



**UNIVERSITAT DE BARCELONA**

**FACULTAT DE QUÍMICA**

**DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LURGICA**

PROGRAMA: TECNOLOGÍA DE MATERIALS

BIENIO: 2001-2003

CO-DIRECTORES: DR. FERRAN ESPIELL ÁLVAREZ  
DRA. MERCÈ SEGARRA I RUBÍ  
DR. ALBERTO CALLEJA LÁZARO

**“SÍNTESIS DE CERÁMICOS TECNOLÓGICOS  
MEDIANTE MÉTODOS DE COMBUSTIÓN DE  
GELES DE ACRILAMIDA”**

Memória presentada por :

D. Javier García Capdevila

Para optar al grado de Doctor por la

Universitat de Barcelona.

Barcelona, Febrero de 2007



## AGRADECIMIENTOS.



En diciembre de 2003, en la servilleta de una cafetería de Aveiro, el Dr. Alberto Calleja y yo bosquejábamos lo que sería el germen de este trabajo. Desde aquel día hasta hoy ha transcurrido un largo camino. Es justo reconocer que esta tesis ha sido posible gracias a la colaboración de multitud de personas, a veces ligadas al mundo de la Ciencia, a veces no. Es a toda esta gente a la que debo un merecido reconocimiento. Vaya por delante mi gratitud para aquellas personas que han contribuido de un modo u otro a esta empresa y que, por razones de espacio, no se vean reflejadas en las siguientes líneas.

A lo largo de todos estos años he establecido vínculos con la gente que me rodea que van más allá del simple compañerismo, por eso me permito la licencia de nombrarlos como les llamaría si me cruzara con ellos por los pasillos de la facultad. Me gustaría agradecer especialmente a Ferran su empeño en conseguir que aprendamos a pensar en vez de a estudiar y a Mercè porque donde esperaba encontrar una jefa he encontrado una amiga.

Ha sido igualmente importante la colaboración de Chema, Inés, Micky, Carme y Nuria, ya que siempre han respondido cuando los he necesitado.

Capítulo aparte merecen mis compañeros de viaje. Los que han estado ahí desde siempre: Mónica (cuya menor de sus virtudes es ser de Cuenca), Elena (o la chispa de la Planta 7), Laia (siempre sorprendente), Jordi (y su inagotable buen humor) o Patxi (con el ajedrez a cuestas). Los que se han ido antes que yo: M<sup>a</sup> José (las dos), Alis, Paco, Anita, Victor, José María, José Manuel... y los que han ido llegando luego: Sergio, María, Joan, Oscar y todos aquellos que han compartido trabajo, risas y copas conmigo.

No tendría perdón si me olvidara del “Escuadrón Florensa”, por un lado, la vieja guardia: Albert, que me ha contagiado su curiosidad y su pasión por la Ciencia, Nacho, que consiguió que ir al trabajo fuera un placer, Chari y Montse que tantas veces han sufrido mi desordenada manera de trabajar. Por otro lado está la nueva hornada; especialmente Anna y su visión, a veces pragmática a veces peregrina del mundo, que (cuando estaba en España...) ha sido el mejor apoyo en los momentos duros. También debo destacar a Miguel, a JJ, y a Carlos que aún tienen la ingenua idea de que yo puedo enseñarles algo...

Obligada es la referencia a Jaume, que me ha demostrado que las uniones “contra natura” entre físicos y químicos pueden ser muy fructíferas, además de tremendamente enriquecedoras y divertidas.

En el ámbito más personal es innegable el mérito de mis padres, para mí unos auténticos héroes que, además de principios, me han regalado cada día catorce horas de su tiempo para que yo pueda llegar donde estoy hoy. Gracias también a mis “padres adoptivos”, a Oti por su apoyo sin paliativos en los ratos difíciles y a Jesús por confiarme su mayor tesoro (¡el coche, claro!). Me conformaría si llego a ser la mitad de bueno con mi hijo de lo que vosotros cuatro lo habéis sido conmigo.

A Carlos le debo agradecer su entrega incondicional, no solo conmigo sino con todos los que le rodean, lo que le hace tan especial y a mi “hermana postiza” Sara tantos momentos de auténtica complicidad y cariño, que necesitaría un

par de vidas para contarlos todos. Besotes también para los cuñaaaaaos, que han sido una fuente constante de ánimos y apoyo.

A Kiko, a Aless, a Mijuanamaria, a Pedro Pan y Campanilla, a Xaviol y a la señora de Romero, a Don Vito y Lady Corleone, les agradezco, no lo que son, sinó lo que me hacen ser cuando estamos juntos.

Finalmente solo me queda declarar mi más profundo amor y gratitud a Raquel, sin la cual nada en mi vida tendría sentido. ¡Va por ti!

# ÍNDICE.

<b>PREFACIO.....</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVO.....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>5</b>
1.1 ESTADO DEL ARTE.....	5
1.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.....	7
1.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ÓXIDOS NANOESTRUCTURADOS.....	8
1.4 MÉTODOS DE COMBUSTIÓN.....	13
1.4.1 <i>Técnicas de combustión.....</i>	<i>13</i>
1.4.2 <i>Método de combustión de geles de acrilamida.....</i>	<i>18</i>
1.5 BIBLIOGRAFÍA.....	24
<b>CAPÍTULO 2.- MATERIALES.....</b>	<b>31</b>
2.1 CONDUCTORES IÓNICOS.....	32
2.1.1 <i>ZrO<sub>2</sub> estabilizado.....</i>	<i>33</i>
2.1.2 <i>Sm<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>1,9</sub>.....</i>	<i>35</i>
2.1.3 <i>Aplicaciones.....</i>	<i>37</i>
2.1.3.1 <i>Pilas de combustible de óxido sólido.....</i>	<i>37</i>
2.1.3.2 <i>Sensores de gases.....</i>	<i>43</i>
2.2 ÓXIDOS MAGNETORRESISTIVOS.....	46
2.2.1 <i>Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>.....</i>	<i>49</i>
2.2.2 <i>Aplicaciones.....</i>	<i>50</i>
2.3 CONDUCTORES MIXTOS.....	52
2.3.1 <i>Aplicaciones.....</i>	<i>56</i>
2.4 ÓXIDOS MAGNÉTICOS. FERRITAS.....	58
2.4.1 <i>(AA')B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....</i>	<i>59</i>
2.4.2 <i>Aplicaciones.....</i>	<i>60</i>
2.5 ÓXIDOS SUPERCONDUCTORES.....	63
2.5.1 <i>Cupratos superconductores.....</i>	<i>65</i>
2.5.2 <i>Aplicaciones.....</i>	<i>66</i>
2.6 BIBLIOGRAFÍA.....	71

<b>CAPÍTULO 3.-</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.</b>	<b>75</b>
3.1	DISEÑO DE EXPERIMENTOS EN LA SÍNTESIS DE ÓXIDOS (DoE)	75
3.1.1	<i>Diseños factoriales completos.</i>	77
3.1.2	<i>Diseños factoriales fraccionados.</i>	77
3.1.3	<i>Diseño factorial Plackett-Burman.</i>	78
3.1.4	<i>Representación gráfica de resultados.</i>	79
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	81
3.2.1	<i>Análisis elemental.</i>	81
3.2.2	<i>Reología.</i>	83
3.2.3	<i>Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría.</i>	85
3.2.4	<i>Determinación de la densidad.</i>	87
3.2.5	<i>Difracción de rayos X (DRX).</i>	89
3.2.6	<i>Método de determinación de superficies Brunauer-Emmett-Teller (BET).</i>	90
3.2.7	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM).</i>	90
3.2.8	<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM).</i>	91
3.2.9	<i>Espectroscopia de impedancias.</i>	92
3.2.9.1	Definición de impedancia	94
3.2.9.2	Circuitos equivalentes	95
3.2.9.3	Modelo teórico empleado	97
3.2.9.4	Medidas de espectroscopia de impedancias	99
3.3	BIBLIOGRAFÍA	106
<b>CAPÍTULO 4.-</b>	<b>SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN</b>	<b>109</b>
4.1	$Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$	109
4.1.1	<i>Ensayos preliminares.</i>	109
4.1.1.1	Síntesis vía estado sólido	109
4.1.1.2	Estudio calorimétrico de descomposición de geles	111
4.1.1.3	Estabilidad del $Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ frente a las condiciones de síntesis	115
4.1.2	<i>DoE para la síntesis de <math>Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}</math>.</i>	124
4.1.2.1	Establecimiento de variables	125
4.1.2.2	Matriz de experimentos	130
4.1.3	<i>Caracterización de los geles.</i>	131
4.1.3.1	Difracción de rayos X	132
4.1.3.2	Superficie específica (B.E.T.)	136
4.1.3.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	138
4.1.3.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	143
4.1.3.5	Dispersión láser	151
4.1.3.6	Análisis elemental	158
4.1.4	<i>Análisis y discusión de resultados.</i>	159
4.1.4.1	Tamaño de partícula según DRX	160
4.1.4.2	Superficie específica (B.E.T.)	165
4.1.4.3	Dispersión láser	167
4.1.4.4	Análisis elemental. Contenido en carbono	170
4.1.4.5	Conclusiones del DoE para la síntesis del SDC	172
4.1.5	<i>Conformado y densificación de <math>Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}</math>.</i>	173
4.1.5.1	Prensado uniaxial	174
4.1.5.2	Prensado con aditivos orgánicos	182
4.1.5.3	Tape Casting y multilaminado	188
4.1.6	<i>Caracterización eléctrica de piezas densas de SDC.</i>	214
4.1.6.1	Medidas al aire	215
4.1.6.2	Medidas en atmósfera de oxígeno	220
4.1.6.3	Medidas en atmósfera de nitrógeno	223
4.1.6.4	Medidas en atmósfera de hidrógeno	228
4.1.7	<i>Aplicaciones.</i>	231
4.1.7.1	Pilas de combustible	231
4.1.7.2	Sensores de gases	238

4.2	$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .....	243
4.2.1	<i>Consideraciones previas.</i> .....	243
4.2.1.1	Requisitos y formato de aplicación.....	243
4.2.1.2	Síntesis .....	244
4.2.1.3	Mecanismo de reacción.....	248
4.2.2	<i>Preparación del precursor.</i> .....	249
4.2.2.1	Disolución y efecto del ácido. ....	249
4.2.2.2	Estudio de las condiciones de gelificación. ....	254
4.2.2.3	Estudio de las condiciones de pre-calcinación.....	259
4.2.2.4	Estudio de las condiciones de calcinación.....	266
4.2.3	<i>Reducción del precursor y obtención del <math>\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6</math></i> .....	271
4.2.3.1	Reducción en atmósfera de $\text{Ar}/\text{H}_2$ . ....	272
4.2.3.2	Reducción en atmósfera de $\text{CO} / \text{CO}_2$ .....	281
4.2.4	<i>Aplicaciones. Sensores sin contacto.</i> .....	285
4.3	BIBLIOGRAFÍA.....	289
<b>CAPÍTULO 5.- OTROS ÓXIDOS.....</b>		<b>293</b>
5.1	CONDUCTORES IÓNICOS.....	294
5.1.1	$\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92}$ .....	294
5.1.2	$(\text{RE})_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ ; $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$ . ....	295
5.2	CONDUCTORES MIXTOS.....	299
5.2.1	<i>Manganitas.</i> .....	300
5.2.2	<i>Cobaltitas.</i> .....	307
5.3	ÓXIDOS MAGNÉTICOS. ....	311
5.3.1	<i>Síntesis de MZF micrométrico.</i> .....	311
5.3.2	<i>Síntesis de MZF nanométrico.</i> .....	319
5.4	ÓXIDOS SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA. ....	324
5.4.1	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .....	324
5.4.2	$\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .....	328
5.5	BIBLIOGRAFÍA.....	333
<b>CAPÍTULO 6.- GELES DE POLIACRILAMIDA.....</b>		<b>335</b>
6.1	OBTENCIÓN DE $\text{CeO}_2$ VÍA POLIACRILAMIDA. ....	337
6.2	CARACTERIZACIÓN DEL $\text{CeO}_2$ . ....	339
6.2.1	<i>Difracción de Rayos X.</i> .....	339
6.2.2	<i>Microscopía electrónica de barrido.</i> .....	341
6.2.3	<i>Microscopía electrónica de transmisión.</i> .....	346
<b>CAPÍTULO 7.- SÍNTESIS POR SPRAY-PIRÓLISIS.....</b>		<b>349</b>
7.1	MONTAJE EXPERIMENTAL.....	351
7.2	OBTENCIÓN DE SDC. RESULTADOS EXPERIMENTALES. ....	356
7.2.1	<i>Difracción de Rayos X.</i> .....	356
7.2.2	<i>Microscopía electrónica de transmisión.</i> .....	359
7.2.3	<i>Microscopía electrónica de Barrido.</i> .....	363
7.3	BIBLIOGRAFÍA.....	365
<b>CAPÍTULO 8.- CONCLUSIONES. ....</b>		<b>367</b>
<b>APÉNDICE.....</b>		<b>371</b>



