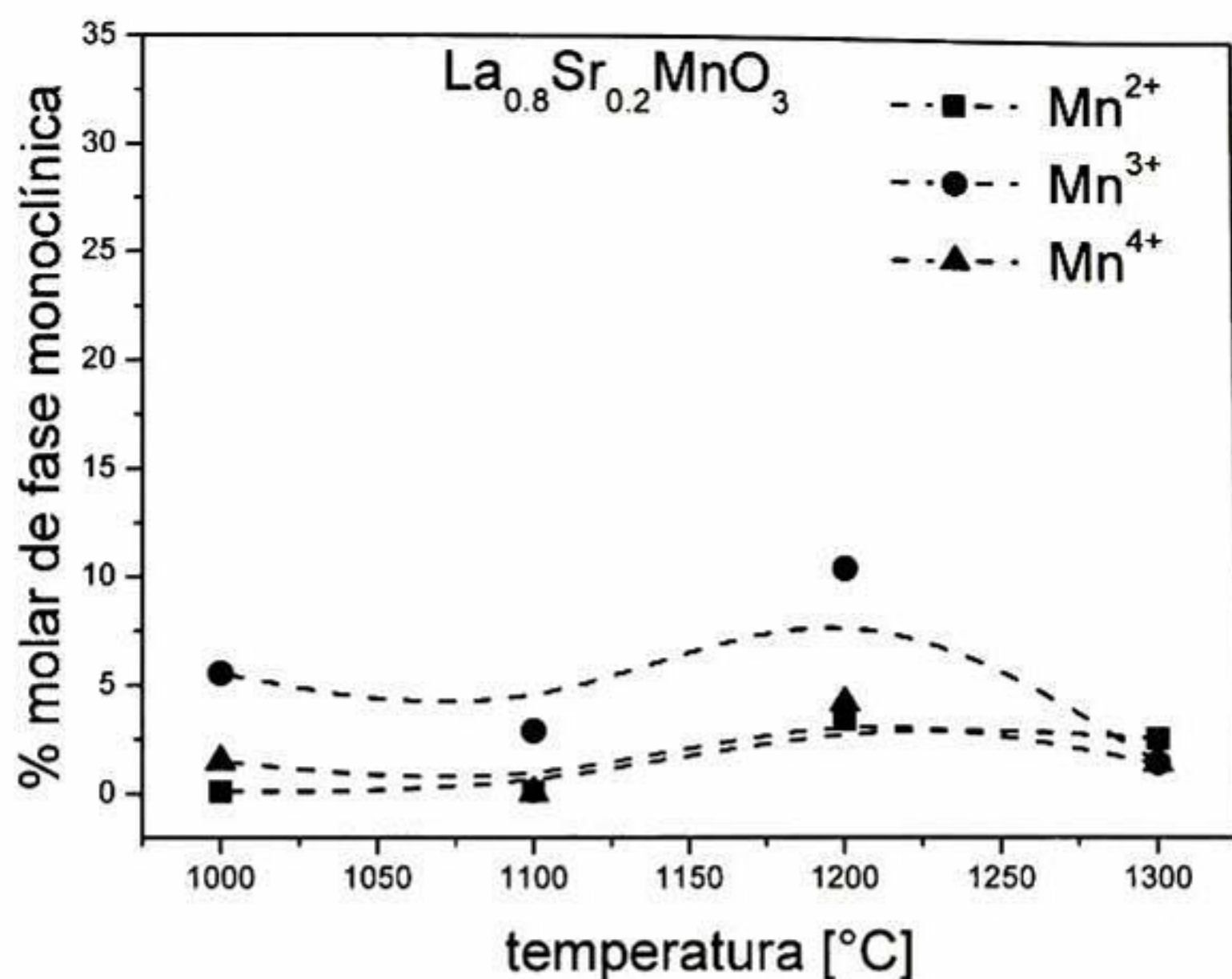


Figura 5.4.1. 13 Resultados de cuantificación del porcentaje molar de fase monoclinica de zirconia con respecto a la zirconia total en mezclas de YPSZ con manganitas de lantano con 20% de estroncio en sitios de La (LSM20) tratadas térmicamente a temperaturas de 1000 a 1300°C.

En todos los casos, hay un mínimo de fase monoclinica de zirconia a 1300°C. El tratamiento térmico alrededor de 1100°C de las mezclas de YSZ con manganitas no-dopadas, resulta en un incremento en la fase monoclinica con respecto a la mezcla tratada térmicamente a 1000°C. Este comportamiento puede relacionarse con las temperaturas para la transformación de fase monoclinica a tetragonal reportadas por Scout (ver figura 5.4.1.16).¹⁴⁹ Una disminución en la fase monoclinica resulta en el aumento de fase cúbica (no mostrada en la figura) en lugar de tetragonal. Este efecto es diferente para manganitas dopadas con Sr, para 15% de Sr en sitios La existe una tendencia a disminuir la fase monoclinica, con cambios en fase tetragonal a cúbica.

Este comportamiento es similar en todos los difractogramas de las muestras preparadas. Con 20% de Sr en sitios La aumenta la cantidad de fase monoclinica en 1200°C. De manera similar a los resultados obtenidos en el caso sin dopaje, la fase monoclinica logra su mínimo a 1300°C. Estos cambios pueden asociarse con la estequiometría de lantano en las manganitas como sigue: un exceso de lantano estabiliza la fase cúbica de la zirconia alrededor de 1100°C para manganitas sin dopar y alrededor de 1200°C para 20% de estroncio en LM.

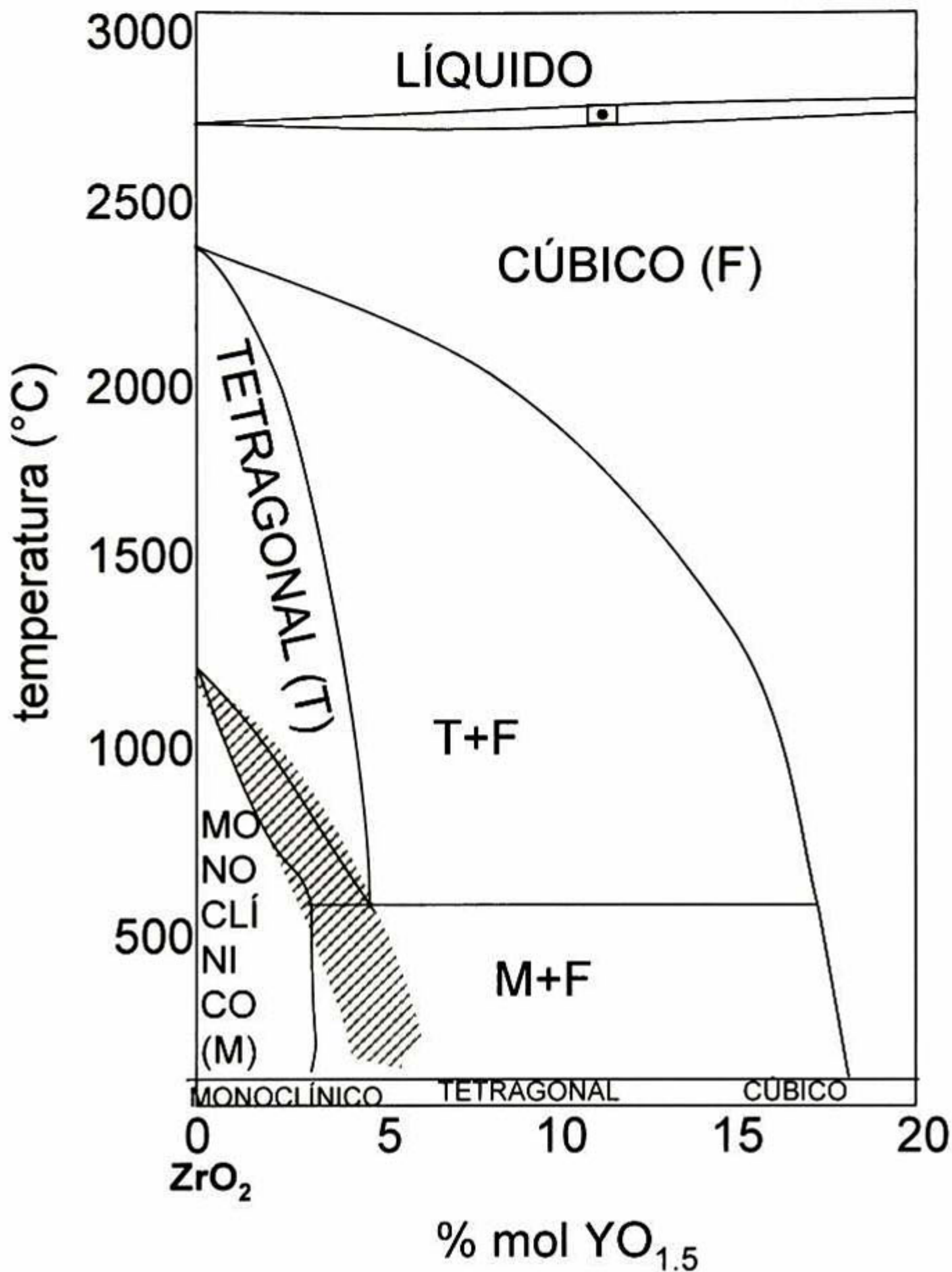


Figura 5.4.1. 14 Diagrama de fases binario $ZrO_2 - Y_2O_3$.¹⁴⁹

Además, el número de oxidación del manganeso desplaza la concentración de fase monoclinica, contribuyendo a la no estequiometría de manganitas de lantano. De acuerdo con los resultados presentados aquí, la estabilización completa de la fase de alta temperatura de la zirconia (cúbica $Fm3m$, $a=5.140078 \text{ \AA}$) se puede obtener usando manganita de lantano sintetizada a partir de Mn^{II} (principalmente romboédrica). Para este sistema, la fase monoclinica se mantiene por debajo de 10% mol en el rango estudiado. La transformación de fase de tetragonal a cúbica se observa después del tratamiento térmico en el rango de 1100-1200°C. Para aplicaciones en celdas de combustible de óxidos sólidos, la fase cúbica de la zirconia es la más

deseable, ya que no se efectúan cambios en la estructura y las propiedades termomecánicas con variaciones en la temperatura.

Como se mencionó anteriormente, en las figuras 5.4.1.1-5.4.1.12 se muestra cualitativamente la cantidad de zirconatos de lantano y estroncio como función de todas las variables utilizadas: el número de oxidación del manganeso en las manganitas preparadas, el contenido de estroncio en sitios atómicos de La y las diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Con el objeto de cuantificar estos cambios, se realizó un refinamiento Rietveld en mezclas tratadas térmicamente a temperaturas de 1000 a 1300°C. Los resultados de los refinamientos para la cuantificación de los pirocloros $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y las perovskitas SrZrO_3 se muestran en las figuras 5.4.1.17-5.4.1.19, Para las manganitas sin dopaje, el mayor contenido de zirconato de lantano se obtuvo para la manganita obtenida a partir de Mn^{IV} como precursor y aumenta con un incremento en la temperatura. Los resultados muestran que para la manganita de lantano con 15% de estroncio en sitios La ocurre lo opuesto. Esto es, no hay formación de zirconato de lantano para las mezclas de YSZ con manganitas preparadas a partir de Mn^{IV} . Sin embargo, el contenido de zirconato de estroncio a 1200°C es el mayor para estas mezclas. Para una substitución de 20% de estroncio, el contenido de zirconato de estroncio es del orden de trazas en todos los casos y el zirconato de lantano aparece solo a 1300°C.

En la tecnología de celdas de combustible de óxidos sólidos, con el objetivo de incrementar la eficiencia de la celda es conveniente maximizar la conductividad iónica, sobre todo en la interfase cátodo-electrolito, lo cual se logra aumentando los puntos de unión de tres fases (TPB). De esta manera, la mecano-síntesis de manganitas de lantano, que es el caso de las LM preparadas a partir de Mn^{III} y Mn^{IV} proporciona una mayor área superficial y con ello mayor actividad cinética que las otras técnicas de síntesis y procesamiento de manganitas de lantano. Así, para estas mezclas se espera un aumento en la cantidad de TPBs en la interfase con la zirconia. Sin embargo, se puede aplicar la misma hipótesis con la energía superficial que promueve el proceso de difusión de lantano en la zirconia, dando lugar a la formación de fases tipo pirocloro (LZ, zirconatos de lantano). En base a esto, se esperaría que para aplicaciones en cátodos de celdas de combustible la mejor opción es el uso de LM obtenido a partir de Mn^{IV} con 15% atómico de estroncio en sitios de lantano. Los resultados experimentales presentados aquí soportan esta hipótesis, ya que se cuantificó la menor cantidad de zirconato de lantano en todas las temperaturas para mezclas preparadas con LM obtenida a partir de Mn^{IV} .

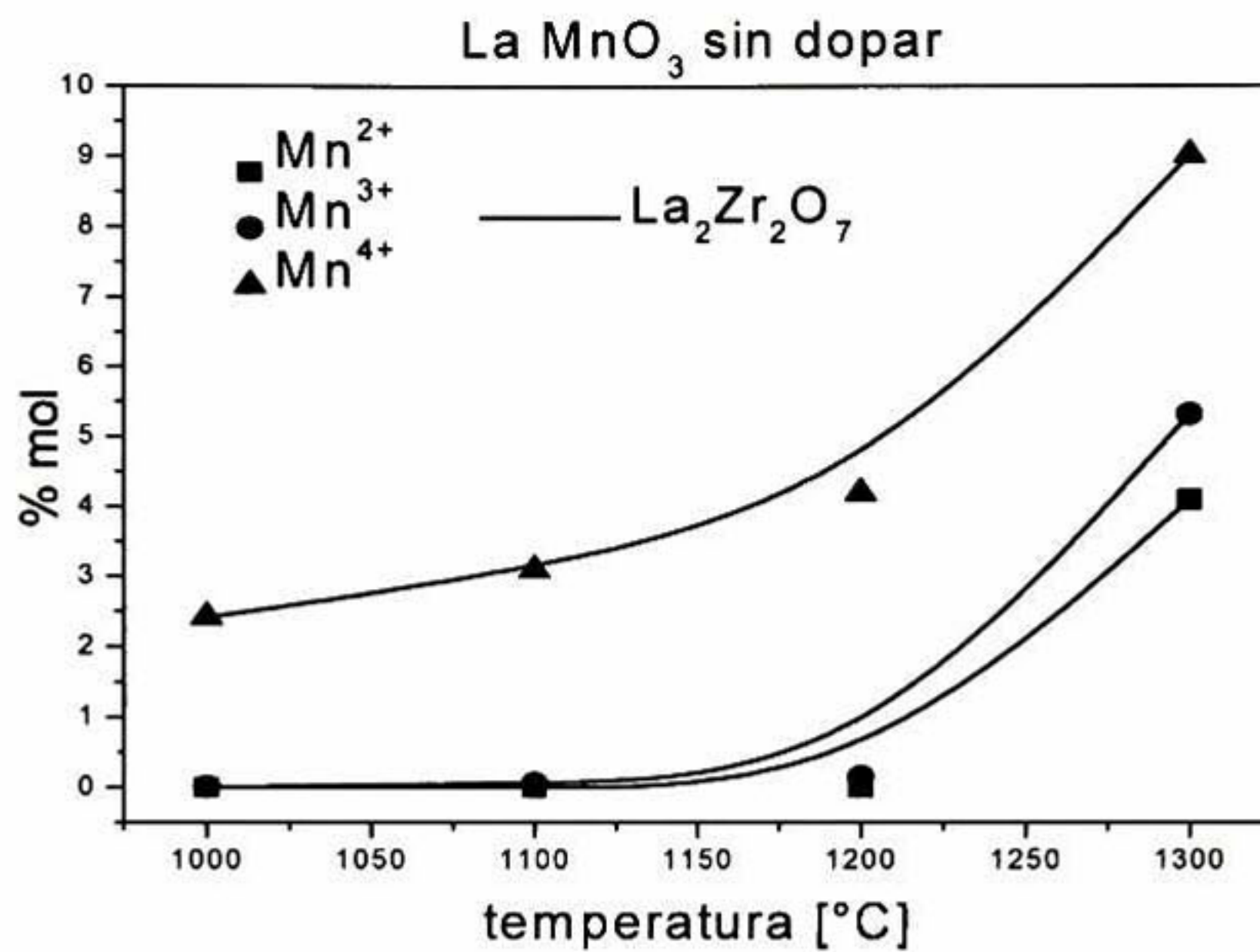


Figura 5.4.1. 15 Resultados de cuantificación del porcentaje molar de zirconato de lantano en mezclas de YPSZ con manganitas de lantano (LM) tratadas térmicamente a temperaturas de 1000 a 1300°C.

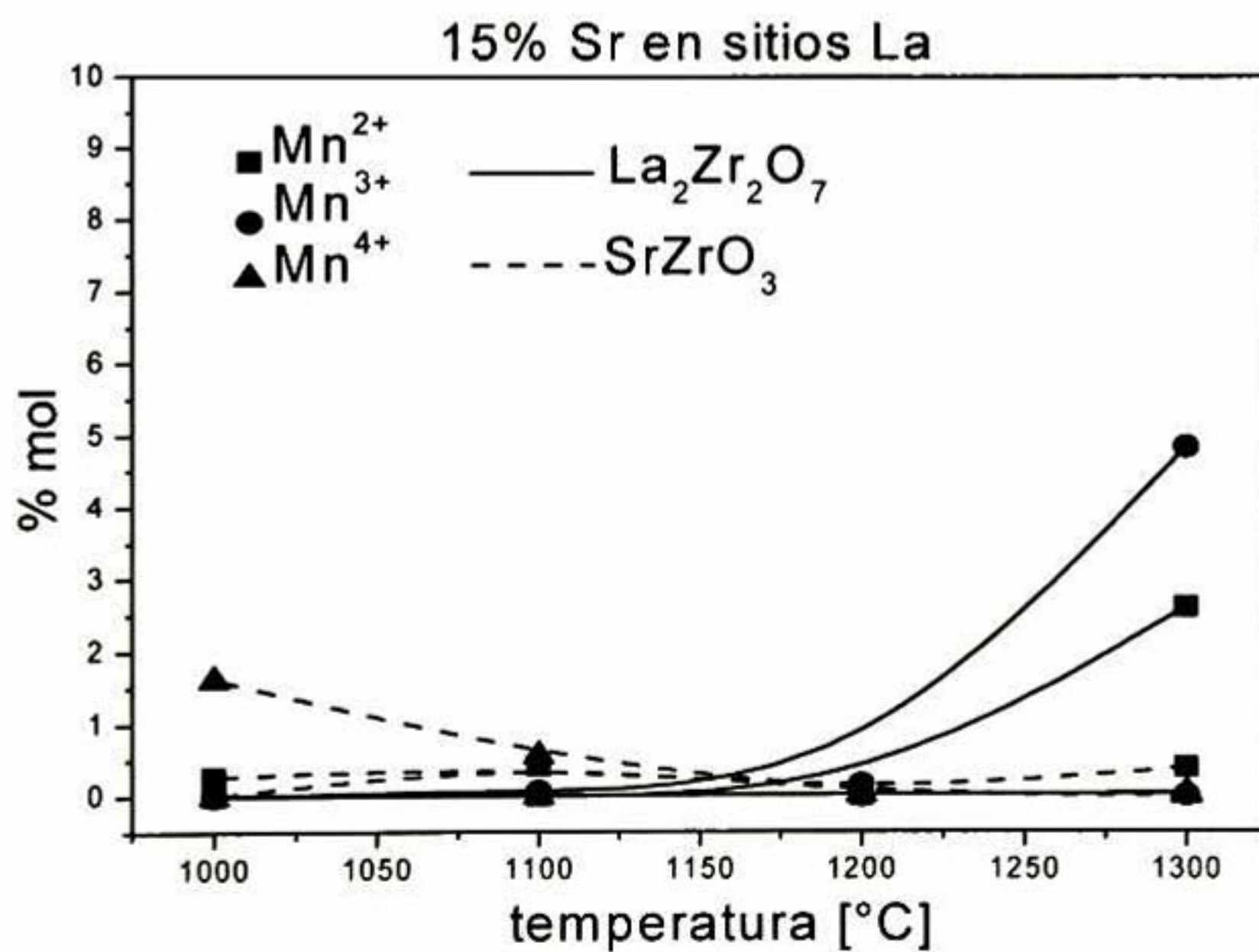


Figura 5.4.1. 15. Resultados de cuantificación del porcentaje molar de zirconatos de lantano y estroncio en mezclas de YPSZ con manganitas de lantano dopadas con 15% de estroncio en sitios de lantano (LSM15) tratadas térmicamente a temperaturas de 1000 a 1300°C.

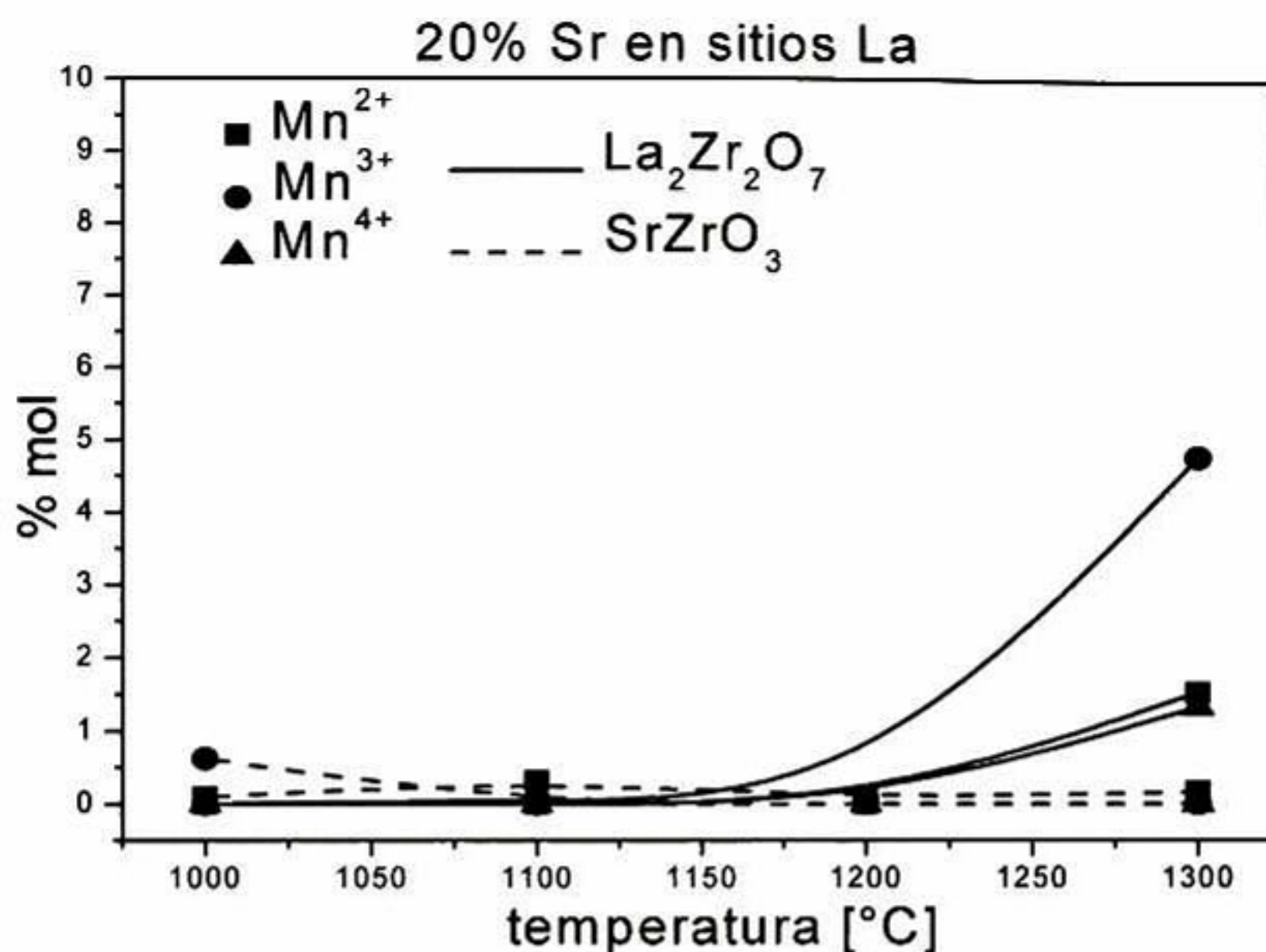


Figura 5.4.1. 15 Resultados de cuantificación del porcentaje molar de zirconatos de lantano y estroncio en mezclas de YPSZ con manganitas de lantano dopadas con 20% de estroncio en sitios de lantano (LSM20) tratadas térmicamente a temperaturas de 1000 a 1300°C.

Una posible explicación de los diferentes contenidos de zirconato de lantano a 1300°C es que la no estequiometría en manganitas desestabiliza la estructura de la zirconio, principalmente un exceso del ión manganeso con respecto al estequiométrico. La no-estequiometría en manganitas se debe al contenido de estroncio y al número de oxidación en el manganeso y esta no-estequiometría genera mezclas de diferentes fases de manganitas (cúbica, ortorrómbica y romboédrica) que hacen fácil la difusión para la formación de zirconatos.

La figura 5.4.1.20 muestra las micrografías de la mezcla de YPSZ con manganitas de lantano sin dopar preparadas a partir de Mn^{II} (a), (d), Mn^{III} (b), (e) y Mn^{IV} (c), (f); en todos los casos antes y después de un tratamiento térmico a 1300°C. Los principales cambios en morfología causados por el tratamiento térmico son la transformación de fase y el crecimiento de grano. La transformación de fase se observa en el contraste dado por la energía dispersada de los electrones retrodispersos desde los diferentes compuestos; las partículas brillantes, oscuras y con matices intermedios corresponden a La₂Zr₂O₇, ZrO₂ y LM, respectivamente.

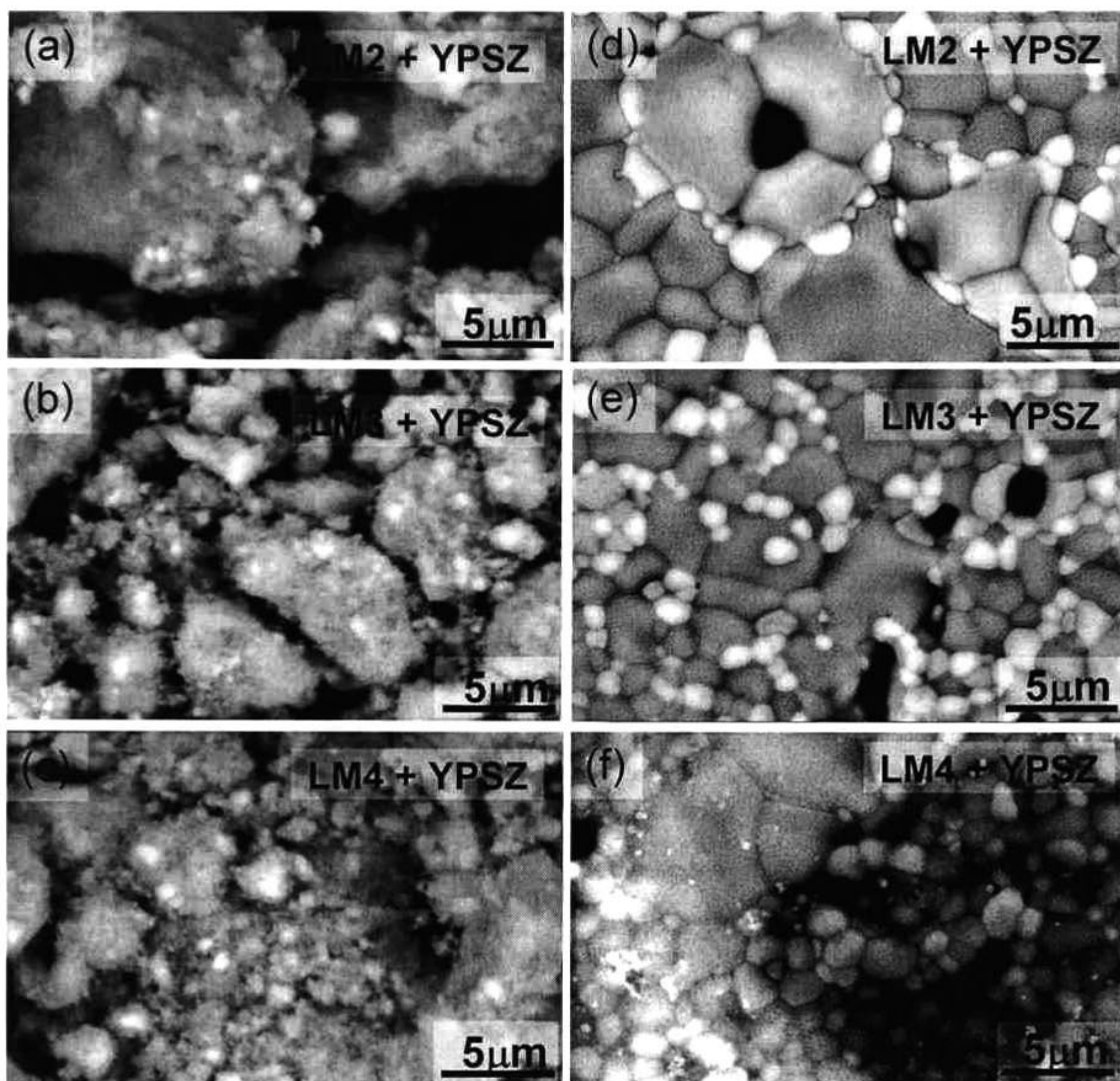


Figura 5.4.1. 16 Micrografías de la mezcla de YPSZ con manganitas de lantano LM sin dopar preparadas en una sola etapa: (a) y (d) a partir de Mn^{II} ; (b) y (e); a partir de Mn^{III} ; (c) y (f) a partir de Mn^{IV} . Las figuras en la columna izquierda se tomaron de las mezclas sin tratamiento térmico y las de la columna derecha, después de un tratamiento térmico a $1300^{\circ}C$.

Por otra parte, los cambios en tamaño de grano de las manganitas van de 0.5 a 5 micrómetros, para la zirconio de menos de un micrómetro a cuatro micrómetros. La fase transformada muestra un tamaño de grano promedio de 1.2 micrómetros. Por otra parte, se observa que la morfología de la fase cúbica de la zirconia, que consiste en granos grandes con manchas topográficas reportadas por S. P. Jiang, *et. al.*²⁸ se relaciona con la difusión del manganeso en la aleación cúbica $(Zr, Mn, Y)O_2$. Debido a que Jiang *et al.* reportan esta morfología como consecuencia de una remoción del óxido de manganeso por lavado ácido de la TZ3Y y de acuerdo con los

resultados del refinamiento Rietveld mostrados, podemos relacionar los granos con manchas pequeñas con la zirconia cúbica, los granos brillantes con el pirocloro zirconato de lantano y los granos sin manchas con manganita de lantano. De estas observaciones y de acuerdo con la morfología de granos, podemos deducir la naturaleza de los mecanismos de difusión. Los granos de LZ presentan bordes redondeados convexos de los granos de manganita hacia los granos de zirconia, de manera que ésta la dirección de la difusión de los iones de manganeso es LM hacia ZC y en fase líquida. En los difractogramas, se observa la formación de zirconato de lantano, únicamente para las manganitas de lantano obtenidas a partir de MnO_2 , en todas las concentraciones de estroncio consideradas.

5.4.2. Erosión catódica de YPSZ y depósito sobre manganitas de lantano.

En la figura 5.4.2.1 a se presentan los patrones de difracción de rayos X de películas depositadas de zirconia completamente estabilizada con 8% mol de ytria utilizando un ángulo de incidencia del haz de rayos X de 5° . En este ángulo se observan los picos de difracción de la zirconia en su fase tetragonal y/o cúbica. Por ejemplo, para el uso de substrato de la manganita LSM154 se presenta la superposición de dos picos alre

Además, se observa un desplazamiento hacia mayor ángulo de difracción el pico principal correspondiente al plano (200) de la manganita de lantano (alrededor de 32° de 2θ) al introducir estroncio en un 15% en sitios de lantano. Este efecto es reversible al aumentar el contenido de estroncio en 20% y quiere decir que para 15% de sustitución, existe una disminución en el parámetro de red. Recordemos que el estroncio tiene un mayor radio iónico que el lantano ($r_{\text{Sr}^{+2}}=1.12 \text{ \AA}$; $r_{\text{La}^{+3}}=1.06 \text{ \AA}$); sin embargo, tienen números de oxidación diferentes, por lo que la hipótesis generada de este hecho es que al sustituir el estroncio al lantano, genera huecos de oxígeno en la red, disminuyendo de esta manera el parámetro de red en ese plano (200).

Con el objeto de enfocar el estudio hacia la película de zirconia, se realizaron mediciones con un ángulo de incidencia rasante (de 1°), que se muestran en la figura 5.4.2.2. De esta figura se pueden identificar los picos que corresponden a la fase de óxido de ytrio. Esto nos propone que durante la formación del plasma en la erosión, se separan las estructuras de la ytria y la zirconio, depositándose por separado en la manganita. Sin embargo, se presentan notables diferencias en

función al número de oxidación del manganeso en el óxido precursor de la manganita utilizado. Alrededor de 30° de 2θ , estos picos se asocian con la estructura cristalina de la ytria.

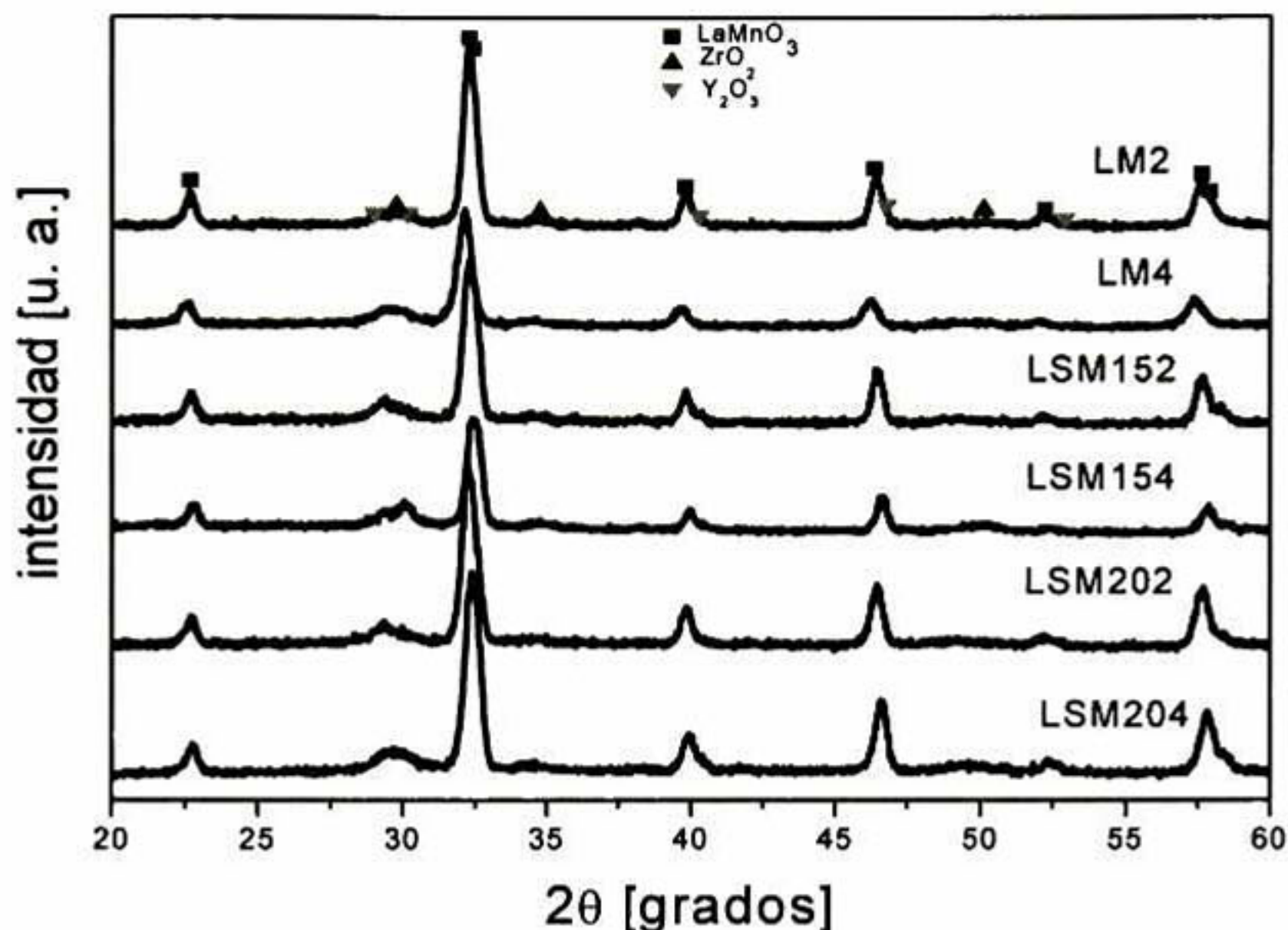


Figura 5.4.2. 1 Patrones de difracción con 5° de incidencia del haz de rayos X de películas de YSZ 8 (zirconia estabilizada con 8% de Y_2O_3) depositadas sobre substratos de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas y consolidadas con almidón de maíz.

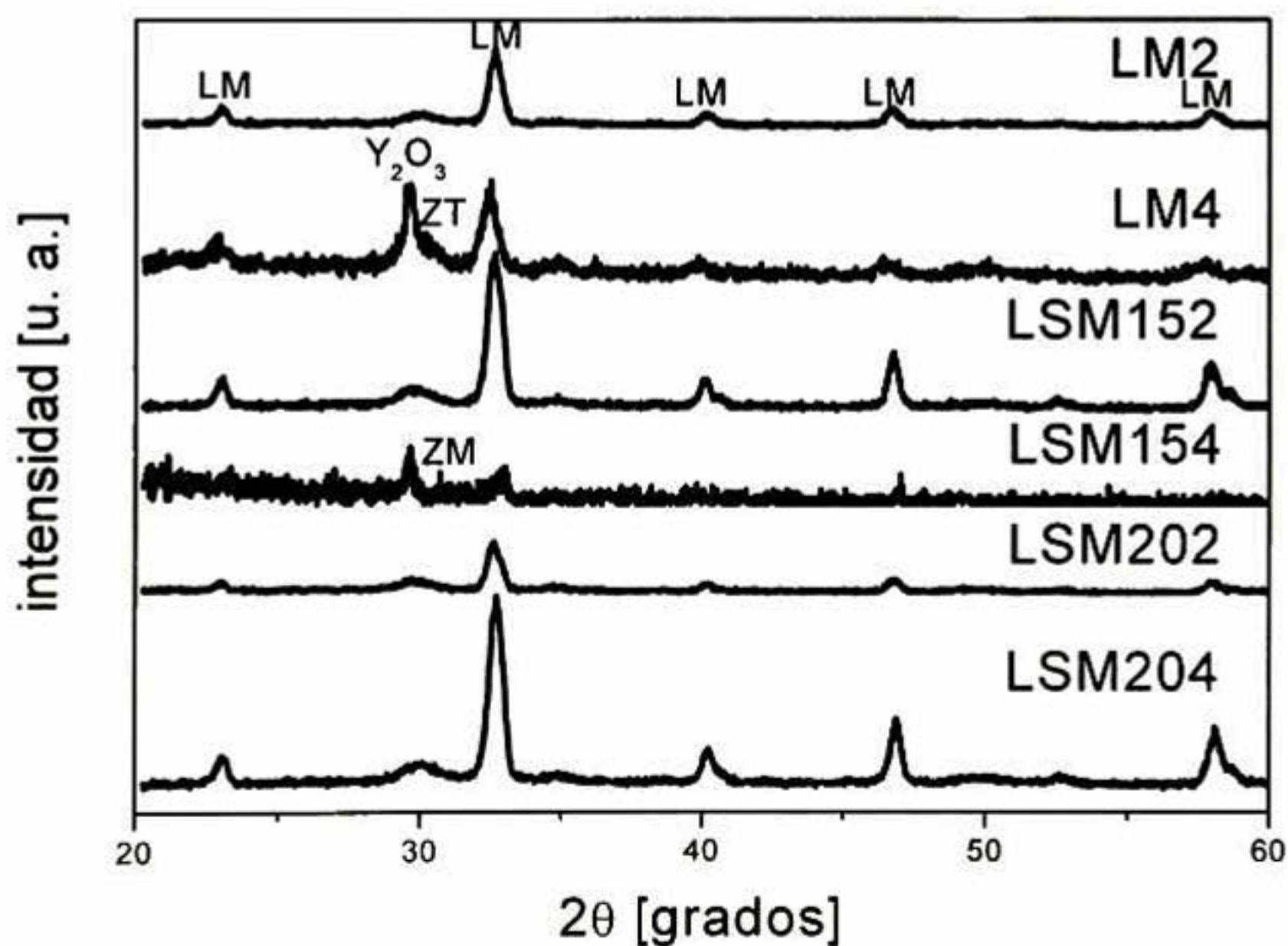


Figura 5.4.2. 2 Patrones de difracción con 1° de incidencia del haz de rayos X de películas de YSZ 8 (zirconia estabilizada con 8% de Y_2O_3) depositadas sobre substratos de manganitas de lantano sintetizadas en dos etapas y consolidadas con almidón de maíz.

Por ejemplo, los picos de separación de ytria se presentan con mayor claridad cuando se utilizan manganitas preparadas a partir de óxido de manganeso IV.

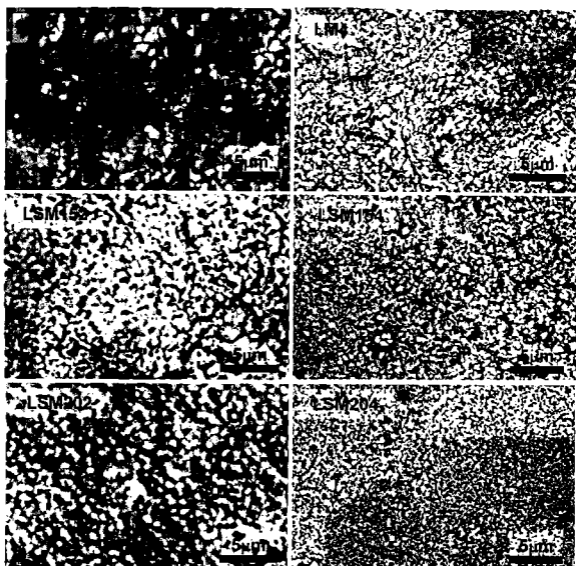


Figura 5.4.2. 3 Micrografías superficiales de películas de 8YSZ depositadas sobre substratos de manganitas de lantano

En la figura 5.4.2.3 se muestra la morfología de las películas de 8YSZ depositadas sobre manganitas de lantano. La principal característica de la morfología que se observa es que la película obtenida no forma una capa impermeable, ya que se observan poros en la estructura, aún cuando las películas se depositaron a temperaturas de 300°C y por un tiempo relativamente considerable (30 min). De acuerdo con esto, salvo realizar pruebas de depósito a mayores

tiempos y temperaturas, la técnica de erosión catódica no resulta viable para la fabricación de electrolitos en celdas de combustible de óxidos sólidos.

6. Conclusiones

- Sobre la síntesis de polvos de manganitas de lantano por molienda en una etapa.

Se obtuvieron exitosamente manganitas de lantano sin dopar (LaMnO_3) en una etapa por mecano-síntesis en un molino SPEX8000D con acero como medio de molienda a partir de mezclas estequiométricas de óxido de lantano con óxidos de manganeso con números de oxidación de 2+, 3+ y 4+ en el manganeso.

Los polvos obtenidos presentaron tamaño de aglomerados de hasta 500 nm (medidos con el MEB) a partir de 100 min de molienda, formados por cristalitas con tamaños de alrededor de 10 nm (medidos con el MET). Durante la molienda de La_2O_3 con MnO no fue posible la síntesis de LaMnO_3 aún a 600 min de molienda. Por su parte, la molienda de alta energía de mezclas de La_2O_3 con Mn_2O_3 permitió completar exitosamente la reacción de formación de la manganita en una sola etapa. La manganita de lantano obtenida a partir de esta mezcla presenta mezcla de fases cúbica, ortorrómbica y romboédrica a partir de 210 min.

La síntesis de LaMnO_3 a partir de La_2O_3 y MnO_2 se completa también solo con molienda en 270 min obteniéndose una mezcla de fases cúbica, ortorrómbica y romboédrica. El refinamiento Rietveld reveló un mayor contenido de fase romboédrica para la manganita obtenida por molienda y calcinación a partir de MnO , una mezcla rica en fase ortorrómbica con romboédrica a partir de Mn_2O_3 y una mezcla de fases cúbica y ortorrómbica a partir de MnO_2 .

La contaminación por hierro alcanza niveles de hasta 3.5 % en peso en los tres casos a 540 min de molienda. Se realizaron pruebas con diferentes medios de molienda para mezclas con Mn_2O_3 y MnO_2 , obteniéndose una amorfización (grano refinado) para el uso de acero en bolas y nylamid en viales de molienda, además de cambiar la relación de fases cristalinas en la manganita de lantano final.

El estudio estructural de vibraciones de la red indica un ensanchamiento y desplazamiento de picos debido a distorsiones de Jahn Teller para todos los casos.

Un estudio superficial de los orbitales del manganeso indica que los electrones en 2p de la manganita obtenida a partir de Mn_2O_3 tienen energía similar a los electrones homólogos en el óxido MnO_2 (número de oxidación 3+), mientras que las manganitas obtenidas a partir de MnO y MnO_2 tienen en el manganeso electrones con mucho mayor energía de enlace (número de oxidación 4+). Se encontraron múltiples picos en el rango de los orbitales 3s para las manganitas obtenidas a partir de los tres óxidos indicando la mezcla de números de oxidación, 4+, 3+ y 2+ para manganitas obtenidas a partir de MnO_2 y solo 3+ para manganitas obtenidas a partir de Mn_2O_3 . El análisis en el rango del nivel 3d del lantano indica que los electrones en este nivel tienen menos energía en la manganita preparada a partir de Mn_2O_3 y MnO_2 con respecto a sus homólogos en el La_2O_3 y se propone una dirección de flujo de electrones del lantano al manganeso en manganitas LM3 y de manganeso a lantano en manganitas LM4 y LM2. Al introducir defectos extrínsecos (Sr en sitios La, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $x=0.15, 0.20$) durante la síntesis, se obtiene una disminución en el parámetro de red al incrementar el contenido de Sr. Se obtiene una fase diferente de la perovskita utilizando MnO_2 como precursor y sustituyendo 15% de lantanos por estroncios.

- Sobre la síntesis de polvos de manganitas de lantano en dos etapas (por molienda y calcinación).

Las mezclas de La_2O_3 con MnO que no reaccionaron en una etapa aún a 600 min de molienda fueron sintetizados exitosamente asistidos con una calcinación a $1050^\circ C$ durante 10 horas. Esos polvos de manganita de lantano mostraron estructura romboédrica.

Se realizó la síntesis de manganitas de lantano ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $x=0, 0.15, 0.20$) en dos etapas: molienda en un SPEX8000 y calcinación a partir de óxidos La_2O_3 (con $La(OH)_3$), SrO y MnO , Mn_2O_3 o MnO_2 . En estos experimentos, la síntesis de la manganita no fue posible solo con molienda a 240 min, por lo que fue necesario un tratamiento térmico de $1050^\circ C$ por 600 min, se logra obtener $LaMnO_3$ con fase únicamente romboédrica.

Al realizar el estudio con diferentes medios de molienda en el SPEX8000, se obtiene la manganita de lantano en 360 min de molienda solo a partir de Mn_2O_3 con bolas de acero en viales de nylamid y con bolas de acero en viales de acero sin calcinación. El análisis elemental de las manganitas preparadas por este proceso muestra una no-estequiometría de oxígeno en todos los casos menor a tres y en manganitas preparadas a partir de MnO_2 y MnO un exceso de lantano. La

relación volumétrica que dio mejores resultados en la molienda en SPEX8000 fue con 10% en volumen de bolas con respecto al volumen del vial.

Se encontró una mayor dureza para las bolas de zirconia, seguido por las bolas de acero y mucho menor para el nylamid, mayor módulo de elasticidad y densidad para el acero, después la zirconia y mucho menor para el nylamid. Se obtuvo una mayor recuperación elástica en la zirconia, después el acero y al final el nylamid. El SPEX8000D proporciona mayor energía a la molienda comparado con el SPEX8000.

- Sobre la síntesis de polvos de manganitas de lantano en una etapa por activación térmica.

En la síntesis por activación térmica se encontraron eventos térmicos en mezclas de óxidos La_2O_3 con MnO , MnO_2 y Mn_2O_3 en 400, 520, 600, 900 y 1000°C.

El análisis estructural muestra que a 600°C se efectúa la transformación de $\text{La}(\text{OH})_3$ a La_2O_3 . Partiendo de MnO solo hasta 1000°C se obtiene la formación de LaMnO_3 , pero con presencia de óxidos precursores aún y con la oxidación del Mn de 2+ a 3+; partiendo de Mn_2O_3 se obtiene la manganita en 650°C, pero también con presencia de óxidos precursores. Cuando se parte de MnO_2 como precursor, se observa una reducción del manganeso, presentándose picos de Mn_2O_3 a 520°C.

El estudio termodinámico indica que la formación de la manganita partiendo de los óxidos de manganeso III y IV es espontánea en un rango de 0 a 1300°C, mientras que a partir de MnII no es espontánea (ΔG positiva).

- Sobre los experimentos de preparación de muestras porosas utilizando almidones

Se encontró que el almidón de maíz en un 10% en peso dio las mejores propiedades de densidad y porosidad abierta, además de mantener la geometría de las probetas. Las manganitas consolidadas y sinterizadas preparadas en dos etapas, muestran menor tamaño de grano y mayor porosidad que aquellas preparadas en una etapa, en las que hay un crecimiento de grano, falta de porosidad y formación de grietas.

- Sobre las mediciones de conductividad eléctrica de las manganitas de lantano

Las manganitas que presentaron mayor conductividad total en todo el rango de temperaturas medido fueron aquellas preparadas a partir de MnO_2 y con 20% de estroncio en sitios de lantano. En contraste, la que presentó menor conductividad fue aquella preparada a partir de MnO_2 sin estroncio.

Todas las manganitas preparadas presentan mayor conductividad que las reportadas en la literatura.¹²⁷ Se propuso que la conductividad mezclada de manganitas de lantano está directamente relacionada con distorsiones de la red de tipo Jahn Teller. Las manganitas LM2 presentan mayor distorsión de la red.

- Sobre los experimentos de reactividad de los cátodos tipo perovskita con zirconia

Se obtuvo que la manganita de lantano estabiliza la fase cúbica de la zirconia y que la menor concentración de zirconato de lantano se obtiene utilizando óxido de manganeso IV como precursor en la síntesis, utilizando 15% atómico de estroncio en sitios de lantano.

El estudio de la morfología de los cerámicos sinterizados refuerza el estudio estructural en el que se obtiene la presencia de la fase cúbica de la zirconia. Se realizaron además pruebas de depósito de películas de zirconia estabilizada completamente con ytria sobre substratos de manganitas de lantano, la microestructura indica la presencia de poros y el recubrimiento no es impermeable al paso de gases.

7. Bibliografía

1. Westinghouse Electric Corp., "High temperature solid oxide electrolyte fuel cell power generation system, quarterly technical progress report april-june 1983", Rept. No. DOE/ET/17089-12 U. S. Dept. of Energy, Washington, DC, 1984, de Minh, N. Q., "Ceramic Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993).
2. Singhal, S. C. y Kendall, K., "*High Temperature Solid Oxide Fuel Cells- Fundamental, Designs and Applications*", Elsevier, Amsterdam, 2003.
3. Nernst, W., "Über die elektrolytische leitung fester körper bei sehr hohen temperaturen", *Z. Elektrochem.*, **6**, 41 (1899) de Schoonman, J., "Defect chemistry in solid state electrochemistry", *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry by CRC Press Inc.*, **5**, 161 (1997).
4. Tubandt, C., *Handbuch Experimentalphysik*, Leipzig, **12**, 1 (1932).
5. Mott, N. F., "Reactions in solids", *Rep. Prog. Phys.*, **6**, 186 (1939).
6. Schoonman, J., "Defect chemistry in solid state electrochemistry", *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry by CRC Press Inc.*, **5**, 161 (1997).
7. Geller, S., Ed., *Solid Electrolytes*, Springer-Verlag, Berlín (1977).
8. West, A. R., *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, Chichester (1985).
9. Tilley, R. J. D., *Defect Crystal Chemistry*, Blackie, London (1987).
10. Smart, L. and Moore, E., *Solid State Chemistry*, Chapman & Hall, London (1992).
11. Parsonage, N. G. y Staveley, L. A. K. *Disorder in Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1978).
12. Kröger, F. A. y Vink, H. J., "Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids", *Solid State Phys.*, **3**, 307 (1956) de Kingery, W. D., Bowen, H. K. y Uhlmann, D. R., "*Introduction to Ceramics*", John Wiley & Sons, New York, 1960.
13. Minh, N. Q., "Ceramic fuel cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993).
14. Haanappel, V. A., Mertens, C. J., Rutenbeck, D., Tropartz, C., Herzhof, W., Sebold, D., y Tietz, F., "Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs", *Journal of Power Sources*, **141**, 216 (2005).
15. Yang, C-C. T., y Wei, W.-C. J., "Reaction kinetics and mechanisms between $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1110 (2004).

16. Mc Evoy, J., "Thin SOFC electrolytes and their interfaces-A near-term research strategy", *Solid State Ionics*, **132**, 159 (2000).
17. Mc Evoy, J., "Activation processes, electrocatalysis and operating protocols enhance SOFC performance", *Solid State Ionics*, **135**, 331 (2000).
18. Murray, E. P., Tsai, T., y Barnett, S. A., "Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO₃/Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ cathodes: an impedance spectroscopy study", *Solid State Ionics*, **110**, 235 (1998).
19. Tsai, T., y Barnett, S. A., "Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance", *Solid State Ionics*, **93**, 207 (1997).
20. Taimatsu, H., Wada, K., Kaneko, H., y Yamamura, H., "Mechanism of reaction between Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 401 (1992).
21. He, H., Huang, Y., Regal, J., Boaro, M., Vohs, J. M., y Gorte, R. J., "Low-temperature fabrication of oxide composites for solid-oxide fuel cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 331 (2004).
22. Labrincha, J. A., Meng, L. J., dos Santos, M. P., Marques, F. M. B., y Frade, J. R., "Evaluation of deposition techniques of cathode materials for solid oxide fuel cells", *Mat. Res. Bull.*, **28**, 101 (1993).
23. Marinković, Z.V., Mančić, L., Cribier, J.-F., Ohara, S., Fukui, T., y Milošević, O., "Nature of structural changes in LSM-YSZ nanocomposite material during thermal treatments", *Mat. Sci. Eng. A*, **375**, 615 (2004).
24. Wincewicz, K. C., y Cooper, J. S., "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives", *J. Power Sources*, **140**, 280 (2005).
25. Juhl, M., Primdahl, S., Manon, C., and Mogense, M., "Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes", *J. of Power Sources*, **61**, 173 (1996).
26. Shlyakhtin, O. A., y Oh, Y. J., "Interaction between La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ and SrZrO₃ in CMR composites", *J.- Mater. Chem.*, **12**, 2486 (2002).
27. Brant, M. C., y Dessemond, L., "Electrical degradation of LSM-YSZ interfaces", *Solid State Ionics*, **138**, 1 (2000).
28. Jiang, S. P., Zhang, J. P., and Föger, K., "Chemical interactions between 3 mol% yttria-zirconia and Sr-doped lanthanum manganite", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1865 (2003).
29. Wiik, K., Schmidt, C. R., Faaland, S., Shamsili, S., Einarsrud, M. A., and Grande, T., "Reactions between Strontium-Substituted Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia: I, Powder Samples", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 721 (1999).
30. Kleveland, K., Einarsrud, M. A., Schmidt, C. R., Shamsili, S., Faaland, S., Wiik, K., and Grande, T., "Reactions between Strontium-Substituted Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia: II, Diffusion Couples", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 729 (1999).

31. Sahu, A. K., Ghosh, A., Suri, A. K., Sengupta, P., Bhanumurthy, K., "Studies on chemical compatibility of lanthanum strontium manganite with yttria-stabilized zirconia", *Mat. Lett.*, **58**, 3332 (2004).
32. Chervin, C., Glass, R. S., y Kauzlarich, S. M., "Chemical degradation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 composite cathodes in the presence of current collector pastes", *Solid State Ionics*, **176**, 17 (2005).
33. Cortés E., C. A., Sánchez de J., F., Bolarín M., A. M. y Muñoz-Saldaña, J., "Mechanosynthesis of LaMnO_3 from different manganese oxides", *J. Phys. St. Solidi C.*, submitted (2006).
34. Muroi, M., Street, R., and Mc Cormick, P. G., "Structural and magnetic properties of ultrafine $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_z$ powders prepared by mechanical alloying", *J. Solid St. Chem.*, **152**, 503 (2000).
35. Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stöver, D., and Ahmad-Khanlou, A., "Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes", *Solid St. Ionics*, **138**, 79 (2000).
36. Benjamin, J. S., "Mechanical alloying", *Sci. Am.*, **234**, 40 (1976), de Wang, W., "Modelling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders", Tesis, The University of Waikato, abril, 2000.
37. Benjamin, J. S. y Volin, T. E., "The mechanism of mechanical alloying", *Metall. Trans.*, **5**, 1929 (1974), de Wang, W., "Modelling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders", Tesis, The University of Waikato, abril, 2000.
38. Hoyt, S. L., "Hard metal carbides and cemented tungsten carbide", *AIME Trans.*, **89**, 9 (1930), de Wang, W., "Modelling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders", Tesis, The University of Waikato, abril, 2000.
39. Benjamin, J. S., "Fundamentals of mechanical alloying", *Mat. Sci. Forum*, **88-90**, 1, 1992, de Wang, W., "Modelling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders", Tesis, The University of Waikato, abril, 2000.
40. Wang, W., "Modelling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders", Tesis, The University of Waikato, abril, 2000.
41. Schaffer, G. B., McCormick, P. G., "Review article mechanical alloying", *Mat. Forum*, **16**, 91 (1992).
42. Schaffer, G. B., McCormick, P. G., "On the kinetics of mechanical alloying", *Metall. Trans. A*, **23A**, 1285 (1992).
43. Kuschke, W. M., Keller, R. M., Grahle, P., Mason, R., Arzt, E. Z., "Mechanisms of powder milling investigated by X-ray diffraction and quantitative metallography", *Metsllkde.*, **86**, 804 (1995), de Wang, W., "Modelling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders", Tesis, The University of Waikato, abril, 2000.

44. Maurice, D. R., Courtney, T. H., "The physics of mechanical alloying: a first report", *Metall. Trans. A*, **21A**, 289 (1990).
45. Koch, C. C., "Material synthesis by mechanical alloying", *Ann. Rev. Mat. Sci.*, **19**, 121 (1989).
46. Davis, R. M., Koch, C. C., "Mechanical alloying of brittle components: silicon and germanium", *Scripta Metall.*, **21**, 305 (1987).
47. Davis, R. M., Mc Dermot, B. y Koch, C. C., "Mechanical alloying of brittle materials", *Metall. Trans. A.*, **19A**, 2867 (1988).
48. Lee, P. Y., Koch, C. C., "Formation of amorphous Ni-Zr alloy powder by mechanical alloying of intermetallic powder mixtures and mixtures of nickel or zirconium with intermetallics", *J. of Mat. Sci.*, **23**, 2837 (1988).
49. Lee, M. y Johnson, W. L., "Instability of metastable solid solutions and crystal to glass transition", *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1120 (1993).
50. Butyagin, P. J., "The chemical forces in mechanical alloying", *Mat. Sci. Forum*, **88-90**, 695, 1992.
51. Ma, E. y Atzmon, M., "Phase transformations induced by mechanical alloying in binary systems (review)", *Mat. Chem. Phys.*, **39**, 249 (1995).
52. Najafabadi, R., Srolovitz, D. J., Ma, E. y Atzmon, M., "Thermodynamic properties of metastable Ag-Cu alloys", *J. Appl. Phys.*, **74**, 3144 (1993).
53. Badmos, A. Y. y Bhadeshia, H. K. D. H., "The evolution of solutions – a thermodynamic analysis of mechanical alloying", *Metall. Mater. Trans. A.*, **28A**, 2189 (1997).
54. Desré, P. J. y Yavari, A. R., "Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients", *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1533.
55. Yavari, A. R. y Desré, P. J., "Thermodynamic and kinetic justification for amorphization by mechanical alloying of A-B metal couples with zero heat of mixing ΔH_{mix} ", *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2571.
56. Gösele, U. y Tu, K. N., "Critical thickness of amorphous phase formation in binary diffusion couples", *J. Appl. Phys.*, **66**, 2619 (1989).
57. Schwarz, R. B., "Microscopic model for mechanical alloying", *Mater. Sci. Forum*, **269-272**, 665 (1998).
58. Schaffer, G. B., McCormick, P. G., "Reduction of metal oxides by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 45 (1989).
59. Carry M., *Phil. Mag.*, **34**, 470 (1894) de Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and milling", *Prog. In Mat. Sci.*, **46**, 1 (2001).

60. McCormick, P. G., "Application of Mechanical Alloying to Chemical Refining", *Mater. Trans. Japan Inst. Metals*, **36**, 161 (1995) de Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and milling", *Prog. In Mat. Sci.*, **46**, 1 (2001).
61. Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and milling", *Prog. In Mat. Sci.*, **46**, 1 (2001).
62. Mc Cormick, P. G., Wharton, V. N., Reyhani, M. M. y Schaffer, G. B., *Microcomposites and nanophase materials*, ed. Van Aken, D. C., Was, G. S., Ghosh, A. K., Warrendale, P. A., 65 (1991).
63. Xi, S., Zhou, J., Wang, X., Zhang, D., "The reduction of CuO by Si during ball milling", *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 634 (1996).
64. Schaffer, G. B., Mc Cormick, P. G., "On the kinetics of mechanical alloying", *Metall. Trans. A*, **23**, 1285 (1992).
65. Ding, J., Miao, W. F., Mc Cormick, P. G. y Street, R., "Mechanochemical synthesis of ultrafine Fe powder", *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3804 (1995).
66. Schaffer, G. B., Mc Cormick, P. G., "Synthesis of CaCO₃ nanoparticles by mechanochemical processing", *Metall. Trans. A*, **21**, 2789 (1990).
67. Schaffer, G. B., Mc Cormick, P. G., "Combustion and resultant powder temperatures during mechanical alloying", *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1014 (1990).
68. Pardavi-Horvath, M., Takacs, L., "Iron alumina composites prepared by ball milling", *IEEE Trans. Mag.*, **28**, 3186 (1992).
69. Takacs, L., "Reduction of magnetite by aluminum: a displacement reaction induced by mechanical alloying", *Mater. Lett.*, **13**, 119 (1992).
70. Yang, H. y Mc Cormick, P. G., "Reduction of Tantalum by magnesium during reaction milling", *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1088 (1993).
71. Schaffer, G. B. y Mc Cormick, P. G., "Anomalous combustion effects during mechanical alloying", *Metall. Trans. A*, **22A**, 3019 (1991).
72. Ding, J., Tsuzuki, T. y McCormick, P. G., "Ultrafine alumina particles prepared by mechanochemical/thermal processing", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **79**, 2956 (1996).
73. Ding, J., Tsuzuki, T. y McCormick, P. G., "Mechanochemical synthesis of ultrafine ZrO₂ powder", *Nanostructured Mater.*, **8**, 75 (1997).
74. McCormick, P. G., Liu, Y., Yang, H., Nguyen, G. y Alonso, T. en deBarbadillo, J. J. *et al*, editores, "Mechanical Alloying for Structural Applications", *Materials Park OH: ASM International*, 165 (1993) de Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and milling", *Prog. In Mat. Sci.*, **46**, 1 (2001).
75. Takacs, L., "Metal-metal oxides systems for nanocomposite formation by reaction milling", *Nanostructured Mater.*, **2**, 241 (1993).

76. Takacs, L. y Pardavi-Horvath, M. en: Shull, R. D., Sánchez, J. M. editores, "Nanophases and nanocrystalline structures", Warrendale, P. A.: TMS, 135 (1994) de Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and milling", *Prog. In Mat. Sci.*, **46**, 1 (2001).
77. Yang, H., Nguyen, G. y McCormick, P. G., "Mechanochemical reduction of CuO by graphite", *Scripta Metall. Mater.*, **32**, 681 (1995).
78. Yang, H. y McCormick, P. G., "Mechanochemical reduction of V₂O₅", *J. Solid State Chem.*, **110**, 136 (1994).
79. Matteazzi, P. y Le Caër, G. J., "Synthesis of nanocrystalline alumina/metal composites by room temperature ball-milling of metal oxides and aluminium", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **75**, 2749 (1992).
80. Matteazzi, P. y Le Caër, G. J., "Mechanochemical reduction of hematite by room temperature ball milling", *Mater. Sci. and Eng.*, **A156**, 229 (1992).
81. Tschakarov, C., Gospodinov, G. G. y Bontschev, A., "Über den Mechanismus der mechanochemischen Synthese anorganischer Verbindungen", *J. Solid State Chem.*, **41**, 244 (1982).
82. Chen, Y., Hwang, T., Marsh, M. y Williams, J. S., "Mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite", *Metall. Mater. Trans. A*, **28**, 1115 (1997).
83. Millet, P., Calka, A. y Ninham, B. W., "Reduction of ilmenite by surfactant assisted mechanochemical treatment", *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 1428 (1994).
84. Wang, G. M., Campbell, S. J., Calka, A. y Kaczmarek, W. A., "Synthesis and structural evolution of tungsten carbide prepared by ball milling", *J. Mater. Sci.*, **32**, 1461 (1997).
85. Courtney, T. H. y Wang, Z., "Grinding media wear during mechanical alloying of Ni-W alloys in a spex mill", *Scripta Metall. Mater.*, **27**, 777 (1992).
86. Saji, S., Abe, S. y Matsumoto, K., "Formation process of amorphous phase during mechanical alloying for Al-6 and 12% at Ti mixed powders", *Mater. Sci. Forum.*, **88-90**, 367 (1992).
87. Guo, W., Martelli, S., Padella, F., Magini, M., Burgio, N., Paradiso, E. y Franzoni, U., "FCC metastable phase induced in the Ti-Al system by mechanical alloying of pure elemental powders", *Mater. Sci. Forum.*, **88-90**, 139 (1992).
88. Klassen, T., Oehring, M. y Bormann, R. J., "The early stages of phase formation during mechanical alloying of Ti-Al", *J. Mater. Res.*, **9**, 47 (1994).
89. Chen, G. H., Suryanarayana, C. y Froes, F. H., "Structure of mechanically alloyed Ti-Al-Nb powders", *Metall. Mater. Trans.*, **A26**, 1379 (1995).
90. Goodwin, P. S. y Ward-Close, C. M., "Contamination control in the mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound based alloys", *Mater. Sci. Forum*, **179-181**, 411 (1995).

91. Haruyama, O. y Asahi, N., "Amorphization of mixed Ni and Zr powders by mechanical alloying", *Mater. Sci. Forum.*, **88-90**, 333 (1992).
92. Caboche, G., Dufour, L. C. y Morin F., "An X-ray powder diffraction study of Lanthanum-strontium ferromanganites", *Solid St. Ionics*, **144**, 211 (2001).
93. Chahara, S., Ohno, T., Kasai, K. y Kozono, Y., "Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure", *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1990 (1993).
94. Von Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L. y Samwer, K., "Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films", *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331 (1993).
95. Shlyakhtin, O. A., Oh, Y.-J. y Tretyakov, Y. D., "Enhanced low field magnetoresistance at room temperature in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(\text{SrZrO}_3)$ composites", *Solid St. Comm.*, **117**, 261 (2001).
96. Labrincha, J. A., Meng, L.-J., dos Santos, M.-P., Marques, F. M. B., y Frade, J. R., "Evaluation of deposition techniques of cathode materials for solid oxide fuel cells", *Mat. Res. Bull.*, **28**, 101 (1993).
97. Wincewicz, K. C. y Cooper, J. S., "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives", *J. of Power Sourc.*, **140**, 280 (2005).
98. Tanasescu, S., Totir, N. D., Marchidan, D. I. y Turcanu, A., "The influence of compositional variables on the thermodynamic properties of lanthanum strontium ferrite manganites and lanthanum strontium manganites", *Mat. Res. Bull.*, **32**, 915 (1997).
99. Muroi, M., Street, R., y McCormick, P. G., "Enhancement of critical temperature in fine $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ particles prepared by mechanochemical processing", *J. of Appl. Phys.*, **87**, 3424 (2000).
100. Muroi, M., McCormick, P. G. y Street, R., "Surface spin disorder and exchange bias in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles synthesized by mechanochemical processing", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **5**, 76 (2003).
101. Muroi, M., Street, R. y McCormick, P. G., "Structural properties of ultrafine $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_z$ powders prepared by mechanical alloying", *J. of Solid St. Chem.*, **152**, 503 (2000).
102. Petitjean, M., Caboche, G. y Dufour, L. C., "Crystallographic changes and thermal properties of lanthanum-strontium ferromanganites between RT and 700°C", *Solid St. Ionics*, **176**, 9 (2005).
103. Coffey, G. W., Hardy, J., Pedersen, L. R., Rieke, P. C., Thomsen, E. C. y Walpole, M., "Electrochemical properties of lanthanum strontium aluminium ferrites for the oxygen reduction reaction", *Solid St. Ionics*, **158**, 1 (2003).

104. Matus, Y. B., de Jonghe, L-C., Jacobson, C. P. y Visco, S. J., "Metal supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling", *Solid St. Ionics*, **176**, 443 (2005).
105. Ref 39
106. Zhang, Q. y Saito, F., "Mechanochemical synthesis of LaMnO_3 from La_2O_3 and Mn_2O_3 powders", *J. of All. Comp.*, **297**, 99 (2000).
107. Padella, F., Incocciati, E., Nannetti, C. A., Colella, C., Casadio, S. y Magini, M., "Mechanically activated low temperature synthesis of Sr doped lanthanum manganite", *Mat. Sci. Forum*, **269-272**, 105 (1998).
108. Abbattista, F. y Borlera, M. L., "Reduction of LaMnO_3 . structural features of phases $\text{La}_8\text{Mn}_8\text{O}_{23}$ and $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$ ", *Ceram. Int.*, **7**, 37 (1981).
109. Muroi, M., Street, R., Cochrane, J. W. y Russell, G. J., "Disaccommodation in $\text{LaMnO}_{3.075}$ ", *Phys. Rev. B*, **62**, R9268 (2000).
110. Toffield, B. C. y Scott W. R., "Oxidative Nonstoichiometry in Perovskites, an Experimental Survey. The Defect Structure of an Oxidized Lanthanum Manganite by Powder Neutron Diffraction", *J. Solid State Chem.*, **10**, 183 (1974).
111. Louca, D., Brosha, E. L. y Egami, T., "Structure and lattice defects in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ and $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{MnO}_{3+\delta}$ ", *Phys. Rev. B*, **61**, 1351 (2000).
112. Minh, N. Q., "Ceramic Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993),
113. De Souza, R. A., Islam, M. S. y Ivers-Tiffée, E., "Formation and migration of cation defects in the perovskite oxide LaMnO_3 ", *J. Mater. Chem.*, **9**, 1621 (1999).
114. Watts, J. F., Wolstenholme, J. "An introduction to surface analysis by XPS and AES", Wiley, (2003).
115. Tan, G., Zhang, X. y Chen, Z., "Colossal magnetoresistance effect of electron-doped manganese oxide thin film $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1, 0.15$)", *J. Appl. Phys.*, **95**, 6322 (2004).
116. Tan, G. T., Duan, P., Dai, S. Y., Zhou, Y. L., Lu, H. B. y Chen, Z. H., "Structural magnetic properties and spin-glass behavior in $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$ ", *J. Appl. Phys.*, **93**, 9920 (2003).
117. Duan, P., Dai, S. Y., Tan, G. T., Lu H. B., Zhou, Y. L., Cheng, B. L. y Chen, Z. H., "Transport and magnetic properties of bulk $\text{La}_{1-x}\text{Sb}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.05, 0.1$)", *J. Appl. Phys.*, **95**, 5666 (2004).
118. Chigane, M., Ishikawa, M., "Manganese oxide thin film preparation by potentiostatic electrolyses and electrochromism", *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2246 (2000).
119. Borca, C. N., Ristoiu, D., Xu, Q. L., Liou, S.-H., Adenwalla, S. y Dowben, P. A., "The surface terminal layer and composition of the colossal magnetoresistance perovskite: $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ " *J. Appl. Phys.*, **87**, 6104 (2000).

120. Borlera, M. L. and Abbatista, F., "Investigations of the La-Mn-O system", *J. Less Common Metals*, **92**, 55 (1983).
121. He, H., Huang, Y., Regal, J., Boaro, M., Vohs, J. y Gorte, R. J., "Low-Temperature Fabrication of Oxide Composites for Solid Oxide Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 331 (2004).
122. Simner, S. P., Anderson, M. D., y Stevenson, J. W., "La(Sr) FeO₃ SOFC Cathodes with Marginal Copper Doping", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1471 (2004).
123. Lessing, P. A., "Mixed cation oxide powders via polymeric precursors", *J. Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **68** 1002 (1989), de Tai, L.-W. y Lessing, P. A., "Plasma Spraying of Porous Electrodes for a Planar Solid Oxide Fuel Cell", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **74**, 501 (1991).
124. Oliver, W. C., y Pharr, G. M., "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1996).
125. Calderón-Cabrera, V. M., *trabajo no publicado*, (2006).
126. Serway, R. A., Beichner, R. J., "Física vol I", 5a. edición, *McGraw-Hill Interamericana*, (2001).
127. Mizusaki, J., Mori, N., Takai, H., Yonemura, Y., Minamiue, H., Tagawa, H., Dokiya, M., Inaba, H., Naraya, K., Sasamoto, T. y Hashimoto, T., "Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric La_{1-x}Sr_xMnO₃", *Solid State Ionics*, **132**, 167 (2000).
128. Coey, J. M. D. y Viret, M., "Mixed valence manganites", *Adv. In Phys.*, **48**, 167 (1999).
129. Krishnan, R. V. y Banerjee, A., "Evidence of dynamic Jahn Teller effects in ferromagnetism of rhombohedral Al-substituted lanthanum manganite", *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 3835 (2000).
130. Long, M. W., Khomskii, D., Millis, A. J., Venkatesan, T., Paul, D. McK., "Orbital ordering and strong correlations in manganites", *Philos. Trans.: Math., Phys. And Eng. Sci.*, **356**, 1493 (1998).
131. Salamon, M. B. y Jaime, M., "The physics of manganites: structure and transport", *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 583 (2001).
132. Abrashev, M. V., Bäckström, J. y Börjesson, L., "Raman spectroscopy of the charge- and orbital- ordered state in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃", *Phys. Rev. B*, **64**, 144429 (2001).
133. Li, Y. H., Salamanca-Riba, L., Zhao, Y., Ogale, S. B., Ramesh, R. y Venkatesan, T., "Formation of the (La_{0.67}Sr_{0.33})₂MnO₄ phase in La-Sr-Mn-O thin films by pulsed laser deposition", *J. Mater. Res.*, **15**, 1524 (2000).
134. Tokura, Y., "Critical features of colossal magnetoresistive manganites", *Rep. Prog. Phys.*, **69**, 797 (2006).

135. Rivadulla-Fernández, J. F., “Magnetotransporte y resonancia de spin electrónico en manganitas”, *Tesis doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela (2001).
136. Ding, S., Guo, H. y Liu, Y., “Polarization-dependent Raman spectra of orthorhombic $\text{La}_{1-x}\text{TexMnO}_3/\text{MgO}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) thin films”, *Proceedings of the XIX international conference on Raman spectroscopy*, 623 (2004).
137. García, M. A., Ruiz-González, M. L., Quesada, A., Costa-Krämer, J. L., Fernández, J. F., Khatib, S. J., Wennberg, A., Caballero, A. C., Martín-González, M. S., Villegas, M., Briones, F., González-Calbet, J. M. y Hernando, A., “Interface double-exchange ferromagnetism in the Mn-Zn-O system: new class of biphasic magnetism”, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 217206 (2005).
138. Gnezdilov, V. P., Yeremenko, A. V., Pashkevich, Y. G., Lemmens, P., Güntherodt, G., Shiryaev, S. V., Bychkov, G. L. y Barilo, S. N., “Phonon Raman scattering in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4$ y 1.0)”, *Low Temp. Phys.*, **29**, 963 (2003).
139. Granado, E., Moreno, N. O., García, A., Sanjurjo, J. A., Rettori, C. y Torriani, I., “Phonon Raman scattering in $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}$; $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$)”, *Phys. Rev. B*, **58**, 11435 (1998).
140. Granado, E., Sanjurjo, J. A., Rettori, C., Prado, F., Sánchez, R. D., Caneiro, A. y Oseroff S. B., “Effects of cation vacancies in the phonon Raman spectra of LaMnO_3 ”, *Phys. Stat. Sol. B*, **220**, 609 (2000).
141. Iliev, M. N., Abrashev, M. V., Lee, H. G., Popov, V. N., Sun, Y. Y., Thomsen, C., Meng, R. L. y Chu, C. W., “Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike YMnO_3 and LaMnO_3 ”, *Phys. Rev. B*, **57**, 2872 (1998).
142. Kartopu, G. y Es-Souni, M., “Microstructural properties of solution deposited $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and LaMnO_3 films”, *J. Appl. Phys.*, **99**, 33501 (2006).
143. Laiho, R., Lisunov, K. G., Lähderanta, E., Stamov, V. S., Zakhvalinskii, V. S., Colomban, Ph., Petrenko, P. A. y Stepanov, Y. P., “Lattice distortions, magnetoresistance and hopping conductivity in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 105 (2005).
144. Liarokapis, E., Leventhouri, Th., Lampakis, D., Palles, D., Neumeier, J. J. y Goodwin, D. H., “Local lattice distortions and Raman spectra in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system”, *Phys. Rev. B*, **60**, 12758 (1999).
145. Martín-Carrón, L., de Andrés, A., Martínez-Lope, L. J., Casais, M. T. y Alonso, J. A., “Raman phonons as a probe of disorder, fluctuations, and local structure in doped and undoped orthorhombic and rhombohedral manganites”, *Phys. Rev. B*, **66**, 174303 (2002).
146. Podobedov, V. B., Romero, D. B., Weber, A., Rice, J. P., Schreekala, R., Rajeswari, M., Ramesh, R., Venkatesan, T. y Drew, H. D., “Diagnostics of “colossal” magnetoresistance manganite films by Raman spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3217 (1998).

147. Podobedov, V. B., Weber, A., Romero, D. B., Rice, J. P. y Drew, H. D., "Effect of structural and magnetic transitions in $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M=Sr, Ca) single crystals in Raman scattering", *Phys. Rev. B*, **58**, 43 (1998).
148. Roy, Ch. y Budhani, R. C., "Raman, infrared and x-ray diffraction study of phase stability in $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ doped manganites", *J. Appl. Phys.*, **85**, 3124 (1999).
149. Scott, H. G., "Phase relationships in the zirconia-yttria system", *J. of Mat. Sci.*, **10**, 1527 (1975).

Anexo 1: Difusión científica

Este trabajo permitió la realización de las actividades de difusión científica que se listan a continuación:

28 septiembre 2005

Lugar: Zacatecas

XXV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales

Título de la ponencia: "Síntesis de Manganitas de Lantano dopadas con Estroncio porosas por molienda de alta energía y mezclas de almidón de maíz para aplicaciones en *celdas de combustible* de óxidos sólidos (SOFC)"

30 noviembre 2005

Lugar: Pachuca, Hidalgo

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Título de la ponencia: "Síntesis y caracterización de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para SOFC"

18 mayo 2006

Lugar:

III Encuentro: Participación de la mujer en la ciencia

León, Gto., México

Título: "Síntesis de Cerámicos tipo Perovskita para su utilización cátodos de Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos con la utilización de almidón de maíz como agente preconsolidante"

21 agosto 2006

Lugar:

XV Internacional Materials Research Congress

Cancún Q. Roo, México

Póster: "Mechanosynthesis of Manganese Ferrite"

21 agosto 2006

Lugar:

XV Internacional Materials Research Congress

Cancún Q. Roo, México

Póster: "Synthesis and Characterization of LaMnO_3 from different manganese oxides by high energy ball milling"

24 agosto 2006

13th International Symposium on Metastable and Nano Materials

Lugar: Warsaw, Poland

Póster: "Evaluation of vegetal starches as preconsolidant and open porosity promoters on perovskite-like ceramics used as cathodes in solid oxide fuel cells"

24 septiembre 2006

XLI Congreso Mexicano de Química

Lugar: México, D. F.

Título: "Síntesis de Ferritas mediante mecanoquímica"

26 septiembre 2006

XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales

Lugar: Puebla, Pue., México
Presentación oral: "Síntesis de Cerámicos Avanzados Mediante Mecanoquímica"

26 septiembre 2006

XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales

Lugar: Puebla, Pue., México
Póster: "Formación de Hidróxido de Lantano durante la síntesis mecanoquímica y térmica de manganita de lantano"

26 septiembre 2006

XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales

Lugar: Puebla, Pue., México
Póster: "Preparación de películas delgadas de zirconia estabilizada con ytria para la fabricación del electrolito para una media celda de combustible del tipo óxidos sólidos"

28 septiembre 2006

VI Congreso Nacional de Hidrógeno

Lugar: Zacatecas, Zac., México

Título: "Determinación de Fases de Zirconatos: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y SrZrO_3 en mezclas sinterizadas de zirconia estabilizada con ytria y compuestos tipo LSM para evaluar su efecto en la interfase cátodo-electrolito en celdas de combustible de óxidos sólidos"

PUBLICACIONES

- "Síntesis de Cerámicos tipo Perovskita para su utilización cátodos de Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos con la utilización de almidón de maíz como agente preconsolidante" C. A. Cortés Escobedo, J. Muñoz Saldaña, R. W. Steinbrech, F. Martínez Bustos: *Memorias del III Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia*.
- "Mechanosynthesis of LaMnO_3 from different manganese oxides", C. A. Cortés Escobedo, F. Sánchez de Jesús, A. M. Bolarín Miró, and J. Muñoz-Saldaña *Aceptada en Physica Status Solidi C*.
- "Determinación de fases de zirconatos: SrZrO_3 , y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en mezclas sinterizadas de zirconia estabilizada con ytria y compuestos tipo lsm, para evaluar su efecto en la interfase cátodo-electrolito en celdas de combustible de óxidos sólidos", C. A. Cortés Escobedo, F. Sánchez de Jesús, A. M. Bolarín Miró, and J. Muñoz-Saldaña: *Memorias del VI Congreso de la Sociedad Mexicana de Hidrógeno*



III encuentro
Participación de la
Mujer
en la **Ciencia**



SÍNTESIS DE CERÁMICOS TIPO PEROVSKITA PARA SU UTILIZACIÓN EN CÁTODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS CON LA UTILIZACIÓN DE ALMIDÓN DE MAÍZ COMO AGENTE PRECONSOLIDANTE

C. A. Cortés Escobedo^a, J. Muñoz Saldaña^a, R. W. Steinbrech^b, F. Martínez Bustos^a

^a Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro,
ccortes@qro.cinvestav.mx

^b Forschungszentrum Jülich, 52425, Jülich, Deutschland

RESUMEN

Las manganitas de lantano dopadas con estroncio (LSM_{xz}) son ampliamente utilizadas como cátodos en celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), debido a su alta conductividad iónica de oxígeno a las temperaturas de operación. Además, se ha reportado que un aumento en la porosidad aumenta la eficiencia de transporte de oxígeno. En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de compuestos tipo LSM_{xz} en las composiciones de 0 a 20% atómico de estroncio en sitios de lantano ($x=0, 0.15$ y 0.2). La síntesis se llevó a cabo mediante molienda mecánica de alta energía y posterior calcinación a 1000°C/9h de los óxidos precursores: La₂O₃, SrO y Mn₂O_z con $z = 2$ y 4 . Los polvos de manganitas de lantano dopadas con estroncio sintetizadas se preconsolidaron con almidón nativo de maíz, para incrementar la porosidad y posteriormente se sinterizaron a 1100°C. Se presentan resultados de los análisis estructurales, micromorfológicos y químicos elementales de los compuestos LSM_{xz} mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva, respectivamente.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, existen diversos grupos de investigación en el mundo desarrollando nuevas tecnologías para la producción de energía, utilizando diferentes fuentes como el sol, el viento y otras fuentes, que no generen emisiones que dañen el equilibrio ecológico del planeta. Es por esta razón que en México están surgiendo nuevas líneas de investigación en diversas Instituciones de investigación. Una de estas líneas es el desarrollo de tecnología para la producción de celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en energía eléctrica por medio de una reacción. La diferencia entre las celdas de combustible y las baterías es que estas últimas únicamente almacenan energía química y la máxima cantidad de energía aprovechable está en función de la cantidad de reactivos que es posible almacenar en ellas. Una vez que se consumen los reactivos en una batería, se debe reemplazar totalmente por otra. Por otro lado, las celdas de combustible son dispositivos que permiten producir tanta energía eléctrica como combustible y oxidante sean suministrados. El tiempo de vida de las celdas de combustible solo está limitado por el desgaste y/o corrosión de sus componentes [1].

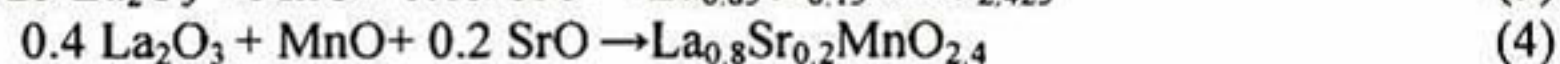
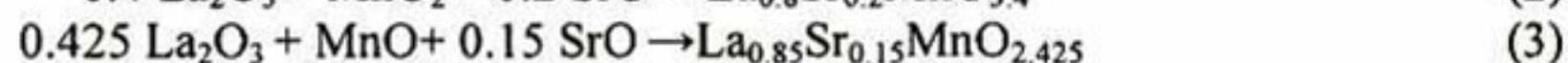
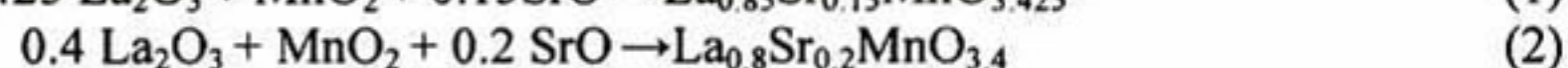
Las celdas de combustible funcionan en base a una reacción entre el hidrógeno (combustible) y el oxígeno (oxidante), para generar como productos: agua, un flujo de electrones (corriente eléctrica) y calor, debido al carácter exotérmico de dicha reacción. Así, debido a que el único producto que se obtiene de una celda de combustible con hidrógeno como reactivo es vapor de agua, que se puede liberar sin repercusiones ambientales, se les considera como fuentes de energía limpia [2].

Existen diferentes prototipos de celdas de combustible, que operan en diferentes rangos de temperatura, de acuerdo con los materiales que las conforman. Un tipo de celdas con temperaturas de operación en el rango de 600- 800°C son las celdas de combustible de óxidos sólidos [3].

Las celdas de combustible de óxidos sólidos están conformadas por materiales cerámicos, ya que éstos últimos pueden operar a temperaturas elevadas conservando su estabilidad química y estructural. Además, existen materiales cerámicos que poseen propiedades de conductividad iónica y eléctrica a altas temperaturas. Estas propiedades los hacen idóneos para ser utilizables en celdas de combustible en las que dichas propiedades optimizan la reacción electroquímica de producción de agua, calor y energía eléctrica. En este trabajo los esfuerzos están dirigidos a la síntesis y caracterización de materiales tipo LSMxz, para su utilización como cátodos en celdas de combustible en estado sólido, maximizando las propiedades de conducción de oxígeno en forma molecular a través de poros y en forma iónica a través de los defectos puntuales en el material. Para ello, el objetivo es maximizar la porosidad del material utilizando almidón nativo de maíz. Así también, la conductividad iónica puede ser optimizada utilizando diferentes concentraciones de estroncio ocupando los sitios de lantano en las manganitas ($x= 0, 0.15$ y 0.20) y modificando la valencia del ión manganeso en la red de las manganitas (Mn^{2+} y Mn^{4+}). Lo anterior, puede tener repercusiones en la estructura cristalina, siendo posible obtener estructuras diferentes a las de las perovskitas o estructuras perovskíticas con parámetros de red variables, de acuerdo con el número de oxidación del ión Mn.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se utilizaron como materiales de partida los siguientes óxidos en polvo: SrO (Sigma-Aldrich, >99.9%), MnO_2 (Sigma-Aldrich, >99.9%), MnO (Alfa Aesar, >99.9%), La_2O_3 (Sigma-Aldrich, >99.9%) y almidón de maíz nativo (National Starch & Chemical Co. USA). Se mezclaron los materiales de partida en las proporciones estequiométricas dadas por las ecuaciones 1-4, para un total de 10 g de mezcla inicial en polvo. La mezcla inicial se procesó en un molino de alta energía SPEX 8000 con un vial de nylamid (60 cm^3) con bolas de zirconia de 1 y 0.5 cm de diámetro por 4h. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.



Los polvos molidos se prensaron uniaxialmente a 90 Kg/cm^2 y se calcinaron a 1000°C por 9 h. Posteriormente 0.9 g de cada uno de los polvos molidos se mezcló con 0.1 g de almidón nativo de maíz y se molió nuevamente en un SPEX 8000 por 10 min. Los polvos resultantes se prensaron a 90 Kg/cm^2 y se sinterizaron a 1100°C con un tiempo de permanencia de 2 hr.

El análisis estructural se llevó a cabo en un difractómetro Rigaku D-MAX 2100 en el rango de 20 a 60° (2 θ) con incrementos 0.02°/paso y un ángulo de incidencia de 7°

El análisis morfológico y químico elemental se efectuó con el uso de un microscopio de barrido electrónico JEOL-XL30 ESEM, trabajando a 15 KV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los resultados de análisis estructural de los óxidos precursores MnO [JCPDS No. 71-1177] y La_2O_3 [JCPDS No. 74-1144], además del resultado de la molienda mecánica por 4 horas, el cambio en las intensidades relativas por el prensado uniaxial y el resultado de la reacción después de calcar por 9 h a 1000°C. De acuerdo con los picos obtenidos, se observa que se obtiene un producto intermedio durante la molienda, que es el hidróxido de lantano $La(OH)_3$ [36-1481].

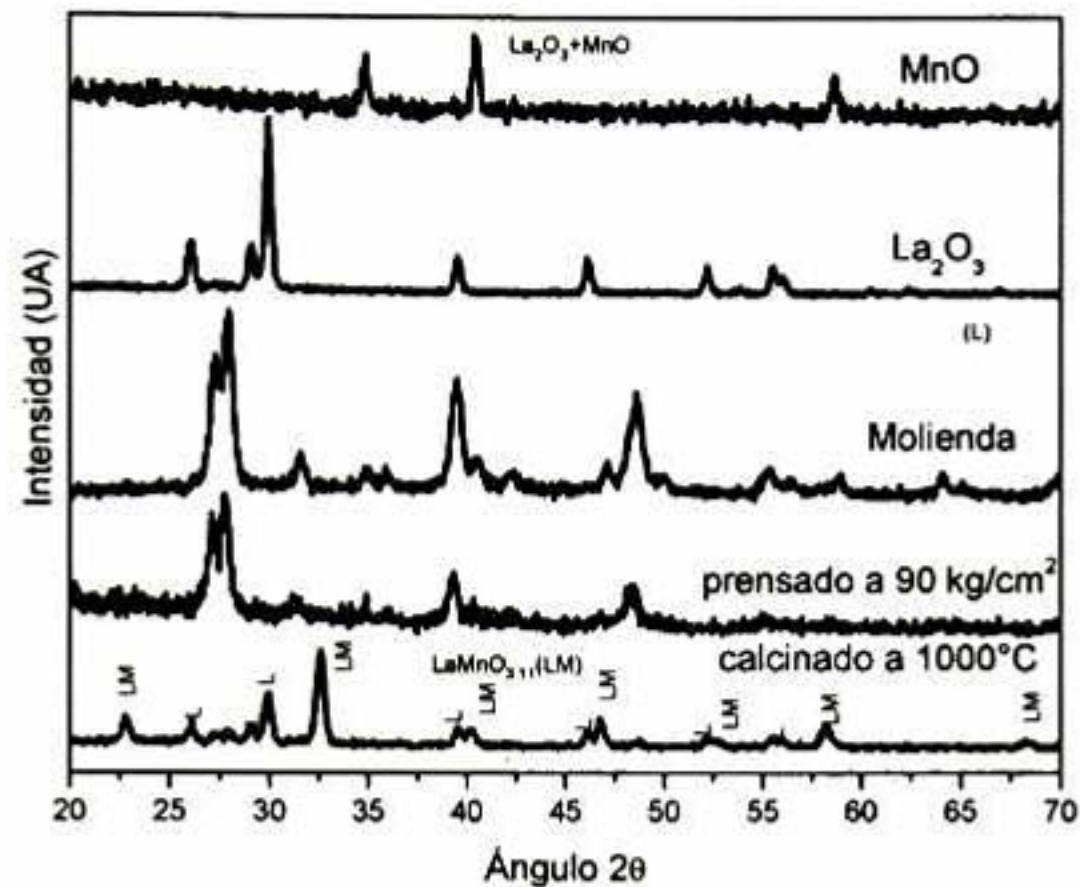


Fig. 1 Análisis estructural en cada una de las etapas de la síntesis de manganita de lantano a partir de $\text{La}_2\text{O}_3+\text{MnO}$.

De acuerdo con este resultado, se puede deducir que durante el proceso de molienda, se activan procesos de difusión en estado sólido que generan nuevas fases, en este caso, la formación del hidróxido de lantano. Sin embargo, después de la calcinación, se observa la desaparición completa de los picos correspondientes al óxido de manganeso II (MnO) y a éste hidróxido de lantano intermediario. Obteniéndose finalmente la manganita de lantano con picos de óxido de lantano, que se agregaron como exceso.

En la Figura 2 se presentan los resultados del análisis estructural en cada una de las etapas de síntesis de la manganita de lantano a partir de óxido de manganeso II (MnO_2) como uno de los precursores.

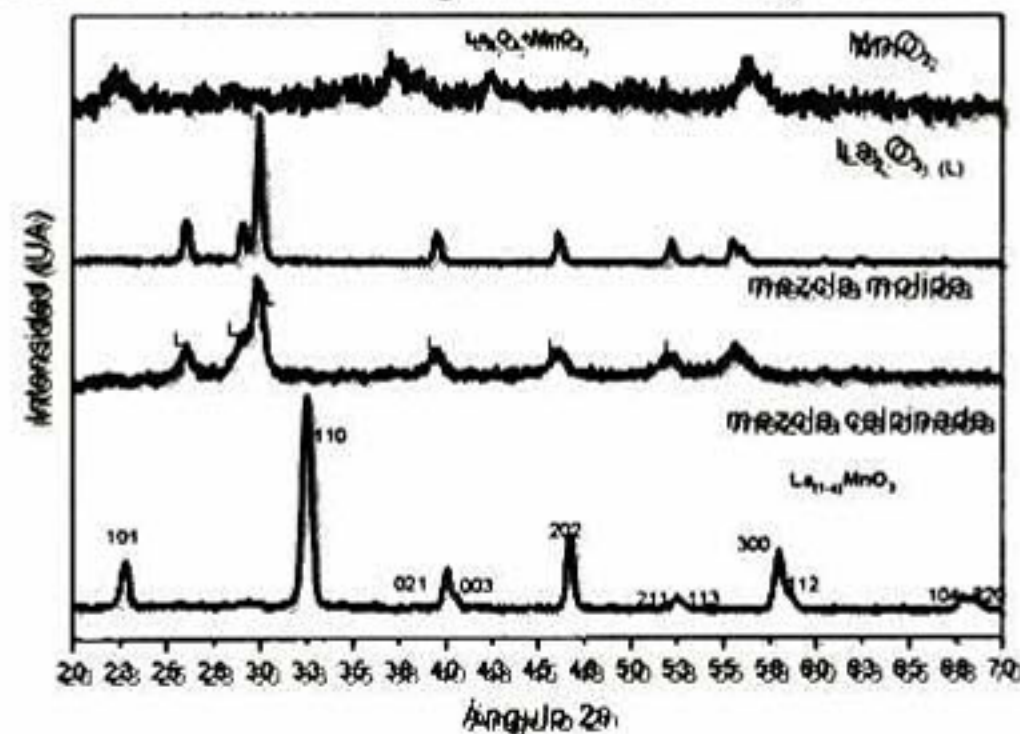


Fig. 2 Análisis estructural en cada una de las etapas de la síntesis de manganita de lantano a partir de $\text{La}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$.

En esta Figura se puede observar que no existen cambios significativos en el cambio de fase durante el proceso de molienda con la utilización de MnO_2 como precursor. Únicamente se observa un ensanchamiento de los picos de óxido de lantano, que puede relacionarse con la disminución del tamaño de cristalita debido a la molienda. En esta misma figura se observa que después de la calcinación se obtiene ya la manganita de lantano, aunque, de acuerdo con la carta con la que coinciden los picos e intensidades, corresponde a una manganita de lantano con una deficiencia de iones lantano.

En la Figura 3 se muestran los resultados correspondientes a las manganitas de lantano obtenidas con las diferentes variables: contenido de estroncio en sitios de lantano en 15 y 20% y número de oxidación del óxido de manganeso precursor. De esta Figura se observa que no existen diferencias entre los difractogramas obtenidos para las diferentes manganitas de lantano obtenidas, salvo pequeños desplazamientos en el ángulo 2θ , que se asocian con un cambio en el parámetro de red, muy probablemente debido a la sustitución de iones estroncio en sitios de lantano.

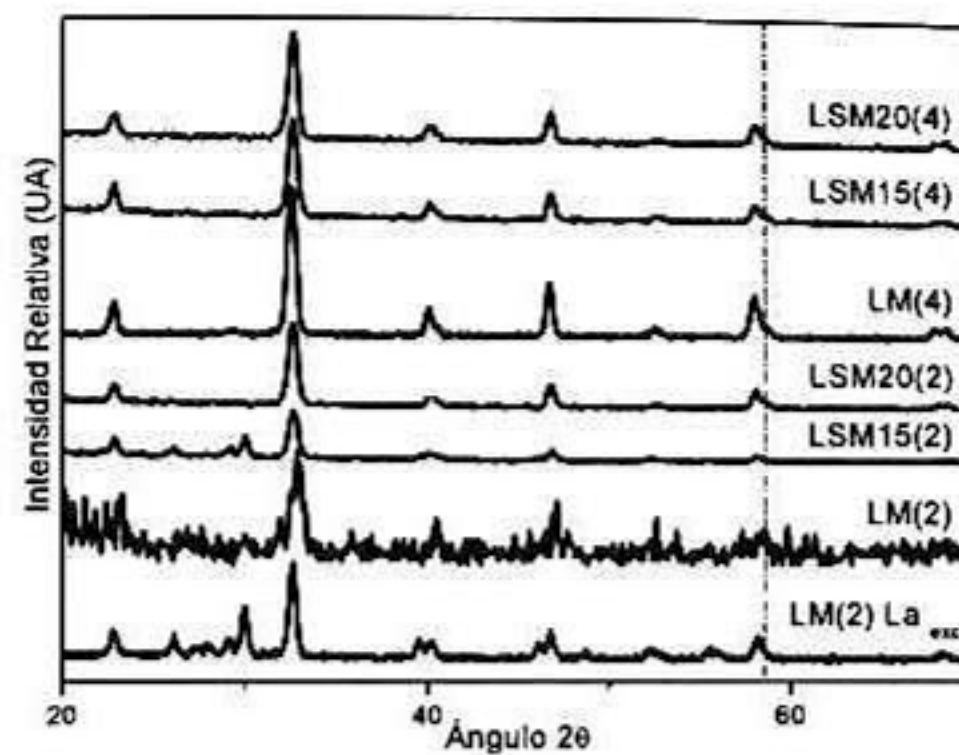


Figura 3. Análisis de difracción de rayos X de los productos obtenidos de la síntesis de manganitas de lantano dopadas con estroncio: LM(2): LaMnO_y a partir de MnO , LM(2) La_{exc} : LaMnO_y a partir de MnO y con un exceso de La_2O_3 , LSM15(2): $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_y$ a partir de MnO , LSM20(2): $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_y$ a partir de MnO , LM(4): LaMnO_y a partir de MnO_2 , LSM15(4): $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_y$ a partir de MnO_2 , LSM20(4): $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_y$ a partir de MnO_2 .

Del análisis micromorfológico mostrado en la figura 4 se aprecia el efecto que tiene el almidón de maíz como agente preconsolidante en la porosidad y tamaño de grano finales. Así, en la Fig. 4LM2 que es la manganita de lantano a partir de óxido de manganeso II se observan bordes de grano más agudos que para el caso de la misma manganita aunque preconsolidada con almidón nativo de maíz al 10% en peso, además de una disminución en el tamaño de grano, relacionada con un aumento en la porosidad abierta y el área superficial.

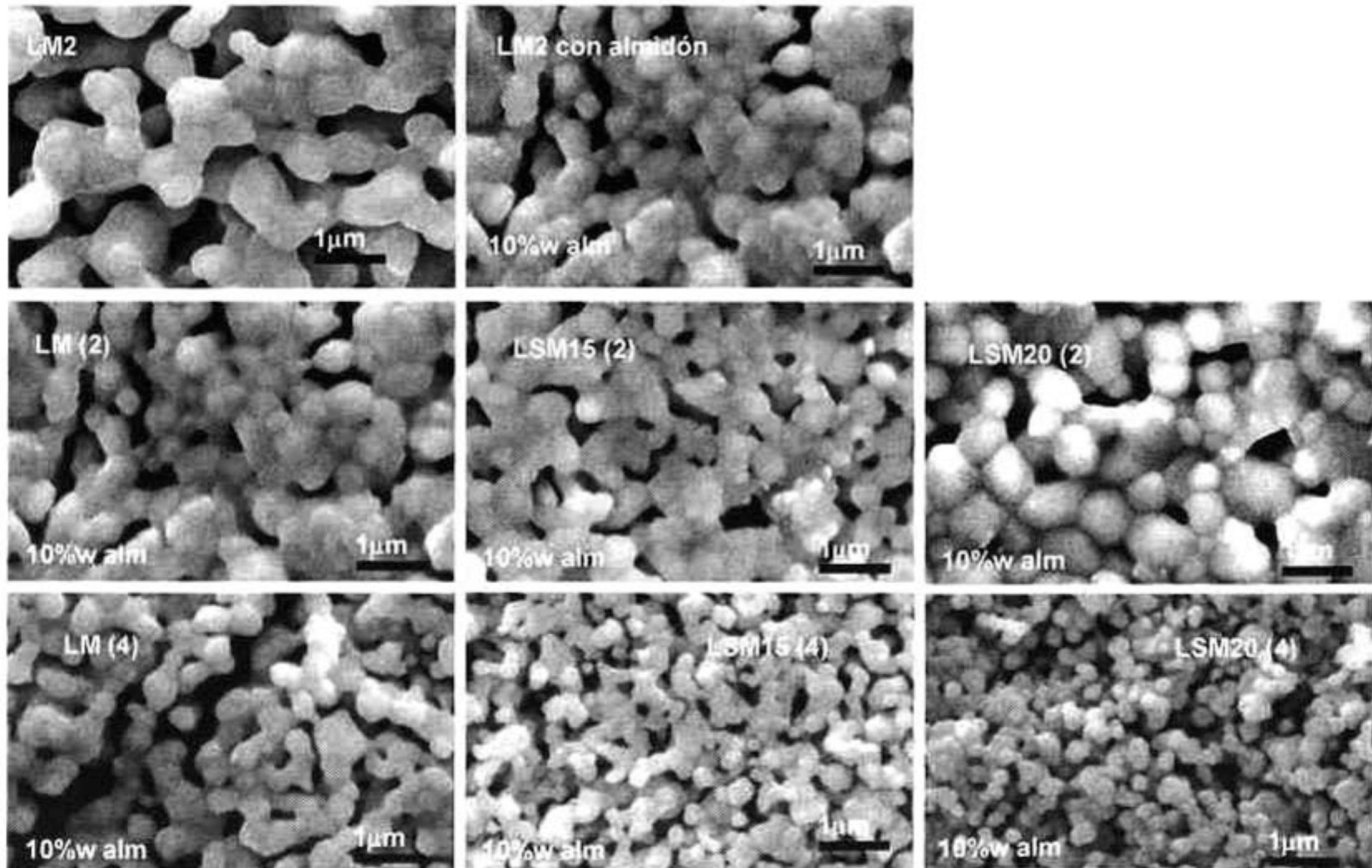


Figura 4. Micrografías de MEB de manganitas de lantano preconsolidadas con almidón de maíz y sinterizadas. LM2: LaMnO_3 a partir de MnO , LM2 con almidón: LaMnO_3 a partir de MnO con almidón, LSM15(2): $\text{La}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ a partir de MnO con almidón, LSM20(2): $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ a partir de MnO con almidón, LSM15(4): $\text{La}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ a partir de MnO_2 con almidón y LSM20(4): $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ a partir de MnO_2 con almidón.

En una celda de combustible de óxidos sólidos, una mayor área superficial, genera más sitios de intercambio iónico-molecular de oxígeno. En las 6 fotografías restantes, se observa que para manganitas de lantano sintetizadas a partir de óxido de manganeso II, un aumento en el contenido de estroncio, conlleva a un aumento en el tamaño de grano, con disminución en porosidad y área superficial, mientras que para las manganitas obtenidas a partir de óxido de manganeso IV, se observa el efecto contrario.

En la Figura 5 se presentan resultados de análisis químico elemental de las manganitas obtenidas después de sinterizar. En esta Figura se observa que existe una mayor variación del contenido de oxígeno con respecto al estequiométrico calculado con la utilización de MnO_2 como precursor. Además, contrario a lo que uno esperaría, esta variación es en el sentido de pérdida de oxígeno. Así, el número de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso utilizado como precursor en la síntesis de manganitas de lantano, presenta un efecto directo en la concentración de vacancias de oxígeno en el material. Este hecho, puede beneficiar la eficiencia en este tipo de aplicaciones, ya que una disminución en concentración de oxígeno con respecto a la estequiométrica conlleva a un aumento en la cantidad de vacancias de oxígeno, aumentando la difusión del mismo en una celda en operación.

Las variaciones en composición atómica de manganeso, estroncio y lantano, son muy pequeñas y tal vez debidas a las condiciones de síntesis y la afinidad de cada uno de los polvos con los recipientes y medio de molienda.

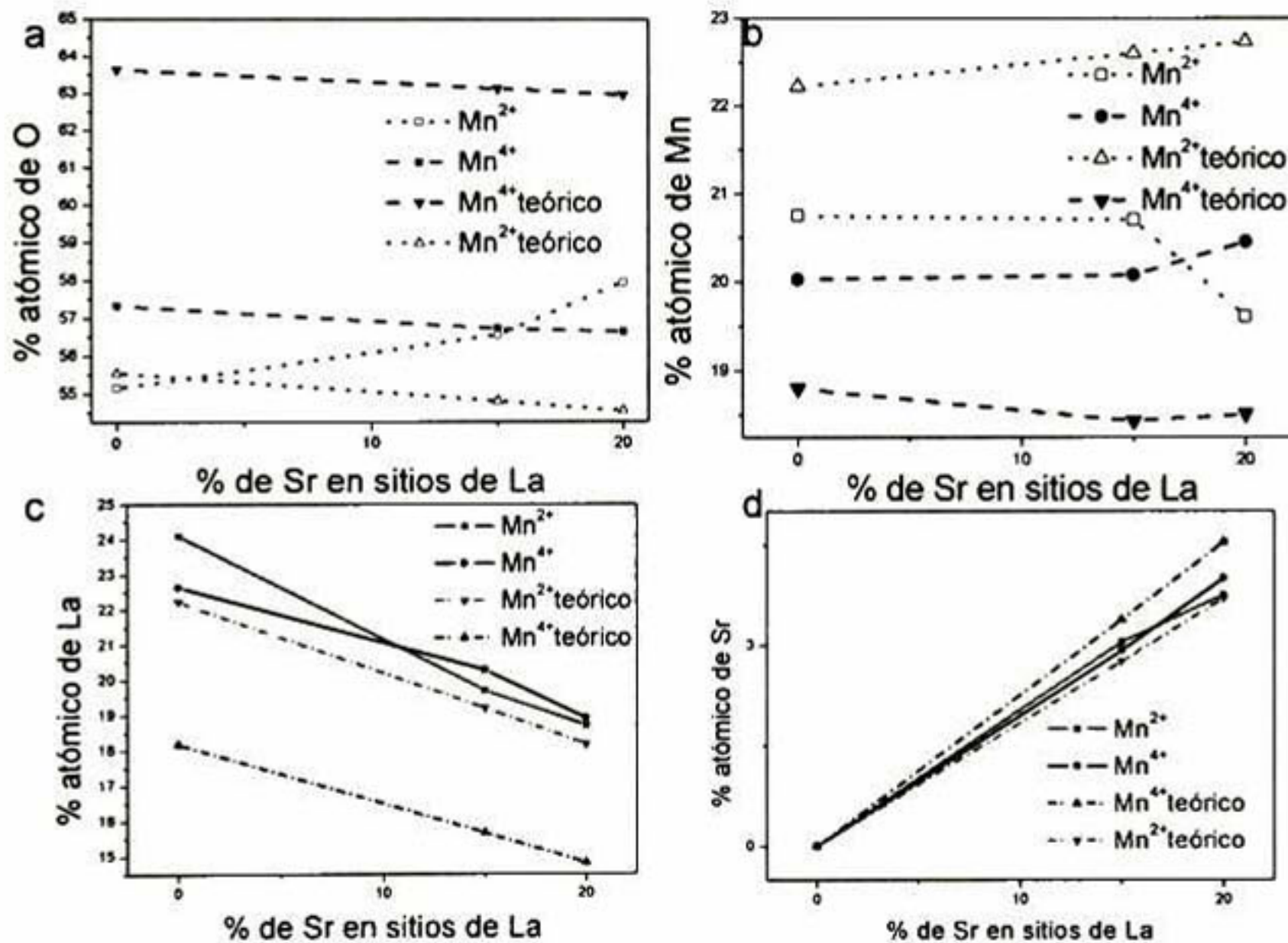


Figura 5. Análisis químico elemental de las manganitas de lantano obtenidas: a) En función de la cantidad de oxígeno, b) en función de la cantidad de manganeso, c) en función de la concentración de La, d) En función de el porcentaje atómico de estroncio encontrados.

CONCLUSIONES

En la síntesis de manganitas de lantano utilizando como precursor el MnO , se obtuvo un producto intermedio metaestable de la molienda de alta energía cuya estructura cristalina difiere de los precursores e incluso de la manganita de lantano.

Se obtuvieron compuestos tipo LSM no estequiométricos, con defectos intrínsecos y extrínsecos, lo cual podría aumentar la conductividad iónica de oxígeno en celdas de combustible.

La utilización de almidón de maíz durante el prensado uniaxial mejora la consolidación de polvos de LSM.

Es factible la síntesis de manganitas de lantano por molienda de alta energía y calcinación, obteniéndose estas con estructura ortorrómbica.

Es similar el comportamiento de la reacción de formación de LaMnO_3 cuando se utilizan cationes con diferente número de oxidación.

La adición de mismos contenidos de almidón de maíz a manganitas de lantano dopadas con diferentes contenidos de estroncio, tienen morfologías diferentes después de sinterizar.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo técnico para la realización de este trabajo al auxiliar José Eleazar Urbina Álvarez

BIBLIOGRAFÍA

1. Schoonman, J., "Defect Chemistry in Solid State Electrochemistry", The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry by CRC Press Inc., 5, 161 (1997).
2. Traub Hoore, D., Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Singhal, S. C. e Iwara, H., Eds., the Electrochemical Society, Pennington, NJ. 3 (1993).
3. Singhal, S. C. y Kendall, K., "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier, 2002.

DETERMINACIÓN DE FASES DE ZIRCONATOS: SrZrO_3 , y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ EN MEZCLAS SINTERIZADAS DE ZIRCONIA ESTABILIZADA CON YTRIA Y COMPUESTOS TIPO LSM, PARA EVALUAR SU EFECTO EN LA INTERFASE CÁTODO-ELECTROLITO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS

Claudia Alicia Cortés Escobedo¹, Félix Sánchez de Jesús², Ana María Bolarín Miró², Juan Muñoz-Saldaña¹

¹ Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN. Unidad Querétaro
Apdo. Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro., México

² Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, CU,
Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo CP. 42184, México

¹Tel (442) 441 49 24, Fax (442) 441 49 36, ccortes@qro.cinvestav.mx

RESUMEN

Las manganitas de lantano (LaMnO_3), específicamente dopadas con estroncio, $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ (LSMx) con $x < 0.2$ son utilizadas como cátodos para celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). En los mismos dispositivos, la zirconia tetragonal estabilizada con ytria (YSZ) es ampliamente utilizada como electrolito. Sin embargo, se ha reportado que con la utilización de LSMx e YSZ se pueden formar fases de zirconatos de lantano ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) y estroncio (SrZrO_3) en la intercara cátodo-electrolito durante el procesamiento por diferentes rutas, los cuales pueden ser responsables de la degradación en SOFCs, debido a su carácter aislante de la conductividad iónica de oxígeno. En este trabajo se presentan resultados de la determinación estructural de la formación de dichos zirconatos por medio de difracción de rayos X en mezclas YSZ-LSMx con $x=0$, 0.15 y 0.2 preparadas bajo condiciones semejantes a las que se utilizan en la tecnología SOFC (a $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$). También se discute el efecto del número de oxidación del Mn en $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ en la formación de los diferentes zirconatos, reportando resultados de mezclas de YSZ con manganitas preparadas a partir de óxidos de manganeso (Mn_2O_z) con $z=2, 3, 4$ por mecano-síntesis.

1. Introducción

En el estado del arte en referencia al desarrollo de tecnología de celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC, inglés: solid oxide fuel cell) se ha encontrado que los materiales más utilizados como cátodos, tanto para diseños planos, como para diseños tubulares son las manganitas de lantano dopadas con estroncio en alrededor de 15% atómico en sitios de lantano ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con $x \approx 0.15$, LSM). De igual manera, se ha encontrado que el material funcional como electrolito en los mismos diseños de celdas es zirconia estabilizada con ytria (YSZ, en algunos casos con concentraciones molares de ytria en la zirconia de 3% y en otros con 8%). En todos los casos, la elección de estos materiales se efectuó a través de amplias investigaciones de compatibilidad termomecánica, adhesión y conductividad iónica. [1-11] En investigaciones más recientes, [1, 6, 10] se ha encontrado incluso que una mezcla de ambos materiales en proporción 1:1 en peso aumenta la adhesión y además incrementa la formación de interfaces triples $\text{O}_2/\text{LSM}/\text{YSZ}$, TPB (por sus siglas en inglés: Triple Phase Boundary), en las cuales se lleva a cabo la reacción de reducción del oxígeno molecular para conducirse iónicamente a través del electrolito. [1, 6] Un incremento en la cantidad de TPBs incrementa la eficiencia de la celda. Así, en diversos reportes, se encontró la adaptación de un cátodo de LSM y una capa funcional formada por el sistema YSZ-LSM y posteriormente la capa de YSZ como electrolito. [1] En otros artículos, se encontró que un cátodo formado únicamente del sistema LSM-YSZ aumenta la cantidad de TPBs. [25] Sin embargo, para las celdas en las temperaturas de operación, se ha detectado la formación de compuestos que cuentan con propiedades de conducción iónica menores a las del LSM e YSZ, actuando como aislantes. Estos compuestos “indeseables” se forman debido a la difusión atómica de La y el Sr del LSM en la ZrO_2 dando como resultado la reacción de formación de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) y SrZrO_3 (SZ), precisamente en los TPBs y a las temperaturas de operación (800-1000°C). [3, 4, 8, 11-27] Por ejemplo, algunos autores afirman que la concentración de estroncio en sitios A es un factor determinante en la formación de SrZrO_3 . [2, 25-30] Sin embargo, también existen reportes en los que no aparecen dichos zirconatos a 1000°C, [10] incluso con tratamientos térmicos de hasta 1400°C por 6 h. [31] En otros reportes se afirma la presencia de compuestos tipo pirocloros $(\text{La}, \text{Sr})_2(\text{Zr}, \text{Y})_2\text{O}_7$. [25] Además, se han encontrado trabajos [32] en los que se presentan resultados de la formación de dichos zirconatos atribuida a la presencia de contactos de base Bi en las celdas en operación que actúan como catalizadores de la reacción.

En investigaciones paralelas realizadas por nuestro grupo de trabajo sobre la mecano-síntesis de manganitas de lantano se ha encontrado que se pueden obtener compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con variaciones en el estado de oxidación del ión manganeso que da como resultado la no-estequiometría de oxígeno, [20] también estudiado por Muroi. [34] Los resultados obtenidos en estas investigaciones, pueden compararse con el cambio del átomo en sitios A o B, según la variación del estado de oxidación, como lo reporta Ullmann y otros investigadores. [6, 35] Este resultado puede ser útil para formular la hipótesis de que el número de oxidación del manganeso en el LSM tiene un efecto directo en la competencia La/Zr o Sr/Zr, según sea el caso, para la reacción de formación de los zirconatos o la permanencia de dichos iones en la estructura tipo perovskita del LSM. La demostración de esta hipótesis se puede fundamentar en diferentes teorías: i) el efecto de la cantidad de estroncio como dopante en sitios A; ii) el efecto de el estado de oxidación del Mn en los sitios B de la

perovskita; iii) la no-estequiometría de oxígeno en la $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, relacionada con la estabilidad de esta fase; iv) el efecto de la estructura cristalina y concentración de ytria en la zirconia estabilizada en la difusión atómica de La.

Para evaluar esta hipótesis, en este trabajo se presenta un análisis estructural por medio de difracción de rayos X de mezclas 50% en peso de YSZ/LSM con diferentes variables:

- a) Estado de oxidación del ión manganeso en la LSM (sintetizado a partir de MnO , Mn_2O_3 y MnO_2)
- b) Concentración de estroncio en sitios A de la LSM (con $x=0, 0.15$ y 0.2) para evaluar su efecto en la formación de zirconatos en los TPBs.

2. Condiciones Experimentales

Se obtuvieron manganitas de lantano a partir de polvos de La_2O_3 (Sigma-Aldrich, >99.9%), MnO (Alfa Aesar, >99.9%), Mn_2O_3 (Sigma-Aldrich, >99.9%), MnO_2 (Sigma-Aldrich, >99.9%) y SrO (Sigma-Aldrich, >99.9%) en base a las siguientes reacciones según la metodología desarrollada en: [33]

I. Con valencia de 2+ en el óxido de manganeso precursor (MnO , Mn^{II}), variando la concentración atómica de estroncio en sitios de lantano:

- (1) $0.5 \text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + 0.0794 \text{O}_2 \rightarrow \text{LaMnO}_{2.6588}$
- (2) $0.425 \text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + 0.15 \text{SrO} \rightarrow \text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{2.425}$
- (3) $0.4 \text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + 0.2 \text{SrO} \rightarrow \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{2.4}$

II. Con valencia de 3+ en el óxido de manganeso precursor (Mn_2O_3 , Mn^{III}), variando la concentración atómica de estroncio en sitios de lantano:

- (4) $0.5 \text{La}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LaMnO}_3$
- (5) $0.425 \text{La}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.15 \text{SrO} \rightarrow \text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{2.925}$
- (6) $0.4 \text{La}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.2 \text{SrO} \rightarrow \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{2.9}$

III. Con valencia de 4+ en el óxido de manganeso precursor (MnO_2 , Mn^{IV}), variando la concentración atómica de estroncio en sitios de lantano:

- (7) $0.5 \text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{LaMnO}_{3.5}$
- (8) $0.425 \text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + 0.15 \text{SrO} \rightarrow \text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3.425}$
- (9) $0.4 \text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + 0.2 \text{SrO} \rightarrow \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3.4}$

La obtención de los compuestos tipo LSM de las ecuaciones 1-9 se sintetizaron por medio de mecano-síntesis en un molino spex 8000D a temperatura ambiente en aire, con una relación y medio de molienda 10:1 y acero, respectivamente. Las reacciones representadas en las ecuaciones 1, 2 y 3 se molieron 240 min y posteriormente se calcinaron a 1050°C por 9 h. Mientras que las reacciones representadas por las ecuaciones 4-9 se obtuvieron únicamente por molienda de alta energía, las representadas por las ecuaciones 4, 5 y 6 se obtuvieron a un tiempo de molienda de 210 min. y finalmente las representadas por las ecuaciones 7-9 se obtuvieron a 270 min de molienda.

Los compuestos LSM obtenidos, se mezclaron con polvos de YSZ (TZ3Y, ZrO₂ con 3% mol de Y₂O₃ TOSOH) con fase tetragonal en una relación 1:1 en peso. La mezcla de polvos obtenida, se prensó uniaxialmente a 15 ton y las pastillas en verde resultantes se sometieron a un tratamiento térmico de 1300°C por 2h con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

El análisis estructural de los cerámicos sinterizados se efectuó en un difractor Rigaku D-MAX 2100 con una radiación K α de Cu ($\lambda=1.5418$ Å) en el rango de 20-60° de 2θ con incrementos de 0.02° y tiempo de integración de 0.2 s para determinar las fases presentes al final del tratamiento.

La caracterización microestructural de las muestras preparadas se llevó a cabo con un microscopio electrónico JEOL XL30 en el modo de electrones retrodispersados.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran los difractogramas correspondientes a mezclas de zirconia estabilizada con ytria con manganitas de lantano obtenidas a partir de óxidos de lantano, estroncio y manganeso con número de oxidación 2 (MnO, Mn^{II}), con diferentes adiciones de estroncio en sitios de lantano (0, 15 y 20% atómico) y tratadas térmicamente a 1300 °C. En éstas, se puede observar la presencia del zirconato de lantano (LZ) [JCPDS-0500837] para los 3 casos con diferentes contenidos de estroncio. El zirconato de lantano presenta su pico principal, que es el referente al plano (222) en 28.6° de 2θ . Sin embargo, se observan diferencias en la intensidad de este pico para las diferentes concentraciones de Sr en sitios La, con respecto al pico principal de la YSZ [JCPDS-781808] y con respecto a los picos principales de la manganita de lantano. Esto es, se observa que cualitativamente existe mayor cantidad de zirconato de lantano para menores contenidos de estroncio.

Es importante considerar que para todos los compuestos tipo LSM obtenidos a partir de MnO se llevó a cabo una calcinación a 1000°C como se demostró previamente. [33] Con la calcinación se favorece tanto la oxidación del ión Mn²⁺ que induce la formación de la manganita de lantano en su fase ortorrómbica como lo

afirma Minh, [23] como un crecimiento de grano con respecto a las manganitas obtenidas únicamente por molienda, observado en este caso como picos más intensos y definidos.

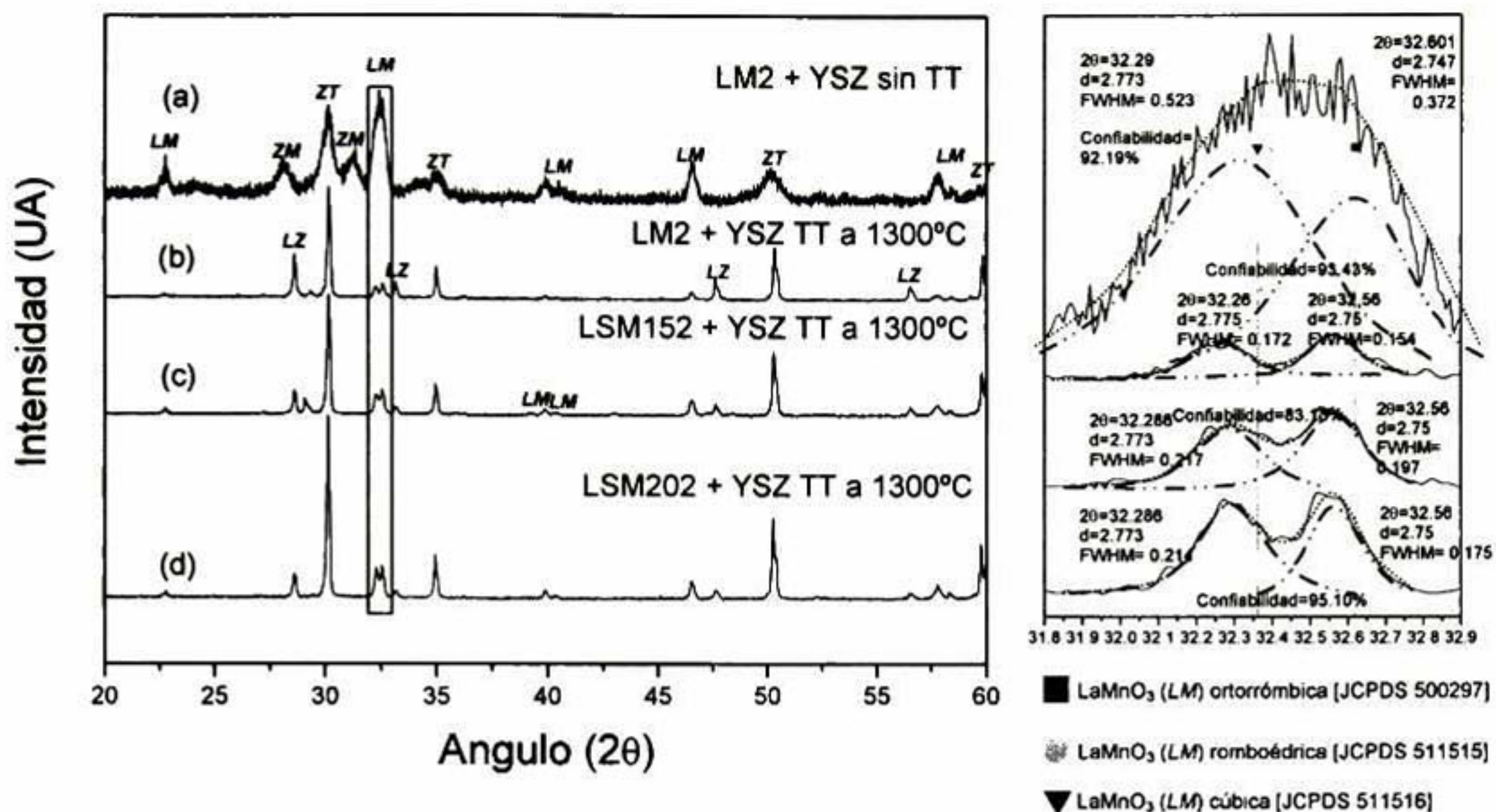


Figura 1. Izq.: Comparación de difractogramas para mezclas de YSZ tetragonal con manganitas de lantano obtenidas a partir de $MnO+La_2O_3$ (LM2): a) sin tratamiento térmico; b) con tratamiento térmico de 1300°C/2h; con adiciones de SrO con Sr en: c) 15% atómico en sitios A (LSM152), d) 20% atómico en sitios A (LSM202). Der.: Deconvolución de los picos principales de la manganita de lantano en sus diferentes fases con funciones de tipo Pearson VII.

En la figura 1 de la derecha, se amplifica la imagen de la gráfica obtenida en el rango de los picos principales de las diferentes fases de manganitas de lantano (31-33° de 2θ) además de la separación de estos picos por medio de funciones Pearson VII. En esta figura se observa que la manganita obtenida por molienda y calcinación tiene fase romboédrica. Esta consideración se realiza en base al ancho de pico encontrado, que es de 4.372. Este ancho de pico se asocia con un tamaño de partícula muy pequeño, pero también a la superposición de los dos picos principales de la fase ortorrómbica de la manganita [JCPDS 511515], así, al separar estos picos, presentan un ancho de pico de 0.523 y 0.372. Esta observación se complementa con la presencia de los picos de menor intensidad encontrados alrededor de 40° de 2θ.

Cabe hacer la observación de que en los experimentos realizados, existe un corrimiento en los difractogramas hacia menor ángulo, probablemente debido a la alineación del haz de rayos X. Este desplazamiento se estima alrededor de 0.1° de 2θ. Considerando por una parte este desplazamiento y por la otra, la variación en la intensidad relativa de los picos encontrados en el rango de 32-32.8° para los diferentes contenidos de estroncio, se deriva la aseveración de que después del tratamiento térmico se obtiene una mezcla de fases cúbica [JCPDS-511516] y ortorrómbica [JCPDS-500297] de la manganita. Por otra parte, también se observa un ligero desplazamiento del pico principal de la fase cúbica para manganitas dopadas con respecto a la mezcla de YSZ con manganita sin dopar, disminuyendo la distancia interplanar del plano (011).

Otro aspecto que puede observarse es la disminución de la intensidad de los picos principales de la mezcla de fases de manganitas con respecto al pico principal de la zirconia estabilizada con ytria que disminuye en la misma proporción con el tratamiento térmico.

En la tecnología de celdas de combustible de óxidos sólidos, para incrementar la eficiencia de las celdas, es conveniente maximizar la conductividad iónica, sobre todo en la interfase cátodo electrolito, lo cual se da con un aumento en los TPBs. De esta manera, la síntesis de las manganitas por molienda de alta energía, provee además un área superficial mayor que con otros procesamientos, que en la interfase con la zirconia como electrolito aumenta la cantidad de TPBs. Sin embargo, este hecho puede afectar también en la facilidad de difusión del lantano en la zirconia, proporcionando energía superficial para facilitar los procesos de difusión.

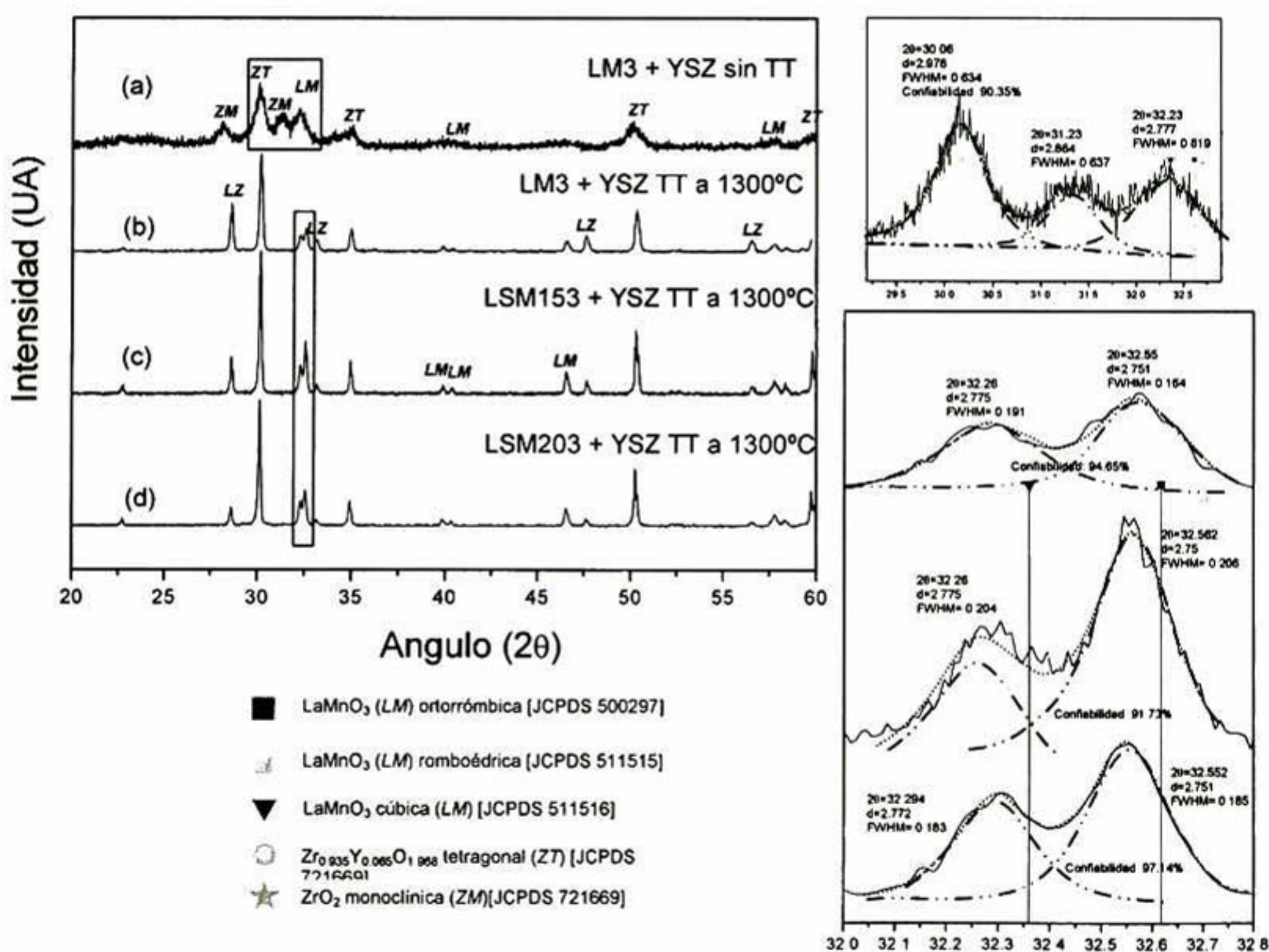


Figura 2. Izq.: Comparación de difractogramas para mezclas de YSZ tetragonal con manganitas de lantano obtenidas a partir de $Mn_2O_3+La_2O_3$ (LM3): a) sin tratamiento térmico; b) con tratamiento térmico de 1300°C/2h; con adiciones de SrO con Sr en: c) 15% atómico en sitios A (LSM153), d) 20% atómico en sitios A (LSM203). Der.: Deconvolución de los picos principales de la manganita de lantano en sus diferentes fases con funciones de tipo Pearson VII.

En las figuras 2 y 3 se muestran los resultados de mezclas de manganitas de lantano obtenidas únicamente por molienda de alta energía con zirconia estabilizada con ytria después de un tratamiento térmico de 1300°C. Por

ejemplo, en la Figura 2 se observa que para la manganita de lantano con fase cúbica [JCPDS-511516] obtenida por molienda a partir de Mn^{III} como precursor al mezclarse con la zirconia estabilizada con ytria y después del tratamiento térmico se obtiene también una mezcla de fases cúbica y ortorrómbica. La mezcla tratada térmicamente presenta una mayor intensidad relativa de la fase ortorrómbica con respecto a la cúbica para un 15% atómico de Sr en sitios A.

Asimismo, se observa que con un aumento en el contenido de estroncio -utilizando Mn^{III} como precursor - disminuye notablemente la intensidad relativa del zirconato de lantano con respecto a los picos principales de los otros componentes, al igual que para el caso de utilizar Mn^{II} . Pero también se observa que hay una mayor concentración de fase ortorrómbica con respecto a la cúbica de LM para un contenido de 15% de Sr en sitios de La después del tratamiento térmico

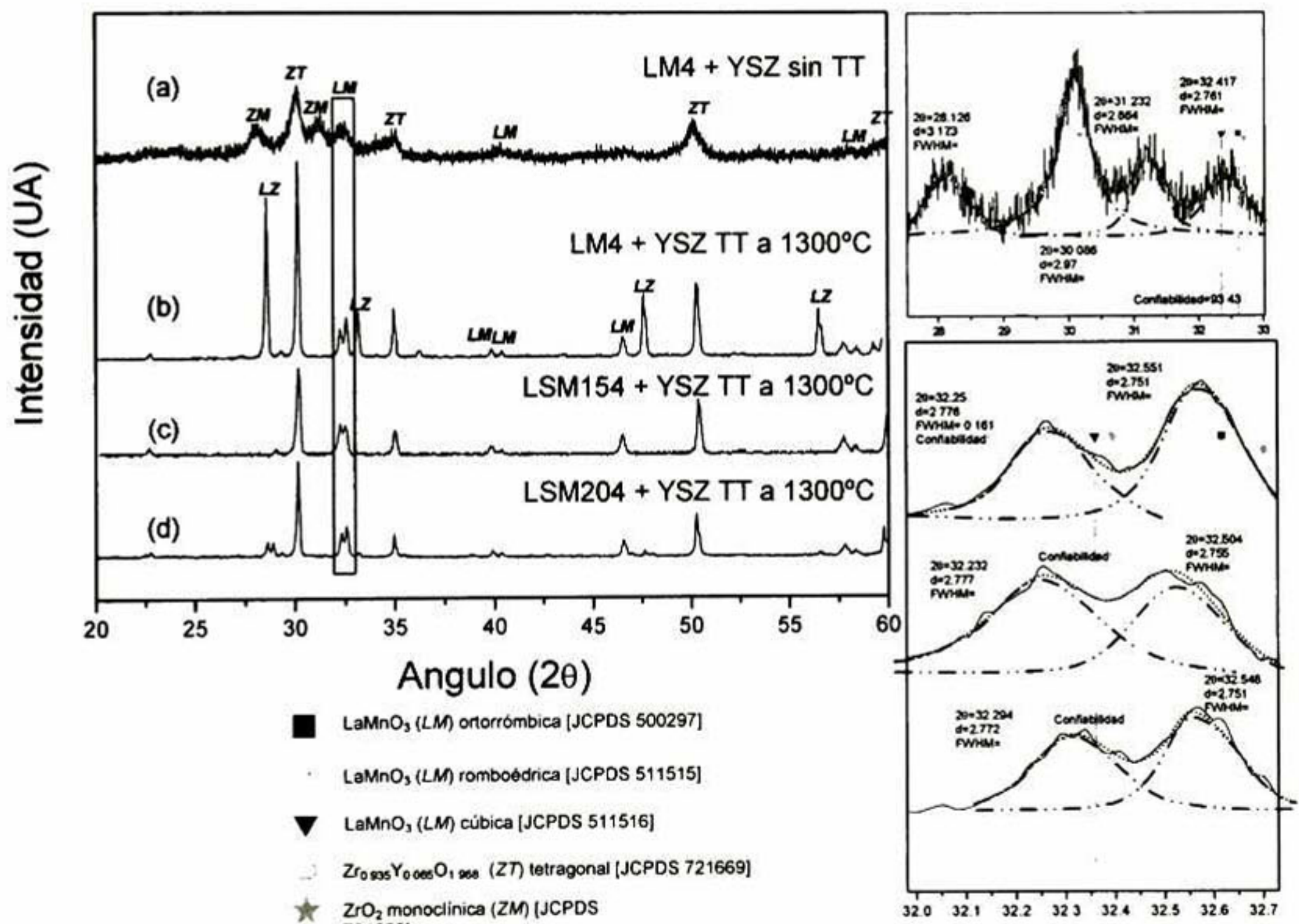


Figura 3. Izq.: Comparación de difractogramas para mezclas de YSZ tetragonal con manganitas de lantano obtenidas a partir de $MnO_2 + La_2O_3$ (LM4): a) sin tratamiento térmico; b) con tratamiento térmico de $1300^\circ C/2h$; con adiciones de SrO con Sr en: c) 15% atómico en sitios A (LSM154), d) 20% atómico en sitios A (LSM204). Der.: Deconvolución de los picos principales de la manganita de lantano en sus diferentes fases con funciones de tipo Pearson VII.

En la Figura 3 se presenta el análisis con difracción de rayos X para mezclas de $LaMnO_3$ ortorrómbica obtenida únicamente por molienda a partir de Mn^{IV} con YSZ. Mediante el tratamiento térmico a $1300^\circ C$ se

obtiene la formación de la mezcla de fases ortorrómbica y cúbica presentada en los casos anteriores, teniendo cualitativamente mayor cantidad de fase ortorrómbica la mezcla con manganita sin estroncio (LM4) con respecto a la cúbica.

Adicionalmente, se observa que a diferencia de las muestras LSM153 y LSM152, en la manganita LSM154 la mezcla con YSZ no induce la formación de zirconato de lantano. Este efecto podría atribuirse a la desestabilización de la estructura por la no-estequiometría debida a la presencia tanto del 15% atómico de estroncio, como por el Mn^{3+} en la estructura de la LSM153. En los casos de partir de precursores con Mn^{2+} y Mn^{3+} , la desestabilización de las fases ortorrómbica y cúbica, así como la no-estequiometría da lugar a la difusión de átomos de Lantano hacia la zirconia, formando el zirconato de lantano.

En todos los casos mostrados en las Figuras 1-3, para las mezclas tratadas térmicamente se observa la ausencia de los picos correspondientes a la zirconia monoclinica presente en la YSZ en los polvos originales. Con esto, se concluye que mezclas 1:1 en peso de LM con YSZ promueven la estabilización de la fase tetragonal de la zirconia. En base a estos resultados se propone para trabajos futuros encontrar el contenido mínimo de LM en ZrO_2 monoclinica, así como el mecanismo para obtener la completa estabilización de la fase tetragonal de la ZrO_2 a temperatura ambiente.

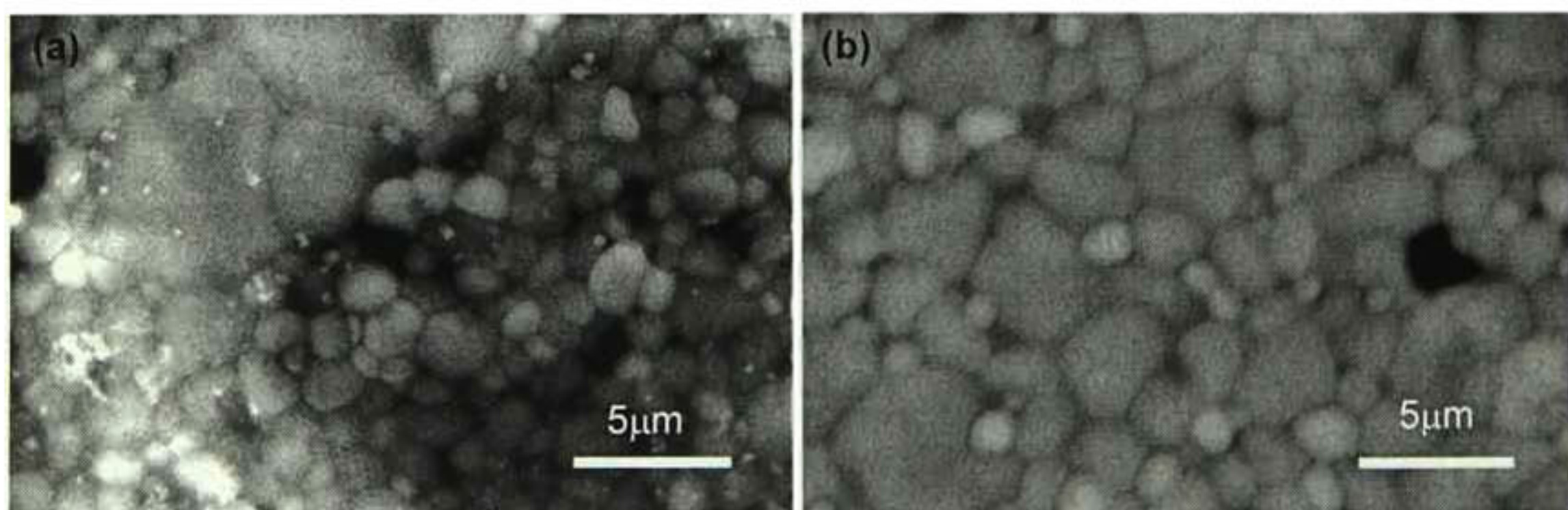


Figura 4. Micrografías de sinterizados de (a) Mezcla de manganita de lantano obtenida con MnO_2 y La_2O_3 , LM4 con YSZ, tratada térmicamente a $1300^\circ C$; (b) Mezcla de manganita de lantano obtenida con MnO_2 , SrO y La_2O_3 , LSM154 con YSZ, tratada térmicamente a $1300^\circ C$.

En la Figura 4 se muestra una comparación de la microestructura de cerámicos que presentan la formación de zirconato de lantano, LM4 (a) y uno que no presenta esta formación, LSM154 (b). En la Figura 4(a) se observa la presencia de manchas nanométricas en la superficie de todos los granos que no aparecen en las micrografías de los cerámicos que no presentan zirconato de lantano. Por otra parte, el tamaño de grano es similar para los dos casos.

4. Conclusiones

De acuerdo con los resultados presentados se concluye que existe mayor concentración de zirconato de lantano en mezclas YSZ-LM con manganitas sin dopaje con estroncio con un tratamiento térmico a 1300°C. Además, también se concluye que tanto la ruta de procesamiento como el óxido de manganeso precursor juegan un papel muy importante, ya que las manganitas obtenidas después de calcinación, presentan mayor concentración de LZ. Sin embargo, otro factor importante en los procesos difusivos es la concentración de defectos extrínsecos dados por la sustitución de estroncio en sitios de lantano. De hecho, este es el factor más importante para la formación de LZ a altas temperaturas para mezclas LM-YSZ, obteniéndose una menor concentración de zirconatos de lantano después del tratamiento térmico para una concentración de estroncio de 15% atómico en sitios de lantano. Las manganitas de lantano obtenidas por mecano-síntesis a temperatura ambiente, poseen diferentes estructuras de acuerdo con el óxido de manganeso precursor. Pero al someterlas a un tratamiento térmico a 1300°C en presencia de YSZ producen una mezcla de fases cúbica y ortorrómbica independientemente de la estructura inicial, presentando mayor concentración la fase ortorrómbica. Este hecho, se confirma tanto con la variación del número de oxidación del manganeso precursor como de la concentración de estroncio en sitios de lantano. En ninguna de las mezclas se tiene la evidencia de formación de zirconato de estroncio SrZrO_3 . Finalmente, las mezclas LSM-YSZ 1:1 en peso estabilizan la fase tetragonal de la zirconia, eliminando la fase monoclinica en un tratamiento térmico de 1300°C.

5. Referencias

- 1 Haanappel, V. A., Mertens, C. J., Rutenbeck, D., Tropartz, C., Herzhof, W., Sebold, D., and Tietz, F.: "Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs", *Journal of Power Sources*, **141**, 216 (2005).
- 2 Yang, C-C. T., and Wei, W.-C. J.: "Reaction Kinetics and Mechanisms between $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia", *Journal of American Ceramic Society*, **87**, 1110 (2004).
- 3 Mc Evoy, J.: "Thin SOFC electrolytes and their interfaces-A near-term research strategy", *Solid State Ionics*, **132**, 159 (2000).
- 4 Mc Evoy, J.: "Activation processes, electrocatalysis and operating protocols enhance SOFC performance", *Solid State Ionics*, **135**, 331 (2000).
- 5 Murray, E. P., Tsai, T., and Barnett, S. A.: "Oxygen transfer processes in $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized ZrO_2 cathodes: an impedance spectroscopy study", *Solid State Ionics*, **110**, 235 (1998).
- 6 Tsai, T., and Barnett, S. A.: "Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance", *Solid State Ionics*, **93**, 207 (1997).
- 7 Taimatsu, H., Wada, K., Kaneko, H., and Yamamura, H.: "Mechanism of Reaction between Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia", *Journal of American Ceramic Society*, **75**, 401 (1992).
- 8 He, H., Huang, Y., Regal, J., Boaro, M., Vohs, J. M., and Gorte, R. J.: "Low-Temperature Fabrication of Oxide Composites for Solid-Oxide Fuel Cells", *Journal of American Ceramic Society*, **87**, 331 (2004).
- 9 Labrincha, J. A., Meng, L. J., dos Santos, M. P., Marques, F. M. B., and Frade, J. R.: "Evaluation of deposition techniques of cathode materials for solid oxide fuel cells", *Materials Research Bulletin*, **28**, 101 (1993).

- 10 Marinković, Z.V., Mančić, L., Cribier, J.-F., Ohara, S., Fukui, T., and Milošević, O.: "Nature of structural changes in LSM-YSZ nanocomposite material during thermal treatments", *Materials Science and Engineering A*, **375**, 615 (2004).
- 11 Wincewicz, K. C., and Cooper, J. S.: "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives", *Journal of Power Sources*, **140**, 280 (2005)
- 12 Shlyakhtin, O. A., and Oh, Y. J.: "Interaction between $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and SrZrO_3 in CMR composites", *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 2486 (2002).
- 13 Brant, M. C., and Dessemond, L.: "Electrical degradation of LSM-YSZ interfaces", *Solid State Ionics*, **138**, 1 (2000).
- 14 Juhl, M., Primdahl, S., Manon, C., and Mogense, M.: "Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes", *Journal of Power Sources*, **61**, 173 (1996).
- 15 Jiang, S. P., Zhang, J. P., and Föger, K.: "Chemical interactions between 3 mol% yttria-zirconia and Sr-doped lanthanum manganite", *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 1865 (2003).
- 16 Wiik, K., Schmidt, C. R., Faaland, S., Shamsili, S., Einarsrud, M. A., and Grande, T.: "Reactions between Strontium-Substituted Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia: I, Powder Samples", *Journal of American Ceramic Society*, **82**, 721 (1999).
- 17 Kleveland, K., Einarsrud, M. A., Schmidt, C. R., Shamsili, S., Faaland, S., Wiik, K., and Grande, T.: "Reactions between Strontium-Substituted Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia: II, Diffusion Couples", *Journal of American Ceramic Society*, **82**, 729 (1999).
- 18 Sahu, A. K., Ghosh, A., Suri, A. K., Sengupta, P., Bhanumurthy, K.: "Studies on chemical compatibility of lanthanum strontium manganite with yttria-stabilized zirconia", *Materials Letters*, **58**, 3332 (2004).
- 19 Chervin, C., Glass, R. S., and Kauzlarich, S. M.: "Chemical degradation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 composite cathodes in the presence of current collector pastes", *Solid State Ionics*, **176**, 17 (2005).
- 20 Cortés E., C. A., Sánchez de J., F., Bolarín M., A. M., and Muñoz-Saldaña, J.: "Mechanosynthesis of LaMnO_3 from different manganese oxides", *J. Mat. Res.*, submitted.
- 21 Muroi, M., Street, R., and Mc Cormick, P. G.: "Structural and magnetic properties of ultrafine $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_z$ powders prepared by mechanical alloying", *J. Solid St. Chem.*, **152**, 503 (2000).
- 22 Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stöver, D., and Ahmad-Khanlou, A.: "Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes", *Solid State Ionics*, **138**, 79 (2000).
- 23 Minh, N. Q.: "Ceramic fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993).

Mechanosynthesis of LaMnO_3 from different manganese oxides

C. A. Cortés Escobedo^{*1}, F. Sánchez de Jesús², A. M. Bolarín Miró², and J. Muñoz-Saldaña¹

¹ Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN. Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798, 76001, Querétaro, Qro., México.

² Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, CU, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo CP. 42184, México.

Received zzz, revised zzz, accepted zzz

Published online zzz

PACS 61.10.Nz, 61.50.Ks, 68.18.Jk, 81.20.Ev, 81.20.Ev.

We report on the synthesis of lanthanum manganese oxide (LaMnO_3) by solid state reaction using high energy reactive ball milling from manganese oxides (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2) mixed with lanthanum oxide in stoichiometric ratios. Morphology and particle size of powders were investigated by SEM and laser diffraction at different milling times. A prolonged milling time (> 630 min) produces an important reduction in particle size but also powder agglomeration. Structural characterization as a function of milling time was carried out by XRD as well as by TEM for specific samples. Lanthanum manganites were successfully obtained by the simplest possible process, a single step milling at room temperature showing however different transformation kinetics respective to the manganese oxide precursors. Complete reaction of LaMnO_3 using Mn_2O_3 and MnO_2 was achieved only after 210 and 270 min of milling, respectively obtaining a mixture of rhombohedral, cubic and orthorhombic phases. From MnO , mainly rhombohedral LaMnO_3 could only be obtained after a calcination process. In order to avoid iron contamination, precursor mixtures were milled in nylamid vials with zirconia balls at 360 min for Mn_2O_3 and MnO_2 as precursors. The crystalline structure of the manganites prepared using zirconia/nylamid milling system was mainly cubic.

copyright line will be provided by the publisher

1 Introduction

Rare earth manganites are ceramic compounds with general formula RE MnO_{3+y} (RE: Rare earth,) and perovskite-like structure. Manganites have very good mixed conductivity and magnetic properties. [92-95] These materials have a capability of vacancies formation that, with other intrinsic and extrinsic defects give rise to a very high electronic and ionic diffusion with magnetic field generation. There is a close relationship between the crystalline structure and stoichiometry with magnetic and electric properties due to the defect formation and electronic-ionic diffusion. Due to these electrical and magnetic properties, lanthanum manganites (LaMnO_3) are mainly used in electronic and microelectronic devices. [92-94] Further on, manganites are also a very good choice for electrodes in solid electrolyte fuel cells, mainly as cathodes due to its very high ionic and electric conductivity at relative high temperatures. [96-98] It is well known that microstructure, and especially grain size, plays a significant role on the manganites properties. [92-94] Thus, synthesis methods are very important for obtaining polycrystalline manganites with enhanced performance by controlling the microstructure. There are various routes reported in literature for synthesis of lanthanum manganites. For instance chemical synthesis, called glycine-nitrate process, [92, 102, 103, 104] where nitrate salts from manganese and lanthanum cations

copyright line will be provided by the publisher

*Corresponding author: ccortes@qro.cinvestav.mx

are mixed with glycine, heat treated (150-300°C), ball milled with nylon balls in polyethylene containers, calcinated at 950°C for 2h, grinded in acetone with zirconia pellets for 360 min and finally dried in vacuum. Some reports on the synthesis of lanthanum manganite by mechanical alloying are also reported elsewhere. [97, 99, 100, 101, 106] The mechanochemical process uses mechanical instead of thermal energy to provide the activation energy for solid-state reaction and has several advantages over both conventional solid-state reaction and wet-chemical processes including the use of low-cost raw materials, simplicity of the process, and the ability to obtain fine particles. However, mechanochemical synthesis by high energy ball milling is a complex process and hence involves optimization of a number of variables to achieve product phases with perovskite structures.

Several of the reported milling based routes for the synthesis of lanthanum manganites are based in phase transformation by heat treatment after milling from different precursors. For instance Muroi et al. [8-100] report on the synthesis of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ by milling lanthanum, calcium, and manganese chlorides with sodium carbonate in a SPEX 8000 for three hours and after heat treatment up to 1200°C, with Fe and NaCl contamination. Furthermore, Padella et al. explored the possibility to synthesize La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ by mechanical activation starting from oxides and carbonates precursors. As a result, these authors showed that the manganite formation was completed only by milling with a subsequent heat treatment in the range of 650 to 750 °C. [107]

Mechanochemical synthesis of lanthanum manganites in a single step without subsequent heat treatment have been also reported in the literature. For instance, Zhang and Saito [[14],106] prepared LaMnO₃ by milling Mn₂O₃ and La₂O₃ in a planetary ball mill for 180 min. Further on, Muroi, et al. [101] also reported the synthesis of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ using La₂O₃, CaO, and different MnO₂ and Mn₃O₄ mixtures as precursors by constant milling time (300 min) in a shaker mixer mill. The mixing ratio of the manganese oxides directly affects the expected oxygen stoichiometry and the nominal Mn valence.

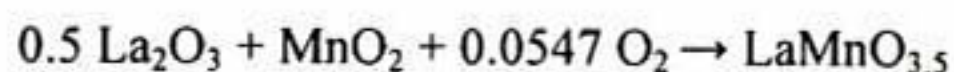
The purpose of this paper is mainly the synthesis of lanthanum manganites from oxide precursors in a single step of high energy ball milling, avoiding when possible a subsequent heat treatment. The effect of the oxidation number of manganese ion in the manganese oxide precursor on the milling time in the shaker mill for a complete mechanochemical reaction of stoichiometric quantities of precursor oxides to lanthanum-manganite will be mainly studied. The structure of the synthesized LM powders by the mechanochemical process will be also discussed.

2 Experimental

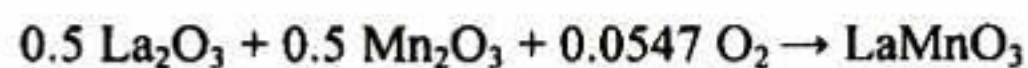
2.1

Sample preparation

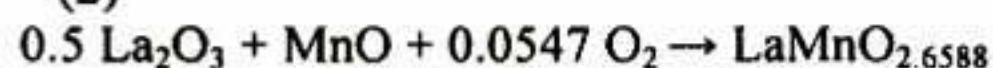
Commercial powders of MnO (Alfa Aesar, >99.9%), Mn₂O₃ (Sigma-Aldrich, >99.9%), MnO₂ (Sigma-Aldrich, >99.9%), and La₂O₃ (Sigma-Aldrich, >99.9%) were mixed following stoichiometric ratios according to reactions (1-3). The reactants will be alternatively identified with their chemical formula or as Mn^{II}, Mn^{III} or Mn^{IV} respective to their oxidation numbers for manganese oxides, and the product as LM for the lanthanum manganite. A total of 5 g of the starting mixtures, were loaded with steel balls of 1.27 cm in diameter in a steel cylindrical vial (60 cm³) (Steel/Steel, S/S) at room temperature in air, and milled for times ranging between 0 and 600 min until full manganite formation in a SPEX 8000D mixer/mill. The charge ratio (CR) was 10:1. In order to prevent the excessive overheating of the vials, the experiments were carried out by alternating 90 min of milling with 30 min of rest. All experiments were performed in air atmosphere.



(1)



(2)



(3)

Oxygen in reactions was calculated from that contained in milling vial during milling process. After 630 min of milling, the powder mixture of reaction (3) was heat treated at 1000°C for 600 min.

In order to evaluate the effect of iron contamination from the milling media on the structure if present of the prepared powders, an additional mill experiment free of iron was carried out. This experiment consisted of the use of nylamid cylindrical vial (60cm³) with zirconia balls of 1 cm in diameter (zirconia/nylamid, Z/N) keeping constant the powder to milling media ratio (charge ratio) and a milling time of 360 min.

2.2 Characterization

The morphology of the prepared powders and distribution of elements in the particles were characterized with an environmental scanning electron microscope (JEOL-XL30). An analysis of the variation of the particle size of the powder mixtures as a function of milling time was carried out by a particle size analyzer (Malvern Instruments 3000 HSA) as well as by image analysis.

To characterize phase transformations of the powders as a function of milling time X-ray diffraction in a Rigaku D-MAX 2100 diffractometer was done. Diffraction patterns were collected in the range 20-60° (2θ) with increments of 0.02° (2θ) and counting time of 0.2 s per step. Cu-Kα (λ=1.5418 Å) radiation was used in all experiments. The X-Ray data were analyzed using MAUD 2.046 software to quantify phases and calculate cell parameter by the Rietveld pattern refinement method. Finally, selected area electron diffraction (SAED) patterns were obtained by transmission electron microscope (JEOL 3010) at 120 kV of samples prepared from Mn₂O₃ and milled at 420 and 540 min.

3 Results and discussion

3.1 Particle size and morphology

Figure 1 shows representative micrographs to compare the morphology of powder mixtures prepared from the different manganese oxides as a function of milling time. For both, powders from Mn^{III} and Mn^{IV}, particles tend to form agglomerates of 4 μm in diameter by increasing milling time as the particle size diminishes. A quantitative analysis of particle size by using a potential zeta analyzer and image analysis of powders milled from mixtures of La₂O₃ and Mn^{III} are shown in Figure 2. The very first stages of milling (up to 100 min) produce a clear reduction in particle size from micrometric size of the starting powders (2.5 μm in average) to values of about 500 nm for all the mixtures. As mentioned before, after 100 min of milling time, there is any further important diminution in particle size. In the case of powders milled from Mn^{II}, agglomerates have acute edges and less agglomeration suggesting a sintering process during milling (Figure 1). This process leads to an increment in particle size and change in morphology at higher milling times (LM2 6h), as observed in the SEM micrographs.

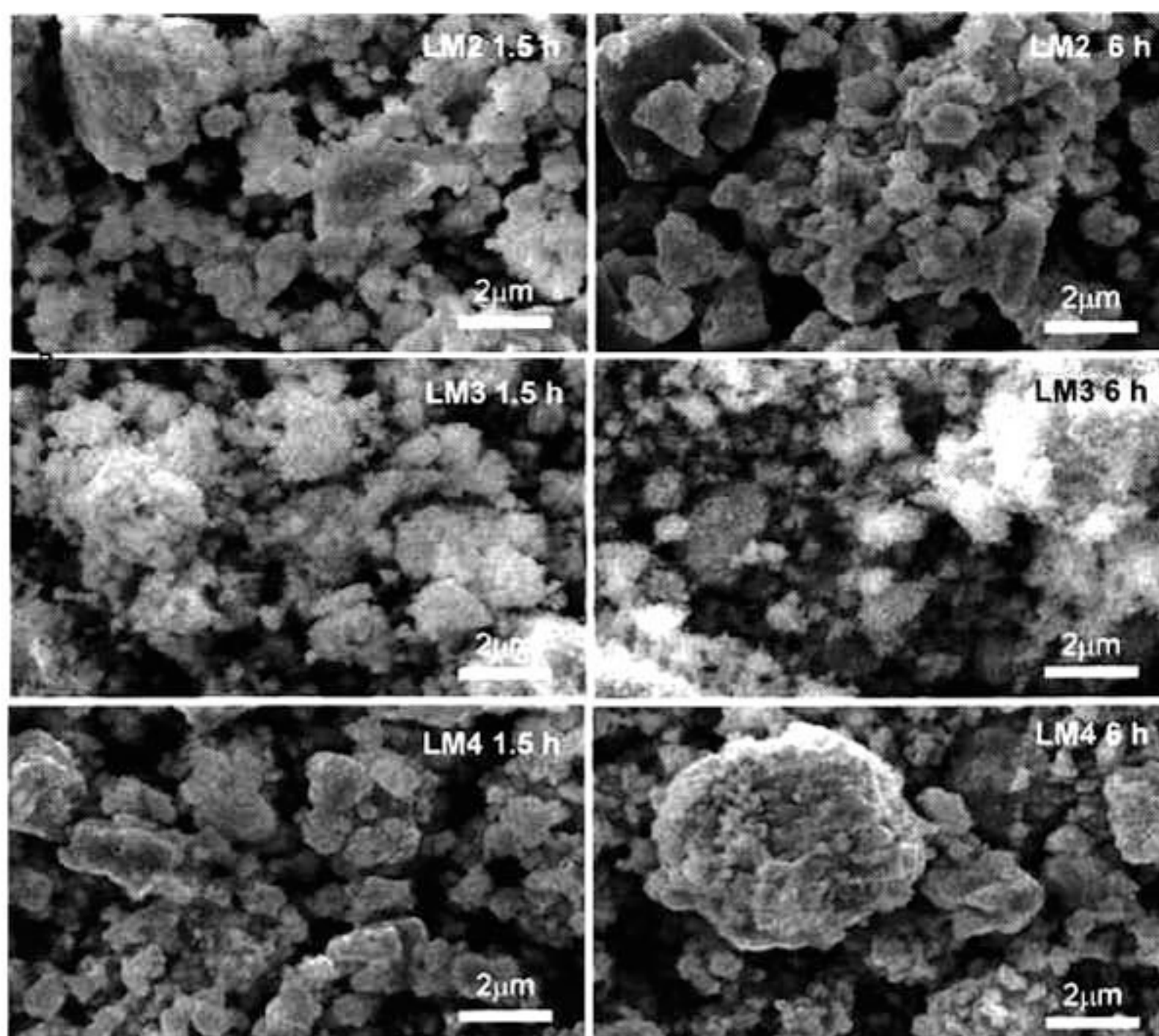


Fig. 1 Typical SEM micrographs of powder mixtures from different Mn precursor and milling times: LM2 1.5h: La₂O₃+MnO for 90 min; LM2 6h: La₂O₃+MnO for 360 min; LM3 1.5h: La₂O₃+Mn₂O₃ at 90 min; LM3 6h: La₂O₃+Mn₂O₃ at 360 min; LM4 1.5h: La₂O₃+MnO₂ at 90 min; LM4 6h: La₂O₃+MnO₂ at 360 min.

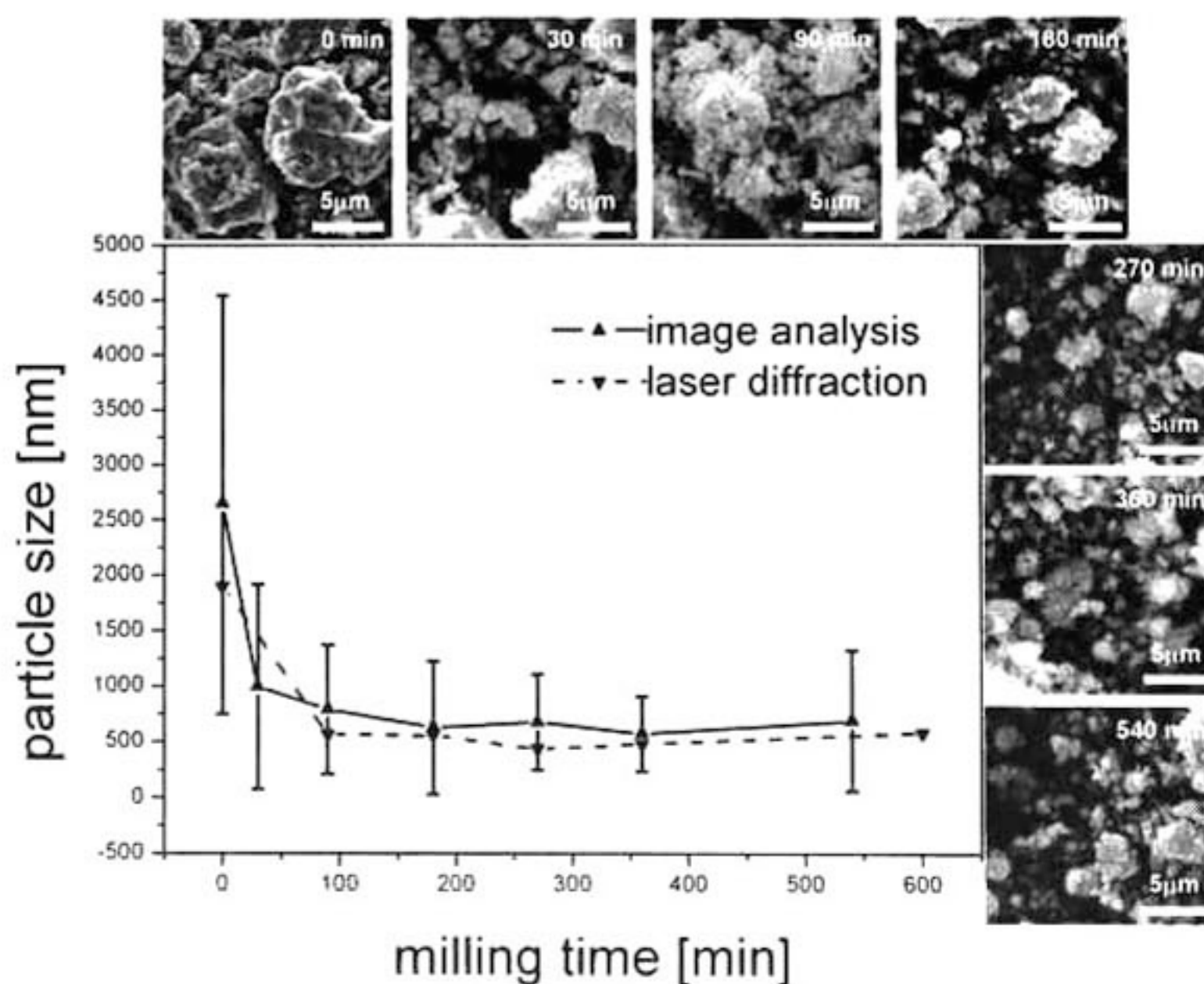


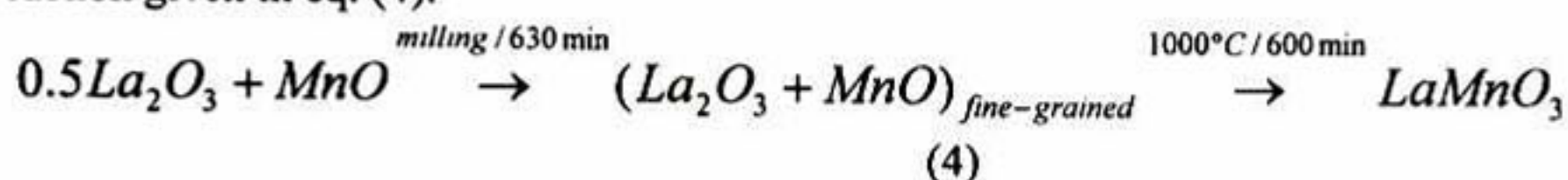
Fig. 2 Particle size results from Zetasizer measurements and image analysis of La₂O₃+Mn₂O₃ milled powders at different milling times.

3.2 Structural monitoring of mechanochemical reaction

Powder XRD patterns from the Mn^{II} and La_2O_3 mixtures for 0 and 630 min of milling time as well as a pattern obtained after a heat treatment ($1000^\circ C/600$ min) are shown in Figure 3. The pattern of the non-milled powder mixture shows only sharp peaks corresponding to the starting oxides mixture: La_2O_3 [JCPDS No. 74-1144] and Mn^{II} [JCPDS No. 71-1177]. The intensities of Mn^{II} and La_2O_3 signals diminished and their peaks became broader indicating the grain refinement as the milling time increased.

Furthermore, longer time of milling (630 min) does not produce formation of the manganite. The mixture prepared with Mn^{II} remains in a brown color after milling.

The effect of a post heat treatment ($1000^\circ C$ during 600 min) on Mn^{II} and La_2O_3 mixtures milled during 630 min is shown in Figure 3. According to these results, a process based on high energy ball milling assisted with heat treatment clearly leads to a single phase of LM and can be represented with the reaction given in eq. (4).



After heat treatment, the powders changed their coloring to black. In this particular case, the effect of temperature probably caused an oxidation effect of Mn^{2+} leading to Mn^{3+} giving rise to better conditions to the reaction with La_2O_3 to form LM by heat treatment as proposed by Muroi. [18]

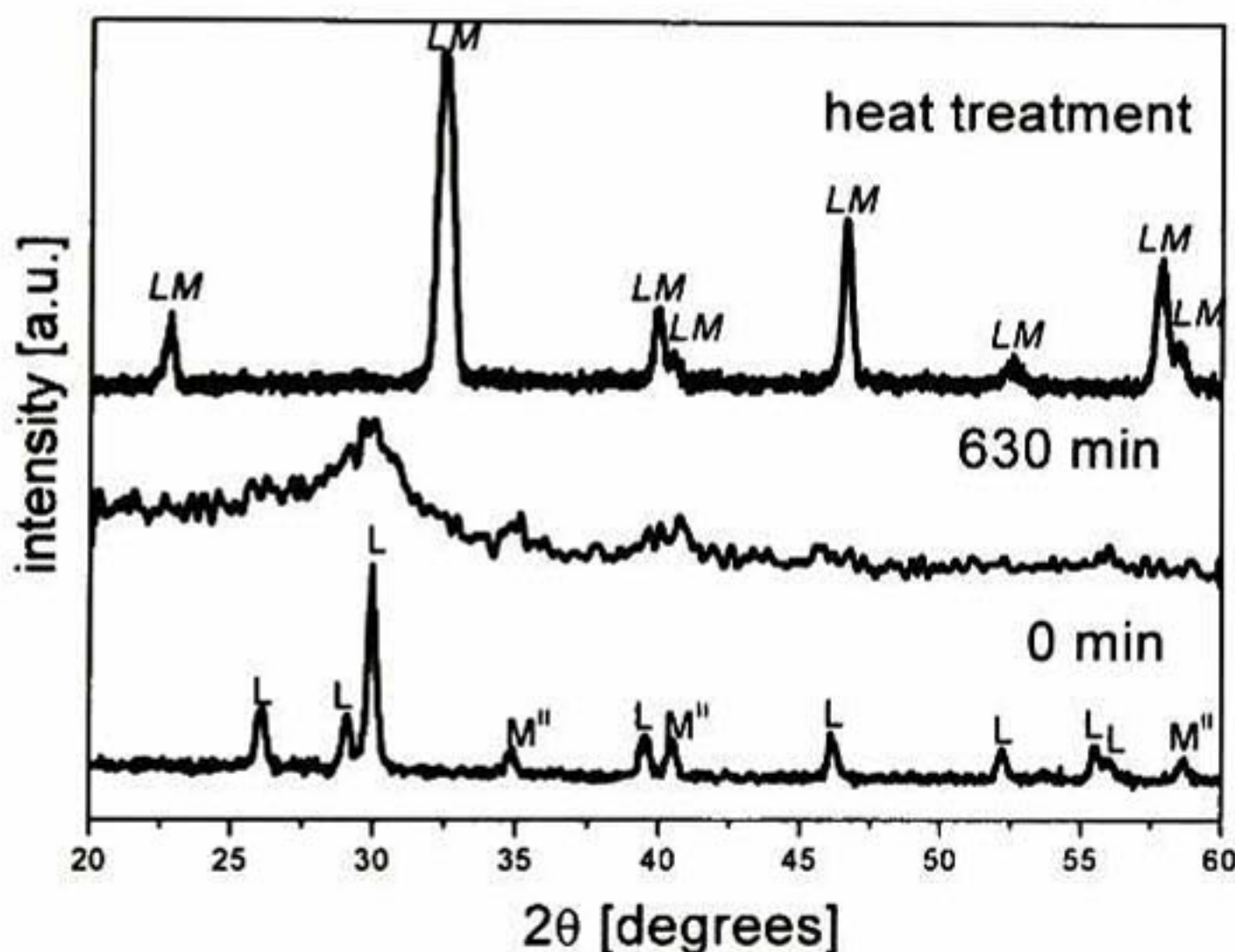
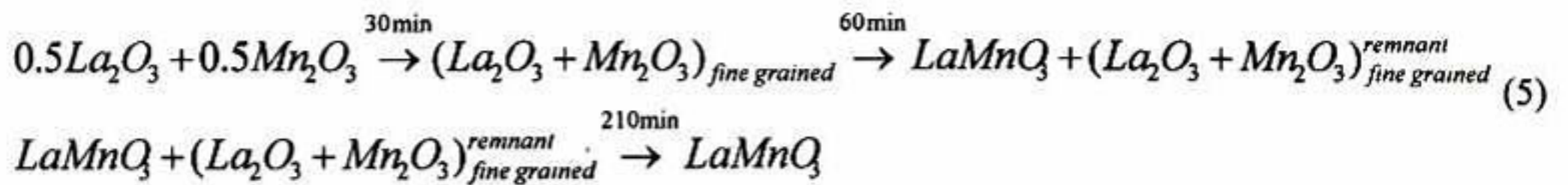


Fig. 3 X-Ray diffraction patterns obtained from $La_2O_3 + MnO$ powder mixtures, milled at 630 min and calcinated at $1000^\circ C$ during 600 min (L: La_2O_3 , JCPDS No. 05-0602; M^{II} : MnO , JCPDS No. 07-0230; LM: $La_{1-x}Mn_{1-x}O_3$). The X-ray diffraction pattern of $Mn^{II}+L$ milled at 630 min was rescaled for better appreciation.

In Figure 4 the XRD patterns of the as milled La_2O_3 and Mn_2O_3 mixture with different milling times as well as results of the Rietveld pattern refinement quantitative analysis are shown. Only peaks of the two starting oxides in the pattern diffraction of the mixture (Mn^{III} [JCPDS No. 24-0508]) are observed. Again, as the milling time increased a gradual weakening in intensity and broadening of the precursor peaks is observed. As mentioned before, this effect is indicative of grain refinement as the milling time increased. The main peak corresponding to LM appears in the diffraction patterns after 60 min of milling. At 210 min of milling, no further peaks of the raw materials can be observed. After a visual inspection of the milled powders a deep black color can be observed, which evidences that the reaction given by eq. (5) is completed at this milling time. This result is in agreement with the Rietveld refinement results, where at 210 min any traces of the precursor powders were detected.

According to the presented results, the sequence of phase transformations observed in Mn^{III} and La_2O_3 milled samples at the compositions shown in Eq. 2 can be represented as follows:



The milling process of this mixture needed any redox reaction effect, since the oxidation number of Mn of the used Mn₂O₃ powders is the same for the final stoichiometric lanthanum manganite.

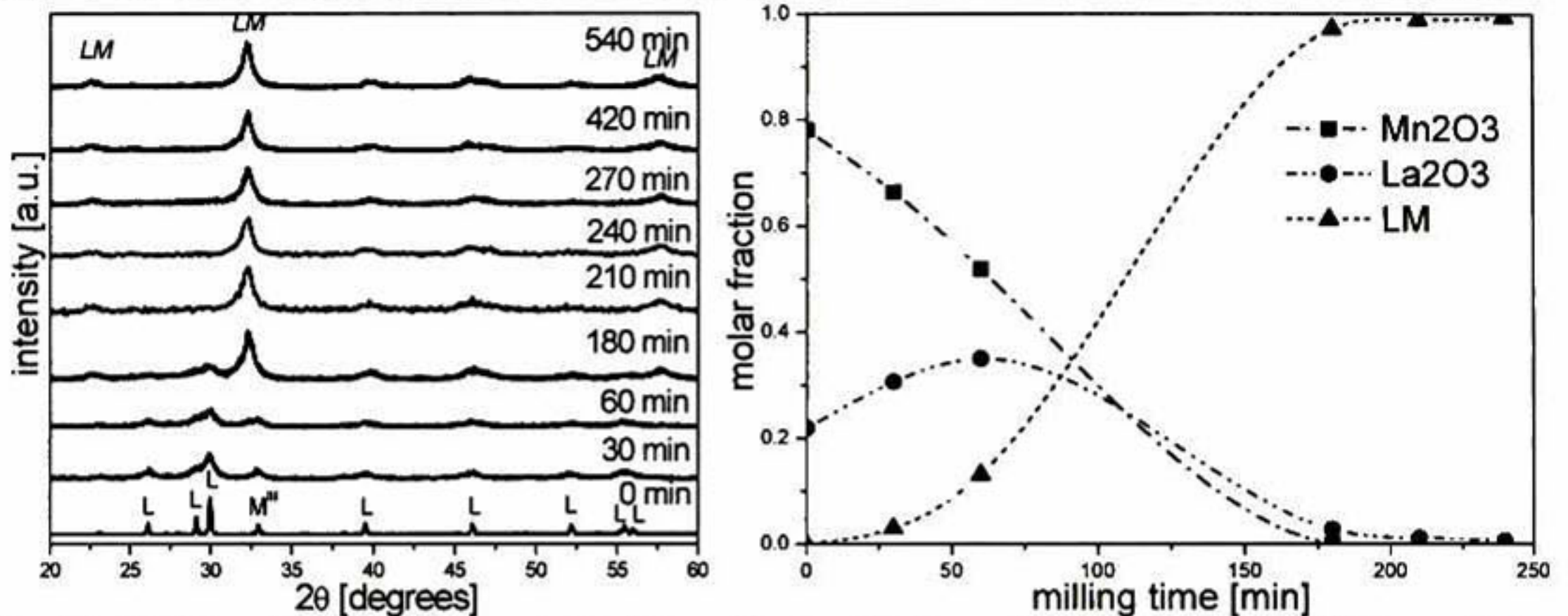


Fig. 4 Left: X-Ray diffraction patterns obtained from a La₂O₃ + Mn₂O₃ oxides powder mixture at different milling times (M^{III}: Mn₂O₃, JCPDS No. 24-0508). Right: mol fraction of phases as analysed by the Rietveld X-ray diffraction pattern refinement, LM corresponds to the lanthanum manganite phases irrespective to the structure.

To reveal the structure of the LM obtained by mechano-synthesis transmission electron microscopy SAED patterns of manganite powders milled with Mn^{III} and La₂O₃ specimens milled at 420 and 540 min were obtained and are shown in Figure 5. In this Figure the images showing the correspondent electron diffraction patterns to these mixtures as well as their respective interplanar distances can be observed. These results allow to identify a mixture of orthorhombic and cubic structure of the “as milled” powders as shown in the table of a comparison of experimental and literature reported interplanar distances of the different LM-phases. (Figure 5, orthorhombic: [JCPDS: 50 0297]; rhombohedral: [JCPDS: 51 1515]; cubic: [JCPDS: 51 1516]).

A correlation between the X-Ray and electron diffraction results was carried out by the software Process Diffraction. This program is used to quantify measured electron diffraction data for all 3 SAED pattern types: Single crystal, amorphous patterns, and polycrystalline patterns. This program converts a selected area electron diffraction (SAED) ring pattern (measured from a sample in a TEM) into an intensity distribution that is similar to the usual X-ray power diffraction (XRD) data. A good agreement with the 2θ degree obtained from X-ray powder diffraction was found.

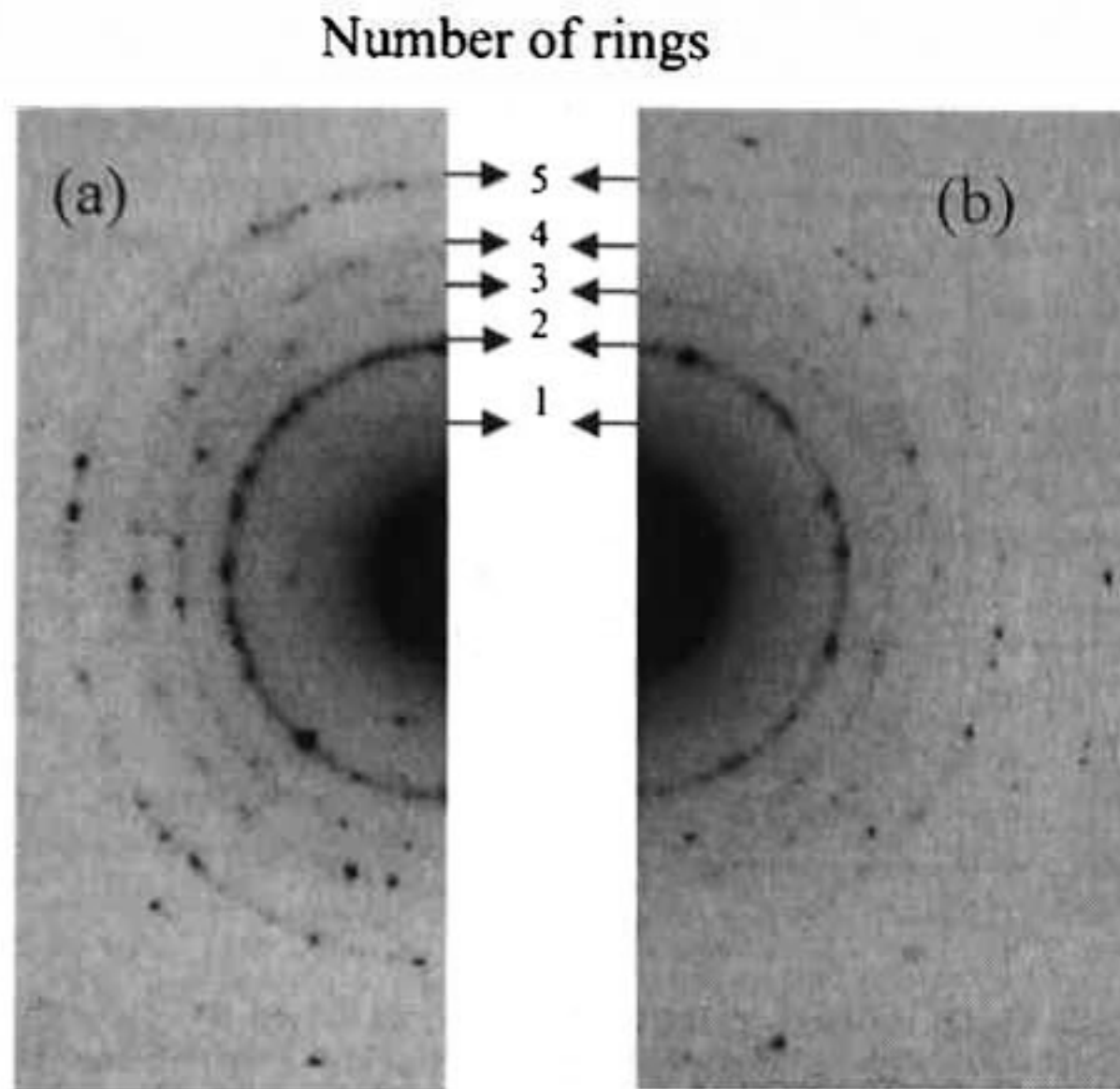
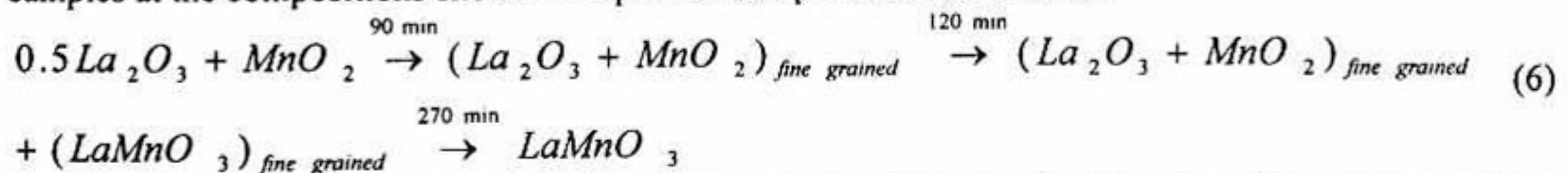


Fig. 5 TEM-SAED Results:

Left: Polycrystalline rings of $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}_2\text{O}_3$ milled at: (a) 420 min; (b) 540 min. Bottom: d-spacing (nm) measurements of the rings in the electron diffraction patterns and comparison with JCPDS reports.

Rings	Experimental		Cubic		orthorhombic		rhombohedral	
	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}^{\text{III}}$ 420min	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}^{\text{III}}$ 540min	hkl	d (nm)	hkl	d (nm)	hkl	d (nm)
1	0.39120	0.39100	{001}	0.3909	{110}, {002}	0.3860	{101}	0.3884
2	0.28206	0.27836	{011}	0.2764	{200}, {112}	0.2743	{110}	0.2761
3	0.23002	0.22609	{111}	0.2257	{022}, {202}	0.2246	{021}	0.2253
4	0.19781	0.19598	{002}	0.1954	{004}, {220}	0.1943	{202}	0.1945
5	0.16128	0.16006	{112}	0.1596	{312}, {204}	0.1594	{122}	0.5911

Finally, X-Ray diffraction patterns of the mixed initial Mn^{IV} and La_2O_3 powders and milled at different times from 0 to 360 min are shown in Figure 6. From the powder mixture all peaks were identified and associated to the starting mixture (La_2O_3 and Mn^{IV} [JCPDS No.72-1984]). Intensity of the precursor peaks decreases with an increment in milling time. At 90 min of milling, a clear intensity diminution is accompanied by a broadening of La_2O_3 and Mn^{IV} peaks, which is an indicative of the rapid particle diminution of the starting oxides. At 120 min the first evidence of phase transformation, associated to the appearance of the main peak of LM at around 32.5° of 2θ can be observed. Intensity of LM peaks increases as a function of milling time due to the manganite phase formation. After 270 min of milling no further peaks of the oxide precursors can be observed and in general all peaks can be associated to LM. Thus, the sequence of phase transformations observed in Mn^{IV} and La_2O_3 milled samples at the compositions shown in Eq.1 can be represented as follows:



Again, the powder mixtures became black colored after 270 min of milling time. Thus, it is possible to identify the phase transformation by visual inspection due to a color change of the milled powders leading to a black color, characteristic to the manganite, which is the case of the mixtures prepared with Mn^{II} milled and heat treated as well as mixtures milled with Mn^{III} and Mn^{IV} precursors. The effect of this

milling necessarily caused a partial reduction effect of Mn⁴⁺ leading to Mn³⁺ accompanied with an oxidation effect of Fe from the milling media.

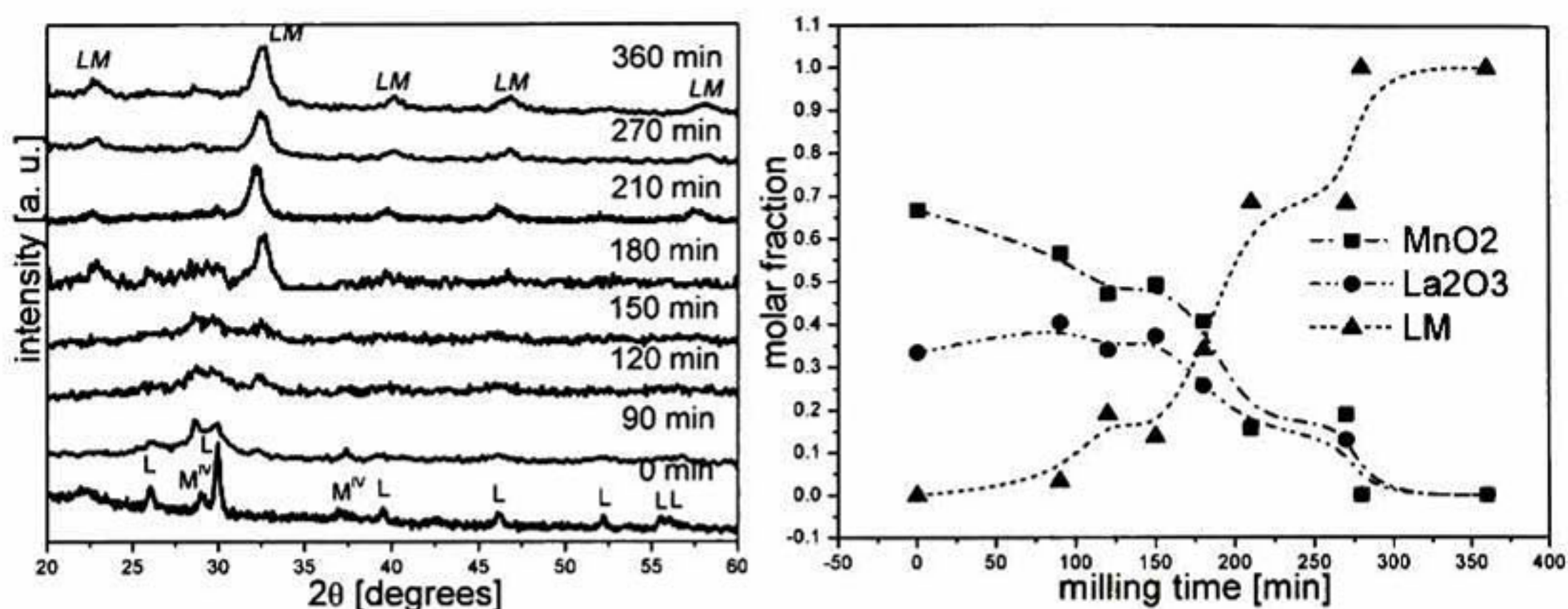


Fig. 6 Left: X-Ray diffraction patterns obtained from a La₂O₃ + MnO₂ powder mixture at different milling times (M^{IV}: MnO₂, JCPDS No.72-1984;). Right: mol fraction of phases as analysed by the Rietveld X-ray diffraction pattern refinement, LM corresponds to the lanthanum manganite phases irrespective to the structure.

There is a clear different behavior in the synthesis of the LM as a function of milling time and the oxidation number of manganese oxide precursors, that can be associated to the energy necessary to carry out the formation reaction and its association with the energy provided by the ball milling. Again, the mixtures prepared with Mn^{III} precursors showed the lowest milling time to complete the formation of the LM. Several factors are probably involved leading to this behavior. As mentioned before, no redox reaction of the Mn^{III}-ions was necessary in this particular case to synthesize the LaMnO₃. Other factor proposed is a steric impediment due to cationic radii difference with the oxidation number, (Mn²⁺=0.8Å, Mn³⁺=0.66Å, Mn⁴⁺=0.6 Å). In general, the orthorhombic structure seems to be favored during the first stages of LM-synthesis by milling with A/A milling media. However, we found that a cubic structure seems to be more abundant in these systems after milling powder mixtures with Z/N milling media. On the other hand, Minh established that undoped LaMnO₃ is orthorhombic at room temperature [20] and that an orthorhombic-rhombohedral crystallographic transition occurs at about 387°C. Our results from the Mn^{II} mixtures synthesized after milling and heat treatment showed however a stable rhombohedral phase at room temperature. A precise determination of the structure of LM synthesized by high energy ball milling still an open issue and further characterization has to be done on this matter.

The energy necessary to carry out structural displacement from cubic structure (Mn^{II}) to a perovskite like structure (LM) by milling seems to be higher than for the other precursors. For instance, Mn^{III} and Mn^{IV} structures (orthorhombic and tetragonal, respectively) are more similar to the orthorhombic structure of LM. Further on, for perovskite structures there is an A/B ion size ratio (around 1.7) for structural stability of this phase. For both, powders from Mn^{IV} and Mn^{III}, is this condition fulfilled, whereas for Mn^{II} this ratio is too small being necessary an oxidation process of this precursor as it was done by the calcination process.

As mentioned before, the Rietveld X-ray pattern refinement allowed also a quantification of the LM-phases present in the milled powders as a function of the milling time. Figure 7 shows the molar fraction of the LM-phases as a function of milling time of the Mn^{IV} and Mn^{III} mixtures after the first evidence of LM formation according to reactions 6 and 7. For mixtures prepared with Mn^{III} as precursor, the very first LM-phase transformed is mainly orthorhombic, in agreement with TEM analysis. As the milling time increases at 540 min there is a mixture of the three LM-phases, orthorhombic, rhombohedral and cubic. For the mixtures milled with Mn^{IV} as precursor, orthorhombic phase always tend to increase in molar fraction with milling time. As mentioned before, in order to avoid iron contamination from milling

media, and to observe the effect of the iron presence in lanthanum manganite phases obtained, millings of 360 min in Z/N milling media/vial were carried out and analyzed using the Rietveld refinement method.

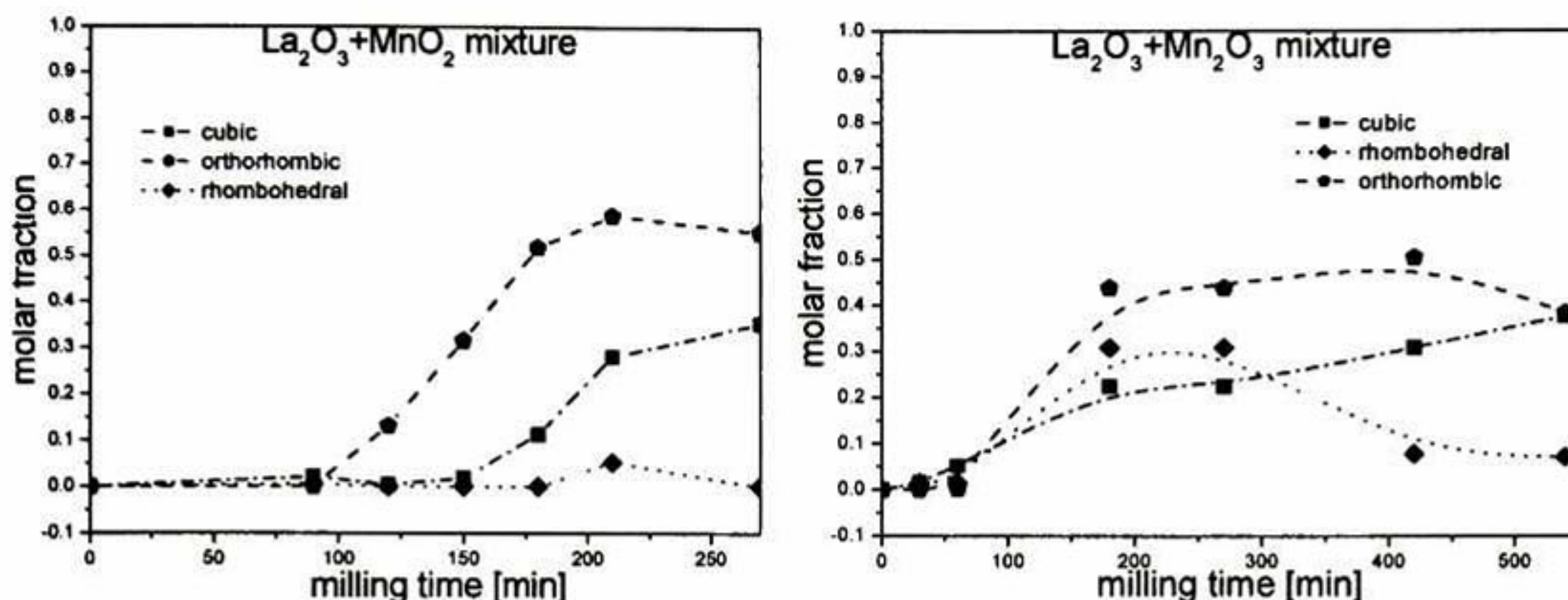


Fig. 7 Mol fraction of lanthanum manganite phases as a function of milling time for Mn^{IV} and Mn^{III} with La₂O₃ mixtures. Cubic (Pm3m): a: 3.8979; Orthorhombic (Pbnm:cab): a: 5.5159, b: 5.3545, c: 8.0174; Rhombohedral (R3c:R): a:5.4693, α= 63.9819°.

In Figure 8 a comparison of the molar fraction as determined from the Rietveld analysis of the different LM-phases from the different mixtures milled in zirconia/nylamid and steel/steel (Z/N, S/S) is shown. For Mn^{II} as precursor, after heat treatment the main phase found is rhombohedral. For Mn^{IV} and Mn^{III} mixtures there are marked differences in LM-phases found for the same precursors using different milling media. In all cases, rhombohedral phase is the lowest during milling, increasing after heat treatment.

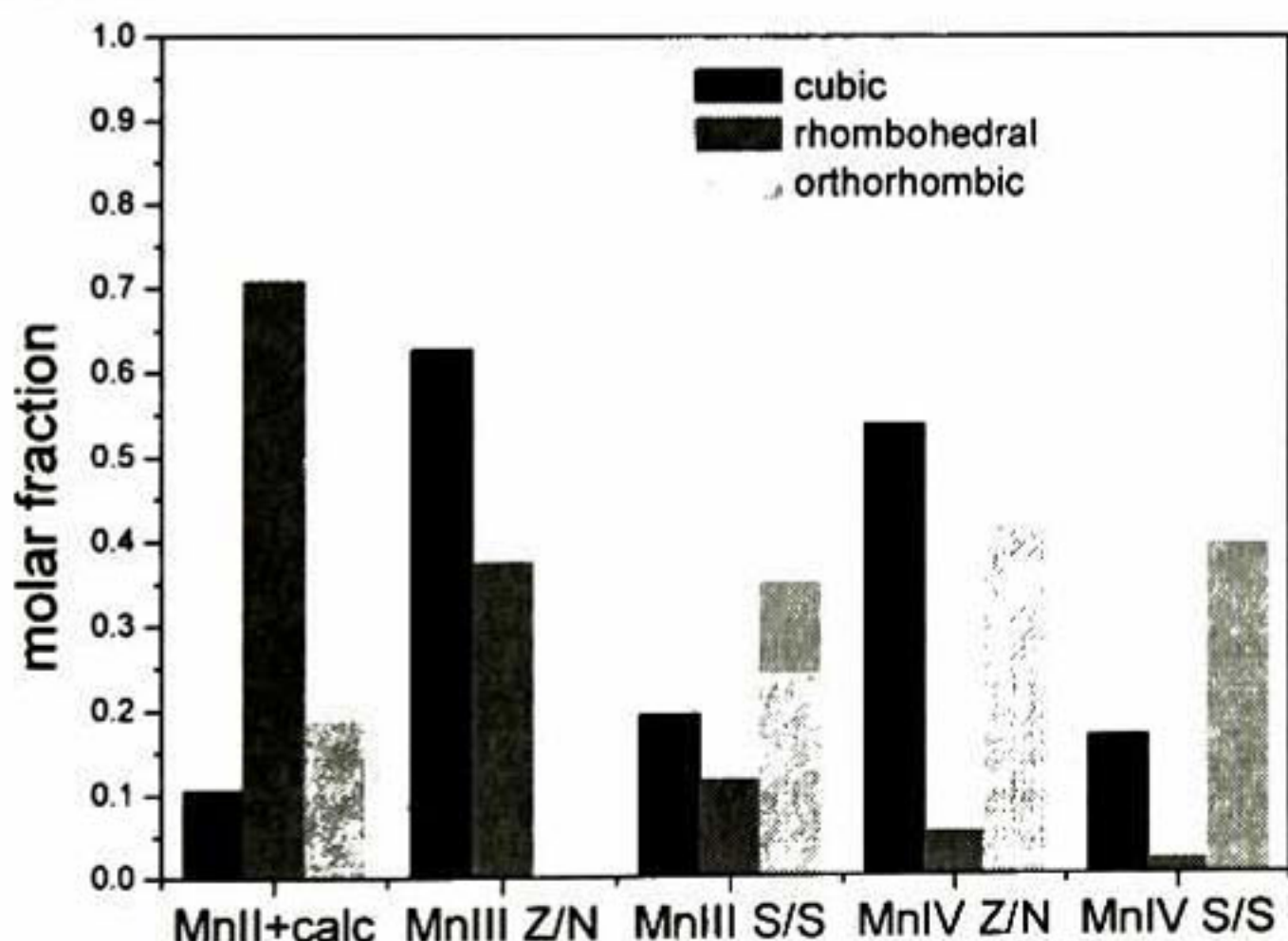


Fig. 8 Summary of phases detected by X-ray diffraction from the different milling conditions: Steel/Steel (S/S) as well as zirconia/nylamid (Z/N) milling media using mixtures of La₂O₃ either with Mn^{IV}, Mn^{III} or Mn^{II}. The last mixture (Mn^{II}) was analyzed after heat treatment.

This result is also in a good agreement with structural analysis of LM reported in the literature. For instance, Louca et.al. [19] reported a correlation between the oxygen stoichiometry and the structure of LM being orthorhombic for samples with stoichiometry close to 3.0, while samples with an oxygen stoichiometry higher than 3.0 are rhombohedral.

As mentioned before, LM are suitable materials to be used in solid oxide fuel cells as cathods taking advantage of the oxygen ion conductivity. This related, De Souza, *et. al.* [21] reported results on the

atomistic simulation of vacancies migration of different LM structures. He proposes that the activation energy for migration of vacancies is as follows: orthorhombic > rhombohedral > cubic, based in La and O nonstoichiometry. Based on these results, LM powders synthesized by high energy ball milling in the present work, the Mn^{IV} in zirconia/nylamid system are more suitable for SOFCs applications.

4 Conclusions

Multiphase lanthanum manganite was obtained by a single step consisting of high energy ball milling in a SPEX8000D using Mn₂O₃ or MnO₂ as Mn-precursors mixed with stoichiometric quantities of La₂O₃. Mixtures prepared with Mn₂O₃ showed the lowest time to react with La₂O₃ to form LaMnO_{3±y}. The synthesis of LaMnO_{3±y} from MnO and La₂O₃ powders was not possible under the used conditions in a single step of high energy ball milling, being necessary an additional heat treatment (1000°C for 600 min). The main phase obtained after heat treatment is rhombohedral. For this mixture, both a relative increment in particle size accompanied with acute edge particle morphology after 360 min of milling were observed. Different combinations of milling media showed a strong influence on the structure of the prepared powders. Zirconia/nylamid media produced mainly cubic whereas steel media mainly orthorhombic phases for both Mn^{III} and Mn^{IV} precursors. Finally, milling MnO₂ with La₂O₃ leads to the major portion of orthorhombic lanthanum manganite phase at 210 min.

Acknowledgements: Support of this work by the CONACyT-Mexico in the project P-44850 is gratefully acknowledged.

References

- [1] G. Caboche, L. C. Dufour, and F. Morin, *Solid St. Ionics*, **144**, 211 (2001).
- [2] S. Chahara, T. Ohno, K. Kasai, and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1990 (1993).
- [3] R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [4] O. A. Shlyakhtin, Y.-J. Oh, and Y. D. Tretyakov, *Sol. St. Comm.*, **117**, 261 (2001).
- [5] J. A. Labrincha, L.-J. Meng, M.-P. dos Santos, F. M. B. Marques, and J. R. Frade, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 101 (1993).
- [6] K. C. Wincewicz, and J. S. Cooper, *J. of Power Sourc.* **140**, 280 (2005).
- [7] S. Tanasescu, N. D. Totir, D. I. Marchidan, and A. Turcanu, *Mat. Res. Bull.*, **32**, 915 (1997).
- [8] M. Muroi, R. Street, and P. G. McCormick, *J. of Appl. Phys.*, **87**, 3424 (2000).
- [9] M. Muroi, P. G. McCormick, and R. Street, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **5**, 76 (2003).
- [10] M. Muroi, R. Street, and P. G. McCormick, *J. of Solid St. Chem.*, **152**, 503 (2000).
- [11] M. Petitjean, G. Caboche, and L. C. Dufour, *Solid St. Ionics*, **176**, 9 (2005).
- [12] G. W. Coffey, J. Hardy, L. R. Pedersen, P. C. Rieke, E. C. Thomsen, and M. Walpole, *Solid St. Ionics*, **158**, 1 (2003).
- [13] Y. B. Matus, L.-C. de Jonghe, C. P. Jacobson, and S. J. Visco, *Solid St. Ionics*, **176**, 443 (2005).
- [14] C. Suryanarayana, *Prog. in Mater. Sci.*, **46**, 1 (2001).
- [15] Q. Zhang, and F. Saito, *J. of All. Comp.*, **297**, 99 (2000).
- [16] F. Padella, E. Incocciati, CA Nannetti, C. Colella, S. Casadio, and M. Magini, *Mat. Sci. Forum*, **269-272**, 105 (1998).
- [17] F. Abbattista, and M. L. Borlera, *Ceram. Int.*, **7**, 37 (1981).
- [18] M. Muroi, R. Street, J. W. Cochrane, and G. J. Russell, *Phys. Rev. B*, **62**, R9268 (2000).
- [19] D. Louca, E. L. Brosha and T. Egami, *Phys. Rev. B*, **61**, 1351 (2000).
- [20] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993),
- [21] R. A. De Souza, M. S. Islam, E. Ivers-Tiffée, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1621 (1999).

XRD Quantitative Determination of SrZrO₃ and La₂Zr₂O₇ in Sintered Mixtures of YPSZ and LSM Compounds

by

Claudia Alicia Cortés Escobedo^{1, 2, *}, Juan Muñoz-Saldaña¹, Ana María Bolarín Miró³, Félix Sánchez de Jesús³

¹ Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN. Unidad Querétaro
Apdo. Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro., México

² Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN
Cda. CECATI S/N, Col. Sta. Catarina, C. P. 02250, Azcapotzalco, D. F., México

³ Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, CU, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo CP. 42184, México

*Corresponding autor: Tel.+ 52 57296000 ext. 48340, Fax: + 52 442 4414939 e- mail: ccortes@qro.cinvestav.mx

XRD Quantitative Determination of SrZrO₃ and La₂Zr₂O₇ in Sintered Mixtures of YPSZ and LSM Compounds

Claudia Alicia Cortés Escobedo^{*1,2}, Juan Muñoz-Saldaña¹, Ana María Bolarín Miró³, Félix Sánchez de Jesús³

¹ Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN. Unidad Querétaro
Apdo. Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro., México.

² Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN
Cda. CECATI S/N, Col. Sta. Catarina, C. P. 02250, Azcapotzalco, D. F., México

³ Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, CU, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo CP. 42184, México

*Corresponding author: + 52 442 441 4900, ccortes@qro.cinvestav.mx

ABSTRACT

Mixtures of 50 wt. % of yttria-partially-stabilized 3% zirconia (TZ-3Y) with LSM_x (x=0, 0.15 and 0.2) were prepared and heat treated at temperatures between 1000 to 1300°C to recreate the cathode-electrolyte interface interactions taking place during the sintering processes of SOFC devices, such as the La₂Zr₂O₇ and SrZrO₃ formation. The effect of the oxidation number of manganese in the preparation of LSM (Strontium doped Lanthanum Manganite), reached by mechanosynthesis from manganese oxide (Mn₂O_z) with z=2, 3 and 4, La₂O₃ and SrO in stoichiometric ratios is also discussed. A quantitative analysis of the zirconates formation by X-Ray diffraction and Rietveld refinement was undertaken. In the presence of LSM, mixtures of phases tetragonal and monoclinic of the commercial TZ-3Y powders were fully transformed to a cubic phase after a 1300°C heat treatment. Formation of lanthanum and strontium zirconates was avoided even by sintering at high temperatures by synthesizing LSM0.2 from MnO₂.

Keywords: Ceramics, oxide materials, fuel cells.

1. Introduction

Lanthanum manganites (LaMnO₃), particularly those doped with strontium, La_(1-x)Sr_xMnO_{3±y} (LSM_x) with x<0.2 are widely used as cathodes in solid oxide fuel cells (SOFCs). In these devices, yttria partially (YPSZ) or fully stabilized tetragonal zirconia (YSZ) is commonly used as electrolyte. In all cases, the choice of these materials was made taking in account thermomechanical compatibilities, adhesion and ionic conductivity. [1-11] Several reports in the literature showed that a mixture of both materials in 1:1 weight ratio increases adhesion and formation of O₂/LSM/zirconia triple phase boundaries (TPB) in which the reaction of molecular oxygen reduction occurs.[1, 6, 10] An increment in the amount of TPBs increases

cell efficiency. Several reports in the literature are devoted to increase the amount of TPBs including an adaptation of a LSM cathode with a functional layer formed of the YSZ-LSM system and a subsequent YSZ layer as electrolyte [1] or using a cathode formed only of LSM-YSZ system. [28, 6, 25] However, factors that negatively affect the cell efficiency, such as the formation of compounds that have mixed conductivities lower than for LSM and YSZ, working as insulators have been also identified. [3, 4, 8, 11-25] These “undesirable” compounds are formed due to lanthanum and strontium atomic diffusion in zirconia structure giving rise to reaction of formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) and SrZrO_3 (SZ), specifically in TPBs and at operation temperatures (800-1000°C). [3, 4, 8, 11-27] For instance, some authors found that strontium concentration in *A*-sites is a determinant factor in LZ and SZ formation. [2, 25-30] Chervin, *et. al.* attribute LZ and SZ formation to Pt paste current collectors with bismuth flux in cells in operation. [32] However, there are reports in which LZ and SZ compounds are not present after heat treatments at 1000°C, [10] or even at 1400°C [31] of the LSM-YSZ mixtures by using monoclinic LSM. In other reports, the presence of pyrochlores in the form: $(\text{La, Sr})_2(\text{Zr, Y})_2\text{O}_7$ has been found at 1400°C accompanied by a cubic phase of zirconia. [28]

Concerning the mechanosynthesis of lanthanum manganites, [33] the synthesis of LaMnO_3 compounds in a single step of milling with variations in oxidation state of the manganese ion was reported elsewhere. [20, 34] These results can be compared with the change in the atom in *A* or *B* sites of the perovskite structure according to variation in oxidation state, as reported by Ullman *et. al.* [6, 35] Different aspects have to be taken into account to explain stabilization of zirconia. Firstly, the effects of strontium amount as dopant in *A* sites as well as of oxidation state of Mn in *B* sites of the perovskite structure. Secondly, the non-stoichiometry of oxygen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ both directly related with the phase stability. And thirdly, the effect of crystalline structure and concentration of yttria in (partially) stabilized zirconia on the lanthanum atomic diffusion, which play an important role in the mechanisms of phase transformation of zirconia from tetragonal to cubic, according to Y_2O_3 - ZrO_2 phase diagram.

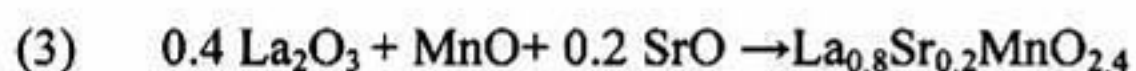
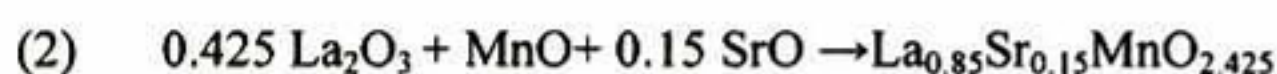
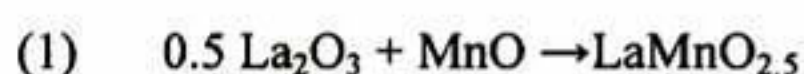
Thus, the influence of the processing conditions obtained by mechanosynthesis of LSM as well as oxidation number of manganese in LSM either on the formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ or SrZrO_3 compounds or the stability of LSM and ZrO_2 has to be addressed.

In order to evaluate the influence of the mentioned parameters on the formation of zirconates in the TPBs, structural analysis by X-ray diffraction and the correspondent Rietveld pattern refinement were carried out in mixtures 1:1 in weight of YSZ/LSM, where LSM was synthesized from different oxidation state of manganese ion in LSM (MnO , Mn_2O_3 and MnO_2) and variations in concentration of strontium in *A* sites of LSM (with $x=0$, 0.15 and 0.2).

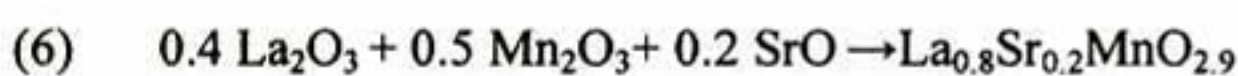
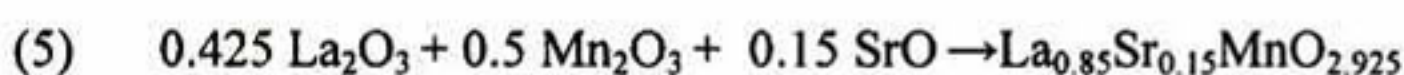
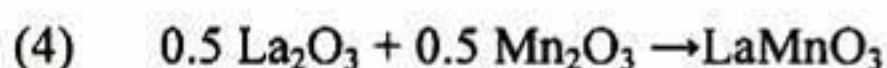
2. Experimental

Lanthanum manganites were prepared by mechano-synthesis following the procedure reported elsewhere. [33] The used oxide precursor powders with a purity of 99.9 % were supplied from Sigma-Aldrich (La_2O_3 , Mn_2O_3 , MnO_2 and SrO) and Alfa Aesar (MnO). Three groups of powder mixtures depending on the used manganese oxide were prepared according to the following reactions:

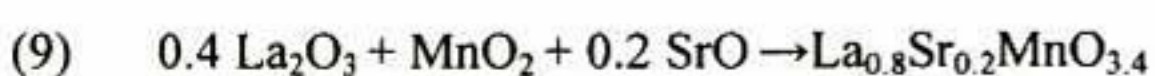
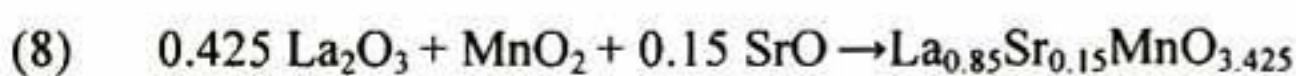
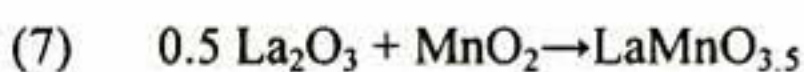
I. From MnO (manganese with oxidation number of 2+ in precursor manganese oxide, Mn^{II}), by varying atomic concentration of strontium in lanthanum sites:



II. From Mn_2O_3 (manganese with oxidation number of 3+ in precursor manganese oxide, Mn^{III}), by varying atomic concentration of strontium in lanthanum sites:



III. From MnO_2 (manganese with oxidation number of 4+ in precursor manganese oxide, Mn^{IV}), by varying atomic concentration of strontium in lanthanum sites:



Lanthanum manganite samples prepared with this method will be identified as LM_{xz}, where z is 2, 3 or 4 according to the oxidation number in the Mn-oxide precursor used; x takes values of 15 or 20 for doping with 15 or 20 % SrO, respectively. For undoped samples no number for x is written.

A SPEX 8000D mixer mill was used to mill the mixtures shown in eq 1-9 under atmospheric condition with 10:1 in charge ratio and steel as milling media.

Mixtures represented in eqs. 1 to 3 were milled for 240 min and subsequently calcined at 1050°C for 9 hours. LM or LSM compounds were obtained by a single step of milling without subsequent heat treatment from mixtures represented in eqs 4-9. Specifically mixtures prepared with Mn₂O₃ (Eq. 4-6) and MnO₂ (Eq. 7-9) needed 210 min and 270 min of milling for fully formation of LM or LSM compounds, respectively.

LM or LSM compounds were mixed with YPSZ (TZ3Y with 3% mol of Y₂O₃, TOSOH) with tetragonal phase in a 1:1 ratio in weight. The obtained powder mixtures were uniaxially pressed at 15 ton. The green samples were heat treated at 1000, 1100, 1200, and 1300°C for two hours with a 5°C/min rate in air at atmospheric pressure.

Structural analysis of sintered ceramics was carried out by X-ray diffraction (Rigaku D-MAX 2100 diffractometer) with Cu K α radiation ($\lambda=1.5418$ Å) in the range of 20-60° of 2 θ and increments of 0.02°. Rietveld refinement of the X-ray diffraction patterns was made by using software MAUD 2.47.

Finally, microstructural characterization of the heat treated samples was carried out by scanning electron microscopy (JEOL XL30) with backscattered electrons.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the X-ray diffraction patterns of mixtures of yttria partially stabilized tetragonal zirconia (YPSZ) with lanthanum manganites synthesized from different Mn- oxide precursors (LaMnO₃, LM_z) without heat treatment (Figures 1a, 1e, and 1i) and heat treated at 1300°C (Figures 1b-1d, 1f-1h and 1j-1l).

Figures 1a-b, 1e-f and 1i-j correspond to mixtures of YPSZ with undoped manganites prepared from Mn^{II}, Mn^{III} and Mn^{IV}, respectively. In these figures, an increment in intensity as well as a widening of peaks as a function of the temperature of heat treatment can be observed.

Further on, changes between the intensity of the main peak for lanthanum manganite (LM) obtained from Mn^{II} and those obtained from Mn^{III} and Mn^{IV} in mixtures without heat treatment with respect to the main peak for tetragonal zirconia (ZT) can be observed. The main peak of LM from Mn^{II} is higher than the main peak of tetragonal zirconia; the LM in this particular case was obtained by calcination after ball milling, leading to a grain size bigger than for the other manganites obtained by a single step of high energy ball milling (see Figure 1a). [33] After heat treatment of this mixture, intensity of

the main peak of *LM* from Mn^{II} becomes smaller than zirconia peak, indicating changes in grain sizes for both, zirconia and lanthanum manganite, increasing the grain size more for the zirconia than for the *LM*.

In Figure 1c, 1g and 1k the X-ray diffraction patterns of lanthanum manganite with 15% strontium in lanthanum atomic sites synthesized from Mn^{II} , Mn^{III} and Mn^{IV} , respectively can be observed, all of them heat treated at 1300°C. X-ray diffraction patterns of lanthanum manganite with 20% strontium in lanthanum atomic sites synthesized from Mn^{II} , Mn^{III} and Mn^{IV} heat treated at 1300°C are shown in figure 1d, 1h and 1l respectively. The monoclinic phase -present in YPSZ powders- disappeared after heat treatment for all the prepared mixtures at 1300°C, irrespective of the oxidation number of the used manganese ion. Results of the quantification by Rietveld refinement of monoclinic phase with respect to total zirconia molar content in each system studied are shown in Figure 2. In all cases, there is a minimum of monoclinic phase of zirconia at 1300°C. Heat treatment around 1100°C of YSZ and undoped manganites mixtures, leads to an increment in monoclinic phase with respect to the mixture heat treated at 1000°C. This behavior can be related with temperatures for the monoclinic to tetragonal phase transformation reported by Scott. [149] A diminution in monoclinic phase leads to an increment in cubic phase instead of tetragonal phase (not shown in this figure). This effect is different for manganites Sr-doped, for doping with 15% of strontium in lanthanum atomic sites, there is a tendency to diminish the monoclinic phase, with changes in tetragonal to cubic phase. This behavior is similar in all the diffractograms of the prepared samples. Doping with 20% of strontium in lanthanum sites increases the amount of monoclinic phase at 1200°C. Similarly to the results obtained in the undoped case, the monoclinic phase achieved its minimum at 1300°C. Those changes can be associated with lanthanum stoichiometry in manganites as follows: excess of lanthanum stabilizes cubic phase of zirconia at around 1100°C for undoped manganites and around 1200 for 20% strontium doped manganites. Further on, the oxidation number of manganese shifts the concentration of monoclinic phase, contributing to the nonstoichiometry of lanthanum in manganites. According to the results presented in this work, full stabilization to a high temperature phase of zirconia (cubic $Fm\bar{3}m$, $a=5.140078 \text{ \AA}$) can be obtained using lanthanum manganite synthesized from Mn^{II} (mainly rhombohedral). For this system, the monoclinic phase is maintained below 10 mol % in the studied range. Phase transformation from tetragonal to cubic phases is observed after heat treatments in the range of 1100-1200°C. For solid oxide fuel cell applications, the cubic phase of zirconia is more desirable, since there are no changes in structure and thermomechanical properties with variations in temperature.

As mentioned before, diffractograms in Figure 1 qualitatively show the amount of lanthanum/strontium zirconates as a function of all the variables used: the oxidation number of manganese in manganite prepared, strontium doped content and the different temperature in heat treatment. In order to quantify those changes, Rietveld refinement was performed in mixtures heat treated at temperatures from 1000 to 1300°C. Results of refinements for $La_2Zr_2O_7$ pyrochlore and $SrZrO_3$ quantification are shown in Figure 3. For the undoped manganites the highest content of lanthanum zirconate was observed

for manganite obtained from Mn^{IV} precursor and increases by increasing temperature. In the case of 15% of strontium in atomic La sites, results showed the opposite behavior. That is, lanthanum zirconate doesn't form for all mixtures of YSZ with manganites prepared from Mn^{IV} . However, the content strontium zirconate at 1200°C is the highest for these mixtures. For 20% atomic substitution of strontium in La sites, the content of strontium zirconate is in the order of traces in all cases, and lanthanum zirconate appears only at 1300°C.

In solid oxide fuel cell technology, in order to increase the cell efficiency, is convenient to maximize the ionic conductivity, above all at the cathode-electrolyte interface, which is given with an augmentation in triple phase boundaries. On this way, mechanosynthesis of lanthanum manganites, which is the case of the *LM* prepared from Mn^{III} and Mn^{IV} , provides also a greater surface area and kinetic activity than other manganite processing. Thus, for these mixtures an increase of the TPBs amount at the interface with zirconia is expected. However, the same hypothesis can be applied with the surface energy supporting the diffusion processes lanthanum into zirconia leading to formation of pyroclones phases (LZ). Based on this, we would expect that for cathodes in fuel cell applications, the best option is the use of *LM* obtained from Mn^{IV} . Our experimental results support this hypothesis, since the smallest quantity of lanthanum zirconate in all temperatures were quantified for mixtures prepared with *LM* obtained from Mn^{IV} .

A possible explanation to the different content of lanthanum zirconate at 1300°C is that the non stoichiometry in manganites destabilizes the zirconia structure, mainly an excess of manganese ion with respect to the stoichiometric. The non stoichiometry in manganites is due to strontium content and oxidation number in manganese and this non stoichiometry generates mixtures of different lanthanum manganite phases (cubic, orthorhombic and rhombohedral) that make easy the atomic diffusion to zirconate formation.

In all the X ray patterns the presence of the lanthanum manganite with mainly rhombohedral structure is observed, and in any of them the manganese oxide is present, as is reported by Singhal. [25] Singhal states that transition metal oxide should form when lanthanum zirconate result from decomposition of lanthanum manganite in the presence of YSZ. This metallic oxide formation would be substituted by a change in the oxidation number of manganese or in the lanthanum stoichiometry.

Figure 4 shows the micrographs of the mixture of YPSZ with undoped manganites prepared from Mn^{II} (a), (d), Mn^{III} (b), (e) and Mn^{IV} (c), (f) in all cases before and heat treatment at 1300°C. The main changes in morphology caused by the heat treatment are phase transformation and growth of grains. Phase transformation is observed in the contrast given by the energy dispersed of the backscattered electrons from the different compounds; particles with bright, dark and intermediate contrasts correspond to compounds $La_2Zr_2O_7$, ZrO_2 and lanthanum manganite, respectively. On the other hand, changes in grain sizes are for the manganites from about 0.5 to five micrometers, for zirconia are from less than a micrometer to four

micrometers. The transformed phase showed an average grain size of 1.2 micrometers. Moreover, the morphology of cubic phase of zirconia, consisting of big grains with topography dots reported by S. P. Jiang, *et. al.* [28] related with manganese diffusion in to cubic (Zr, Mn, Y)O₂ alloy is observed. Since Jiang *et. al.* report this morphology as consequence of a removal of manganese oxide by acid washing from TZ3Y, and according to the Rietveld refinements results showed, we can relate grains with small dots with cubic zirconia, bright grains with lanthanum zirconate pyrochlore, and grains without dots with lanthanum manganite. From these observations and according to grain morphologies, we can deduce the nature of the diffusion mechanisms. Grains of LZ present spherical edges convex from manganite to zirconia grains, so diffusion of manganese ions is in these direction: LM to ZC and in liquid phase.

4. Conclusions

For all the prepared mixtures of lanthanum manganites with different contents of strontium in A sites with commercial zirconia TZ3Y, the cubic phase of zirconia is the stable phase at room temperature after a heat treatment at temperatures higher than 1000°C, by eliminating the monoclinic phase at room temperature. The smallest quantity of monoclinic phase in the whole range of temperatures studied was for lanthanum manganite prepared from Mn^{IV}. This fact, favors its use in SOFCs, since the structure does not suffer any changes in a wide range of temperatures. The greatest content of lanthanum zirconate is present in mixtures of YPSZ with manganites without strontium and with a heat treatment of 1300°C. The processing route as well as the oxidation number in the manganese oxide precursor also plays an important role. However, another important factor in the diffusive process is the extrinsic defect concentration given by strontium substitution of lanthanum in perovskite manganites. In fact, this is the most important factor in the LZ formation at high temperature for mixtures LM-YSZ, obtaining smaller content of zirconates at 1300°C for a mixture of lanthanum manganite with 15% of strontium in A sites.

Acknowledgments: Support of this work by the CONACyT-Mexico in the project P-44850 is gratefully acknowledged.

5. References

- 24 Haanappel, V. A., Mertens, C. J., Rutenbeck, D., Tropartz, C., Herzhof, W., Sebold, D. & Tietz, F., Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs. *J. of Power Sources*, 2005, 141, 216.
- 25 Yang, C-C. T. & Wei, W.-C. J., Reaction Kinetics and Mechanisms between $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and 8 mol% Yttria-Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87, 1110.
- 26 Mc Evoy, J., Thin SOFC electrolytes and their interfaces-A near-term research strategy, *Solid St. Ionics*, 2000,132, 159.
- 27 Mc Evoy, J., Activation processes, electrocatalysis and operating protocols enhance SOFC performance, *Solid St. Ionics*, 2000,135, 331.
- 28 Murray, E. P., Tsai, T. & Barnett, S. A., Oxygen transfer processes in $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized ZrO_2 cathodes: an impedance spectroscopy study, *Solid St. Ionics*, 1998, 110, 235.
- 29 Tsai, T. & Barnett, S. A., Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance, *Solid St. Ionics*, 1997, 93, 207.
- 30 Taimatsu, H., Wada, K., Kaneko, H. & Yamamura, H., Mechanism of Reaction between Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, 401.
- 31 He, H., Huang, Y., Regal, J., Boaro, M., Vohs, J. M. & Gorte, R. J., Low-Temperature Fabrication of Oxide Composites for Solid-Oxide Fuel Cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87, 331.
- 32 Labrincha, J. A., Meng, L. J., dos Santos, M. P., Marques, F. M. B. & Frade, J. R., Evaluation of deposition techniques of cathode materials for solid oxide fuel cells, *Mat. Res. Bull.*, 1993, 28, 101.
- 33 Marinković, Z.V., Mančić, L., Cribier, J.-F., Ohara, S., Fukui, T. & Milošević, O., Nature of structural changes in LSM-YSZ nanocomposite material during thermal treatments, *Mat. Sci. and Eng. A*, 2004, 375, 615.
- 34 Wincewicz, K. C. & Cooper, J. S., Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *J. of Power Sources*, 2005, 140, 280.
- 35 Shlyakhtin, O. A. & Oh, Y. J., Interaction between $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and SrZrO_3 in CMR composites, *J. of Mat. Chem.*, 2002, 12, 2486.
- 36 Brant, M. C. & Dessemond, L., Electrical degradation of LSM–YSZ interfaces, *Solid St. Ionics*, 2000, 138, 1.
- 37 Juhl, M., Primdahl, S., Manon, C. & Mogense, M., Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes, *J. of Power Sources*, 1996, 61, 173.

- 38 Jiang, S. P., Zhang, J. P. & Föger, K., Chemical interactions between 3 mol% yttria-zirconia and Sr-doped lanthanum manganite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, 23, 1865.
- 39 Wiik, K., Schmidt, C. R., Faaland, S., Shamsili, S., Einarsrud, M. A. & Grande, T., Reactions between Strontium-Substituted Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia: I, Powder Samples, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82, 721.
- 40 Kleveland, K., Einarsrud, M. A., Schmidt, C. R., Shamsili, S., Faaland, S., Wiik, K. & Grande, T., Reactions between Strontium-Substituted Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia: II, Diffusion Couples, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82, 729.
- 41 Sahu, A. K., Ghosh, A., Suri, A. K., Sengupta, P. & Bhanumurthy, K., Studies on chemical compatibility of lanthanum strontium manganite with yttria-stabilized zirconia, *Mat. Lett.*, 2004, 58, 3332.
- 42 Chervin, C., Glass, R. S. & Kauzlarich, S. M., Chemical degradation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 composite cathodes in the presence of current collector pastes, *Solid St. Ionics*, 2005, 176, 17.
- 43 Cortés E., C. A., Sánchez de J., F., Bolarín M., A. M. & Muñoz-Saldaña, J., Mechano-synthesis of LaMnO_3 from different manganese oxides, *J. Phys. St. Solidi C.*, submitted (2006).
- 44 Muroi, M., Street, R. & Mc Cormick, P. G., Structural and magnetic properties of ultrafine $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_2$ powders prepared by mechanical alloying, *J. Solid St. Chem.*, 2000, 152, 503.
- 45 Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stöver, D. & Ahmad-Khanlou, A., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid St. Ionics*, 2000, 138, 79.
- 46 Minh, N. Q., *Ceramic fuel Cells*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76, 563.
- 47 Scott, H. G., Phase relationships in the zirconia-yttria system, *J. of Mat. Sci.*, 1975, 10, 1527.
- 48 Singhal, S. C. and Kendall, K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells- Fundamental, Designs and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2003.

Figure Caption

Figure 1. X-ray diffraction patterns of mixtures of YPSZ with lanthanum manganites (a)-(d) prepared from MnO, La₂O₃ and SrO by mechanosynthesis and calcination; (e)-(h) prepared from Mn₂O₃, La₂O₃ and SrO by mechanosynthesis; (i)-(l) prepared from MnO₂, La₂O₃ and SrO by mechanosynthesis. Manganites in mixtures (a), (b), (e), (f), (i) and (j) are undoped. While manganites in mixtures (c), (g) and (k) have 15% of Sr in La sites and (d), (h) and (l) have 20% of Sr in La sites. All mixtures were heat treated at 1300°C except (a), (e) and (i) mixtures that were not heat treated.

Figure 2. Results of quantification of weight percent of monoclinic phase of zirconia with respect to total zirconia in mixtures of YPSZ with lanthanum manganites (LSM) heat treated at temperatures from 1000 to 1300°C.

Figure 3. Molar concentration of lanthanum and strontium zirconates in mixtures of YPSZ with lanthanum manganites heat treated at temperatures from 1000 to 1300°C. Straight lines represent lanthanum zirconate content and dash lines represent strontium zirconate content.

Figure 4. SEM micrographs obtained with backscattered electrons of mixtures of YPSZ with lanthanum manganites obtained from (a) Mn^{II}, (b) Mn^{III}, (c) Mn^{IV}; and sintered ceramics (at 1300°C) of the same mixtures of YPSZ and lanthanum manganite obtained from: (d) Mn^{II}, (e) Mn^{III}, (f) Mn^{IV}

Figure 1

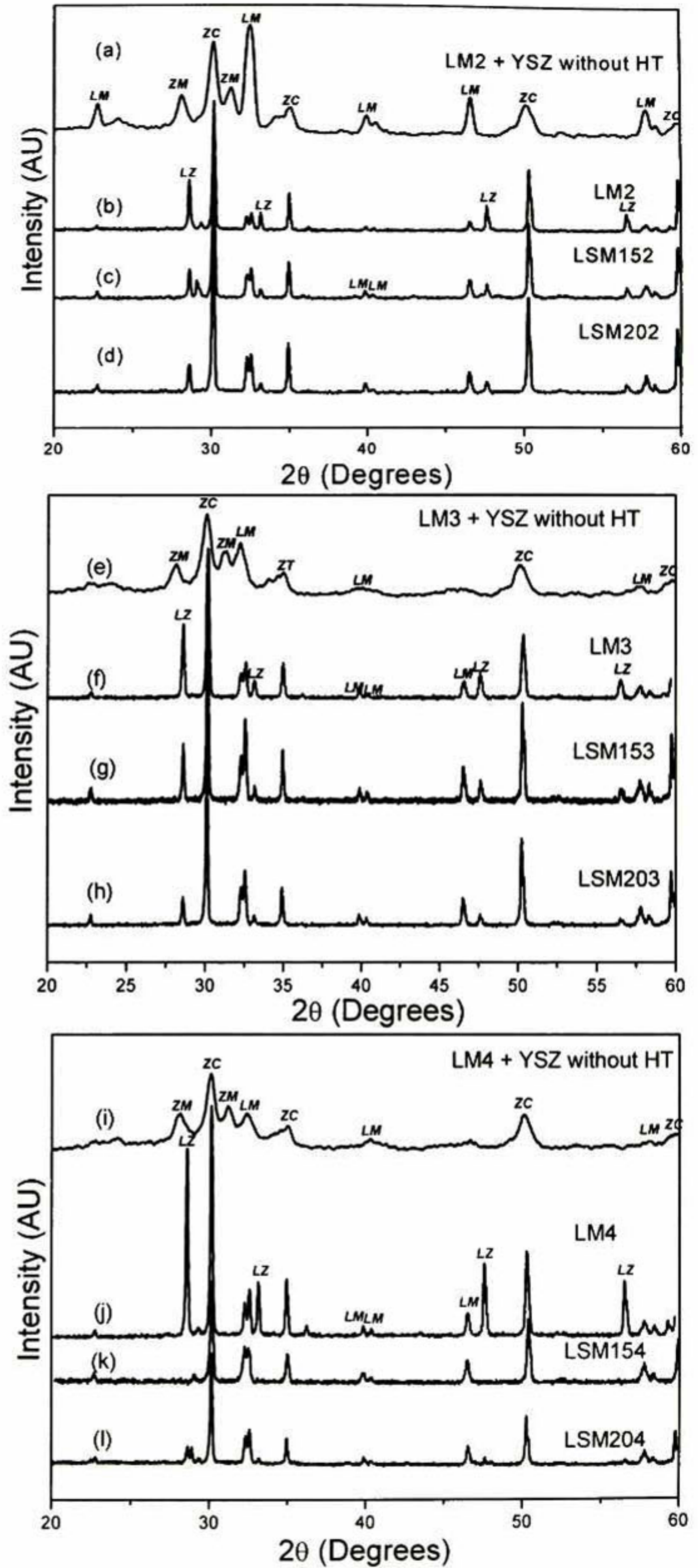


Figure 2

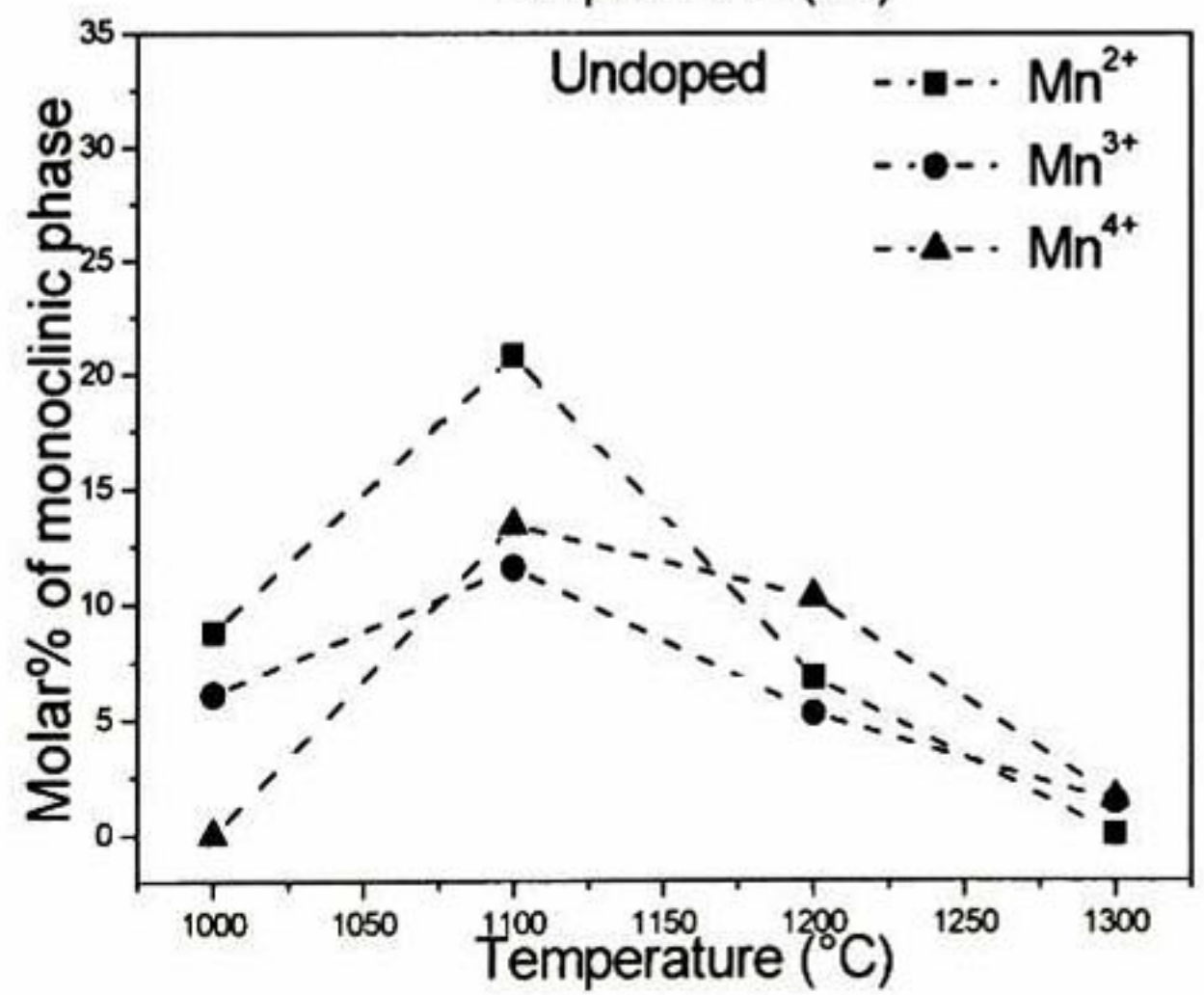
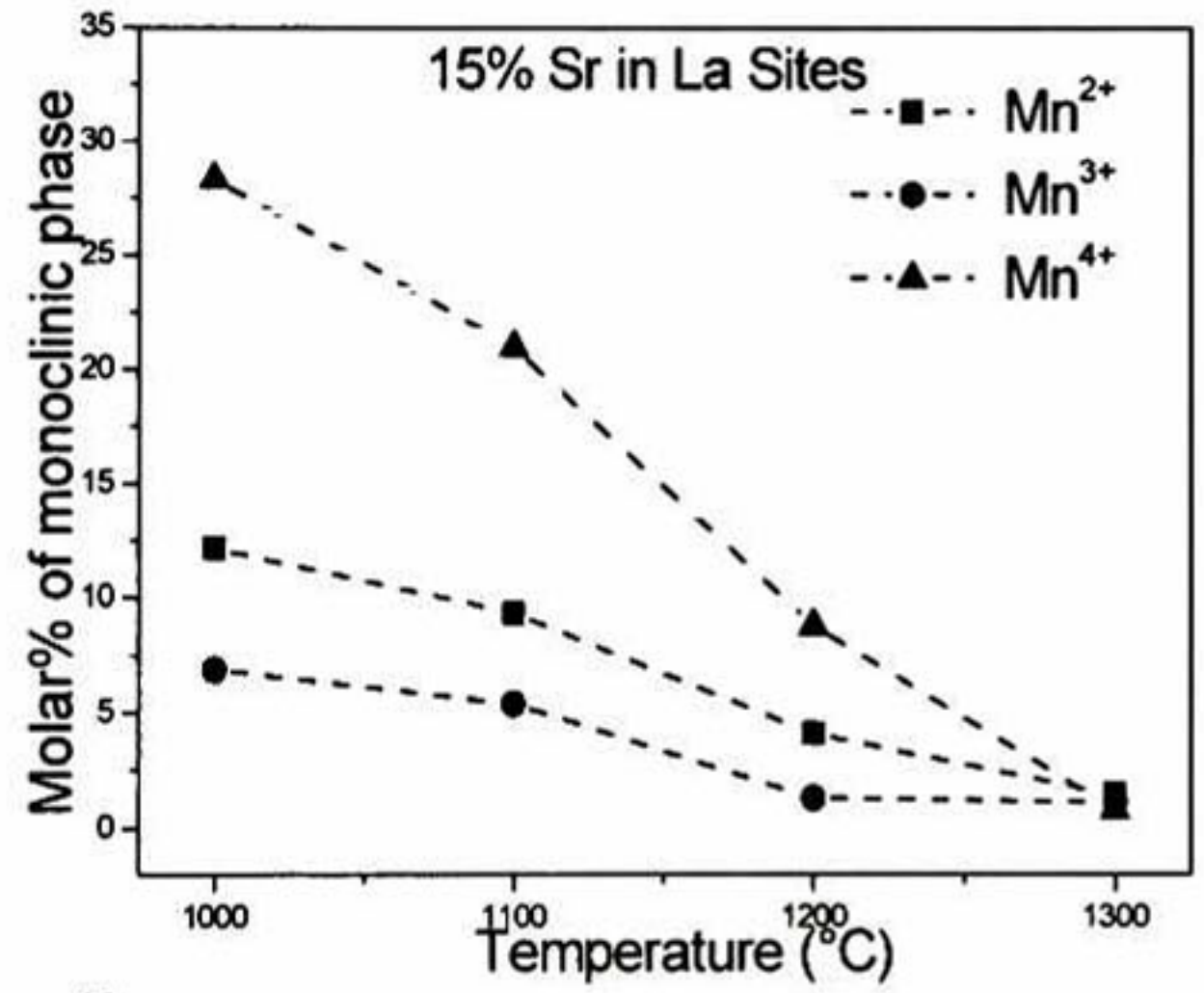
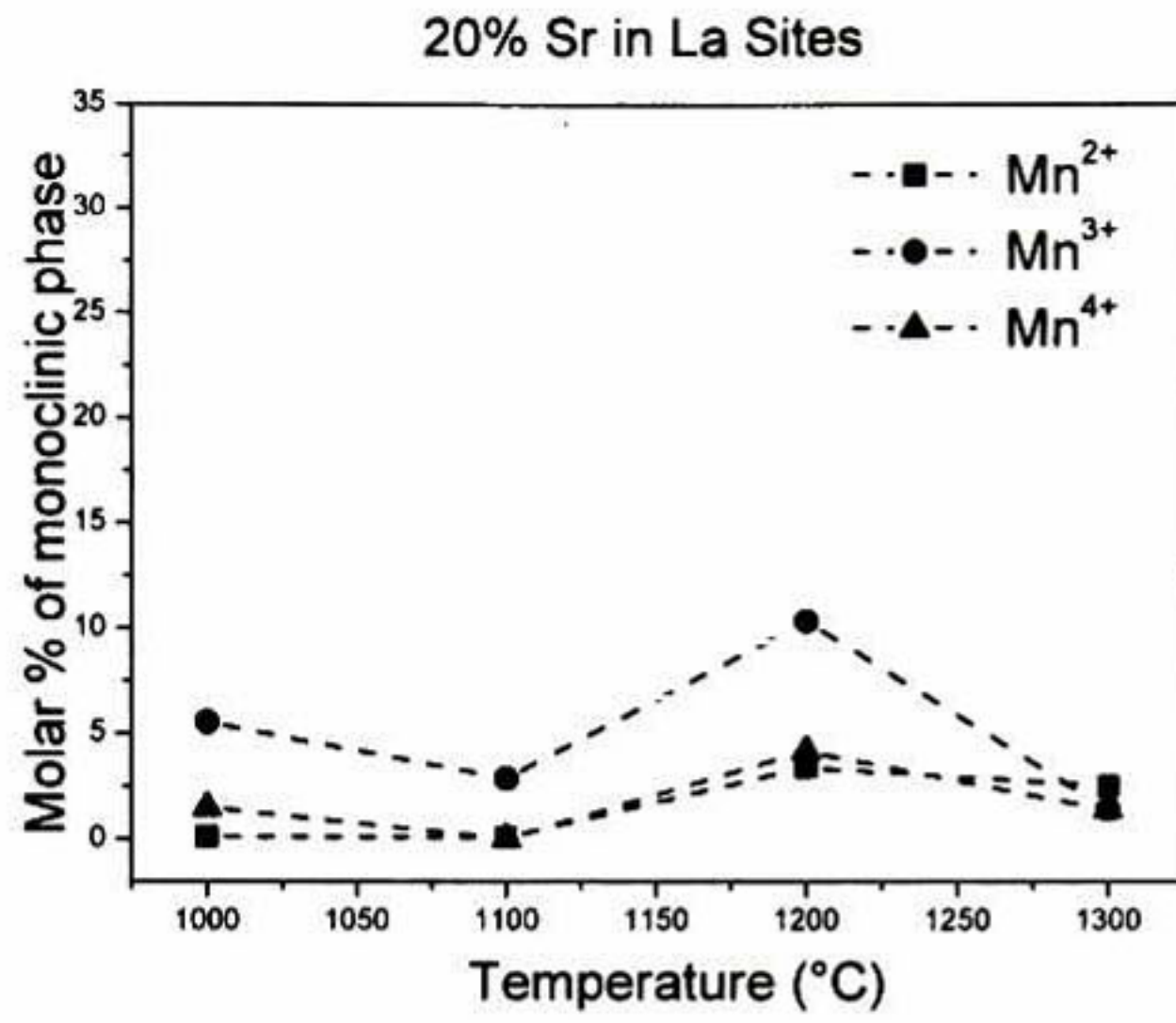


Figure 3

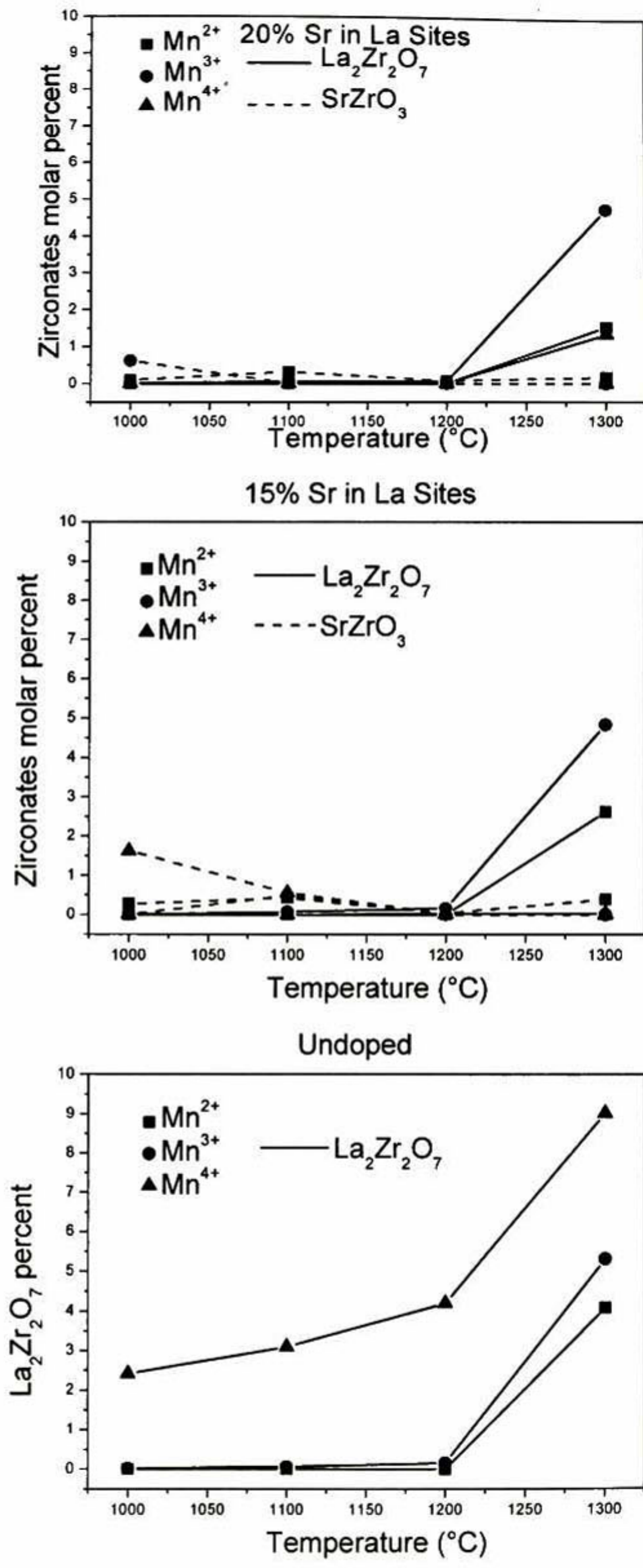
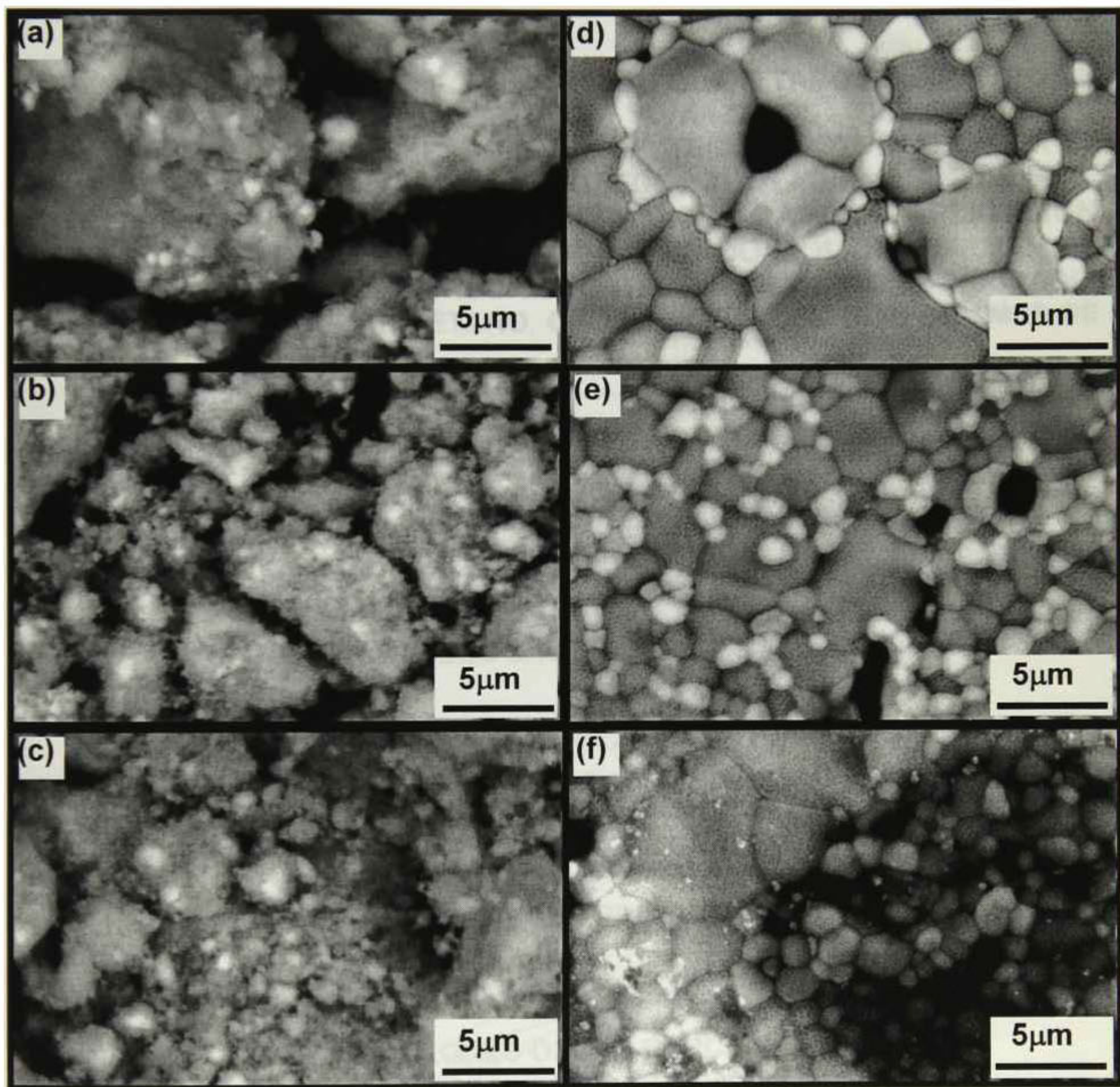


Figure 4





Cinvestav-Querétaro

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. CLAUDIA ALICIA CORTÉS ESCOBEDO TITULADA: "SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE EN ESTADO SÓLIDO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS CINCO DÍAS DEL MES DE OCTUBRE DEL AÑO 2007.

DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA

DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON

DR. YEVGEN PROKHOROV

DR. JOSÉ DOLORES OSCAR BARCEINAS SÁNCHEZ

DRA. ANA MARÍA BOLARÍN MIRÓ

CAQ 9.7



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006247