



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“Síntesis y caracterización de un material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ para una celda de combustible de óxidos sólidos”

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA
FERNANDO GONZALEZ VALDEZ**

ASESOR INTERNO:

DRA. MA. ILYA ESPITIA CABRERA

ASESOR EXTERNO:

DR. ARMANDO REYES ROJAS

Morelia Michoacán, Agosto 2010

DEDICATORIA

Dedico con todo cariño esta tesis al esfuerzo realizado por toda mi familia para poder culminar mis estudios.

En especial a mi Mamá Profesora Irma Valdés Torres por apoyarme y darme estudios así como dedicarme parte de tu vida para que mis sueños y anhelos se cumplieran.

AGRADECIMIENTOS

Les agradezco a todas las personas que con su apoyo contribuyeron para que este trabajo de tesis fuera posible.

- A mis asesores Dra. María Ilya Espitia Cabrera y Dr. Armando Reyes Rojas por confiar en mí, por el tiempo que me dedicaron y su apoyo brindado.
- A toda mi familia les agradezco con mucho cariño por su apoyo.
- Al centro de investigación en materiales avanzados por haber prestado las instalaciones.
- Al CONACYT al proyecto 105837 por haber brindado los recursos económicos para los reactivos.
- Al M. C. José Juan Alvarado Flores por su apoyo en toda la parte experimental, por su valiosa amistad y por compartir sus conocimientos a lo largo de la realización de este trabajo de tesis.
- A la M. C. María Remedios Cisneros Magaña del instituto de investigaciones metalúrgicas de la U. M. S. N. H. por su apoyo en la parte de caracterización.

ÍNDICE

| | | |
|----------------------|-------|------|
| Dedicatoria. | ----- | II |
| Agradecimientos. | ----- | III |
| Índice. | ----- | IV |
| Relación de figuras. | ----- | VI |
| Relación de tablas. | ----- | VIII |
| Resumen. | ----- | IX |
| Abstract. | ----- | XI |

CAPITULO I

| | | |
|------------------------------|-------|---|
| 1.1 Introducción. | ----- | 1 |
| 1.2 Antecedentes. | ----- | 2 |
| 1.3 Justificación. | ----- | 3 |
| 1.4 Objetivos. | ----- | 4 |
| 1.4.1 Objetivo general. | ----- | 4 |
| 1.4.2 Objetivos específicos. | ----- | 4 |
| 1.5 Hipótesis. | ----- | 4 |

CAPITULO II

| | | |
|---|-------|----|
| 2.0 Marco teórico. | ----- | 5 |
| 2.1 Celdas de combustible. | ----- | 8 |
| 2.2 Materiales para el ánodo. | ----- | 10 |
| 2.3 Tipos de celdas de combustible. | ----- | 12 |
| 2.3.1 Celda de combustible de ácido fosfórico PAFC. | ----- | 12 |
| 2.3.2 Membrana de intercambio protónico PEM. | ----- | 13 |
| 2.3.3 Celda de combustible de carbonato fundido MCFC. | ----- | 15 |
| 2.3.4 Celda de combustible de óxido sólido SOFC. | ----- | 17 |
| 2.3.5 Celda de combustible alcalina AFC. | ----- | 20 |
| 2.3.6 Celda de combustible de metanol directo DMFC. | ----- | 21 |
| 2.4 Ventajas de las celdas de combustible. | ----- | 22 |
| 2.5 Principales compañías desarrolladoras de celdas de combustible. | ----- | 23 |

| | |
|---|----|
| 2.6 Métodos de síntesis de polvos. ----- | 25 |
| 2.6.1 Método cerámico (Síntesis en estado sólido). ----- | 25 |
| 2.6.2 Síntesis flux. ----- | 26 |
| 2.6.3 Química suave. (chimie douce). ----- | 27 |
| 2.6.4 La técnica Sol-Gel. ----- | 28 |
| 2.6.5 Síntesis hidrotérmica. ----- | 31 |
| 2.6.6 Reacciones de intercalación. ----- | 32 |
| 2.6.7 Síntesis electroquímicas. ----- | 32 |
| 2.6.8 Síntesis a alta presión. ----- | 33 |
| 2.6.9 Método del precursor. ----- | 34 |
| 2.7 Técnicas de caracterización para materiales sólidos ----- | 35 |
| 2.7.1 Difracción de rayos X. ----- | 35 |
| 2.7.2 Análisis térmico. ----- | 37 |
| 2.7.3 Análisis termogravimétrico (TG).----- | 37 |
| 2.7.4 Microscopía electrónica de barrido. ----- | 38 |
| 2.7.5 Espectroscopía del infrarrojo. ----- | 39 |

CAPITULO III

| | |
|--|----|
| 3.1 Metodología experimental. ----- | 41 |
| 3.2 Esquema experimental del material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$. ----- | 42 |
| 3.3 Preparación de las diluciones por método Sol-Gel. ----- | 46 |

CAPITULO IV

| | |
|--|----|
| 4.1 Análisis y discusión de resultados. ----- | 48 |
| 4.2 Difracción de rayos X, DRX. ----- | 48 |
| 4.3 Microscopía electrónica de barrido, SEM. ----- | 52 |
| 4.4 Análisis térmicos. ----- | 56 |
| 4.5 Espectroscopía infraroja, IR. ----- | 59 |
| 4.6 Conclusiones. ----- | 64 |
| Referencias bibliográficas ----- | 66 |
| Notación ----- | 69 |

Glosario de términos ----- 70

RELACIÓN DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.- Concepto de operación de una celda de combustible de óxidos sólidos SOFC. ----- | 7 |
| Figura 2.-Ejemplo de materiales alternativos para la taxonomía de celdas de combustible de óxidos sólidos SOFC. ----- | 8 |
| Figura 3.-Estructura y construcción de una celda de combustible de óxidos sólidos. ----- | 11 |
| Figura 4.-Celda de combustible de ácido fosfórico. ----- | 12 |
| Figura 5.-Funcionamiento de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico. ----- | 15 |
| Figura 6.- Funcionamiento de una celda de combustible de carbonatos fundidos. ----- | 16 |
| Figura7.- Funcionamiento de una celda de combustible de óxidos sólidos. --- | 18 |
| Figura 8.-Funcionamiento de una celda de combustible alcalina. ----- | 20 |
| Figura 9.- Primer autobús con celda de combustible.----- | 23 |
| Figura 10.- ventajas asociadas con el uso de celdas de combustible.----- | 23 |
| Figura 11.- Diagrama general del proceso sol-gel. ----- | 29 |
| Figura 12.- Fotografía del interior del difractómetro y esquema de la geometría de Bragg. ----- | 35 |
| Figura 13.- Partes de una termo-balanza. ----- | 38 |
| Figura 14.- Estructura de funcionamiento de un espectroscopio. ----- | 39 |
| Figura 15.- Esquema experimental del ánodo $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$. ----- | 42 |
| Figura 16.- Difractograma de rayos x de las muestras calcinadas 800°C por 1hr.----- | 48 |
| Figura 17.- Difractograma de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 65-35% calcinada a 800 °C, por 1 hora. ----- | 49 |
| Figura 18.- Difractograma de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 75-25% calcinada a 800 °C por 1 hora. ----- | 50 |
| Figura 19.- Micrografía de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 75-25% calcinada a 800 °C por 1 hora. ----- | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 20.- Micrografía de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 65-35 % calcinada a 800 °C por 1 hora. ----- | 53 |
| Figura 21.- Micrografía de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 55-45 % calcinada a 800 °C por 1 hora.----- | 53 |
| Figura 22.- Micrografía de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 45-55% calcinada a 800 °C por 1 hora. ----- | 54 |
| Figura 23.- Micrografía de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 25-75% calcinada a 800 °C por 1 hora. ----- | 54 |
| Figura 24.- Espectro EDS de la muestra 65-35% indica una composición de óxidos de lantano, estroncio, cromo, manganeso, cobre y níquel. ----- | 55 |
| Figura 25.- CBD y termograma de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 65-35% ----- | 57 |
| Figura 26.- CBD y termograma TGA de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 55-45% ----- | 58 |
| Figura 27.- Espectros de absorción IR del material $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$.----- | 59 |
| Figura 28.- Espectro de absorción IR del acetyl acetato de cromo (AACr)- | 60 |
| Figura 29.- Espectro de absorción IR del Acetyl acetato de manganeso (AAMn). ----- | 61 |
| Figura 30.- Espectro de absorción del nitrato de estroncio. ----- | 62 |
| Figura 31.- Espectro de absorción IR de a muestra S2E6, con sus grupos funcionales unidos a sus respectivos elementos. ----- | 61 |
| Figura 32.- Espectro de absorción IR de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 65-35% calcinada a 800 °C por 1 hora. ----- | 63 |
| Figura 33.- Espectro de absorción IR de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 75-25% calcinada a 800 °C por 1 hora. ----- | 63 |

RELACIÓN DE TABLAS.

| | |
|---|----|
| Tabla 1.- Compuestos con estructura tipo perovskita de Ca-Zr-O. ----- | 6 |
| Tabla 2.- Reacciones electroquímicas en las celdas de combustible. ----- | 9 |
| Tabla 3.- Tipos de celdas de combustible. ----- | 10 |
| Tabla 4.- Ventajas y desventajas de las celdas de combustible. ----- | 22 |
| Tabla 5.- Regiones de absorción de algunos enlaces comunes del IR. ----- | 39 |
| Tabla 6.- Sales utilizadas, peso molecular y pureza. ----- | 43 |
| Tabla 7.- Resumen de datos de gramos requeridos de sales. ----- | 45 |
| Tabla 8.- Estructuras de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 65-35 % 800 °C por 1 hora. ----- | 49 |
| Tabla 9.- Estructuras de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 75-25 % 800 °C por 1 hora. ----- | 51 |
| Tabla 10.- Bandas de absorción características de las muestras. ----- | 60 |

RESUMEN

El cambio climático y sus consecuencias sobre la vida en nuestro planeta han suscitado un creciente interés en el desarrollo de fuentes de energía alternativas [41]. La búsqueda de tecnologías alternativas de generación de energía eléctrica, se ha enfocado desde hace algunos años en una tecnología que promete ser la clave en los próximos años: las celdas de combustible constan de un ánodo, un cátodo y el electrolito, todos sus componentes son sólidos, esta celda de combustible genera electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota, esto es, produce electricidad y calor por la reacción mientras se le provea de combustible y como producto de la reacción se genera agua. En la presente investigación se propone la obtención de un material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$. Éste material se utilizará en celdas de combustible de óxidos sólidos como ánodo, así como la determinación de la mejor relación entre las proporciones 25-75, 35-65, 45-55, 55-45, 65-35, 75-25% de la relación (cobre-níquel 1:1)-perovskita. El ánodo de una celda de combustible puede estar formado por óxidos cerámicos (perovskita [$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$]) y una parte metálica (Cu y Ni), la perovskita permanecerá constante, la relación Cu-Ni se irá variando con el objeto de comparación de las propiedades del material. En la presente investigación se pretende dar la pauta a una nueva fuente de energía renovable con el uso de las celdas de combustible de óxidos sólidos, así como el desarrollo de materiales que cuenten con las características de: conductividad, porosidad, tolerancia al carbón por uso de hidrocarburos, actividad catalítica, resistencia al envenenamiento y a la corrosión, compatibilidad química con los componentes de la celda que se requieren para el uso de éste material en dichas celdas [1].

Las sales precursoras que se utilizaron para la síntesis del compuesto son: acetilacetatos de lantano cromo y manganeso, acetatos de estroncio y cobre, nitrato de níquel, y a partir de éstas se sintetizaron los correspondientes óxidos por el método de sol-gel el cual ha sido usado en los últimos años por su practicidad en la utilización de procesos a bajas temperaturas. Se pueden

obtener nuevos materiales que por métodos tradicionales de fabricación son muy difíciles de obtener, además el uso de este proceso da una alta pureza y homogeneidad a los sistemas multicomponentes como es el caso de la presente investigación. Una vez obtenidos los óxidos, son caracterizados por las siguientes técnicas: microscopia electrónica de barrido SEM, difracción de rayos X DRX, análisis térmico AT, análisis térmico diferencial ATD, espectroscopía de infrarroja EIR.

ABSTRACT

Climate change and its consequences for life on our planet have prompted a growing interest in developing alternative energy sources [41]. The search for alternative technologies for power generation, has focused for several years in a technology that promises to be the key in the coming years: fuel cells consist of an anode, a cathode and the electrolyte, all components are solid, the fuel cell generates electricity by combining hydrogen and oxygen electrochemically without combustion, unlike the batteries, a fuel cell is not exhausted, ie electricity and heat produced by the reaction while it provides fuel and as a product of the reaction water is generated. In the present investigation aims to obtain an material of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ it will be used in fuel cells solid oxide as anode, as well as determining the best ratio between the proportions 25-75, 35-65, 45-55, 55-45, 65-35, 75-25% of the ratio (1:1 copper-nickel)-perovskite. The anode of a fuel cell can be made up of ceramic oxides (perovskite [$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}$]) and a metal (Cu and Ni), the perovskite remains constant, and the Cu-Ni relationship will change in order to compare the properties of the material. In the present investigation is to lead the way to a new source of renewable energy using fuel cells solid oxide and the development of materials that have characteristics: conductivity, porosity, coal use tolerance of hydrocarbons, catalytic activity, resistance to poisoning and corrosion resistance, chemical compatibility with the components of the cell required for use of this material in those cells [1].

Precursor salts were used for the synthesis of the compound are: acetylacetonates of lanthanum chromium and manganese, acetates of strontium and copper, and nitrate of nickel from these the corresponding oxides were synthesized by sol-gel method which has been used in recent years for their practicality in the use of low-temperature processes, new materials can be obtained than traditional manufacturing methods are very difficult to obtain, besides the use of this process gives a high purity and homogeneity in multi-component systems as the case of this research. Once the oxides are obtained they will be characterized by the following techniques: scanning electron microscopy SEM, X-ray diffraction XRD, thermal analysis TA, DTA differential thermal analysis, infrared spectroscopy EIR.

CAPITULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

Los óxidos de tierras raras han sido investigados desde el punto de vista de varios campos de aplicación tales como catálisis, sustancias magnéticas, componentes para celdas de combustible y como materiales con propiedades ópticas. Actualmente estos materiales pueden ser obtenidos por métodos de reacción en estado sólido, con tiempos de procesamiento de varios días. La técnica sol-gel puede ser utilizado para sintetizar muchos materiales. Este método es útil especialmente para la síntesis y preparación de materiales ultrafinos de óxidos a temperaturas relativamente bajas. El método sol-gel [8] ofrece la posibilidad de obtener polvos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ de composición homogénea, de alta pureza y a baja temperatura de procesamiento.

Dicho proceso esta basado en la formación de complejos metálicos entre ácidos α -hidroxicarboxílicos que contiene al menos un grupo funcional hidroxílico, por ejemplo el ácido cítrico, y cationes metálicos. Cuando los quelatos son mezclados con un alcohol polifuncional, como el etilenglicol, una reacción de poliesterificación lleva a la formación de una resina polimérica.

Los óxidos de tierras raras son usados como componentes para celdas de combustible de óxidos sólidos ya que cumplen con una importante propiedad que es la alta conductividad iónica de oxígeno además al adicionar un compuesto metálico se mejora la conductividad eléctrica necesaria para ser usado como ánodo.

En principio una celda de combustible opera como una batería. Consta de un ánodo, un cátodo y el electrolito, la celda genera electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión, a diferencia de las baterías una celda de combustible no se agota; esto es, producirá energía en forma de electricidad mientras se le provea de combustible; además, no generan residuos tóxicos. El único subproducto es agua y calor si se utiliza como combustible, hidrógeno puro.

1.2 ANTECEDENTES

X. J. Chen, y colaboradores, [13] investigan ánodos para celdas de combustible de óxidos sólidos, elaborados con $(\text{La,Sr})(\text{Cr,Mn})\text{O}_3 / (\text{Gd,Ce})\text{O}_{2-\delta}$ (LSCM/GDC), como materiales precursores lantano, estroncio, cromo, manganeso, gadolinio y cerio para la síntesis del ánodo, la composición del ánodo ha tenido gran estabilidad para el uso de metano como combustible, posee un buen funcionamiento electroquímico comparable con un ánodo cermet a base de Ni.

Sang Bu Ha, y colaboradores [14], hacen un estudio de la síntesis del $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ por el método de coprecipitación de carbonatos para ser usado como ánodo en una celda de combustible de óxidos sólidos. Los polvos obtenidos por ésta técnica son preparados a una temperatura de 1000 °C. La actividad del electrodo $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ es mejorado por el uso de polvos provenientes de carbono usados para la manipulación de la microestructura del ánodo.

Bo Huang, y colaboradores [16] sintetizan polvos con estructura tipo perovskita de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) preparadas por el proceso de simple combustión para estudio de la formación de la fase óxido, sus resultados muestran que la descomposición del precursor ocurre en dos etapas de reacción y temperaturas superiores a 1100°C, estas temperaturas son requeridas para esa reacción de descomposición.

José Barranco y colaboradores [17], estudian el funcionamiento catalítico de los electrodos usados como ánodos; los materiales que investigan $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_1$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ son electrodos metálicos de naturaleza amorfa para utilizar metanol como combustible; estos materiales no presentan envenenamiento al utilizar un electrolito de HClO_4 .

Bin Lin, Jinfan Chen, y colaboradores [15] sintetizan una perovskita a base de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCCu) usado como cátodo en una celda de combustible de óxidos sólidos sintetizada por el método Pechini, la perovskita presenta una excelente conductividad iónica y electrónica en un intervalo de temperatura de 400 a 800 °C.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La disminución de las reservas mundiales de petróleo han suscitado un creciente interés en el desarrollo de fuentes alternas de energía, asimismo el principio del fin de las reservas de éstos se producirá mas pronto que tarde al ritmo actual de crecimiento en su demanda. La búsqueda de nuevas fuentes de energía se deben llevar al margen de ventajas e inconvenientes del modelo actual frente a sus posibles sustitutos, los principales argumentos que se deben considerar recaen en mejorar el medio ambiente y el económico, que a pesar que son antagonistas, hacen frente común para impulsar un cambio en el modelo de desarrollo energético.

Una parte importante de las celdas de combustible de óxidos sólidos es el ánodo. Los compuestos con estructura del tipo perovskita son de los materiales a los que se ha puesto mayor interés debido a que presentan excelente conducción iónica y eléctrica, además de presentar estabilidad a altas temperaturas.

Las altas temperaturas de funcionamiento de las celdas de combustible de óxidos sólidos hace que se encarezcan estos dispositivos, es por ello que se buscan emplear nuevos materiales que puedan servir como ánodos, así mismo surge la necesidad de utilizar métodos alternativos para su síntesis, como el método sol-gel el cual brinda una mejor homogeneidad en los productos obtenidos respecto a los métodos de reacción en estado sólido.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Síntesis de un material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} + \text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0.5$) para ser usado como ánodo en una celda combustible de óxidos sólidos, variando las relaciones molares entre la perovskita ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$) y el metal ($\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$).

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar los polvos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ obtenidos, mediante: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía del infrarrojo y análisis térmicos.

1.5 HIPÓTESIS

Al adicionar cobre y níquel a los materiales cerámicos de lantano, estroncio, cromo y manganeso, además de poder ser usados como ánodos en celdas de combustible de óxidos, se espera formen una fase cristalina tipo perovskita.

CAPITULO II

2.0 MARCO TEÓRICO

El desarrollo tecnológico de la humanidad ha hecho que haya más exigencia para los materiales y por lo tanto del modo en que se encuentran en la naturaleza ya no satisfacen los requerimientos actuales. Hoy en día se especifican las características del material y en muchos casos éste debe ser creado junto con la ingeniería de proceso.

Entre los materiales que tienen gran demanda en la actualidad se encuentran los cerámicos tradicionales y cerámicos avanzados de uso específico en ingeniería. Normalmente los cerámicos tradicionales están constituidos por tres componentes minerales básicos: arcilla, sílice y feldespato. Los cerámicos avanzados por el contrario, están constituidos típicamente por compuestos puros o casi puros tales como carburos de silicio (SiC) y nitruros de silicio (Si_3N_4), entre otros [1].

En el campo de la ingeniería eléctrica moderna se encuentran los cerámicos dieléctricos que se utilizan en los componentes electrónicos tales como inductores, circuladores coaxiales [41] y condensadores debido a su facilidad de almacenar, filtrar y/o transferir energía electromagnética con pérdida mínima. La miniaturización que no se ha detenido desde los inicios de la era espacial, promueve la fabricación de dispositivos más pequeños y eficientes, lo que a su vez genera gran interés en desarrollar materiales con una combinación de alta constante dieléctrica y baja pérdida dieléctrica, además de alta estabilidad térmica. El comportamiento de estos materiales ha estado bajo constante estudio [42].

Entre los candidatos para producir celdas de combustible de óxidos sólidos se encuentran las perovskitas por sus propiedades tales como piezoeléctricas el cual es un fenómeno presentado por determinados cristales que al ser sometidos a tensiones mecánicas adquieren una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie. Los materiales piezoeléctricos son cristales que no poseen centro de simetría tales como el cuarzo, turmalina entre otros, ferro-eléctricas, de superconducción. También son excelentes

conductores protónicos en estado sólido, además de una gama de usos electroquímicos prometedores y para la fabricación de elementos sensores que operan a temperaturas elevadas [43], otros usos están relacionados con requisitos ambientales más rigurosos, que están forzados al desarrollo de celdas de combustible que utilizan hidrógeno para producir energía. Estas celdas utilizan cerámicos conductores de protones como electrolito.

El término “perovskita”, es en honor al mineralogista ruso L. A. Perovski, se le dió originalmente al CaTiO_3 , pero se ha hecho extensivo a otros materiales que exhiben esa misma estructura. Algunos de los cerámicos conductores de protones más comúnmente utilizados son óxidos metálicos mezclados con compuestos de estructura perovskita ABO_3 , tal como el CaZrO_3 [4]. Los compuestos más importantes que se forman con estos elementos y que se reportan en base ICSD se muestran en la tabla 1.

| Clasificación ICSD | Compuesto. |
|--------------------|--|
| 60604 | $\text{Ca}_{0.134}\text{Zr}_{0.866}\text{O}_{1.7}$ |
| 60609 | $\text{Ca}_{0.134}\text{Zr}_{0.866}\text{O}_{1.866}$ |
| 202847 | $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ |
| 60210 | $\text{Ca}_{0.27}\text{Zr}_{0.73}\text{O}_{1.73}$ |
| 29004 | $\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{1.8}$ |
| 69118 | CaZr_4O_9 |
| 29003 / 37264 | CaZrO_3 |

Tabla1.- Compuestos con estructura tipo perovskita de Ca-Zr-O.

Desde que se sintetizó el CaZrO_3 por primera vez en 1896, a partir de la fusión de sales de Zr por Venable y Klakke [3] ha habido épocas en que este tipo de materiales se han vuelto más atractivos. Tanaka [5] demostró que el SrCeO_3 y otras perovskitas presentaban conductividad protónica en atmósferas húmedas y a temperaturas superiores a 800 °C. Las aplicaciones más recientes van hacia los conductores de protones en estado sólido y su uso en celdas de combustible.

La producción de celdas combustible se espera que reduzca la dependencia del petróleo y el impacto ambiental comparado con la tecnología convencional de generación de potencia basada en la combustión. Las celdas

combustibles de óxidos sólidos (SOFCs) tienen las siguientes ventajas adicionales tales como gran eficiencia, la capacidad de utilizar altas temperaturas para cogeneración o aplicaciones híbridas y la capacidad de regeneración interna [6]. En la Figura 1, se presenta la forma de operar de una celda de combustible de óxidos sólidos.

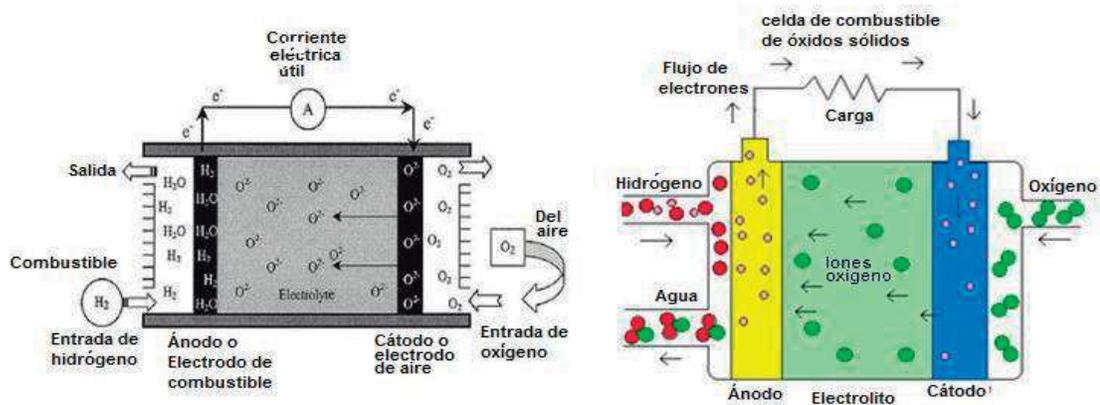


Figura 1.- Concepto de operación de una celda de combustible de óxidos sólidos SOFC.

El funcionamiento de una celda de combustible consiste en pasar oxígeno proveniente del aire por el cátodo en el se reduce ganando dos electrones, convirtiéndose en un ión O²⁻; por otro lado el hidrógeno pasa por el ánodo donde sufre una oxidación perdiendo un electrón. Cuando el hidrógeno es ionizado (H⁺) pierde un electrón y al ocurrir esto, ambos (hidrógeno y electrón) toman diferentes caminos, el hidrógeno a través del ánodo y el electrón es usado como energía eléctrica y a su vez se dirige al cátodo donde se une al oxígeno ayudándolo a reducirse, el oxígeno migra hacia el ánodo a través del electrolito mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor. Este proceso producirá agua, corriente eléctrica y calor útil. Para generar cantidades utilizables de corriente, las celdas de combustibles son "amontonadas" en un emparedado de varias capas. La Figura 2, muestra materiales alternativos que pueden ser usados en celdas de combustible de óxidos sólidos.

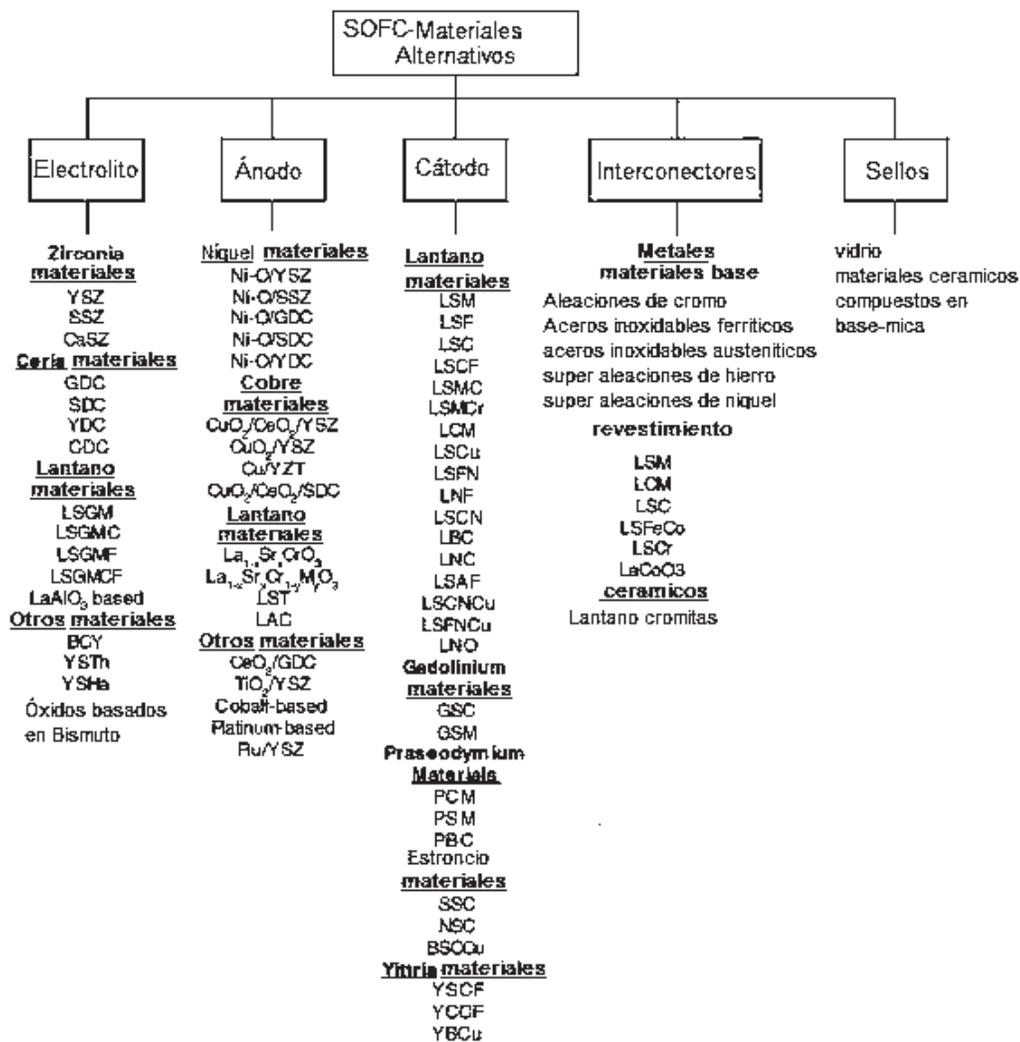


Figura 2.- Ejemplo de materiales alternativos para la taxonomía de celdas de combustible de óxidos sólidos SOFC [6].

2.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE

La primera celda de combustible fue construida en 1839 por Sir William Grove, un juez galés y honorable científico. El interés en celdas de combustible, como un generador práctico, no vino sino hasta comienzos de los años 1960 cuando el programa espacial de los Estados Unidos seleccionó las celdas de combustible en lugar del riesgoso generador nuclear y de la costosa energía solar del momento. Fueron celdas de combustible las que proporcionaron electricidad y agua a las naves espaciales Gemini y Apollo. Las

celdas de combustible permiten producir energía eléctrica y calor, las celdas de combustible ofrecen una alternativa como fuentes de energía renovable no contaminantes. Así, una variedad de distintos combustibles pueden ser usados, combustibles tales como hidrógeno, metanol, etanol, gas natural así como gas licuado. La energía también podría ser provista a partir de biomasa, sistemas eólicos ó bien solares [21]. En principio, una celda de combustible opera como una batería, consta de un ánodo, un cátodo y el electrolito. La celda de combustible genera electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota ni requiere recarga. Producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de combustible. El único subproducto que se genera es agua 100% pura si se usa como combustible hidrógeno puro. La tabla 2 muestra las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en diferentes celdas de combustible.

| celda de combustible | Reacción en el Ánodo | Reacción en el Cátodo |
|---------------------------------------|---|---|
| Membrana polimérica y Acido Fosfórico | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ |
| Alcalina | $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ | $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$ |
| Carbonato Fundido | $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$ | $\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ |
| Óxido Sólido | $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$ | $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ |

CO - Monóxido de carbono e⁻ - electrón H₂O - Agua
 CO₂ - Dióxido de carbono H⁺ - Ión Hidrógeno O₂ - Oxígeno
 CO₃²⁻ - Ión carbonato H₂ - Hidrógeno OH⁻ - Ión Hidroxilo

Tabla 2.- Reacciones electroquímicas en las celdas de combustible.

Las celdas de combustible podrían reemplazar a los motores de combustión interna en automóviles, autobuses, camiones y aún embarcaciones y locomotoras. Autobuses y autos trabajando con celdas de combustibles se encuentran ya funcionando. Compañías en todo el mundo están trabajando en la investigación de celdas de combustible. El país que desarrolle tecnología para celdas de combustible, tendrá la llave para la siguiente generación de producción de energía [21]. En la tabla 3, se presentan varios tipos de celdas de combustible.

| Tipo de celda | Temperatura de operación °C | Combustible | Electrolito | Ion móvil |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---|--|
| Membrana polimérica (PEMFC) | 60-100 | H ₂ CH ₃ -OH | Polímeros sulfonados | (H ₂ O) _n H ⁺ |
| Alcalina (AFC) | 90-100 | H ₂ | KOH ac. | OH ⁻ |
| Ácido Fosfórico (PAFC) | 175-200 | H ₂ | H ₃ PO ₄ | H ⁺ |
| Carbonato Fundido (MCFC) | 600-1000 | Hidrocarburos, H ₂ , CO | (Na,K) ₂ CO ₃ | CO ₂ ⁻ |
| Óxido Sólido (SOFC) | 700-1000 | Hidrocarburos, H ₂ | (Zr,Y)O ₂ ·d | O ²⁻ |
| Metanol directo (DMFC) | 60-100 | CH ₄ | Sal fundida de Carbonatos de Litio (Li ₂ CO ₃) y Potasio (K ₂ CO ₃) | CO ₃ ⁻² |

Tabla 3.- Tipos de celdas de combustible.

2.2 MATERIALES PARA EL ÁNODO

En una SOFC, el ánodo ó “electrodo de combustible” es el sitio donde el combustible es reducido dentro de cada celda. Los ánodos de las SOFC son usualmente hechos de un cermet (cerámico-metálico) para hacer compartir la expansión térmica de el electrolito que se esta usando, para evitar altas velocidades de sinterización y crecimiento de grano [7].

Los requerimientos para el ánodo son:

- Conductor eléctrico y protónico.
- Elevada actividad electro catalítica
- Evitar la depositación de coque.
- Gran frontera de triple fase.
- Estable en un ambiente reductivo.
- El espesor toma en cuenta las pérdidas por transferencia de masa pero

suficientemente grueso para proveer área y corriente de distribución.

- Tiene que proveer soporte mecánico.
- Coeficiente de expansión térmico similar a la de los componente de la celda vecina.
- Compatibilidad química con los componentes de la celda.
- Tamaño de partícula fina.
- Capaz de proveer regeneración interna directa.
- Tolerante al azufre en los combustibles.
- Capaz de resistir baja presión de vapor (para que no cause reacciones no deseadas).
- Económico.

En el ánodo se produce la oxidación electroquímica del combustible, que puede ser cualquier especie susceptible de ser oxidada, aunque generalmente se emplea hidrógeno o hidrocarburos ligeros. Cuando se emplea H_2 como combustible y electrolitos que conducen O^{2-} , se genera H_2O en la interfase ánodo-electrolito; mientras que en el caso de usar hidrocarburos, se produce agua (H_2O) y bióxido de carbono (CO_2) como productos finales; aunque también se pueden generar otras especies intermedias en diferentes estados de oxidación como CO y C [10]. En la Figura 3 se presenta la estructura y construcción de una celda de combustible de óxidos sólidos [28].

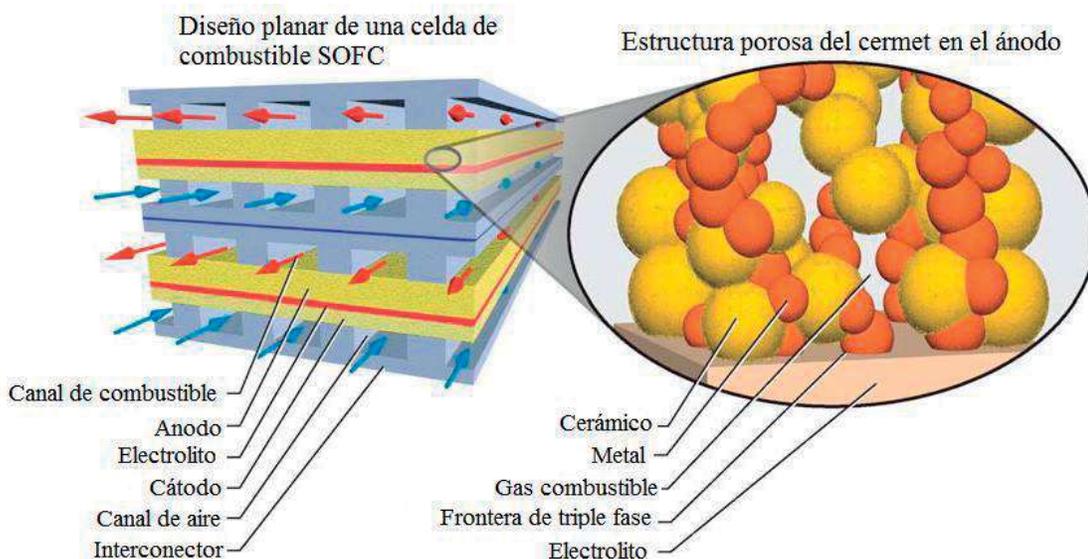


Figura 3.- Estructura y construcción de una celda de combustible de óxidos sólidos.

2.3 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

La forma más común de clasificar los tipos de celdas de combustible es por el tipo de electrolito que utiliza, que ha dado lugar a su denominación. Según este criterio se tienen celdas de combustible que operan a diferentes temperaturas, que necesitan mayor o menor pureza de hidrógeno suministrado.

2.3.1 Celda combustible de ácido fosfórico PAFC

Phosphoric acid fuel cell (PAFC) utilizan ácido fosfórico como electrolito, el ácido es contenido en una matriz de carbida silicosa unida con teflón. La estructura porosa de esta matriz evita las fugas de electrolito por efecto capilar; sin embargo, algo de ácido si puede perderse en los flujos de combustible y oxidante por lo que se debe de reponer tras unas horas de operación. Los electrodos son de carbono poroso que contienen un catalizador de platino [11].

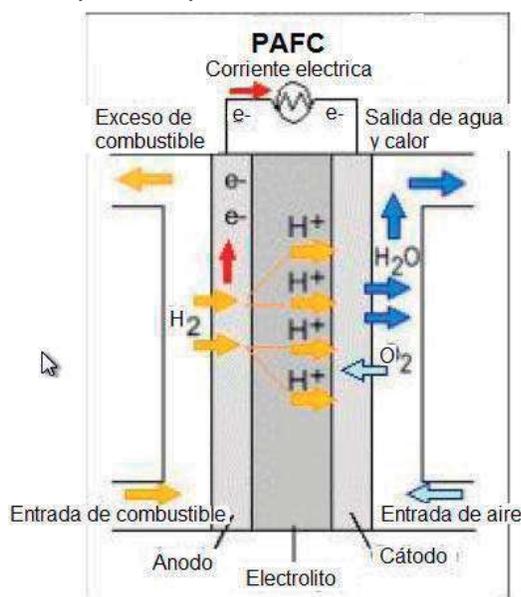


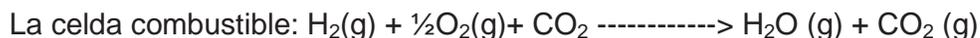
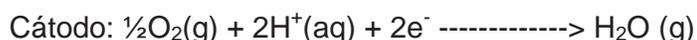
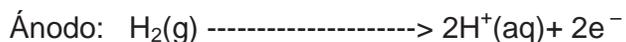
Figura 4.- Celda de combustible de ácido fosfórico

La pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC) es considerada la “primera generación” de las modernas celdas de combustible. Es uno de los principales tipos de celda y la primera en ser utilizada comercialmente, con más de 200 unidades en uso actualmente. Este tipo de celda de combustible se utiliza típicamente para la generación de energía estacionaria, pero algunas se

han utilizado para los vehículos de gran potencia, como los autobuses urbanos.

El subproducto del proceso es agua, la cual se elimina con el oxidante en el cátodo. El proceso de eliminación del agua requiere que el sistema opere a temperaturas de 190°C; a temperaturas menores el agua se disolvería en el electrolito y no se podría eliminar. Las celdas de combustible de ácido fosfórico son más tolerantes de las impurezas en los combustibles fósiles que las celdas de membrana de intercambio protónico, que son fácilmente envenenadas por monóxido de carbono ya que el monóxido de carbono se une al platino usado como catalizador en el ánodo, disminuyendo la eficiencia de la pila de combustible. La celda de combustible de ácido fosfórico ofrece una eficiencia entre 36% al 42% y hasta una del 85% cuando se utilizan para la cogeneración de electricidad y calor. Esto es sólo ligeramente más eficaz que la generación en base a una planta de energía, que normalmente operan en el 33% -35% de eficiencia. La celda de combustible de ácido fosfórico también son menos poderosas que otras pilas de combustible, dando el mismo peso y volumen. Como resultado, estas celdas de combustible suelen ser grandes y pesadas. También son costosas. Las celdas de combustible de ácido fosfórico requieren un costoso catalizador hecho a base de platino, lo que eleva el costo de la celda de combustible.

Reacciones que se llevan a cabo en la celda:



2.3.2 Membrana de intercambio protónico PEM

Photonic exchange membrane (PEM). Éste tipo de celda de combustible utiliza un polímero sólido como electrolito. Éste polímero es un aislante eléctrico, pero un excelente conductor de iones hidrógeno; los materiales utilizados para este tipo de membranas son polímeros fluorocarbonados, parecidos al teflón. [11]

Estas celdas operan a temperaturas bajas (aproximadamente 80°C), La membrana de intercambio protónico es una hoja delgada de plástico que permite el paso de iones hidrógeno a través de ella. Utiliza combustible de alta

densidad de potencia y ofrecen las ventajas de bajo peso y volumen, en comparación con otras celdas de combustible. Éste tipo de celda utiliza un polímero sólido como electrolito y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino. Sólo necesitan el hidrógeno y el oxígeno del aire para funcionar y no requieren fluidos corrosivos como algunas pilas de combustible. El hidrógeno es típicamente usado como combustible suministrado por tanques de almacenamiento equipados a bordo con reformadores. Se han estado preparando para aplicaciones automotrices.

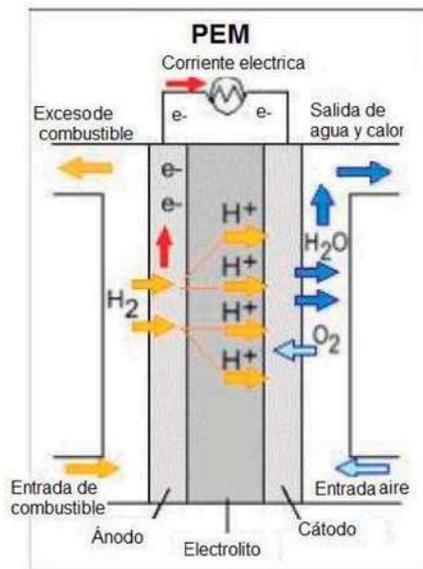


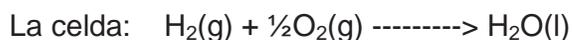
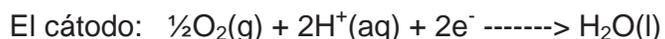
Figura 5.- Funcionamiento de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico

Su baja temperatura de funcionamiento les permite iniciar rápidamente (menos tiempo de calentamiento) y el resultado es un menor desgaste de los componentes del sistema, lo que resulta en una mejor durabilidad. Sin embargo, requiere que un catalizador de metal noble (normalmente platino) que se utiliza para separar al hidrógeno electrones, el cual es costoso. El catalizador de platino es también extremadamente sensible a la intoxicación por monóxido de carbono (CO), por lo que es necesario emplear un reactor adicional para reducir las emisiones de monóxido de carbono en el gas combustible de hidrógeno, si el hidrógeno se obtiene a partir de combustibles como el alcohol o hidrocarburos. Esto también añade costo. Se está estudiando catalizadores de platino / rutenio, que sean más resistentes al monóxido de carbono. Las pilas de combustible PEM se utilizan principalmente para

aplicaciones de transporte. Debido a su rápido tiempo de inicio, la baja sensibilidad a la orientación, y favorable poder-peso, las pilas de combustible PEM son particularmente aptas para su utilización en vehículos de pasajeros, tales como automóviles y autobuses.

Un obstáculo para el uso de estas pilas de combustible en los vehículos es de almacenamiento de hidrógeno. La mayoría de los vehículos de pila de combustible alimentado por hidrógeno puro debe almacenar el hidrógeno a bordo de tanques de gas comprimido a presión. Debido a la baja densidad de energía del hidrógeno, es difícil de almacenar suficiente hidrógeno a bordo para permitir que los vehículos recorran la misma distancia que los vehículos de gasolina. Los combustibles líquidos de mayor densidad, tales como metanol, etanol, gas natural, gas licuado de petróleo y gasolina, se puede utilizar como combustible, pero los vehículos deben tener a bordo un procesador de combustible para reformar el metanol a hidrógeno. Este requisito aumenta los costos y el mantenimiento. El reformador también libera emisiones de dióxido de carbono (un gas de efecto invernadero), aunque en menor cantidad comparado con la que emiten los actuales motores de gasolina.

Reacciones que ocurren en la celda son:



2.3.3 Celda combustible de carbonato fundido MCFC

Molten carbonate fuel cell (MCFC), utiliza una sal de carbonato fundido como electrolito, normalmente utiliza carbonato de litio o carbonato de potasio. Su temperatura de operación está en torno a los 650°C, a la cual estas sales son líquidas y se comportan como un buen conductor iónico, este electrolito esta dentro de una matriz cerámica porosa e inerte, normalmente LiAlO₂. Este es un tipo de celda de combustible directa, que elimina los reformadores de combustible externos. Metano, el principal ingrediente del gas natural y vapor, son convertidos en un gas rico en hidrógeno en el ánodo de regeneración o en la cámara de regeneración, la cual es parte de la celda de combustible.

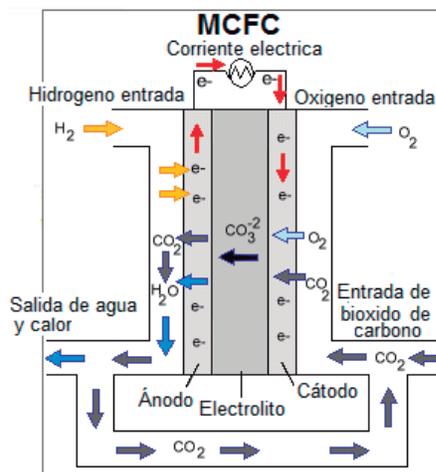


Figura 6.- Funcionamiento de una celda de combustible de carbonatos fundidos.

Ésta celda tiene dos electrodos porosos en contacto con una sal fundida de carbonatos. En el cátodo, el oxígeno (O_2) y el dióxido de carbono (CO_2) son convertidos en iones de carbonatos. El electrolito permite a los iones viajar hacia el ánodo. En él, hidrógeno reacciona con los iones para formar agua y CO_2 , y dos electrones son liberados. Conectando los electrodos a través de un circuito externo se completa el flujo de generación de corriente continua.

Las celdas de carbonatos fundidos se están desarrollando actualmente para el gas natural y el carbón a base de plantas de energía para electricidad, industriales y aplicaciones militares. Debido a que operan a muy altas temperaturas mínimas de $650\text{ }^\circ\text{C}$, y superiores, solo un número de metales preciosos pueden ser utilizados como catalizadores en el ánodo y el cátodo [21].

Las pilas de combustible de carbonato fundido tienen una eficiencia del 60%, considerablemente superior al 37% -42% del rendimiento que ofrece una pila de combustible de ácido fosfórico. Cuando el calor es capturado y utilizado, en general la eficiencia de combustible puede ser tan alta como del 85%. A diferencia de las celdas alcalinas, de ácido fosfórico y membrana polimérica, las celdas de combustible de carbonatos fundidos no requieren un reformador externo para convertir combustibles en hidrógeno. Debido a las altas temperaturas en las que operan las celdas de combustible de carbonatos fundidos, estos combustibles se convierten en hidrógeno dentro de la celda de combustible por sí mismo un proceso llamado reforma interna, que también

reduce los costos.

Las celdas de combustible de carbonatos no sufren intoxicación en presencia del monóxido de carbono o del dióxido de carbono, las celdas puede utilizar como combustible hidrocarburos ligeros. Debido a que son más resistentes a las impurezas del combustible que otros tipos de celdas, algunos investigadores creen que podrían incluso ser capaz de reformar interiormente al carbón, suponiendo que se pueden hacer resistentes a las impurezas tales como azufre y otras partículas resultantes de la conversión de carbón. La principal desventaja de las celdas de carbonatos fundidos es su durabilidad. Las altas temperaturas en las que estas celdas funcionan y el electrólito corrosivo utilizado aceleran el desgaste de los componentes y la corrosión, causando la disminución de la vida de la celda. Los científicos están estudiando materiales resistentes a la corrosión de los componentes, así como diseños de celdas de combustible que aumenten la vida sin disminuir el rendimiento [21].

Reacciones que se llevan a cabo en la celda:

Electrolito: K_2CO_3 , Li_2CO_3)

El ánodo: $H_2 (g) + CO_3^{-2} \text{-----} \rightarrow H_2O (g) + CO_2 (g) + 2e^-$

El cátodo: $\frac{1}{2}O_2 (g) + CO_2 (g) + 2e^- \text{-----} \rightarrow CO_3^{-2}$

La célula: $H_2 (g) + \frac{1}{2}O_2 (g) + CO_2 (g) \text{----} \rightarrow H_2O (g) + CO_2 (g)$

2.3.4 Celda de combustible de óxidos sólidos SOFC

Solid oxide fuel cell (SOFC), podría ser usada en aplicaciones grandes de alta potencia, incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial. Algunas organizaciones que desarrollan este tipo de celdas de combustible también prevén el uso de éstas en vehículos. [23]

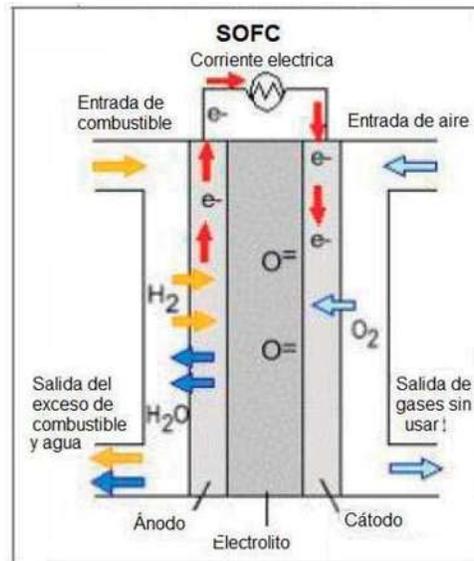


Figura 7.- Funcionamiento de una celda de combustible de óxidos sólidos

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) utilizan un duro, no poroso compuesto de cerámica como electrolito. Debido a que el electrolito es un sólido, las celdas no tienen que ser construidas en tipo de configuración típica de otros tipos de celdas de combustible. Las SOFCs se espera que presenten alrededor del 50% -60% de eficiencia en la conversión de combustible a electricidad. En aplicaciones diseñadas para capturar y utilizar los residuos de calor del sistema (cogeneración), la eficiencia en el uso de combustible puede ser superior al 80%.

Las celdas de combustible de óxido sólido funcionan a temperaturas muy altas, alrededor de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. El funcionamiento a altas temperaturas elimina la necesidad de metales preciosos como catalizadores, reduciendo así los costos. También permite a la reforma internamente, que permite el uso de una variedad de combustibles y reduce el costo asociado con la adición de un reformador en el sistema.

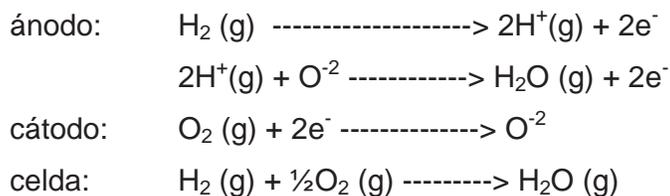
Estas celdas utilizan como electrolito un óxido sólido, usualmente circonio dopado con óxido de itrio o de calcio (Y_2O_2)/ ZrO_2 [7]. El ánodo de esta celda es ZrO_2 dopado con níquel y el cátodo es estroncio dopado con óxido de lantano-magnesio ($LaMgO_3$). Estos electrodos son porosos para permitir a los gases alcanzar la superficie del electrolito. Las SOFCs conducen iones de oxígeno desde un electrodo de aire (cátodo), donde ellos se forman, a través

de un medio sólido, hasta un electrodo de combustible (ánodo). Ahí, ellos reaccionan con el hidrógeno, liberando electrones y generando electricidad. Las SOFCs son también las más resistentes a azufre tipo de pilas de combustible, que pueden tolerar varios órdenes de magnitud más de azufre que otros tipos de celdas. Además, no son envenenadas por monóxido de carbono (CO), que puede incluso ser utilizado como combustible. Debido a la remoción del sulfuro (S) del combustible, no se emiten partículas de SO_x, así como el no paso del Nitrógeno por el electrolito impide la formación de NO_x, los niveles de emisión de estas partículas no superan los 0,5 ppm.

La alta temperatura operación 1000 °C tiene sus desventajas. Es el resultado es un lento inicio y requiere blindaje térmico importante para retener el calor y como medida protección al personal que opere éste tipo de celdas, lo cual puede ser aceptable para las aplicaciones estacionarias, pero no para el transporte y pequeñas aplicaciones portátiles. Las altas temperaturas también requieren estrictos requisitos de durabilidad en los materiales. El desarrollo de bajo costo con materiales de alta durabilidad en las temperaturas de funcionamiento de celdas, es el principal desafío técnico que enfrenta esta tecnología.

Los científicos estudian el desarrollo a menor temperatura de funcionamiento las SOFCs, en o por debajo de 800 °C, las cuales tendrán menos problemas de durabilidad y menor costo. La baja temperatura de funcionamiento en las SOFCs podría producir menos energía eléctrica; sin embargo, la pila y los materiales que vayan a funcionar en esta gama de temperaturas más bajas no han sido identificados.[21]

Reacciones que se llevan a cabo en la celda:



2.3.5 Celda combustible alcalina AFC

Alkaline fuel cell (AFC), éstas celdas de combustible utilizan una solución de hidróxido de potasio (KOH) en agua (H_2O) como electrolito y puede usar una variedad de metales no preciosos como catalizadores en el ánodo y el cátodo. Las AFCs funcionan a temperaturas entre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin embargo, los nuevos diseños de las AFC operan a temperaturas más bajas de alrededor de $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. La celda de combustible de alto rendimiento se debe a la velocidad que las reacciones químicas tienen lugar en la celda. También han demostrado tener una eficiencia cerca del 60% en aplicaciones espaciales.

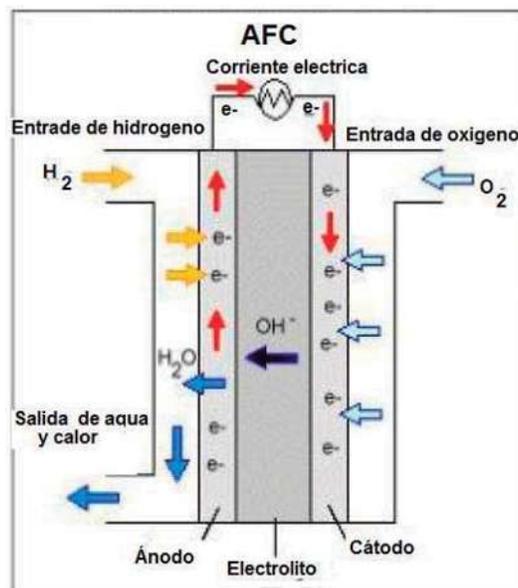


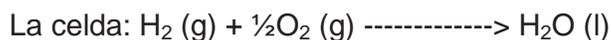
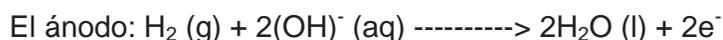
Figura 8.-Funcionamiento de una celda de combustible alcalina

La desventaja de este tipo de celda de combustible es que fácilmente son envenenadas por el bióxido de carbono (CO_2), incluso una pequeña cantidad de CO_2 en el aire puede afectar el funcionamiento de esta celda, por lo que es necesario purificar tanto el hidrógeno y el oxígeno utilizado en la celda. Este proceso de purificación es costoso. Susceptibilidad a la intoxicación afecta también la vida de la celda [12]. Otro problema de este tipo de celda es la circulación de corriente ya que tiene intensidades muy altas con tensiones muy pequeñas, la celda suele conectarse en serie para aumentar la tensión hasta 110 V . Los puntos críticos de conexión suelen ser de plata lo cual

aumenta su costo.

El costo no es un factor definitivo en lugares remotos, como el espacio o bajo el mar. Sin embargo, para competir de manera efectiva en la mayoría de los principales mercados comerciales, estas celdas de combustible tendrán que ser más rentables. Las celdas alcalinas se han mostrado lo suficientemente estable como para mantener la operación de más de 8000 horas de funcionamiento. Para ser viables a gran escala en aplicaciones de utilidad, estas celdas de combustible necesitan llegar a tiempos de funcionamiento superior a 40.000 horas, algo que todavía no se ha logrado debido a la durabilidad de los materiales [11]. Este obstáculo es posiblemente el más importante en la comercialización de esta tecnología de celdas de combustible alcalina.

Reacciones que se llevan a cabo en la celda:



2.3.6 Celdas de combustible de metanol directo DMFC

Direct methane fuel cell (DMFC). La mayoría de las celdas de combustible son alimentados por hidrógeno, que puede ser alimentado a la pila de combustible directamente o pueden ser generados dentro del sistema de celdas de combustible mediante la reforma de los combustibles ricos en hidrógeno como el metanol, etanol, hidrocarburos y combustibles. Las celdas de combustible de metanol directo (DMFCs), sin embargo, son alimentadas por metanol puro, que se mezcla con vapor y es alimentado directamente al ánodo de la celda de combustible.

Las celdas de combustible de metanol directo no tienen muchos de los problemas típicos de almacenamiento de combustible de algunas celdas de combustible de metanol porque tiene una mayor densidad de energía del hidrógeno, aunque menos que la gasolina o diesel. El metanol es también más fácil el transporte y suministro al público, utilizando nuestra infraestructura actual, ya que es un líquido, como la gasolina. Las celdas de combustible de metanol directo es relativamente la tecnología nueva en comparación con la de

las celdas de combustible alimentada por hidrógeno puro, la tabla 4 muestra las ventajas y desventajas de las celdas de combustible.

| Tipo | Electrolito | Temperatura de operación °C | Usos | Ventajas | Desventajas |
|-----------------------------|--|-----------------------------|---|--|--|
| Membrana polimérica (PEMFC) | Polímero sólido | 60-100 | Generación estacionaria. Portátiles. Vehículos. | <ul style="list-style-type: none"> Electrolito sólido reduce corrosión y mantenimiento. Baja temperatura. Arranque rápido. | Catalizadores costosos. Sensible a impurezas en H ₂ u otro combustible. |
| Alcalinas (AFC) | Solución acuosa de hidróxido de potasio | 90-100 | Espacio. Militar. | <ul style="list-style-type: none"> Reacción catódica más rápida en electrolito alcalino. Mayor eficiencia. | Sensible a impurezas. |
| Ácido fosfórico (PAFC) | Ácido fosfórico líquido | 175-200 | Generación estacionaria. Portátiles. | <ul style="list-style-type: none"> 85 % eficiencia en cogeneración de electricidad y calor. Acepta H₂ impuro. | Catalizador de Pt. Baja corriente y potencia. Gran peso y volumen. |
| Carbonatos fundidos (MCFC) | Solución líquida de litio, sodio y potasio | 600-1000 | Generación estacionaria. | <ul style="list-style-type: none"> Ventajas por alta temperatura: mayor eficiencia, catalizadores más baratos. | Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida útil. |
| Óxidos sólidos (SOFC) | Oxido de Zr sólido con adiciones de Itrio | 600-1000 | Generación estacionaria. | <ul style="list-style-type: none"> Ventajas por alta temperatura. Ventajas electrolito sólido. | Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida útil. |
| Metanol directo (DMFC) | Similares a las PEM, pero con metanol como combustible | 60-100 | Generación estacionaria. Portátiles. | <ul style="list-style-type: none"> Usa un combustible líquido (más cómodo y mayor densidad energética) Reformado in situ en la propia Pila | <p>Problemas de cross-over (metanol atraviesa electrolito sin reaccionar)</p> <p>Baja densidad energética. Aprox. Triple tamaño que una PEM para misma potencia.</p> |

Tabla 4.- Ventajas y desventajas de las celdas de combustible

2.4 Ventajas de las celdas de combustible

Las celdas de combustible podrían reemplazar a los motores de combustión interna, de hecho existen prototipos en autobuses y autos que circulan en países como: Canadá, Estados Unidos, Alemania y Japón, entre otros [21].

Las celdas de combustible podrían reducir drásticamente la contaminación del aire en zonas urbanas. Ya que las celdas de combustible operan silenciosamente, reducen la contaminación por ruido, además uno de los subproductos que es el calor desprendido por la celda de combustible puede ser utilizado como calefacción, así también requieren de poco mantenimiento [28].

2.5 Principales compañías desarrolladoras de celdas de combustible

Ballard, proveedor líder de celdas de combustible, trabaja conjuntamente con empresas automotrices como Daimler-Chrysler y Ford, además, GM, Volkswagen, Honda, Nissan y Volvo utilizan las celdas de Ballard en sus prototipos [22]. En su estrategia de comercialización, Ballard se encuentra en la tercera fase de cuatro en lo que se refiere a su autobús llamado NEBUS (New Electric BUS). Actualmente se tienen 3 de estos vehículos en operación en la ciudad de Chicago, los cuales tienen una potencia de 275 HP, pueden transportar a 60 pasajeros y tienen una autonomía de 400 Km. [32]



Figura 9.- Primer autobús con celda de combustible.



Figura 10.- ventajas asociadas con el uso de celdas de combustible [32].

En lo que se refiere a autos, Daimler-Chrysler cuenta con la cuarta generación de su NECAR (New Electric CAR) el cual alcanza 180 Km./h y tiene una autonomía de 450 km.

Ford Motor Company por su parte, utiliza celdas de combustible de

Ballard para su proyecto P2000 y su prototipo con esta tecnología podría estar listo para evaluación. Energy Partners trabaja en un auto con celdas de combustible llamado “el auto verde”. International Fuel Cells cuenta con una celda del tipo PEM de 50 kW que utiliza hidrógeno y aire del ambiente. Este sistema tiene un volumen de 9 pies cúbicos lo que resulta ideal para montarlo en un automóvil. Toyota tiene un automóvil equipado con celdas de combustible con una autonomía de 500 km, el cual utiliza metanol como combustible. [22]

Las celdas de combustible podrían reducir drásticamente la contaminación del aire, siempre y cuando se tenga una población significativa de vehículos con esta tecnología. Además se podría hablar de un aumento en la eficiencia con la que se utilizan los combustibles, así como de un nuevo mercado que seguramente demandará nuevos empleos así como especialistas en la materia.

En este siglo, el hidrógeno formará parte de la economía de los países, ya que este elemento se utilizará para producir una buena parte de energía eléctrica para uso residencial así como en el transporte. Los países industrializados gastan millones de dólares en investigación para el desarrollo de celdas de combustible. Ésta tecnología en 1839, cuando William Grove, juez y científico Gales desarrolló la primera celda de combustible era un sueño, en la actualidad se perfila no como un sueño, sino como una buena solución para satisfacer parte de las demandas energéticas y ambientales.

2.6 Métodos de síntesis de polvos

La selección de un material que tenga las propiedades necesarias y el potencial para ser fabricado y convertido de manera económica y con seguridad en un producto útil, es un proceso complicado, que involucra el conocimiento de la relación estructura-propiedades-procesamiento; para ello, se pueden considerar varias familias de materiales. Los que tienen buena resistencia, ductilidad, conductividad eléctrica y térmica. Los cerámicos los cuales son aislantes eléctricos, térmicos, resistentes a la corrosión, pero frágiles. Los polímeros que tienen baja resistencia, no son adecuados para usarse a alta temperatura, tienen buena resistencia a la corrosión y pueden ser buenos aislantes térmicos y eléctricos; además, dependiendo si es termoplástico o termoestable pueden ser dúctiles o frágiles. Los semiconductores que poseen propiedades eléctricas y ópticas que hacen de ellos esenciales en dispositivos electrónicos y los compuestos que son mezclas de materiales que proporcionan combinaciones únicas de propiedades mecánicas y físicas que no pueden encontrarse en ningún material por si solo. Los métodos más relevantes de síntesis para la obtención de nuevos materiales se presentan a continuación.

2.6.1 Método cerámico (síntesis en estado sólido).

Este método también se conoce como síntesis en estado sólido. Es la técnica tradicional de preparación en estado sólido que produce compuestos estables termodinámicamente. Es un método de síntesis a altas temperaturas; en este método se ponen en contacto los reactivos sólidos, se mezclan en un mortero y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas a 1027°C, para permitir interdifusión y reacciones de estado sólido.

El método es simple y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos como es el caso de las perovskitas con morfologías especiales tales como monocristales o capas delgadas, una desventaja de este procesamiento produce heterogeneidades en el producto, ya que las reacciones de estado sólido entre los óxidos precursores ocurren con muy baja velocidad y se requieren muy altas temperaturas ocasionando un autoconsumo de energía

[19]. A pesar de las limitaciones de este método, no hay duda de que siempre quedarán reacciones y procesos en estado sólido muy importantes y útiles a altas temperaturas. Un ejemplo es la fabricación de AlN , un material importante tecnológicamente, ya que es muy demandado por la industria electrónica. Debido a sus propiedades de aislante eléctrico y conductor térmico [25].

2.6.2 Síntesis Flux.

El método flux (fluxes de sales fundidas) cuyo objetivo es solubilizar los reactivos que conlleven mejor difusión y a una reducción de la temperatura de reacción. La síntesis en un solvente es la aproximación más común para sintetizar compuestos orgánicos y órgano-metálicos. Este concepto no se usa en síntesis de estado sólido, ya que muchos sólidos inorgánicos no son solubles en agua o solventes orgánicos. Sin embargo, las sales fundidas se convierten en buenos solventes para muchos sólidos.

En el método flux el medio es una sal fundida usualmente en un rango de temperaturas desde 200 a 600 °C. En este método se pierde la diferencia de “solvente” y “soluto”, en el sentido de que el flux debe suministrar átomos o unidades de contracción estructural que acaben en un producto final cristalino. Además las propiedades químicas del flux, como la acidez, y el potencial redox, tienen una influencia controlante en la naturaleza de los productos. Esta síntesis se debe de realizar a temperaturas donde el flux es un líquido. Se pueden originar problemas de pureza debido a la incorporación de los iones de la sal fundida en el producto. Esto se puede evitar usando una sal que contenga cationes y aniones en el producto deseado (p. e. síntesis de $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ en un flux de SrCl_2), o usando sales donde los iones son de tamaños diferentes al de los iones en el producto deseado (p. e. síntesis de PbZrO_3 en flux de B_2O_3).

Una clase de compuestos que ilustran estas ideas son los calcogenuros de metales de transición y alcalinos. Los calcogenuros (azufre, selenio y telurio) tienen buenas propiedades químicas en compuestos orgánicos e inorgánicos por su habilidad de ligarse a centros de metales múltiples. Otra aplicación de este método es la fabricación de gemas sintéticas basadas en el principio de

disolución del material por obtener (berilio impuro, alúmina, etc.) en una sustancia adecuada a temperatura muy alta (molibdato de litio, óxido de vanadio, fluoruro y óxido de plomo, etc.). Posteriormente se produce la cristalización muy lentamente y se pueden conseguir cristales muy similares a los naturales si se controla adecuadamente el proceso. El método flux se usa sobre todo para la fabricación de rubí, esmeralda y zafiro sintéticos [29].

2.6.3 Química suave (chimie douce).

Los esfuerzos por desarrollar métodos químicos más manejables que ocurran a baja temperatura, esos métodos se han agrupado libremente bajo el nombre de “chimie douce” (química suave), que presta atención a la estructura, estabilidad y mecanismo de la formación del producto.

Las reacciones químicas suaves se llevan a cabo bajo condiciones moderadas (típicamente a temperaturas menores de 500°C). Estas reacciones son topotácticas, lo cual significa que los elementos estructurales de los reactivos se preservan en el producto, pero la composición cambia. Este método es muy útil en las siguientes aplicaciones:

- Modificación de estructuras electrónicas de sólidos (dopaje).
- Diseño de nuevos compuestos metaestables.
- Preparación de reactivos y materiales o ambos de área superficial alta usados en catálisis heterogénea, baterías y sensores.

La síntesis vía “chemie douce” se desarrolló ampliamente en la década pasada, y por lo general involucra métodos químicos húmedos como la coprecipitación, método sol-gel ó síntesis hidrotérmica; con frecuencia conduce a fases metaestables con estructuras abiertas. La presencia de una fase líquida, usualmente en solución acuosa, favorece la difusión de pequeñas especies iónicas o moleculares, obteniéndose un mezclado homogéneo de los precursores en la solución en las moléculas tal que se pueden formar materiales multicomponentes a baja temperatura.

Una de las principales ventajas es que las interacciones (enlaces de hidrógeno, Van Der Waals, interacciones hidrofílico-hidrofóbico, etc.) no se destruyen a bajas temperaturas [20].

Las desventajas de este método son la dificultad de hallar el precursor adecuado para llevar a cabo la “chimie douce”, y la frecuente inestabilidad de los productos metaestables que se pueden obtener por este método en aplicaciones donde se usan altas temperaturas o se necesitan monocristales [26].

2.6.4 Técnica Sol-Gel.

Una definición corriente establece que el sol-gel es la preparación de materiales cerámicos a partir de un sol que se transforma en un gel, del cual se extraen luego los solventes.

El proceso sol gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden obtener nuevos materiales que por los métodos tradicionales de fabricación son muy difíciles de obtener, tales como combinaciones de óxidos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2), la ruta sol-gel, se basa en una mezcla de reactivos líquidos a nivel molecular, la cual permite obtener materiales incluso a temperatura ambiente contaminados con iones de tierras raras ó colorantes orgánicos, nanopartículas, etc., [18]. Las estructuras únicas, micro estructuras y compuestos que pueden hacerse con el proceso sol-gel abren muchas posibilidades para aplicaciones prácticas, por nombrar algunas tenemos la fabricación de componentes ópticos, preformas para fibras ópticas, recubrimientos dieléctricos, superconductores, guías de onda, nano-partículas, celdas solares, etc. [9].

En una dispersión coloidal se llama fase dispersa o dispersoide a la sustancia disuelta que se halla en menor proporción, y medio de dispersión al medio en que se hallan dispersas las partículas. Las suspensiones coloidales más familiares e importantes tienen un líquido como medio de dispersión aunque también puede servir como tal un gas o un sólido, con fase dispersa sólida, líquida o gaseosa.

La dispersión coloidal recibe el nombre genérico de sol. Cuando el medio líquido es el agua, el sistema se denomina hidrosol y si es un alcohol se nombra alcosol. Soluciones coloidales o soles contienen ya sea grandes macromoléculas, agregados moleculares o pequeñas partículas y ocupan una posición intermedia entre soluciones verdaderas de especies de bajo peso

molecular y vulgares dispersiones. Partículas coloidales se consideran aquellas que tienen al menos una dimensión en el rango 1-100 nm. La química coloidal forma un vínculo continuo entre la química molecular y el estado sólido.

Algunos soles pierden gradualmente algo de su líquido por evaporación y forman masas gelatinosas que se llaman geles. Los hidrosoles dan lugar a hidrogeles, los alcosoles a alcogeles. Gel es una forma de materia entre líquido y sólido. Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. Una transición Sol-Gel se observada cuando la viscosidad se incrementa notoriamente sobre lo normal. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta.

La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce también como gel, tal como el gel de sílice; este residuo sólido es a su vez conocido con el nombre de xerogel. La Figura 11 muestra la idea general del proceso sol-gel.

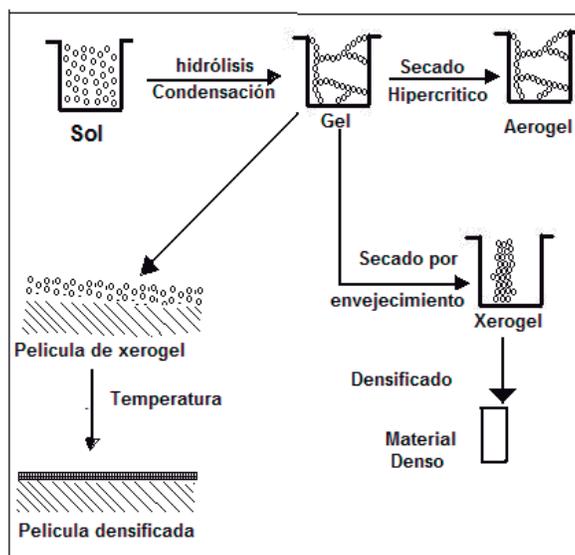


Figura 11.-Diagrama general del proceso sol-gel

Para sintetizar sólidos a partir del método sol-gel, se preparan en primer lugar un sol de los reactivos. El sol se trata o bien se deja que forme un gel, que se calienta para: (i) eliminar el solvente, (ii) descomponer aniones precursores, (iii) permitir el reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización.

La técnica sol-gel ha sido usada en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales. El método es atractivo debido a que involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponentes. Un progreso considerable ha tenido cabida en la última década en el entendimiento de la química del proceso y de los mecanismos físicos involucrados en las etapas del "sintering" de los geles obtenidos desde los geles precursores. [8]

El proceso implica el mezclado de moléculas o partículas coloidales en una suspensión denominada sol y con algunos aditivos, estas partículas se unen en redes continuas denominadas gel. Las redes formadas restringen la difusión y por tanto la segregación de los diferentes materiales. El gel es secado, calcinado, y molido hasta obtener polvos.

Las ventajas del proceso sol-gel son el control de la impureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores y de la microestructura (uniformidad y distribución del tamaño de partícula). La posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas. El método sol-gel permite a partir del gel la preparación de productos en diversas formas físicas tales como polvos ultrafino, monodispersos y muy reactivos, piezas monolíticas de forma definida (ópticamente limpias), recubrimientos y fibras.

El material final es más homogéneo con respecto a especies químicas obtenidas por procesos como el método de precipitación. En los cuales la difusión en estado sólido o fase fundida es necesaria para la formación del compuesto; además de ser más versátil que los demás métodos no convencionales en el procesamiento de cerámicas avanzadas [8]. Las características suaves ofrecidas por el proceso sol-gel permite la introducción de moléculas orgánicas en redes inorgánicas. Los componentes orgánicos e

inorgánicos se pueden mezclar a escala nanométrica en virtualmente, cualquier relación que conduzca a los así llamados nanocompuestos híbridos inorgánico-orgánico, estos híbridos son extremadamente versátiles en su composición, procesamiento y propiedades ópticas y mecánicas [27].

2.6.5 Síntesis Hidrotérmica.

La química hidrotérmica es el mayor modo geológico de formación de una variedad de minerales que parecen tener la propiedad de que su estructura se puede descomponer (al menos conceptualmente) dentro de bloques de construcción comunes. Una clase particularmente interesante de minerales es la familia de las zeolitas; las estructuras de las zeolitas se pueden agrupar de acuerdo a las llamadas unidades de construcción secundarias, tales como prismas hexagonales o cuadrados, compuestos de anillos(-Si, Al-O)_n(n=4,5,6,etc.). Este es el método mas utilizado para preparar bajo condiciones solvotérmicas (temperaturas entre 80 y 200°C, presión entre 30 y 910 bar) en autoclaves de acero inoxidable recubiertas internamente con teflón y con un tiempo de calentamiento que va desde unas pocas horas hasta aproximadamente treinta días. Algunos ejemplos de productos obtenidos por este método son: cuarzos, dióxidos de cromo (CrO₂), zeolitas, granate de Y-Al (Y₃Al₅O₁₂).

Las variables en la síntesis hidrotérmica, que se pueden alterar para producir diferentes materiales, como reactivos de partida con los cuales se va a formar el material microporoso, la solubilidad de esos compuestos de partida, el solvente, el pH de la mezcla de síntesis, tiempo de añejamiento, temperatura, la presencia y tipos de iones compensantes de carga y el tiempo de reacción. Este último parámetro es particularmente importante ya que las síntesis son en general, cinéticamente controladas, a partir de diferentes fases metaestables que se forman en el tiempo. Los materiales microporosos también se forman fuera de esas condiciones generales. Por ejemplo, algunos materiales se forman a temperatura y presión ambiente mientras que otros a condiciones más severas.

La síntesis hidrotérmica de materiales microporosos, hasta hace algunos años, estaba dirigida exclusivamente a las zeolitas, pero la tendencia es la de

obtener este mismo tipo de materiales usando metales de transición para que conformen el armazón estructural, aprovechando las virtudes de este tipo de compuesto. Algunos materiales microporosos basados en metales de transición, preparados por el método hidrotérmico [21] son: TiO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , ZrO_2 y Nb_2O_5 .

2.6.6 Reacciones de intercalación.

Las reacciones de intercalación son técnicas para la preparación de materiales avanzados que incorporan o generan iones, átomos y moléculas huésped en el espacio disponible de estructuras sólidas, las cuales se preparan típicamente a altas temperaturas. Un ejemplo en el área de superconductividad a altas temperaturas, es la síntesis de superconductores cuprato. Los materiales contienen bismuto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{n+1}\text{O}_x$, tienen dos capas Bi-O. Esas capas se pueden separar para admitir especies huésped tales como I_2 , estos materiales por sus características porosas muestran aplicaciones potenciales como catalizadores, adsorbentes y separadores de gases. Los que involucran metales de transición son los conocidos como LDH (Layered Double Hydroxides), los cuales son intercambiadores de aniones con laminas cargadas positivamente, separadas entre si por aniones interlaminares.

Alguna de sus características es la falta de estabilidad térmica, tanto del material laminar como del huésped, y la sensibilidad de su ambiente químico, por lo que se ha enfocado la investigación a mejorar los métodos de preparación para obtener materiales altamente cristalinos y microporosos [21].

2.6.7 Síntesis electroquímicas

Las reacciones electroquímicas se dividen en dos grandes grupos: directas e indirectas. Las reacciones directas, el intercambio electrónico se hace directamente en la interfase electrodo-disolución y son reacciones heterogéneas clásicas en que la interfase electrolítica presenta campos de hasta 10^7 Vcm^{-1} , lo que permite llevar a cabo a temperaturas moderadas y a presión atmosférica procesos inviables por vía química. En las reacciones indirectas la transferencia se realiza entre el electrodo y el mediador que

posteriormente reacciona químicamente en el seno de la disolución con el producto inicial para obtener el producto deseado.

Las ventajas de la síntesis electroquímica son: Los procesos ocurren con alta selectividad, sustituyen oxidantes y reductores químicos clásicos y pueden realizar pasos de síntesis muy complejos por otras vías, son procesos que se realizan a temperatura ambiente y presión atmosférica, por tanto son procesos seguros, son procesos económicos desde el punto de vista energético, son tecnologías limpia, son procesos patentables.

Recientemente se han desarrollado nuevos materiales compuestos por vanadio y cobalto por esta técnica con gran potencial en su aplicación como materiales catódicos en baterías y dispositivos electroquímicos [32].

2.6.8 Síntesis a alta presión

La presión alta es una herramienta especialmente eficaz en la preparación de nuevos compuestos de baja estabilidad. La aplicación de altas presiones en la química del estado sólido permite, en un rápido diseño, la aplicación de estados de oxidación intermedios, la generación de nuevas fases cristalográficas, la investigación de transformaciones estructurales y en suma, la síntesis de nuevos materiales de posible interés [23]. Los compuestos Na_2MTeO_6 ($\text{M} = \text{Ti}_4^+, \text{Si}_4^+$) bajo condiciones ambientales cristalizan con estructura de la ilmenita. Pero, si se hace un tratamiento a alta presión (40-70 Kbar) y temperaturas alrededor de 100 °C, estos compuestos se transforman a estructuras perovskitas, las cuales corresponden a una de las estructuras de óxidos ternarios más eficientes empacadas [28].

Las desventajas de este método son la robustez y costo de los equipos de síntesis, y en ocasiones, los relativamente pequeños volúmenes de producto obtenido, lo que dificulta la caracterización y la aplicación.

2.6.9 Método del precursor

El objetivo es mezclar los componentes a nivel atómico formando un sólido precursor en el que los metales se encuentran en la estequiometría del sólido que se desea obtener. El método consiste básicamente en mezclar los reactivos de partida en una solución, luego se remueve el solvente, quedando una mezcla amorfa o nanocristalina de cationes y uno o más de los siguientes aniones: acetato, citrato, hidróxido, oxalato, alcoxido, etc. Finalmente se calienta el gel o polvo resultante para inducir la reacción al producto deseado. Un ejemplo es la síntesis de $ZnFe_2O_4$, para la cual se mezclan oxalatos de zinc y de hierro disueltos en agua en una relación de 1:1. Se calienta la mezcla para evaporar el agua y a medida que disminuye la cantidad de agua precipita un acetato mixto de Zn/Fe. Cuando la mayor parte del agua se evapora, se filtra el precipitado y se calcina (1000°C).

Entre las ventajas del método, se encuentra la eliminación del problema de difusión y falta de homogeneidad del producto, la obtención de productos a menor temperatura que el método cerámico, posibilidad de obtención de fases metaestables, producción de compuestos con pequeños cristales (alta área superficial). Las desventajas del método consiste en la dificultad en ciertos casos de controlar la estequiometría exacta ya que algunas veces no es posible hallar reactivos compatibles (por ejemplo los iones tales como Ta_5^+ y Nb_5^+ inmediatamente hidrolizan y precipitan en soluciones acuosas [32]).

2.7 Técnicas de caracterización para materiales sólidos.

Las técnicas experimentales que se utilizaron para la caracterización del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0.5$) fueron la determinación de las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos X (DRX); identificar las temperaturas de cristalización mediante análisis térmico diferencial y análisis térmico (ATD-AT); La morfología de los polvos se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y la determinación de los grupos funcionales por espectroscopía del infrarrojo (IR).

2.7.1 Difracción de rayos X

Los difractogramas de las diferentes muestras fueron obtenidas en un difractómetro de polvos D5000 SIEMENS empleando la radiación $\text{Cu-K}\alpha$ en ángulos de 0 a 80° en busca de reflexiones de estructuras ordenadas para identificar la fase perovskita, esto a una velocidad de 0.02 grad./seg. Y un voltaje de 40 KV y 30 mA a temperatura ambiente.

Esta técnica utiliza radiación X, definida por su banda de frecuencia, que esta comprendida entre las radiaciones ultravioleta y la de los rayos γ , el intervalo de longitudes de onda comprende desde aproximadamente 10.5 Å hasta 100 Å; sin embargo la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å (1 Å = $1\text{nm}=10^{-10}\text{m}$). En la Figura 12 se muestra el interior de un difractómetro.

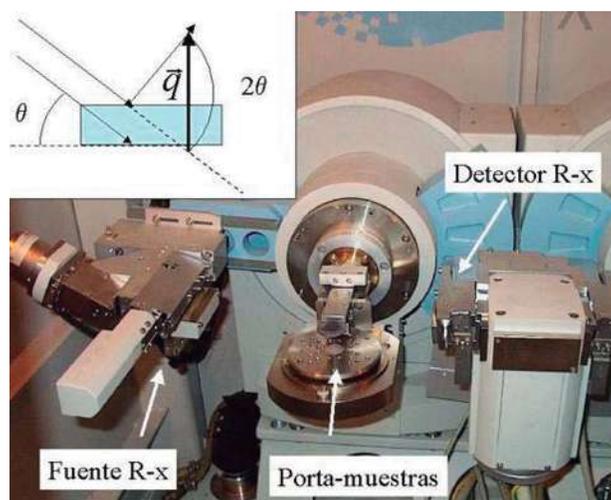


Figura 12.-Fotografía del interior del difractómetro y esquema de la geometría de Bragg.

Este tipo de radiación se produce cuando una partícula de masa pequeña, pero altamente energética (con una elevada energía cinética) incide en un elemento. La colisión produce una perturbación en la materia y parte de la energía se emite como radiación X; para generar radiación X se suele utilizar electrones como partículas para producir el impacto en el material, ya que son muy eficaces.

Los tubos de rayos X son un dispositivo utilizado para generar éste tipo de radiación; consisten en una ampolla de vidrio en cuyo interior se ha generado un vacío; en el interior de ese tubo hay un cátodo formado por un filamento generalmente de wolframio y un ánodo, éste último es una placa metálica enfrentado al filamento, para obtener la radiación el cátodo se pone incandescente y entre el ánodo y el cátodo se aplica una diferencia de potencial, de esta manera los electrones emitidos por el filamento incandescente son acelerados en dirección al ánodo. Para obtener la dirección adecuada el filamento está rodeado por una pantalla metálica denominada focalizador. El focalizador está abierto únicamente en dirección de salida deseada y se mantiene en potencial negativo para que pueda repeler todos los electrones que no se dirijan hacia la placa, al llegar a la placa producen una colisión y emite rayos X en todas direcciones, para que los rayos X salgan del tubo en direcciones concretas, hay unas ventanas de salida diametralmente opuestas; con esta disposición de ventanas se consiguen dos pares de focos distintos. El sentido longitudinal del filamento proporciona al que denomina foco lineal mientras que el sentido perpendicular da lugar al llamado foco puntual. Este método se utiliza para conocer la composición elemental en muestras así como para la identificación de los materiales cristalinos siempre y cuando se encuentren en un porcentaje superior al 1% [27].

Principio de funcionamiento al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector electrónico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tiene lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que la distancia entre los centros de dispersión es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

2.7.2 Análisis térmico

El análisis térmico, por la técnica de análisis térmico diferencial (ATD), y análisis térmico gravimétrico (ATG) se llevo a cabo para identificar las temperaturas de cristalización y cambios de fase del sistema en estudio. Se utilizó un equipo de análisis térmico marca TA INSTRUMENTS modelo SDQT 6000 las muestras se corrieron con una rampa de calentamiento de 10°C/minuto.

El análisis térmico es, por definición, la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura, mientras la muestra se calienta (o se enfría) con un programa de temperaturas controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas. Dos métodos que proporcionan información química mas que información física acerca de las muestras de los materiales son el análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (DTA)[25].

2.7.3 Análisis termogravimétrico (TG)

En este tipo de análisis se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmosfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra, normalmente en forma lineal con el tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Los instrumentos comerciales modernos constan de: (1) una balanza analítica sensible, (2) un horno, (3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmosfera inerte, (4) control de temperatura y (5) un microordenador para el control del instrumento y visualización de datos [41]. En la Figura 13 se muestra la ilustración de una termobalanza.

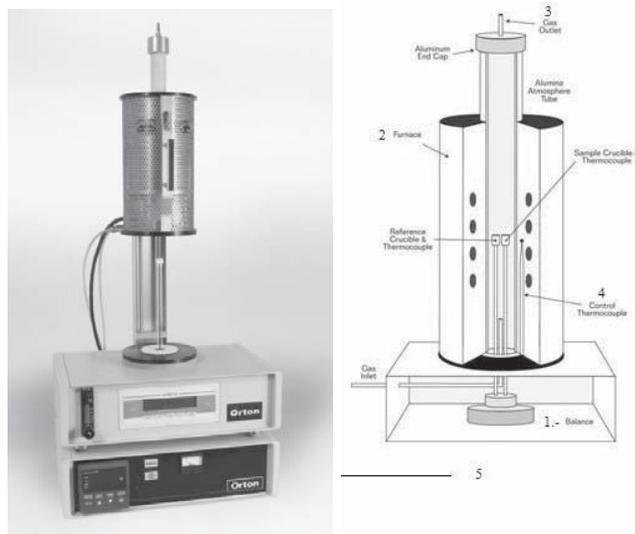


Figura 13.- Partes de una termo-balanza

Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones, estos patrones son característicos para cada tipo de compuesto, principalmente polímeros los cuales en algunos casos pueden ser usados con finalidad de identificación [26].

El análisis termogravimétrico se usa ampliamente para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de sólidos y también para la descomposición térmica de polímeros y otros materiales, la interpretación de los datos experimentales puede proporcionar información acerca de la descomposición del material, orden de reacción, número de procesos distintos que tiene lugar y las correspondientes constantes cinéticas.

2.7.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El estudio de la microestructura y morfología de cada uno de los polvos obtenidos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM 6400. Las muestras fueron metalizadas en un metalizador SPUTTER COATER marca Edwards, modelo S150A, para asegurar la buena conductividad de la muestra.

2.7.5 Espectroscopía del infrarrojo

El estudio de los tipos de enlace que tiene cada uno de los materiales se realizó en un equipo de espectroscopía marca Bruker modelo 3500. Las muestras fueron analizadas en forma de polvo y en pastilla mezclados con bromuro de potasio para dar una mejor definición de la muestra. La Figura 14 muestra el funcionamiento de un espectroscopio.

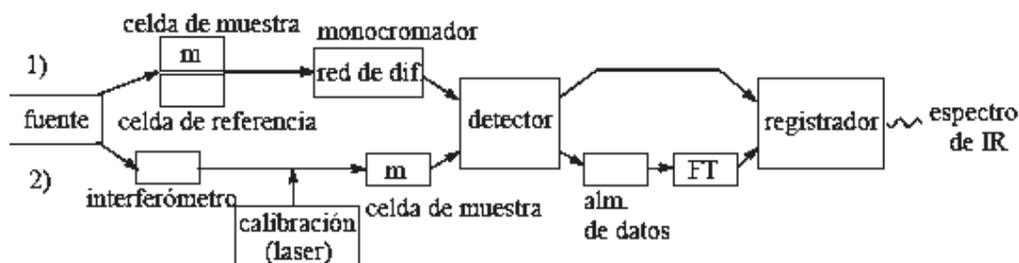


Figura 14.- Estructura de funcionamiento de un espectroscopio.

Las regiones de absorción aproximadas de algunos enlaces comunes se pueden observar en la tabla 5.

| INTERVALO DE FRECUENCIAS (cm ⁻¹) | TIPO DE VIBRACIÓN | ENLACE |
|--|-------------------------|---|
| 3500-3200 | Tensión | -OH, -NH |
| 3300-3000 | Tensión | =CH, ≡CH, -Ar-H |
| 3500-2500 | Tensión | -OH + CH (Ácido) |
| 3000-2800 | Tensión | -CH ₃ , -CH ₂ -, CH, -CH=O |
| 2400-2100 | Tensión | C≡C, C≡N |
| 2000-1650 | Vibraciones secundarias | Procedentes del Ar-H deformación (3-4bandas) |
| 1800-1650 | Tensión | C=O (Ácidos, cetonas, aldehídos, aminas, esteres) |
| 1675-1500 | Tensión | C=C, C=N |
| 1650-1550 | Deformación | -NH |
| 1475-1300 | Deformación | -CH |
| 1300-1100 | Tensión | -CO (éteres) |
| 1300-1050 | Tensión | -CO (esteres) (2 bandas) |
| 1000-600 | Deformación | -C=CH, Ar-H |

Tabla 5.- Regiones de absorción de algunos enlaces comunes del IR.

Los principales usos de la espectroscopía del infrarrojo (IR) es la asignación de grupos funcionales e identificación de sustancia, cada enlace vibra en una zona restringida del espectro, por lo que el IR informa sobre los grupos funcionales presentes. Los modos de vibración dependen de la molécula como un todo, por lo que dos moléculas ligeramente distintas tienen IR diferentes, por lo que un IR se usa al igual que una huella digital, para identificación de compuestos.

La espectroscopía infrarroja (IR) se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias de vibración a las cuales rotan; es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas, cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.

CAPITULO III

3.1 Metodología experimental

Partiendo de las sales precursoras acetilacetionato de lantano (AALa), estroncio (AASr) y manganeso(AAMn), acetato de estroncio (ASr) cobre (ACu) y nitrato de níquel (NNi), las cuales se disolvieron cada una por separado con sus respectivos solventes y condiciones mostrados en la Figura 15. Disueltas las sales se procede a mezclar gota a gota cada uno de las soluciones a un vaso de precipitados que contendrá a todos los componentes bajo agitación constante manteniendo condiciones de temperatura y tiempo de agitación, hasta obtener una solución (sol) a la cual se le agregará un aglutinante (etilenglicol) el cual ayudará a unir los átomos de la solución. Una vez dado el tiempo necesario para que a las condiciones en que se encuentra la unión atómica se esté llevando a cabo se procedió a bajar el pH de la solución a una acidez de 3 con el fin de ayudar a la polimerización. Posteriormente se procedió a la evaporación de los solventes y llevar a cabo el envejecimiento con el fin de que se forme un xerogel, una vez obtenido el gel se procederá a secarlo por 12 horas a 160°C a fin de retirar todos los líquidos y solventes que hubieran quedado. El producto obtenido será molido con ayuda de un mortero de ágata con el fin de homogenizar la muestra. Una vez hecho esto se le hará un estudio de DRX el cual debe ser un polvo amorfo. Al comprobar que los polvos sean de una estructura amorfa se procederá a calcinar la muestra en un horno a 800°C, por una hora, el producto obtenido se caracterizo.

La caracterización de los polvos se hizo mediante:

Difracción de rayos X, DRX

Microscopia electrónica de barrido, SEM

Análisis térmico diferencial, DTA

Análisis térmico Gravimétrico, TG

Espectroscopía infrarroja, IR

3.2 Esquema experimental del material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$

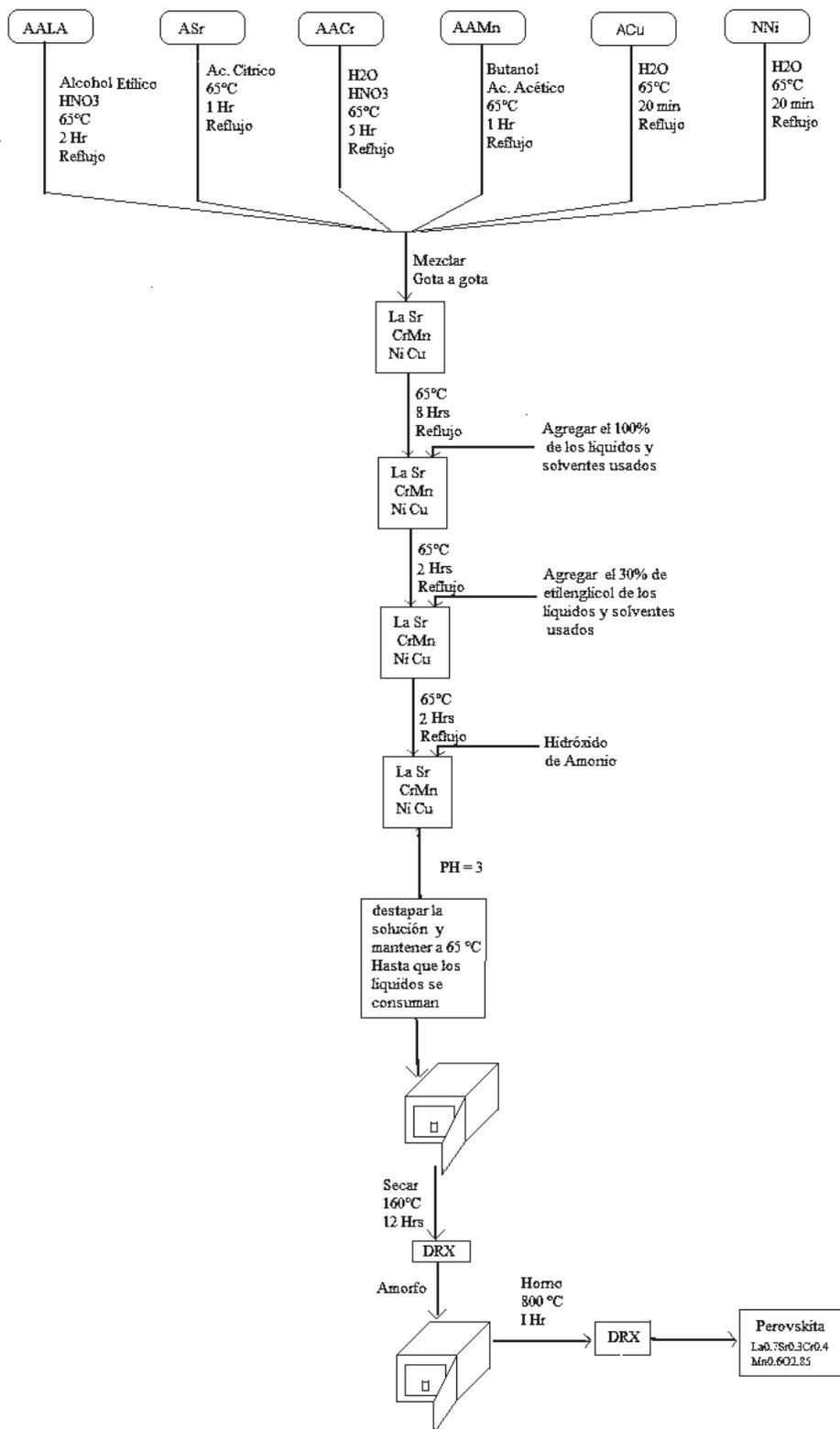


Figura 15.- Esquema experimental del material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$.

Cálculo de los gramos requeridos de las sales para las muestras.



Perovskita tipo: ABO_3

$$A = La_{0.7}Sr_{0.3} = 1, \quad B = Cr_{0.4}Mn_{0.6} = 1$$

Donde:

- AALa** = Acetilacetato de Lantano $H_3COC(LaO)CH_2(LaO)COCH_3$
- ASr** = Acetato de Estroncio $SrOOCCH_3$
- AACr** = Acetilacetato de Cromo $H_3COC(CrO)CH_2(CrO)COCH_3$
- AAMn** = Acetilacetato de Manganeso $H_3COC(MgO)CH_2(MgO)COCH_3$

| Elemento | PM gr mol ⁻¹ | Pureza (%) |
|----------|----------------------------|---------------|
| AALa | 436.24 | 0.999 |
| ASr | 205.71 | 0.99995 |
| AACr | 349.33 | 0.97 |
| AAMn | 352.27 | 0.9999 |
| La | 138.91 | |
| Sr | 87.62 | |
| Cr | 51.996 | |
| Mn | 54.938 | |
| O | 15.9994 | |

Tabla 6.- Sales utilizadas, peso molecular y pureza.

Para obtener una composición: $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.4}Mn_{0.6}O_{2.85}$

Para la preparación de la muestra $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.4}Mn_{0.6}O_{2.85}Cu_{0.5}Ni_{0.5}$ 75-25%

Para preparar 0.15 gr del compuesto $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.4}Mn_{0.6}O_{2.85}$

$$PM_{comp.} = \sum PM_i X_i$$

Donde:

PM_i es el peso molecular del componente i en $gr\ mol^{-1}$.

X_i es la fracción molar del componente i en la muestra.

$$PM_{comp.} = (138.91)(0.7) + (87.62)(0.3) + (51.996)(0.4) + (54.938)(0.6) + (15.9994)(2.85)$$

$$PM_{comp.} = 222.88249 \text{ gr. mol}^{-1}$$

$$W_{AALa} = \left(\frac{F \times PM_{AALa}}{\text{pureza}} \right) \times \% \text{mol de La}$$

Donde:

W es el peso en gr del acetyl acetato de lantano.

F es el número de moles del compuesto.

PM_{AALa} Peso molecular del acetyl acetato de lantano.

Calculo de F

$$F = \frac{\text{Gramos del compuesto}}{\text{Peso molecular del Compuesto}}$$

$$F = 0.15 \text{ gr} / 222.88249 \text{ gr mol}^{-1}$$

$$F = 0.0006730003779 \text{ mol}$$

$$W_{AALa} = \frac{0.0006730003779 \text{ mol} \times 436.24 \text{ gr/mol}}{0.999} \times 0.7 = 0.205718 \text{ gr}$$

$$W_{ASr} = \left(\frac{F \times PM_{ASr}}{\text{pureza}} \right) \times \% \text{mol de Sr}$$

$$W_{ASr} = \frac{0.0006730003779 \text{ mol} \times 205.71 \text{ gr/mol}}{0.99995} \times 0.3 = 0.041535 \text{ gr}$$

$$W_{AACr} = \left(\frac{F \times PM_{AACr}}{\text{pureza}} \right) \times \% \text{mol de Cr}$$

$$W_{AACr} = \frac{0.0006730003779 \text{ mol} \times 349.33 \text{ gr/mol}}{0.97} \times 0.4 = 0.096948 \text{ gr}$$

$$W_{AAMn} = \left(\frac{F \times PM_{AAMn}}{\text{pureza}} \right) \times \% \text{mol de Mn}$$

$$W_{AAMn} = \frac{0.0006730003779 \text{ mol} \times 352.27 \text{ gr/mol}}{0.9999} \times 0.6 = 0.142261 \text{ gr}$$

Para el Cu y Ni



Perovskita: 75% = 0.15 gr
 Cu_{0.5}Ni_{0.5}: 25% → x= 0.05 gr

Para preparar 0.05 gr de Cu_{0.5}Ni_{0.5}

$$PM_{Cu_0.5Ni_0.5} = (PM_{Cu} * 0.5) + (PM_{Ni} * 0.5)$$

$$PM_{Cu_0.5Ni_0.5} = (63.54 * 0.5) + (58.71 * 0.5) = 61.125 \text{ gr mol}^{-1}$$

Calculo del factor F

$$F = \frac{\text{Gramos del compuesto}}{\text{Peso molecular del Compuesto}}$$

$$F = 0.05 \text{ gr} / 61.125 \text{ gr mol}^{-1}$$

$$F = 8.17996E-4 \text{ mol}$$

$$W_{ACu} = \frac{F \times PM_{ACu}}{\text{Pureza}} \times \% \text{mol Cu}$$

$$W_{ACu} = \frac{8.17996E^{-4} \times 290.8}{0.9999} \times 0.5 = 0.0816237 \text{ gr.}$$

$$W_{ANi} = \frac{F \times PM_{ANi}}{\text{Pureza}} \times \% \text{mol Ni}$$

$$W_{NNi} = \frac{8.17996E^{-4} \times 290.81}{0.9999} \times 0.5 = 0.1189485 \text{ gr.}$$

| Muestra | 75-25% | 65-35% | 55-45% | 45-55% | 35-65% | 25-75% |
|--|------------|------------|-----------|----------|-----------|------------|
| w del compuesto | 0.15 gr | 0.13 gr | 0.11 gr | 0.09 gr | 0.07 gr | 0.05 gr |
| La _{0.7} Sr _{0.3} Cr _{0.4} Mn _{0.6} O _{2.85} | | | | | | |
| w AALa | 0.2057185 | 0.17828936 | 0.1508602 | 0.123431 | 0.0960019 | 0.06857283 |
| w ASr | 0.04153495 | 0.03599696 | 0.0304589 | 0.024909 | 0.0193829 | 0.01384498 |
| w AACr | 0.0969481 | 0.08402172 | 0.0710953 | 0.058168 | 0.0452424 | 0.03231604 |
| w AAMn | 0.14226093 | 0.12329281 | 0.1043246 | 0.085356 | 0.0663884 | 0.4742031 |
| w de Cu _{0.5} Ni _{0.5} | 0.05 gr | 0.07 gr | 0.09 gr | 0.11 gr | 0.13 gr | 0.15gr |
| w ACu | 0.0816237 | 0.114273 | 0.1469226 | 0.179572 | 0.2122216 | 0.24487111 |
| w.NNi | 0.1189485 | 0.1665279 | 0.2141073 | 0.261686 | 0.3092661 | 0.3568455 |
| w del compuesto | 0.2 gr | 0.2 gr | 0.2 gr | 0.2 gr | 0.2 gr | 0.2 gr |

Tabla 7. Resumen de datos en gramos requeridos de las sales.

3.3 Preparación de las diluciones por método Sol-Gel

Para la preparación de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 75-25%

1.- En un vaso de precipitados disolver AALa de acuerdo a la siguiente reacción



Se mezclan todos los reactivos en un vaso de precipitados, mantener en agitación y a reflujo a 65° hasta que la solución cambie de color a transparente. Mantener en estas condiciones por 2 horas.

2.- Preparar una solución de ácido cítrico al 10% en volumen: En 100 ml de H_2O destilada agrega 10 gr de ácido cítrico. Agitar hasta que se disuelva a temperatura ambiente, guardar en un frasco color ámbar para evitar la degradación de la sustancia.

Hacer el sol de la sustancia de acuerdo a la siguiente reacción:



Mezclar los componentes en un vaso de precipitados y mantenerlo a 65°C en agitación y a reflujo hasta que la solución tome un color transparente. Mantener en estas condiciones durante 1 hora.

3.- Preparar el sol de AACr de acuerdo a lo siguiente



Mezclar los componentes en el vaso de precipitados, mantener en agitación y a reflujo a 65°C hasta que la solución cambie de color a color transparente. Mantener en estas condiciones durante 5 horas.

4.- Hacer el sol de AAMn de acuerdo a la siguiente reacción



Mezclar los componentes en un vaso de precipitados, mantener en agitación y a reflujo a 65°C , cuando la solución cambie de color a transparente, mantener a estas condiciones por 1 hora.

5.- Disolver el ACu en 2 ml de agua destilada en un vaso de precipitados manteniendo en agitación y a reflujo a 65°C por 1 hr.

6.-Disolver el NNi en 2 ml de agua destilada en un vaso de precipitados manteniendo en agitación y a reflujo a 65 °C por 1 hr.

7.- Una vez teniendo los soles anteriores, se mezclan todos en un vaso de precipitados, agregando gota a gota cada uno de las soluciones a la matriz AALa, que es la que contiene la mayor cantidad de compuesto, se mantendrá ésta mezcla en agitación y a reflujo a 65 °C. La solución cambiara a un color transparente; una vez que la solución cambie de color se mantendrá bajo esas condiciones durante 8 horas.

8.- Adicionar a la solución el 100% de H₂O del total de los líquidos usados en la preparación de los anteriores soles sin tomar en cuenta los usados para la dilución del ACu y del NNi (17.4 ml). Mantener en agitación y a reflujo a 65°C por 2 horas.

9.- Adicionar a la solución el 30% de etilenglicol del total de los líquidos usados en la preparación de los anteriores soles (5.22 ml) sin tomar en cuenta los adicionados en el paso 7. Mantener en agitación y a reflujo a 65°C por 2 horas.

10.- Adicionar hidróxido de amonio hasta bajar el pH de la solución a 3.

11.- Destapar la solución y mantenerla a 65°C hasta que los líquidos se consuman obteniendo así el gel.

12.- Secar el gel obtenido en una estufa de secado a 160 °C por 12 horas.

13.-El compuesto obtenido se muele en un mortero de ágata.

14.- Proceder a la caracterización del compuesto por difracción de rayos X

15.- Si la DRX muestra un compuesto amorfo, calcinar en un horno a 800°C por 1 hora y hacer las pruebas de caracterización.

CAPITULO IV

4.1 Análisis y discusión de resultados

4.2 Difracción de rayos X, DRX

Una vez obtenidos los polvos amorfos se procedió a calcinarlos, con el fin de que se forme una fase cristalina. El estudio de difracción de rayos X se realizó con el objeto de encontrar las fases presentes. Las fases se identifican mediante una comparación de los difractogramas obtenidos y un patrón de difracción. La Figura 16 muestra los difractogramas obtenidos para los materiales sintetizados en los que se puede observar la formación de fases cristalinas en todas las muestras. En comparación a simple vista no se puede ver cual tiene una mayor definición de la fase presente por lo que comparando cada una de las muestras por separado se encontró que tiene una mejor definición de la fase perovskita presente en la muestra 65-35% ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}-\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$) mostrada en la Figura 17 el resultado lo muestra la tabla 8, con un factor de 0.957, lo que representa que tan bien formada está la fase cristalina, la fase formada es una manganita ($\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$) en comparación con la segunda mejor fase encontrada de la muestra 75-25% (figura 18) la cual muestra un factor 0.771 (tabla 9) con una fase formada de $\text{Sr}_{0.33}\text{La}_{0.67}\text{MnO}_{2.91}$. El factor nos indica el grado de igualdad de la comparación entre el patrón de difracción y la muestra.

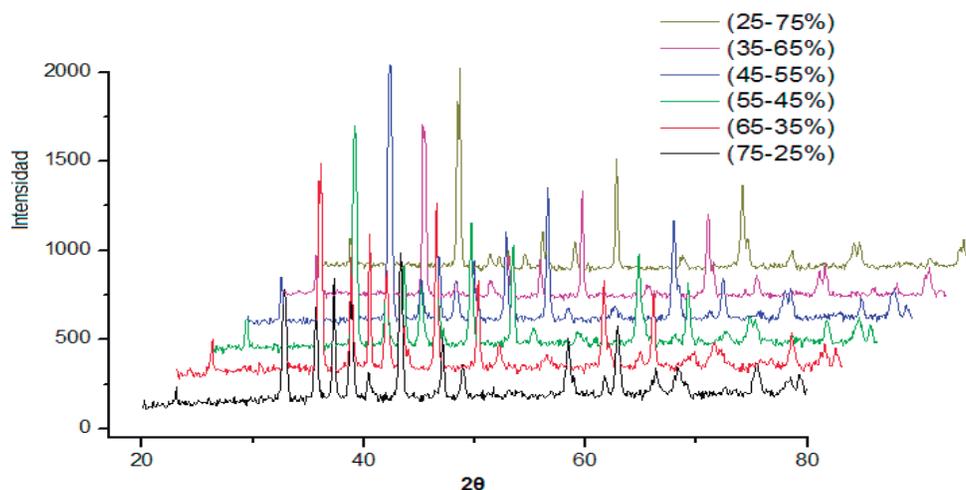


Figura 16.- Difractograma de rayos X de las muestras calcinadas a 800°C por 1hr.

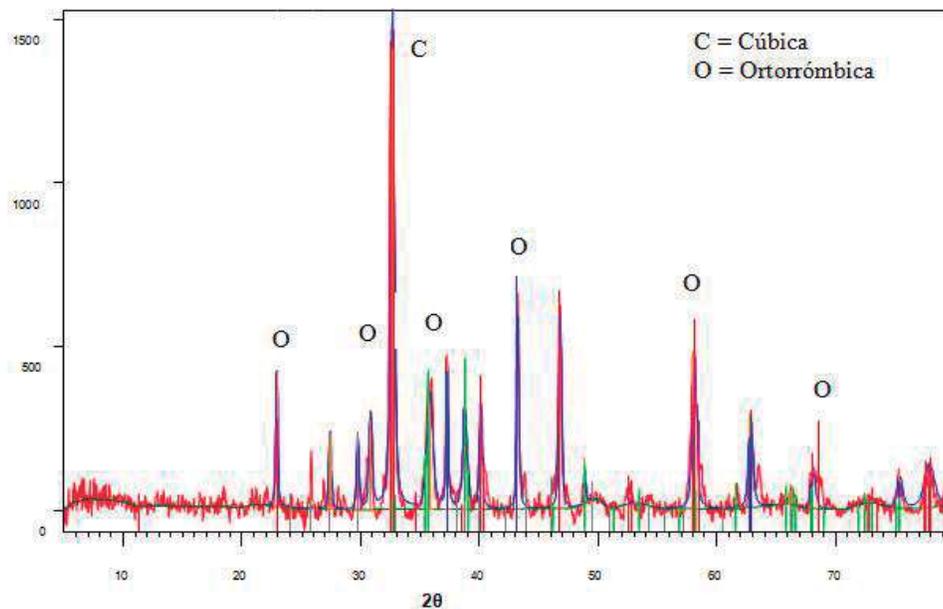


Figura 17.- Difractograma de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 65-35% calcinada a 800 °C, por 1 hora.

Mediante la difracción de rayos X se observa una cristalización con presencia de estructuras tipo perovskita de acuerdo a la Tabla 8. En la Figura 17 las perovskitas presentes en el difractograma son de dos tipos, el pico a 33° están más definidos por ser una fase perovskita cúbica, en el caso de los picos a 23°, 31°, 36°, 46°, 58°, 63° y 68° las señales son más débiles por ser fases perovskitas ortorrónicas, La tabla 8 muestra las fases formadas de la muestra 65-35%.

| Código de referencia | Marca | Nombre del compuesto | Desplazamiento [°2θ] | Factor de escala | Formula química |
|----------------------|-------|--|----------------------|------------------|--|
| 00-049-0595 | 65 | Estroncio Lantano Manganeso Óxido | 0.000 | 0.957 | $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ |
| 01-072-4521 | 59 | Níquel Óxido | 0.000 | 0.534 | $(\text{Ni}_{15}\text{O}_{16})_{.125}$ |
| 01-089-5895 | 34 | Cobre Óxido | 0.000 | 0.300 | CuO |
| 00-001-0698 | 19 | Estroncio Cromo Óxido | 0.000 | 0.155 | SrCrO_4 |

Tabla 8.- Estructuras de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 65-35% calcinada a 800 °C, por 1 hora.

Los resultados de la muestra 65-35% muestran la formación de una fase tipo perovskita ABO_3 , de acuerdo a la tabla 9. La muestra contiene una manganita de lantano $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ así como en una menor proporción una cromita $SrCrO_4$ también muestra los óxidos metálicos de cobre y níquel presentes en la muestra.

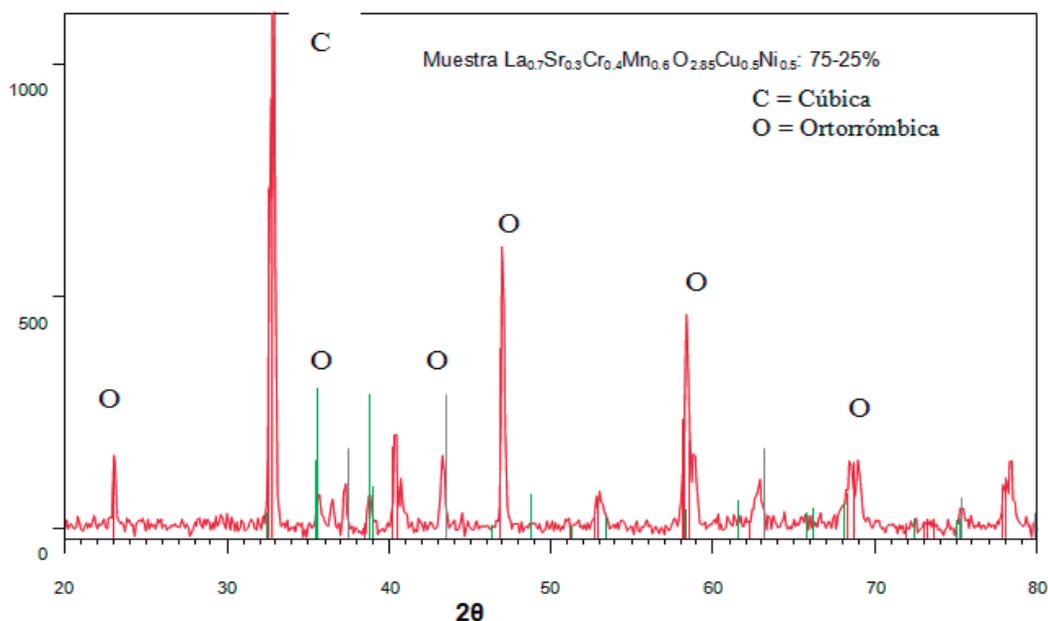


Figura 18.- Difractograma de la muestra $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.4}Mn_{0.6}O_{2.85}Cu_{0.5}Ni_{0.5}$: 75-25% calcinada a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora.

Mediante la difracción de rayos X para la muestra 75-25 % se observa una cristalización con presencia de estructuras tipo perovskita de acuerdo a la Tabla 9. En la Figura 18 las perovskitas presentes en el difractograma son de dos tipos el pico a 33° están más definido por ser una fase perovskita cúbica, en caso de de los picos a 23° , 35° , 43° , 48° , 58° , 63° y 68° las señales son mas débiles por ser fases perovskitas ortorrónicas, La tabla 9 muestra las fases formadas de la muestra 75-25%.

| Código de referencia | de Marca dor | Nombre del compuesto | Desplazamiento [2θ] | Factor de escala | de Formula química |
|----------------------|--------------|--|------------------------------|------------------|---|
| 00-050-0308 | 71 | Estroncio Lantano Manganeso Óxido | 0.000 | 0.771 | $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{2.91}$ |
| 00-005-0661 | 11 | Cobre Óxido | 0.000 | 0.061 | CuO |
| 00-001-1239 | 12 | Níquel Óxido | 0.000 | 0.080 | NiO |

Tabla 9.- Estructuras de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 75-25 % calcinada a 800 °C, por 1 hora.

Los resultados de la muestra 75-25% (Tabla 9) muestra la formación de una fase tipo perovskita ABO_3 , la muestra contiene una manganita de lantano $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, también muestra los óxidos metálicos de cobre y níquel presentes en la muestra.

4.3 Microscopia electrónica de barrido, SEM

A través del microscopio electrónico de barrido se pudo obtener información morfológica de las muestras, así como la microquímica de las fases presentes. Las imágenes tomadas a las muestras de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$, 75-25%, 65-35%, 55-45%, 55-45% y 25-75% se muestran en las Figuras 19 a 23. La micrografía de la muestra 65-35% se puede apreciar la formación de aglomerados con forma esférica de tamaño cercano a una micra de diámetro, los cuales se observa presentan porosidad.

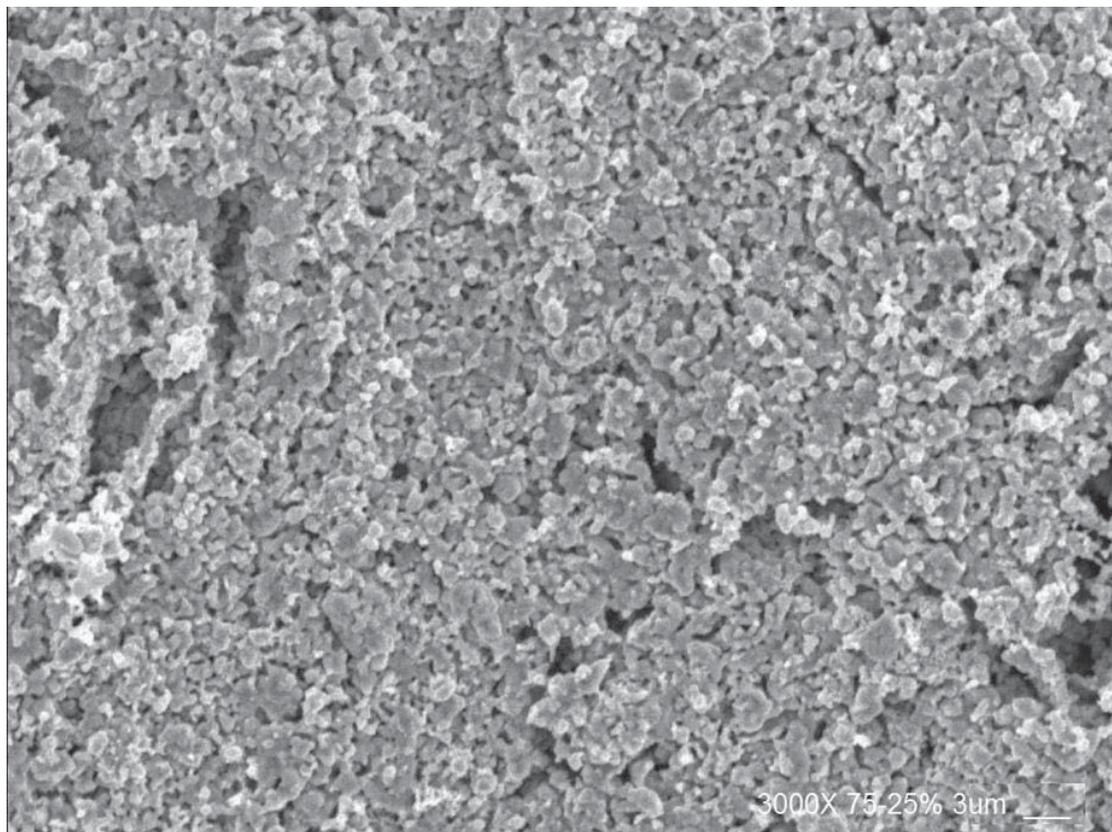


Figura 19.-Micrografía de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 75-25 % calcinada a 800 °C por 1 hora.

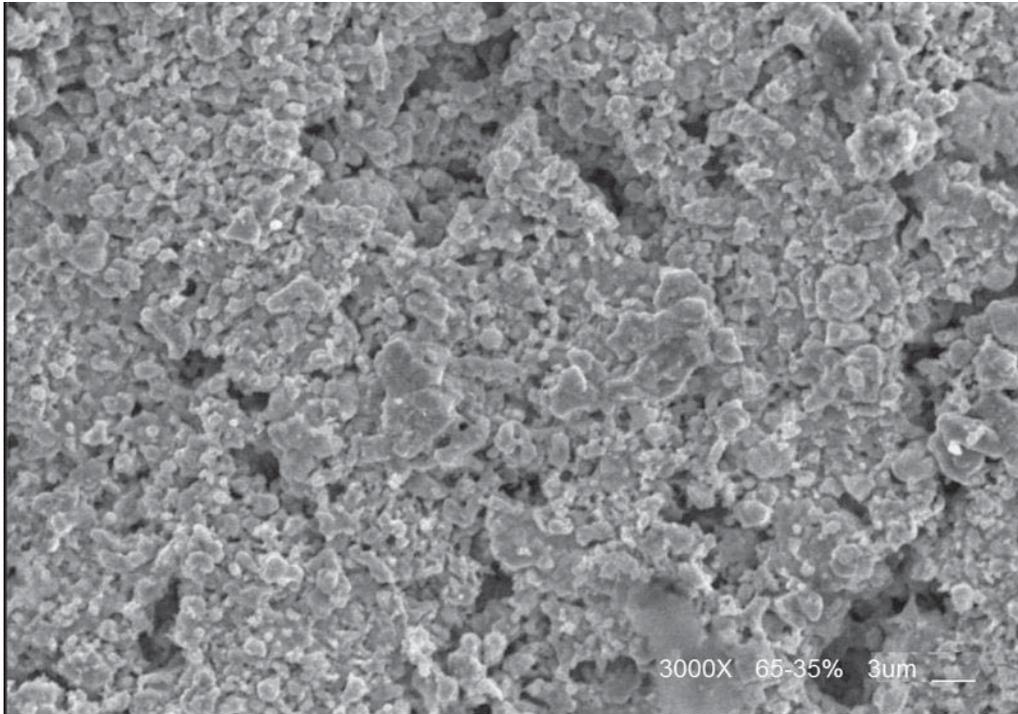


Figura 20.-Micrografía de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 65-35 % calcinada a 800 °C por 1 hora.

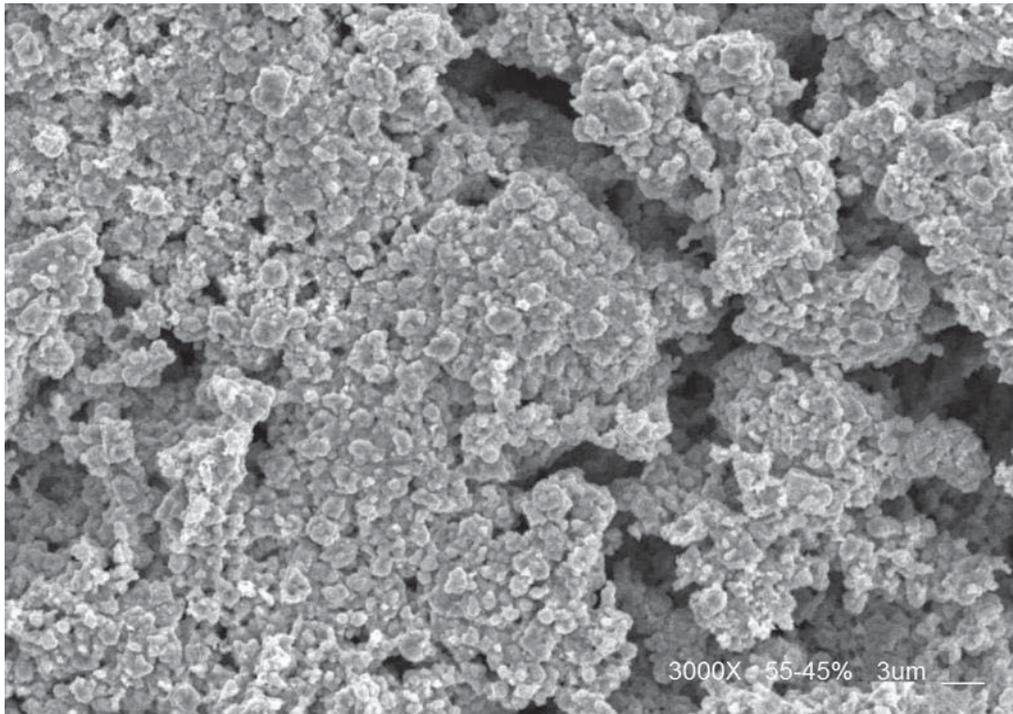


Figura 21.- Micrografía de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 55-45 % calcinada a 800 °C por 1 hora.

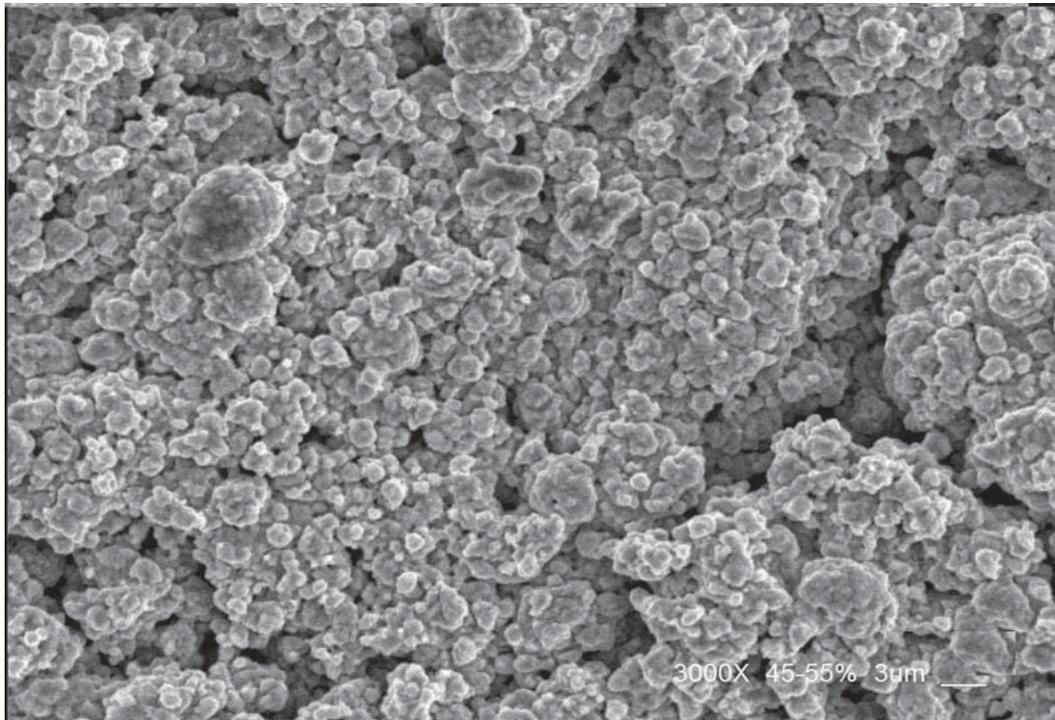


Figura 22.- Micrografía de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 45-55% calcinada a 800 °C por 1 hora.

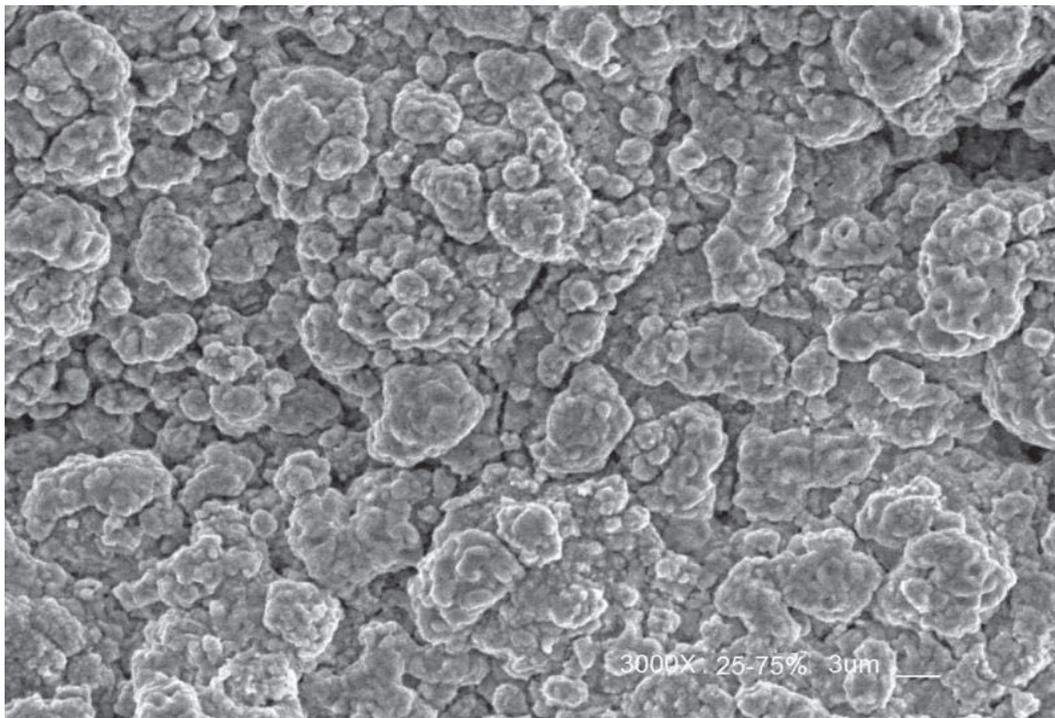


Figura 23.- Micrografía de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 25-75% calcinada a 800 °C por 1 hora.

Los polvos obtenidos muestran aglomerados de tamaño cercano a una micra de diámetro para las muestras que contienen 25 y 35 % de contenido metálico (Figuras 19 y 20) además de tener forma esférica. Se observa que al aumentar el contenido metálico los aglomerados aumentan de tamaño como se observa en la Figura 22 con un contenido metálico del 55% los aglomerados tienen un tamaño de 1.5 a 2 manómetros, con un contenido metálico de 75% los aglomerados muestran un tamaño de partícula de 2 a 3 micras como se observa en la Figura 23.

El análisis por microscopía electrónica tiene aplicaciones como cuantificación de elementos en la muestra, dicho de otro modo el estudio de la microquímica de las fases presentes con el uso del espectro dispersivo (EDS) (Figura 24) se observa que presentan una composición típica de los óxidos de todos los elementos involucrados sin contaminaciones debido a que en la Figura 24 solo se presentan los elementos de lantano, estroncio, cromo, manganeso, cobre y níquel sin ningún otro tipo de elemento involucrado, lo cual indica la pureza del material obtenido por el método sol-gel.

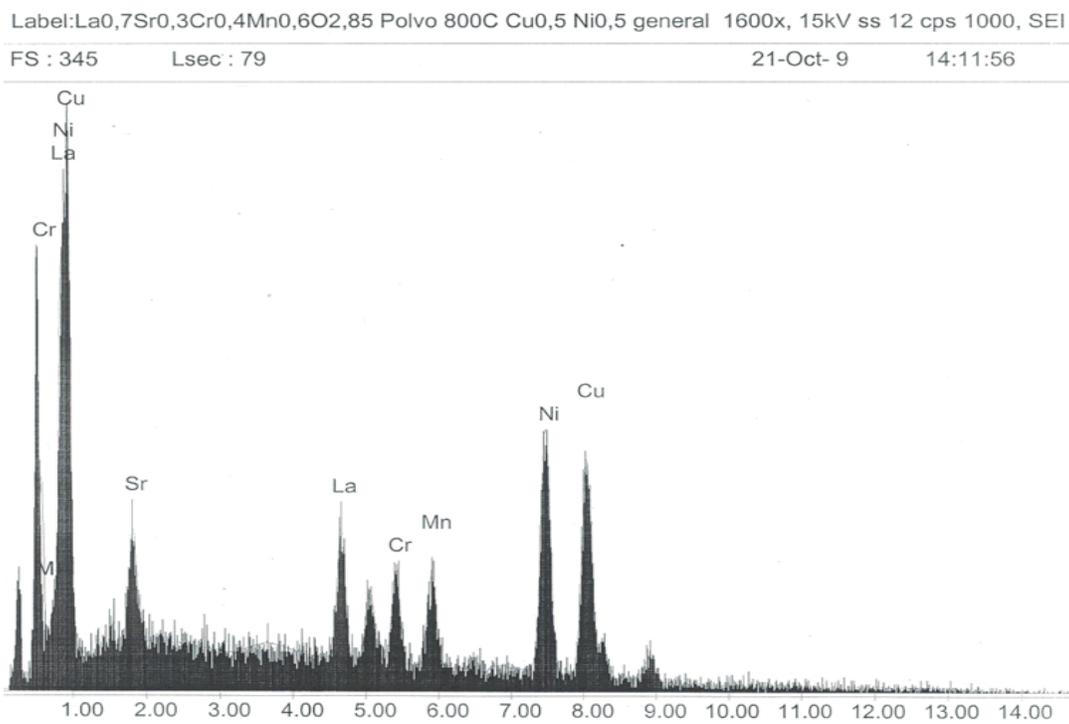


Figura 24. Espectro dispersivo (EDS) de la muestra 65-35% indica una composición de óxidos de lantano, estroncio, cromo, manganeso, cobre y níquel.

4.4 Análisis térmicos

Resultados de termogravimetría (TG) del material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$. Las técnicas que se utilizaron para llevar a cabo el análisis térmico fueron calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico gravimétrico (TGA). La primera nos permite conocer la estabilidad térmica de los materiales y determinar las temperaturas de transformación o transición y la segunda para determinar la pérdida de peso asociadas a las transformaciones o reacciones con la temperatura.

El estudio de la evolución térmica de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 65-35% mostrada en la Figura 25 dió como resultado un pico exotérmico en el intervalo entre 200 y 400 °C debida a la formación de los óxidos del compuesto. Lo cual implica que la muestra se estabiliza térmicamente después de los 400 °C debido a que después de esta temperatura no se observa la presencia de ningún otro pico exotérmico que muestre la formación de más óxidos.

La formación del pico exotérmico fue acompañado de una gran pérdida de peso, tal como se puede apreciar en el termograma de la Figura 25. En esta curva se pueden apreciar cuatro regiones que son cambios de peso, principalmente son pérdidas a excepción de la última región. La primera región (50-100°C) es la pérdida de agua fisisorbida, la segunda región (200-300°C) es la eliminación de nitratos, la tercera región (300-400°C) es la eliminación de carbonatos y la cuarta región se debe a la transformación de fase. Al respecto podemos decir en base a los análisis térmicos que esta fase es estable después de los 400°C por lo que en el calcinado se podría reducir la temperatura de 800 °C a una temperatura en el intervalo de 400 a 500 °C debido a que después de esa temperatura la transformación de fase ya ha tenido lugar al igual que las pérdidas de peso involucradas.

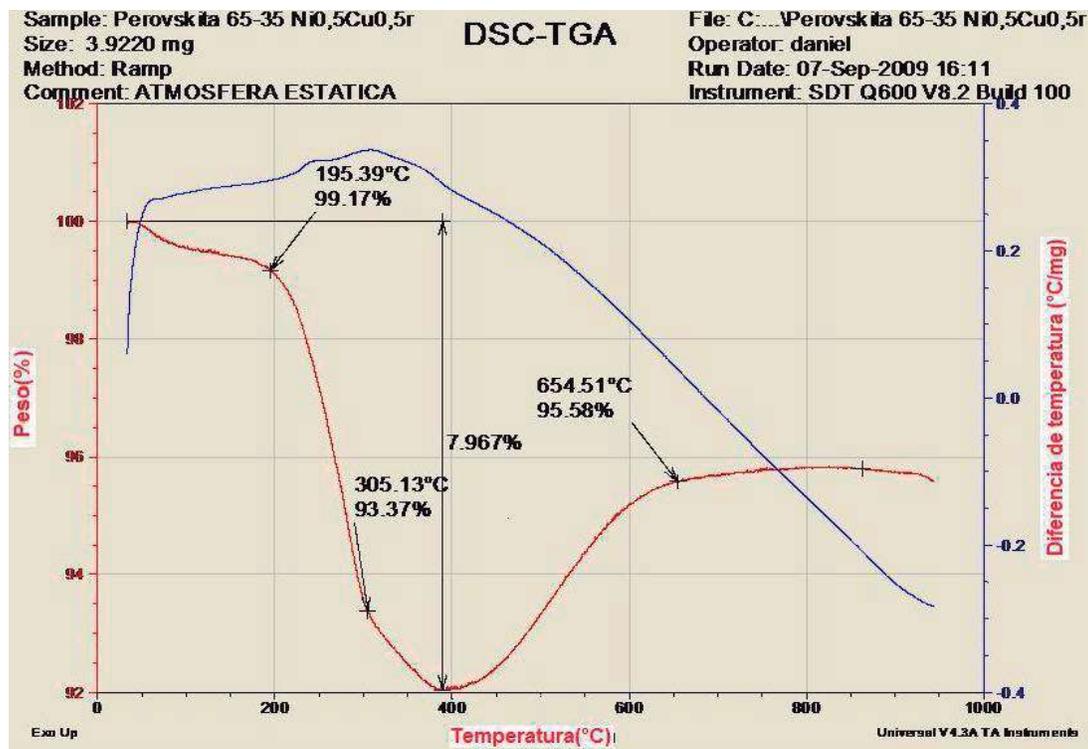


Figura 25.-Termograma de la muestra $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{2,85}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ 65-35%

El estudio de la evolución térmica de la muestra $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{2,85}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ 55-45% mostrada en la Figura 26 dió como resultado la formación de un gran pico exotérmico en el intervalo de 300 a 400 °C debido a la formación de los óxidos del compuestos. Lo cual implica que la muestra se estabiliza térmicamente después de los 400 °C de temperatura, debido a que después de esta temperatura no se observa la presencia de ningún otro pico exotérmico que muestre la formación de más óxidos; de igual manera la formación del pico exotérmico fue acompañado de una gran pérdida de peso como se puede apreciar en el termograma de la Figura 26. En esta curva se puede apreciar las cuatro regiones al igual que la Figura 24. La primera región (50-100°C) es la pérdida de agua, la segunda región (200-300°C) es la eliminación de nitratos, la tercera región (300-400°C) es la eliminación de carbonatos y la cuarta región, en esta región no hay una ganancia de peso en la última región.

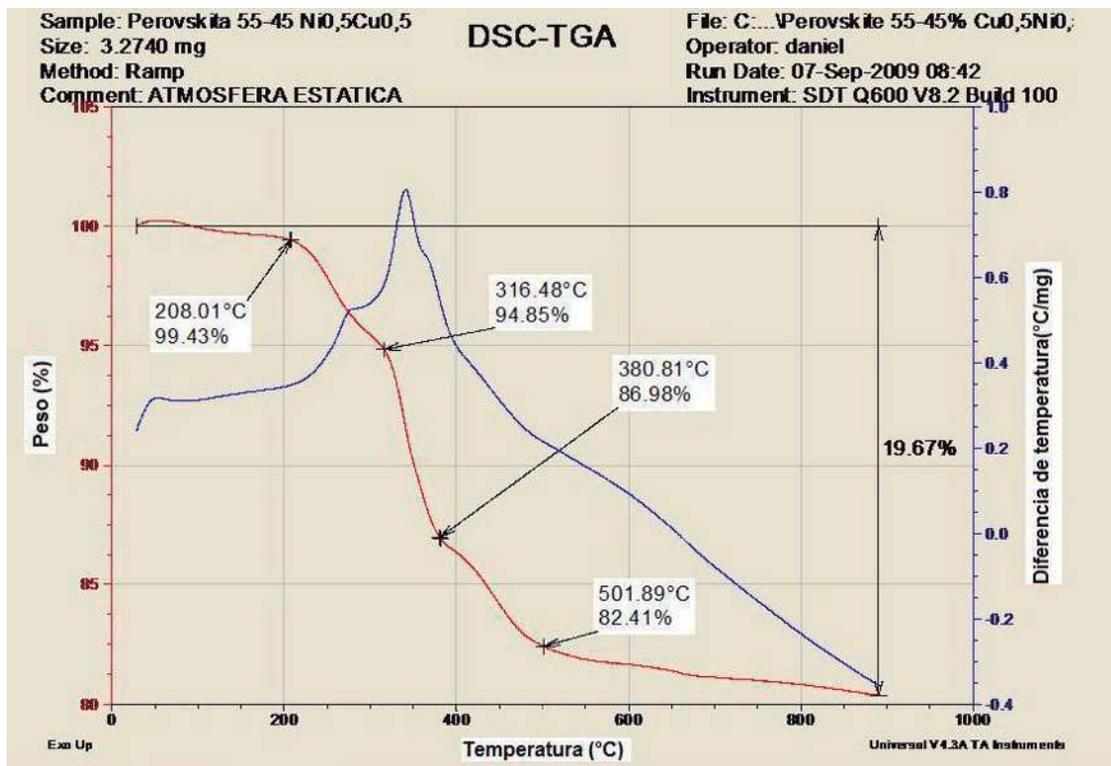


Figura 26.- CBD y termograma TGA de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85} - \text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 55-45%

4.5 Espectroscopía del infrarrojo, IR

El propósito de la espectroscopía del infrarrojo es la detección de la variación de la señal ocasionada por la presencia de los grupos funcionales existentes producto de la interacción de las sales precursoras así como la posible detección de los enlaces con las diferentes sales.

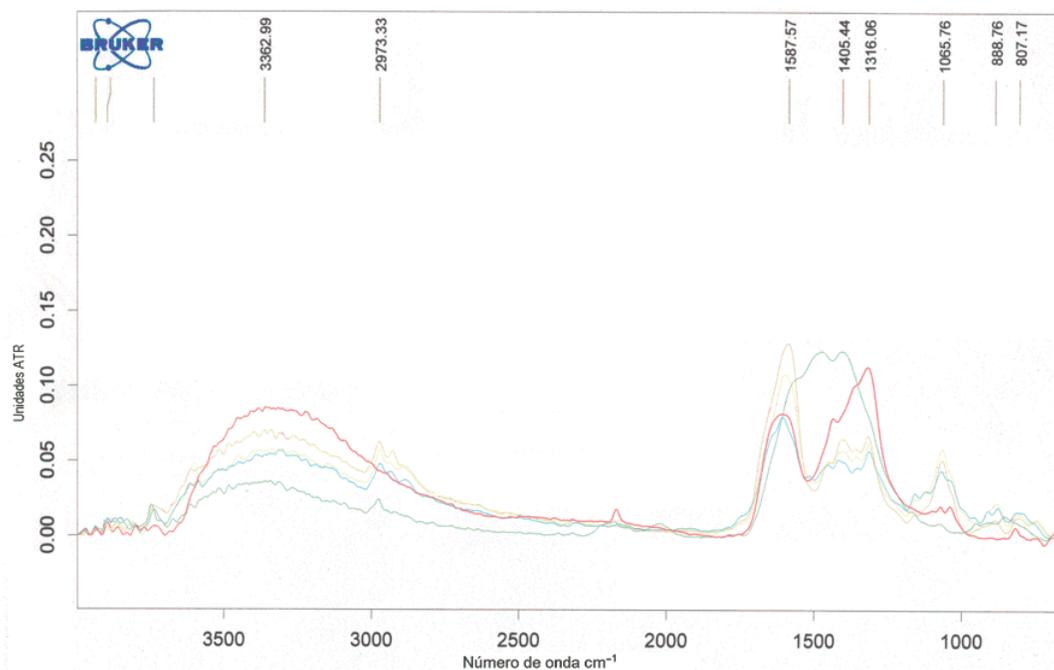


Figura 27.- Espectros de absorción IR del material $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$

Al iniciar el análisis del espectro de la Figura 27, de izquierda a derecha se observa la banda de absorción muy ancha que va de 3000 a 3600cm^{-1} que caracteriza la vibración de tensión del grupo hidroxilo (-OH) la cual es característico por el uso de agua o ácidos, así también cercano a este punto (2973.33 cm^{-1}) se ubica un traslape donde se ubica un grupo metilo el cual tiene una frecuencia de tensión simétrica. A continuación, a 1587.57 cm^{-1} se presenta una señal asociada a una frecuencia de vibración de tensión del grupo amino (-NH). A 1405.44 y 1316.06 cm^{-1} se encuentra una frecuencia de deformación del grupo metilo (C-H). La señal a 1065.76 cm^{-1} corresponde a una frecuencia de vibración de tensión del grupo éter (C-O-C). En la tabla 11 se presenta en forma resumida las bandas de absorción presentes en las muestras.

| Grupo funcional | | Frecuencia cm^{-1} | Observaciones |
|-----------------|-----------|-----------------------------|-------------------|
| -OH | Hidroxilo | 3000-3600 | Tensión |
| C-H | Metilo | 2973.33 | Tensión simétrica |
| -NH | Amino | 1587.57 | Tensión |
| C-H | Metilo | 1405.44 | Deformación |
| C-H | Metilo | 1316.06 | Deformación |
| C-O-C | Éter | 1065.76 | Tensión |

Tabla 10.- Bandas de absorción características de los grupos presentes.

Para la identificación de la sal con su enlace se realizó una prueba de IR realizando el mismo procedimiento de dilución y secado para cada sal y así, poderlo comparar con el espectro de la Figura 27 el cual contiene todos los componentes.

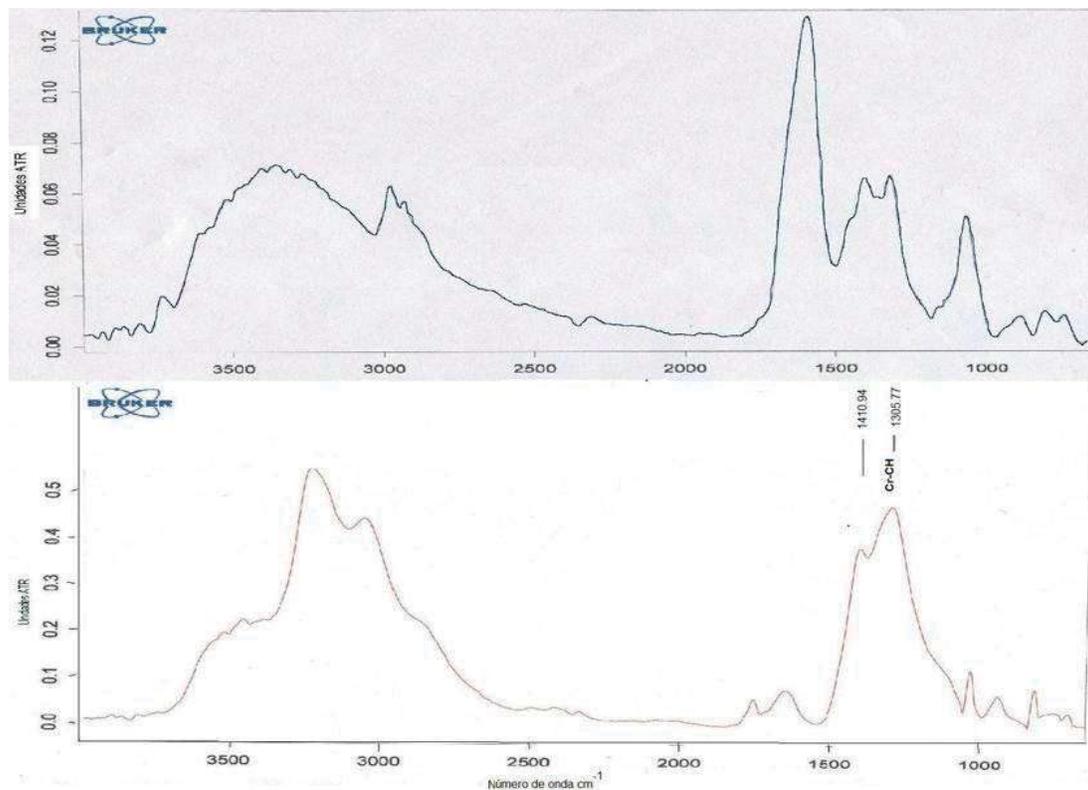


Figura 28.- Espectro de absorción IR del acetil acetato de cromo (AACr) (abajo)

La Figura 28 muestra el espectro de absorción del acetyl acetato de cromo el cual tiene una banda de absorción bien definida a 1305.77 cm^{-1} la cual comparándola con el espectro de una muestra que contiene todos los óxidos, tienen una banda a 1316.06 cm^{-1} muy cercana a la que tiene el acetyl acetato de cromo, lo cual nos dice que el cromo esta posiblemente unido a un grupo funcional metilo.

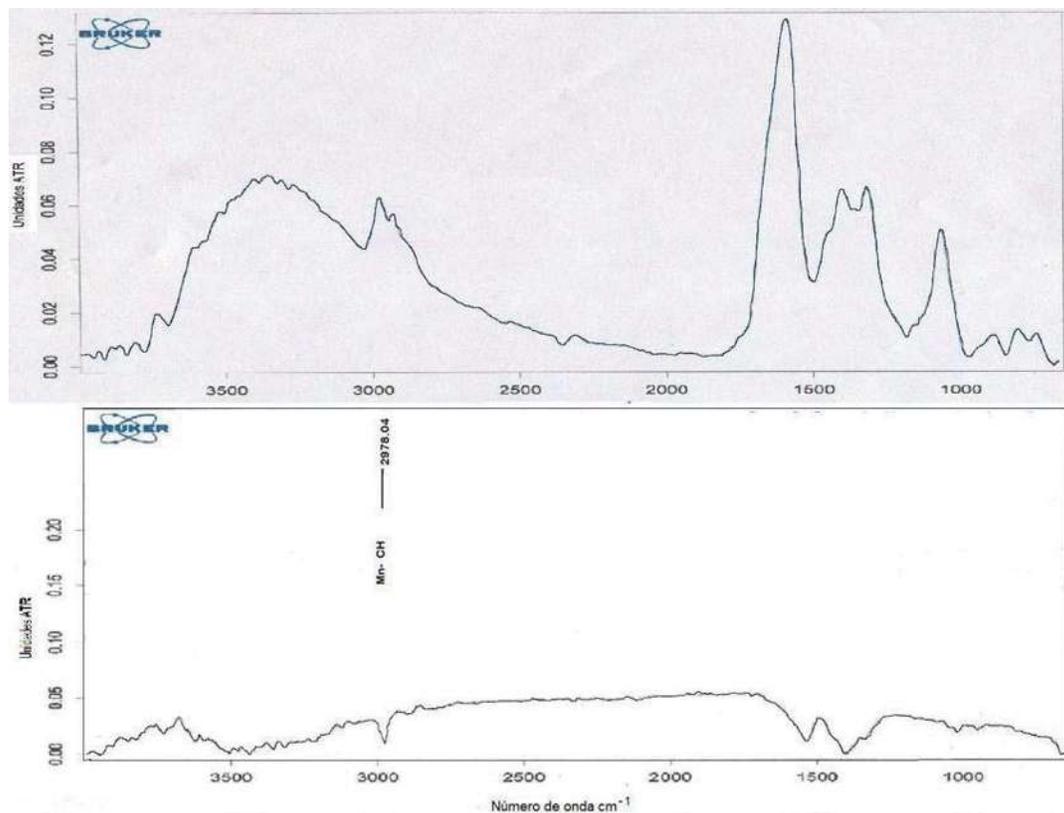


Figura 29.-Espectro de absorción del IR del Acetyl acetato de manganeso (AAMn)

La Figura 29 muestra el espectro de absorción del acetyl acetato de manganeso la cual tiene un pico característico a 2978 cm^{-1} el cual no cambia una vez seco. Así también en la Figura 27 se tiene una banda cercana a 2973 cm^{-1} lo cual nos muestra que el manganeso posiblemente esté unido a un grupo funcional metilo.

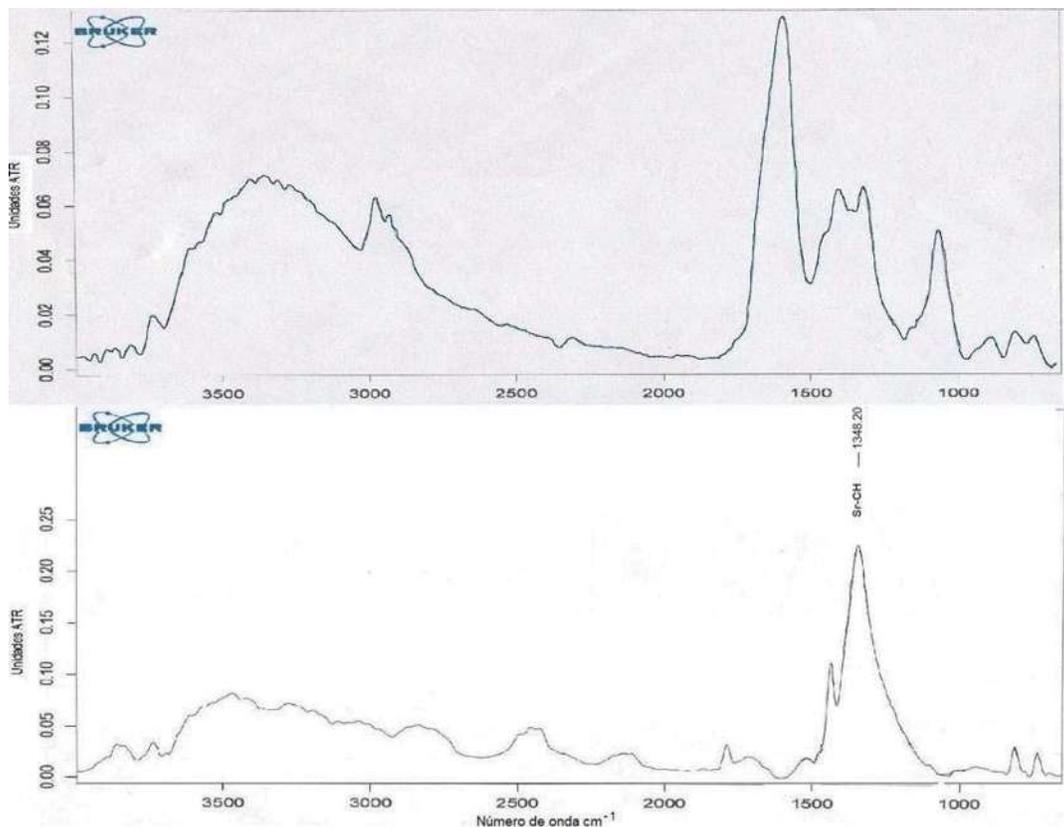


Figura 30.- Espectro de absorción del nitrato de estroncio

La Figura 30 muestra el espectro de absorción del nitrato de estroncio en el cual se observa un pico característico a 1348.2 cm^{-1} y en la Figura 27 se observa un pico a 1405.44 cm^{-1} el cual todas las muestras lo presentan por lo que posiblemente esté el estroncio unido a un grupo metilo.

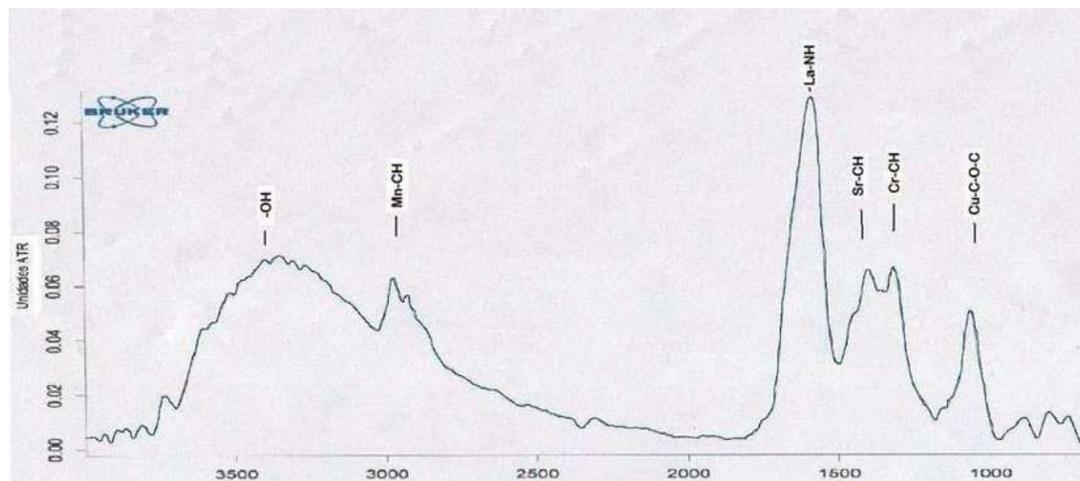


Figura 31.- Espectro de absorción IR de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85} - \text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 65-35%, con sus grupos funcionales unidos a sus respectivos elementos.

El material obtenido una vez calcinado dió los espectros de las Figuras 32 y 33, las cuales pertenecen a las muestras $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 65-35% y 75-25% respectivamente, las cuales dieron como resultado una mejor fase formada de perovskita, en ambas figuras se observa que tienen picos característicos a 1370 cm^{-1} y 903 cm^{-1} .

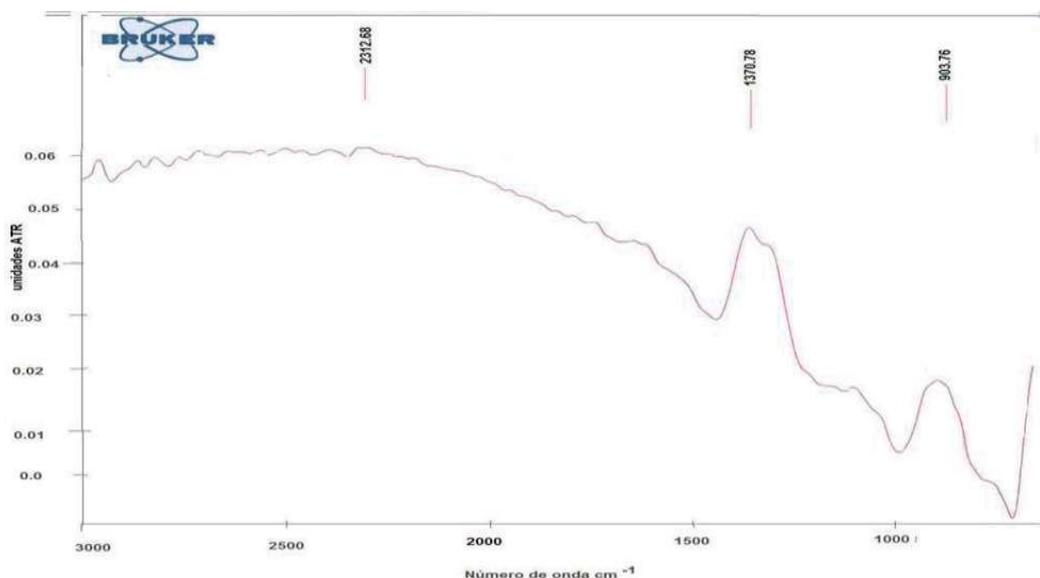


Figura 32.- Espectro de absorción IR de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 65-35% calcinada a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora.

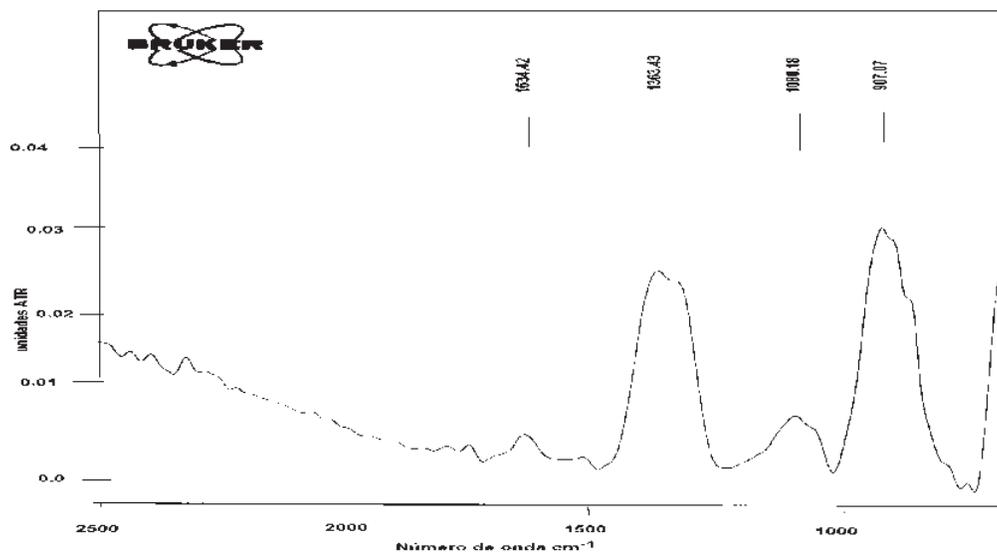


Figura 33.- Espectro de absorción IR de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$: 75-25% calcinada a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora.

4.6 CONCLUSIONES

- Se obtuvieron polvos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ con estructura tipo perovskita (Tabla 8) por el método sol-gel.
- Mediante los resultados por difracción de rayos x se observa que los compuestos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ se forman después de un tratamiento térmico de 9 horas de procesamiento logrando tener una mejor fase formada la muestra 65-35 % la cual nos da una mayor formación de fase perovskita comparada con las demás muestras, de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 8.
- A partir del estudio de termogravimetría se observa que el material es estable térmicamente después de los 400°C (Figura 25), debido a que después de esta temperatura no se observa la presencia de ningún otro pico exotérmico que muestre la formación de más óxidos, lo que implica que el material es capaz de ser usado en un rango superior a los 400 °C.
- Mediante microscopía electrónica de barrido y el uso del espectro de dispersión se observó que solo se encuentran los elementos de lantano, estroncio, cromo, manganeso, cobre y níquel sin ningún otro tipo de elemento involucrado, lo cual indica la pureza del material obtenido por el método sol-gel.

Para trabajo futuro sobre el tema se hacen las siguientes recomendaciones:

- Con los polvos obtenidos formar pastillas y realizar pruebas de conductividad eléctrica e iónica. Estas pruebas se pueden realizar en un probador de celdas de combustible.
- Variar la relación $\text{Cu}_x\text{-Ni}_{1-x}$ ($X=0.5$) a diferentes relaciones con el fin de mejorar la fase perovskita formada.
- Utilizar otro tipo de sales precursoras con el fin de mejorar la formación de la fase perovskita

Referencias bibliográficas

1. Aguilar G., "El hombre y los materiales", colección: La ciencia para todos, 2a edición, edición fondo de cultura económica, México (1997).
2. Workshop on Materials and Measurements for Wireless Communications, J. Res. HIST Vol. 110(6), 797-802 (1996).
3. Islam M. S., Davis R.A. and Gale J.D., "proton migration and defect interactions in the CaZrO_3 orthorhombic perovskite: A Quantum Mechanical Study" Chem. Mater., 13, 2049-2055 (2001)
4. Islam M.S. "how to make an efficient proton conductor". Synchrotron Radiation Department CLRC Daresbury Laboratory Annual Report 2000-2001 pp 16-17 (2002).
5. Lenia Lucía Cardona Hernández, Juan Antonio Aguilar Garib, "Caracterización de CaZrO_3 Sintetizado Vía Sol-Gel".
6. Keega C. Wincewicz, Joyce S. Cooper, "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives" journal power sources 140, pp. 280-296, 2005.
7. S. P. S. Badwal, K. Foguer, "Materials for solid oxide fuel cell", Mater. Forum 21, pp. 79-96, 1997.
8. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science". Academic Press, Boston USA. (1990).
9. J. Castañeda-Contreras, "Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel" Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara 102-103, pp 504-509. 2005.
10. J. Peña-Martínez, et al. "Pilas de combustible" real sociedad de química española An. Quím, 102(4), 5-14. 2006.
11. Dr. Ing. Ind. Carlos Asteasu, Las pilas de combustible.
12. Sala J., "Cogeneración: Aspectos Termodinámicos, Tecnológicos y Económicos", 2ª Ed., Editorial Universidad del País del Vasco, 1994.
13. X. J. Chen, Q. L. Liu, K. A. Khorn y S. H. High-performance $(\text{La,Sr})(\text{Cr,Mn})\text{O}_3/(\text{Gd,Ce})\text{O}_{2-5}$ composite anode for direct oxidation of methane Journal of Power Sources Volume 165, Issue 1, 25 February 2007, Pages 34-40.
14. Sang Bu Ha, Pyeong-Seok Cho, Yoon Ho Cho, Dokyol Lee and Jong-

- Heun Lee Preparation of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ "fine powders by carbonate coprecipitation for solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources. Volume 195, Issue 1, 1 January 2010, Pages 124-129
15. Bin Lin, Jinfan Chen, Yihan Ling, Xiaozhen Zhang, Yinzhu Jiang, Ling Zhao, Xingqin Liu and Guangyao Meng "Low-temperature solid oxide fuel cells with novel $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite cathode and functional graded anode", Journal of Power Sources, 2009, Pages 126-130.
16. Bo Huang, S.R. Wang, R.Z. Liu, X.F. Ye, H.W. Nie, X.F. Sun and T.L. Wen, "Performance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-structure anode material at lanthanum gallate electrolyte for IT-SOFC running on ethanol fuel" Journal of Power Sources, Volume 167, Issue 1, 1 May 2007, Pages 39-46.
17. José Barranco, Ángel Rodríguez Pierna, "Ánodos de naturaleza amorfa para celdas de combustible de metanol directo (DMFC)", Revista de química teórica y aplicada, ISSN 0001-9704, Vol. 62, N°. 520, 2005, pags. 589-596.
18. E. Desurvire. "Erbium-Doped Fiber Amplifiers". (1996).
19. Schwarz, J.; Countescu, C. y Countescu, A. "Methods for preparation of catalytic materials". En: Chemical reviews. N.º 95. pp. 477-510.
20. Livage J. "Synthesis of polyoxovanadates via chimie douce". Coordination chemistry Reviews. N.º 178-180. 1980. pp. 999-1018.
21. Ma, Y. et al. "A review of zeolites-like porous materials". Microporus and mesoporus materials. N.º 37, pp 243-250. 2000.
22. Cheetham, A.; Férey, G. and Loiseau, T. "Open framework inorganic materials". Angrew. Chem.. int. ed. N.º 38. pp. 3268-3292, 1999.
23. Luz Amparo Palacios Santos. "Síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición". Revista facultad de ingeniería universidad de Antioquia, diciembre, número 032, pp. 51-61.
24. Badding, J., Meng, J. and Plvani, D. "Pressure tuning in the search of new and improved solid estate materials". Chemistry of materials N.º 10. 1998. pp. 2889-2894.
25. James R. Robinson. "principio de analisis instrumental", primera edición, 2003 ed. McGraw Hill.

26. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Principios de análisis instrumental, quinta edición, 2000 ed. McGraw Hill.
27. "Radar de subsuelo. Evaluación para aplicaciones en arqueología y en patrimonios histórico-artístico.
28. Robert J. Kee and Huayang Zhu, Engineering Division, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401, USA David G. Goodwin, Engineering and Applied Science, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125, USA International Symposium on Combustion, July 29, 2004.
29. -J.C. Ruiz-Morales, J. Canales- Vásquez, J. Peña Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez Coll, P. Núñez Coello, B. Ballesteros Peres, P. Gómez-Romero, P. Núñez, "Pilas de combustible de óxidos sólidos", Instituto de Ciencia de los Materiales Barcelona, An. Quím. 2006, 102(4), 5-14.
30. U.S department of energy, Energy efficiency and renewable energy. www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuellcells/tipes.
31. CONAE Comisión Nacional Para El Ahorro De Energía, México www.conae.gob.mx.
32. Ballard Power Systems, "Ballard, Power to Change The World" www.ballard.com.
33. World Fuel Cell Council, "Internet Home to the world fuel cell council". www.fuelcellworld.org.
34. www.woldwide.com.
35. <http://mesun4.wustl.edu/ME7aps1/hpright.htm>.
36. <http://www.uned.es/cristamine/gemas/sintesis/flux.htm>.
37. [Http://www.chemistry.ohio-estate.edu/~woodward/ch754/syn_cd.htm](http://www.chemistry.ohio-estate.edu/~woodward/ch754/syn_cd.htm).
38. <http://www.solgel.com/hybrids/hybrids.htm>.
39. <http://www.icmm.csic.es/jaalonso/preesion.htm>.
40. Thermoanalytical Instruments simultaneous DTA/TGA www.ortonceramic.com.
41. Foro Naciones Unidas para el cambio climático, www.unfccc.int.
42. -Ulises Cano Castillo "Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica", Boletín iie, septiembre/octubre, 1999, www.iie.org.mx/reno99/apli.pdf.
43. -Dr. C. Asteasu. "las pilas de combustible". <http://www.qarlos.online.fr/Personal/LasPilasDeCombustible.pdf>

Notación

| | |
|------|--------------------------------------|
| PAFC | Phosphoric acid fuel cell. |
| PEM | Membrane polymeric. |
| MCFC | Molten carbonate fuel cell. |
| SOFC | Solid oxide fuel cell. |
| AFC | Alkaline fuel cell. |
| DMFC | Direct methane fuel cell. |
| DRX | Difracción de rayos X. |
| SEM | Microscopia electrónica de barrido. |
| EDS | Espectro dispersivo. |
| IR | Espectroscopia infrarroja. |
| TG | Termogravimetría. |
| DSC | Calorimetria diferencial de barrido. |
| TGA | Análisis térmico gravimétrico. |
| La | Lantano. |
| Sr | Estroncio. |
| Cr | Cromo. |
| Mn | Manganeso. |
| Cu | Cobre. |
| Ni | Níquel. |
| AALa | Acetil acetato de lantano. |
| ASr | Acetato de estroncio. |
| AACr | Acetil acetato de cromo. |
| AAMn | acetil acetato de manganeso. |
| NNi | Nitrato de níquel. |
| Acu | Acetato de cobre. |

Glosario de términos

Perovskita.- La perovskita es un mineral del grupo IV (óxidos) según la clasificación de Strunz; es un trióxido de titanio y de calcio (CaTiO_3). Es un mineral relativamente raro en la corteza terrestre. La perovskita se cristaliza en el sistema cristalino ortorrómbico (pseudocúbico). La perovskita es también el nombre de un grupo más general de cristales que toman la misma estructura. La fórmula química básica sigue el patrón ABO_3 , donde A y B son cationes de diferentes tamaños (por ejemplo, LaMnO_3)

Sol.- Un sol es una dispersión coloidal, una dispersión coloidal se llama también fase dispersa que se haya en un medio de dispersión

Gel.- Un gel es una forma de a materia entre líquido y sólido, es un sistema coloidal donde la fase continua es sólida y la dispersa es líquida. Los geles presentan una densidad similar a los líquidos, sin embargo su estructura se asemeja más a la de un sólido. Un ejemplo es el gel polimérico el cual es una red macromolecular infinita la cual esta hinchada por un solvente.

Amorfo.- (del griego, prefijo *a*, negación, y la palabra *morfo*, forma; literalmente, sin forma.) es una de las estructuras que pueden adoptar los materiales en estado sólido. Mientras que los materiales cristalinos y, en menor medida, los semi-cristalinos presentan un patrón regular y repetitivo de átomos o iones formado de estructuras tridimensionales periódicas, los materiales amorfos presentan un patrón uniformemente deformado o estructura cristalina retroactiva, es decir, no tienen un ordenamiento periódico.

Metaestabilidad.- Es la propiedad que un sistema con varios estados de equilibrio tiene de exhibir durante un considerable espacio de tiempo un estado de equilibrio débilmente estable. Sin embargo, bajo la

acción de perturbaciones externas (a veces no fácilmente detectables) dichos sistemas exhiben una evolución temporal hacia un estado de equilibrio fuertemente estable. Normalmente la metaestabilidad es debida a transformaciones de estado lentas

Estequiometría.- la estequiometría (del griego *στοιχειον*, *stoicheion*, 'elemento' y *μετρον*, *métrón*, 'medida') es el cálculo de las relaciones cuantitativas entre reactivos y productos en el transcurso de una reacción química

Constante dieléctrica.- La constante dieléctrica o permitividad relativa de un medio continuo es una propiedad macroscópica de un medio dieléctrico relacionado con la permitividad eléctrica del medio. El nombre proviene de los materiales dieléctricos, que son materiales aislantes o muy poco conductores por debajo de una cierta tensión eléctrica llamada tensión de rotura. El efecto de la constante dieléctrica se manifiesta en la capacidad total de un condensador eléctrico o capacitor. Cuando entre los conductores cargados o paredes que lo forman se inserta un material dieléctrico diferente del aire (cuya permitividad es prácticamente la del vacío) la capacidad de almacenamiento de la carga del condensador aumenta.

Electrocatalizador.- Un electrocatalizador es un catalizador que participa en una reacción electroquímica. Los materiales catalizadores modifican e incrementan la velocidad de las reacciones químicas sin ser consumidos en el proceso. Los electrocatalizadores son una forma específica de catalizadores que funciona en las superficies del electrodo o puede ser la propia superficie del electrodo. Un electrocatalizador puede ser heterogéneo, tal como una superficie de platino o nanopartículas, u homogéneo como un complejo o una enzima. El electrocatalizador ayuda en la transferencia de electrones entre el electrodo y los reactivos, y/o facilita la transformación química intermedia descrita por una semirreacción completa.

Sinterización.- Es el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o

cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas.

Termoplástico Un termoplástico es un material que, a temperatura ambiente, es plástico o deformable, se derrite cuando se calienta y se endurece en un estado vítreo cuando se enfría lo suficiente. La mayor parte de los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, los cuales poseen cadenas asociadas por medio de débiles fuerzas Van der Waals (polietileno); fuertes interacciones dipolo-dipolo y enlace de hidrógeno, o incluso anillos aromáticos apilados (poliestireno). Los polímeros termoplásticos difieren de los polímeros termoestables en que después de calentarse y moldearse pueden recalentarse y formar otros objetos, mientras que en el caso de los termoestables o termoduros, después de enfriarse la forma no cambia y arden.

Termoestables.- Los materiales termoestables son polímeros infusibles e insolubles. La razón de tal comportamiento reside en que las cadenas de estos materiales forman una red tridimensional espacial, entrelazándose con fuertes enlaces covalentes. La estructura así formada toma el aspecto macroscópico de una única molécula gigantesca, cuya forma se fija permanentemente, debido a que la movilidad de las cadenas y los grados de libertad para rotación en los enlaces es prácticamente cero.

Ilmenita (FeTiO_3) es un mineral débilmente magnético, de color negro o gris, que se encuentra en las rocas metamórficas y en las rocas básicas eruptivas (gabro, diabasa, piroxenita), o en placeres. El nombre deriva de las montañas "Ilmen" en Rusia, uno de sus principales yacimientos. La mayoría de la ilmenita. Contiene el 47,34% de FeO y el 52,66% de TiO_2 , aunque esta proporción es variable por la entrada del óxido férrico, reemplazable por magnesio y manganeso.