

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Síntesis y evaluación de la morfología, estructura y parámetros electroquímicos de un material magnetocalórico (MMC) fabricado por autocombustión.**

**Andrea Lucía Muñoz Mizuno**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales  
Medellín, Colombia  
2020



# **Síntesis y evaluación de la morfología, estructura y parámetros electroquímicos de un material magnetocalórico (MMC) fabricado por autocombustión.**

**Andrea Lucía Muñoz Mizuno**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería – Materiales y Procesos**

Director:

Dr. Ing. Néstor Ricardo Rojas Reyes

Codirector:

Dr. Ing. Adrián Augusto Gómez Zapata

Línea de Investigación:

Materiales Cerámicos - Electroquímica

Grupo de Investigación:

Instituto de Minerales CIMEX

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2020



*A mi familia, en especial a mis padres José y Ligia y a mi hermano José Luis por su apoyo incondicional y por creer en mí desde un comienzo.*

*Todos nuestros sueños se pueden hacer realidad si tenemos el coraje de perseguirlos.*

*Walt Disney.*



## **Agradecimientos**

A Dios porque sin su bendición nada de esto hubiese sido posible.

A mis directores Néstor Ricardo Royas Reyes y Adrián Augusto Gómez Zapata, por haber confiado en mí desde el primer día. Por sus conocimientos y valiosos aportes en todo el proceso, con los cuales se logró finalizar esta investigación. Por su acompañamiento constante.

Al Dr. Wilmar Calderón Hernández por haberme recibido en el Laboratorio de Procesos Electroquímicos de la Universidad de Sao Paulo, por apoyarme en la pasantía y por sus aportes para la realización de este trabajo. Así mismo, al Director del laboratorio el Dr. Hercilio Gomes de Melo, quien fue fundamental para el entendimiento de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Al Dr. Jorge Izquierdo, Dr. Sebastián Rudas y Dr. César Isaza de la Institución Universitaria Pascual Bravo, por su colaboración con los equipos para la fabricación de las muestras del material. Agradecimiento especial a sus estudiantes Daniel, Esteban, Emilio y Paula.

Al Dr Carlos Paucar, de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, por el préstamo del laboratorio y equipos de Química para la síntesis del material.

Al Dr Juan Felipe Santa y a la Ing. Claudia Betancur e Ing. Santiago Tobón del Instituto Tecnológico Metropolitano, por el apoyo con la máquina universal para prensar las muestras.

Al Instituto de Minerales CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín y a las personas que lo componen, Dr Oswaldo Bustamante, Dr Oscar Jaime Restrepo, Ms. Ing. Galy, Ana, Ing. Rosa.

Al Dr. Hugo Estupiñan y su estudiante Ms. Ing. James Rosero del Departamento de Materiales y Minerales de la Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, por el préstamo y apoyo con el potencióstato y el SEM.

Al Dr. Oswaldo Morán y Dr. Víctor Zapata de la Escuela de Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, por sus aportes sobre las propiedades de los materiales magnetocalóricos.

A la Universidad Nacional de Colombia y al Departamento de Materiales y Minerales.

Al Departamento del Atlántico y a Colciencias por su apoyo económico a través de la Convocatoria 809 Formación de capital humano de alto nivel para las regiones - Atlántico.

A mis compañeros y amigos de esta Maestría: Claudia, Johnattan y Carlos, gracias por su amistad.

A mis amigos: Adriana, Luisa, Xiomara, Andrés y Anthony, porque aún en la distancia fueron un gran apoyo.



## Productos Académicos

1. Congreso Internacional - Póster: Andrea Muñoz Mizuno, Adrián Gómez Zapata, Néstor Rojas Reyes, Oswaldo Morán, Jorge Luis Izquierdo, Hugo Armando Estupiñán Durán, Javier Sebastián Blásquez Gámez y Jhon Jairo Ipus Bados. “Electrochemical impedance measurements on  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.07$ ) manganites synthesized by mechanical alloying and auto-combustion routes”. XXVIII International Materials Research Congress, Agosto de 2019. Cancún, México.
2. Congreso Internacional - Póster: Andrea Muñoz Mizuno, Adrián Gómez Zapata, Néstor Rojas Reyes, Oswaldo Morán, y Hugo Armando Estupiñán Durán, “Efecto del níquel en la respuesta electroquímica de materiales magnetocalóricos sintetizados por reacción en estado sólido y autocombustión”. X Congreso Internacional de Materiales, Octubre de 2019. Bucaramanga, Colombia.
3. Simposio Internacional - Presentación oral: Andrea Muñoz Mizuno, Adrián Gómez Zapata, Néstor Rojas Reyes, Oswaldo Morán, José Wilmar Calderón Hernández y Hercilio Gomes de Melo. “Efeito do níquel sobre o comportamento eletroquímico de materiais magnetocalóricos sintetizados por combustão em solução”. Simpósio MetMat USP 2019, Noviembre de 2019. São Paulo, Brasil.



## Resumen

El efecto magnetocalórico (EMC) consiste en el cambio de temperatura que experimenta un material magnético cuando éste es expuesto a un campo magnético externo variable. Alrededor de la temática del EMC se han desarrollado varios tipos y familias de materiales magnetocalóricos (MMC), dentro de los cuales se encuentran los materiales magnetocalóricos cerámicos (MMCC), y dentro de éstos, las manganitas de lantano. Estas últimas se han convertido en foco de interés investigativo, debido a las buenas propiedades que se han obtenido para aplicaciones tecnológicas en el área de la refrigeración en estado sólido. En estudios sobre refrigeración magnética, un punto que debe tenerse en cuenta; pero que ha sido poco evaluado, es la interacción entre el MMC y el fluido en el que estará inmerso, es decir, la estabilidad química y la degradación del material cuando se expone a la acción oxidante/corrosiva/erosiva del fluido de trabajo. Las manganitas sintetizadas en el presente trabajo, tienen la fórmula general  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ), las cuales fueron fabricadas por autocombustión. Al MMC obtenido se le realizó una caracterización morfológica y estructural mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y difracción de rayos X, respectivamente. El comportamiento electroquímico del material en estudio se evaluó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización potenciodinámicas en una solución de NaCl al 3,5%. Los resultados electroquímicos mostraron que los valores de  $E_{\text{corr}}$  fueron de 2; 87; 79 y 88 mV y los de  $i_{\text{corr}}$  de 0,78; 0,55; 0,48 y 0,39  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para  $x = 0; 0,02; 0,07$  y 0,1, respectivamente, indicando que el dopaje con níquel podría mejorar la resistencia electroquímica del material. Por otro lado, el posible mecanismo de degradación identificado del MMC es la disolución, evidenciado en las curvas de sobrepotencial, las micrografías SEM y en el cambio de coloración observado en el electrolito al finalizar los ensayos de polarización.

**Palabras clave:** Efecto magnetocalórico; manganitas de lantano; degradación del material; EIS.

## Abstract

The magnetocaloric effect (EMC) is defined as the heating or cooling of magnetic material when the applied magnetic field changes. Various types and families of magnetocaloric materials (MMC) have been developed around the theme of EMC, within which are ceramic magnetocaloric materials (MMCC), and within these, lanthanum manganites. The last one has become a focus of research interest, due to the good properties that have been obtained for technological applications in the area of solid state refrigeration. In studies on magnetic refrigeration, a point that must be taken into account; but that is poorly evaluated, is the interaction of the working fluid with the magnetocaloric material, that is, the chemical stability and degradation of the material when exposed to the corrosive/erosive action of the working fluid. The manganites synthesized in this work, have the general formula  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ), which were made by solution combustion method. Morphological and structural characterization was performed by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction, respectively. Electrochemical behavior was evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Potentiodynamic Polarization curves in a 3.5% NaCl solution. The electrochemical results indicated that the  $E_{\text{corr}}$  values were 2; 87; 79 and 88 mV and for the  $i_{\text{corr}}$  were 0,78; 0,55; 0,48 and 0,39  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  for  $x = 0; 0.02; 0.07$  and 0.1, indicating that doping with nickel could improve the electrochemical resistance of the material. On the other hand, the possible mechanism of degradation of the MMC is the dissolution, evidenced in the overpotential curves, the SEM micrographs and in the color change observed in the electrolyte at the end of the polarization tests.

**Keywords:** Magnetocaloric effect; lanthanum manganites; materials degradation; EIS.



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Synthesis and evaluation of the morphology, structure and electrochemical parameters of a magnetocaloric material (MMC) manufactured by auto-combustion.**

**Andrea Lucía Muñoz Mizuno**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales  
Medellín, Colombia  
2020



# Contenido

	Pág.
<b>Agradecimientos</b> .....	<b>VII</b>
<b>Productos Académicos</b> .....	<b>IX</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>XI</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XVII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XX</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Antecedentes Teóricos</b> .....	<b>5</b>
1.1 Efecto magnetocalórico (EMC) .....	5
1.2 Materiales magnetocalóricos $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ .....	8
1.3 Método de síntesis: Autocombustión .....	10
1.4 Técnicas de caracterización electroquímica.....	13
1.4.1 Polarización potenciodinámica .....	13
1.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	13
1.5 Caracterización electroquímica de materiales magnetocalóricos .....	14
1.6 Caracterización electroquímica de materiales cerámicos.....	19
<b>2. Materiales y Métodos</b> .....	<b>21</b>
2.1 Síntesis de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ por el método de autocombustión.....	21
2.2 Caracterización morfológica y estructural de la manganita. ....	26
2.2.1 Caracterización morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barrido. 26	
2.2.2 Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X. ....	27
2.3 Evaluación de las características electroquímicas. ....	28
2.4 Determinación de correlación entre propiedades electroquímicas en función del dopaje con níquel y las características estructurales de esta.....	29
<b>3. Resultados y Discusión</b> .....	<b>31</b>
3.1 Caracterización morfológica y estructural de la manganita .....	31
3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido .....	31
3.1.2 Difracción de Rayos X.....	36
3.2 Caracterización electroquímica.....	38
3.2.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	38
3.2.2 Polarización Potenciodinámica.....	42

XVI Síntesis y evaluación de la morfología, estructura y parámetros electroquímicos de un material magnetocalórico (MMC) fabricado por autocombustión.

---

3.3	Correlación entre propiedades electroquímicas en función del contenido de níquel y de las propiedades estructurales. ....	49
<b>4.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>55</b>
4.1	Conclusiones.....	55
4.2	Recomendaciones.....	57
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>59</b>



## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1.</b> Ciclo de refrigeración magnética [18].....	6
<b>Figura 1-2.</b> Vista esquemática de la estructura de la perovskita cúbica con fórmula general $ABO_3$ [32]. .....	9
<b>Figura 1-3.</b> Estructura cristalina del material $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [34]. .....	9
<b>Figura 1-4.</b> Descripción esquemática de los tres pasos principales en la síntesis de combustión en solución (SCS). [Adaptado de [7]].....	11
<b>Figura 1-5.</b> Micrografía de SEM de (a) $CuMn_2O_4$ y (b) $CoMn_2O_4$ , sinterizados a $400^\circ C$ [44]. .....	12
<b>Figura 1-6.</b> a) Pruebas de corrosión realizadas en diferentes muestras de $La(Fe,Co)_{13-x}Si_x$ utilizando varios fluidos [51], b) Curva de polarización potenciodinámica de compuestos de $LaFe_{11.5-x}Mn_xSi_{1.5}$ [15]. .....	15
<b>Figura 1-7.</b> a) Diagrama de la velocidad de corrosión de los compuestos $LaFe_{11-x}Cr_xSi_{1.5}$ ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ ) en agua destilada ( $T: 30^\circ C$ ) [16], b) Curvas de polarización potenciodinámica de compuestos $LaFe_{11-x}Cr_xSi_{1.5}$ ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ ) en agua destilada ( $T: 30^\circ C$ ), c) Diagramas de impedancia de Nyquist de compuestos $LaFe_{11-x}Cr_xSi_{1.5}$ ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ ) en agua destilada ( $T: 30^\circ C$ ) [16]. .....	16
<b>Figura 1-8.</b> a) Diagrama de la tasa de corrosión de los compuestos de $La(Fe, Co, Si)_{13}C$ en agua destilada [52], b) Curvas de polarización potenciodinámica para compuestos de $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ , $LaFe_{10.87}Co_{0.63}Si_{1.5}$ y $LaFe_{10.87}Co_{0.63}Si_{1.5}C_{0.2}$ [52], c) Diagrama de Nyquist y d) su correspondiente circuito equivalente.....	17
<b>Figura 1-9.</b> a) Curvas de polarización potenciodinámica del Gd comparado con muestras con recubrimiento de Al [53], b) Curvas de polarización de aleaciones $Gd_{100-x}Zr_x$ ( $x=0; 0.5; 1; 1.5$ , and 2) en agua destilada [54]. .....	18
<b>Figura 1-10.</b> Imágenes SEM de compuestos $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ con exceso de La. (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15% en peso; e) Curvas de polarización potenciodinámica de compuestos $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ con exceso de La [55]. .....	18
<b>Figura 1-11.</b> Curva de polarización de $Mn_{1.05}Fe_{0.9}P_{0.5}Si_{0.5}Cu_x$ medida en solución de NaCl 0,5 mol/L a $25^\circ C$ [56]. .....	19
<b>Figura 2-1.</b> Síntesis del material $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ mediante autocombustión, a) Calentamiento y agitación de la solución, b) Formación del gel, c) Combustión, d) Polvo de $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ . .....	24
<b>Figura 2-2.</b> a) Horno empleado para los tratamientos térmicos. b) Tratamiento térmico aplicado al polvo de la manganita $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ . .....	24

<b>Figura 2-3.</b> Máquina universal de ensayos Shimadzu: a) Vista frontal, b) Módulo de compresión empleado para prensar el polvo de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .....	25
<b>Figura 2-4.</b> Tratamiento térmico aplicado a las pastillas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .....	25
<b>Figura 2-5.</b> Muestras sinterizadas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .....	26
<b>Figura 2-6.</b> Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo FEI Inspect F50. .	27
<b>Figura 2-7.</b> Difractómetro Bruker D8 Advance Eco. ....	28
<b>Figura 2-8.</b> a) Potenciostato/galvanostato GAMRY referencia 600, b) Montaje para llevar a cabo la caracterización electroquímica.....	29
<b>Figura 3-1.</b> Micrografías del material $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ en polvo a) $x = 0$ ; b) $x = 0,02$ ; c) $x = 0,07$ ; d) $x = 0,1$ .....	32
<b>Figura 3-2.</b> Micrografías del material $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ en polvo ( $x = 0$ ), a) FE-SEM, b) TEM. ....	32
<b>Figura 3-3.</b> Micrografías de la superficie de las pastillas sinterizadas del material $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ a) $x = 0$ ; b) $x = 0,02$ ; c) $x = 0,07$ ; d) $x = 0,1$ .....	33
<b>Figura 3-4.</b> Micrografías SEM y análisis EDS de la superficie lijada de las pastillas del material $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ a) $x = 0$ ; b) $x = 0,02$ ; c) $x = 0,07$ ; d) $x = 0,1$ a 10000 X.....	35
<b>Figura 3-5.</b> Difractograma de rayos X de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido por autocombustión.....	36
<b>Figura 3-6.</b> Difractograma de rayos X $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0$ ; 0,02; 0,07; 0,1). ....	37
<b>Figura 3-7.</b> Diagrama de Bode: Módulo de Impedancia en función de la frecuencia para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0$ ; 0,02; 0,07; 0,1) en un electrolito de NaCl al 3,5%. ....	40
<b>Figura 3-8.</b> Diagrama de Bode: Ángulo de fase en función de la frecuencia para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0$ ; 0,02; 0,07; 0,1) en un electrolito de NaCl al 3,5%. ....	41
<b>Figura 3-9.</b> Diagrama de Nyquist para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0$ ; 0,02; 0,07; 0,1) en un electrolito de NaCl al 3,5%. ....	42
<b>Figura 3-10.</b> Curvas de polarización potenciodinámica para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0$ ; 0,02; 0,07; 0,1) en un electrolito de NaCl al 3,5%. ....	43
<b>Figura 3-11.</b> Curvas de sobrepotencial para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0$ ; 0,02; 0,07; 0,1) en un electrolito de NaCl al 3,5%. ....	45
<b>Figura 3-12.</b> Esquema de la curva de polarización potenciodinámica (sobrepotencial en función de la densidad de corriente), indicando los puntos <i>Edis</i> e <i>Idis</i> escogidos para el análisis de las curvas del material estudiado.....	46
<b>Figura 3-13.</b> Muestras y electrolito después del ensayo de Polarización Potenciodinámica hasta 1,5V vs Ag/AgCl (3M KCl) de la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0$ ; 0,02; 0,07; 0,1) en un electrolito de NaCl al 3,5%. ....	48
<b>Figura 3-14.</b> Micrografías SEM de la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0$ ; 0,02; 0,07; 0,1) en un electrolito de NaCl al 3,5% después del ensayo electroquímico. ....	49
<b>Figura 3-15.</b> Variación del Potencial de Circuito Abierto (OCP) en un electrolito de NaCl al 3,5% y de los parámetros <i>a</i> y <i>c</i> para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0$ ; 0,02; 0,07; 0,1).....	50

---

<b>Figura 3-16.</b> Variación de la Resistencia a la transferencia de carga ( $R_p$ ) para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5% y del volumen de la celda unitaria ( $V_{\text{celda}}$ ) de la manganita. ....	51
<b>Figura 3-17.</b> Variación del $E_{\text{corr}}$ en función del contenido de níquel para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%. ....	52
<b>Figura 3-18.</b> Variación del potencial de disolución $E_{\text{dis}}$ en función del contenido de níquel para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%. ....	53
<b>Figura 3-19.</b> Variación de la corriente de disolución $I_{\text{dis}}$ en función del contenido de níquel para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%. ....	54

## Lista de tablas

Pág.

<b>Tabla 2.1.</b> Valencia de los elementos presentes en la síntesis de la manganita. ....	22
<b>Tabla 2.2.</b> Cantidad de reactivo para la síntesis de un (1) gramo de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , mediante autocombustión. ....	23
<b>Tabla 3.1.</b> Tamaño de grano de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . ....	34
<b>Tabla 3.2.</b> Parámetros estructurales resultantes del refinamiento Rietveld del espectro de rayos X obtenido de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . ....	37
<b>Tabla 3.3.</b> OCP vs Ag/AgCl (KCl 3M) en función del tiempo para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en una solución de 3,5% de NaCl. ....	38
<b>Tabla 3.4.</b> Parámetros electroquímicos $E_{corr}$ e $i_{corr}$ para la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%. ....	44
<b>Tabla 3.5.</b> Valores de potencial y densidad de corriente de disolución. ....	47

# Introducción

El fenómeno conocido como efecto magnetocalórico (EMC) fue descubierto en 1881 y consiste en un cambio reversible de la temperatura de un material expuesto a un campo magnético. Para que este cambio de temperatura tenga lugar, es preciso que el estado magnético del material afectado por el campo sea alterado instantáneamente, lo que se conoce como transición magnética y ocurre generalmente a temperaturas cercanas a la temperatura de Curie. En ese momento la configuración magnética de los átomos cambia, provocando una disminución de temperatura lo que se conoce como efecto negativo, o se produce un aumento de temperatura, o efecto positivo. Este efecto ha sido utilizado por la física de bajas temperaturas desde los años treinta, pero sólo hasta los años noventa, la tecnología de la refrigeración magnética comenzó a tener logros y desarrollos significativos, gracias a los avances de la ciencia de materiales, lo que ha permitido que el efecto haya podido ser utilizado a temperatura ambiente [1].

Alrededor de la temática del EMC se han desarrollado muchos tipos y familias de materiales magnetocalóricos (MMC) y dentro de éstos, a su vez, las manganitas de lantano se han convertido en foco de interés investigativo, debido a las buenas propiedades que se han obtenido en este tipo de materiales para aplicaciones tecnológicas relacionadas con nanomedicina, desarrollo de sensores biomagnéticos, procesos de catálisis, almacenamiento de datos, dispositivos nanoelectrónicos y refrigeración magnética (RM) [2]. Una de las aplicaciones es la RM, en donde el MMC queda inmerso en un fluido que va a transportar la energía del MMC hacia el medio refrigerado, dicho fluido al igual que el MMC es afectado por campos magnéticos, cambios de temperatura, vibraciones y condiciones ambientales, los cuales son los principales efectos que afectan la vida útil de cualquier MMC Cerámico (MMCC) [3].

Los dispositivos basados en RM presentan ventajas relevantes en comparación con la tecnología comercial estándar basada en compresión de gas: consumen menos energía, generan menores niveles de ruido y eliminan la contaminación ambiental (extinción

completa de los fluidos de refrigeración estándar) [4], entre otros. La tecnología de la RM es la próxima generación en sistemas de refrigeración que mitigará los problemas ambientales generados por los gases refrigerantes, lo que indica que en el proyecto se trabaja con un tema de interés mundial, de gran importancia investigativa y que requiere de trabajos de exploración que brinden soluciones en un corto plazo a temas que aún no se han tenido muy en cuenta, como es la interacción del MMCC con el fluido de trabajo durante su proceso de intercambio térmico, con el fin de conocer sus propiedades fisicoquímicas, comprender su desempeño y proyectar su vida útil [5].

Son pocos los estudios sobre degradación en MMCC que se conocen hasta hoy [5], [6], y se observa en los reportes analizados que no se hace mención a alguna correlación entre las variables involucradas, como son, campos magnéticos, cambios de temperatura, influencia del fluido sobre el material, entre otras; en procesos de intercambio térmico con los cuales se pueda predecir o estimar el tiempo de vida útil o la degradación de este tipo de materiales a diferentes condiciones operacionales.

Las manganitas estudiadas en este proyecto tienen la fórmula general  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ), las cuales fueron sintetizadas por medio de la ruta de autocombustión, porque es un proceso rápido, no requiere equipos especializados y permite sintetizar materiales con partículas de tamaño nanométrico [7], a diferencias de otros métodos de síntesis como estado sólido [8], sol-gel [9], coprecipitación, polimerización de acrilamida [10]. Estas manganitas son consideradas como materiales prometedores para su uso en los dispositivos de la RM debido a que la transición del estado ferromagnético al paramagnético cerca de la temperatura de Curie se puede ajustar, por ejemplo, mediante dopaje con otro tipo de elementos químicos. Otra de las ventajas de este material, es que sus propiedades magnéticas y magnetocalóricas presentan valores que están dentro de rangos aceptables para la tecnología de la RM. En el presente trabajo de tesis la manganita es dopada con Ni que ocupa sitios del Mn porque se ha observado que la magnetización, la temperatura de Curie (TC) y el cambio de entropía magnética disminuyen por la sustitución de una gran cantidad de Cr, Fe, Co y Ni en el sitio del Mn [11]. También se observa que la adición de  $\text{Ni}^{2+}$  aumenta el valor de la potencia relativa de enfriamiento de la manganita, en comparación con una manganita sin dopaje de Ni [12]. Los porcentajes de Ni estudiados en este trabajo son 0, 2, 7 y 10%, porque estudios

anteriores verificaron que hasta 10% de Ni no se produce una transformación de fase estructural en el material [13] [14].

Por esto, la presente investigación busca sintetizar un MMCC mediante autocombustión e identificar correlaciones entre propiedades electroquímicas del MMCC con la variación del porcentaje de níquel y con las características estructurales del mismo. Así como caracterizar el comportamiento electroquímico del material en una solución de NaCl con el fin de simular un ambiente altamente corrosivo, como lo es el agua de mar [15], [16].

En el presente trabajo, el primer capítulo hace referencia a los antecedentes sobre el EM, sobre la autocombustión como método de síntesis, y a cerca de los MMC, haciéndose énfasis en los diferentes estudios sobre el comportamiento electroquímico de los MMC que se encuentran reportados hasta el momento. En el segundo capítulo se realiza una descripción de los diferentes materiales y métodos utilizados en la síntesis del MMC mediante el proceso de autocombustión y de las diferentes técnicas empleadas para su caracterización, como SEM-EDS, DRX, EIS y Polarización Potenciodinámica. El tercer capítulo presenta los resultados obtenidos en cuanto a morfología, estructura y comportamiento electroquímico del MMC, así como la discusión de los resultados encontrados, los cuales están acordes con la bibliografía consultada, y la información no reportada para este MMC resulta de gran interés y motivación para seguir con el estudio electroquímico de este material.

# Objetivos

## Objetivo General

Sintetizar y evaluar la morfología, estructura y parámetros electroquímicos de un material magnetocalórico (MMC) fabricado por autocombustión.

## Objetivos Específicos

- Evaluar las propiedades morfológicas y estructurales del material magnetocalórico  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) sintetizado por autocombustión.
- Evaluar características electroquímicas del material magnetocalórico  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en una solución de NaCl.
- Establecer posibles correlaciones entre propiedades electroquímicas del material magnetocalórico  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con la variación del porcentaje de níquel y las características estructurales de éste.



# 1. Antecedentes Teóricos

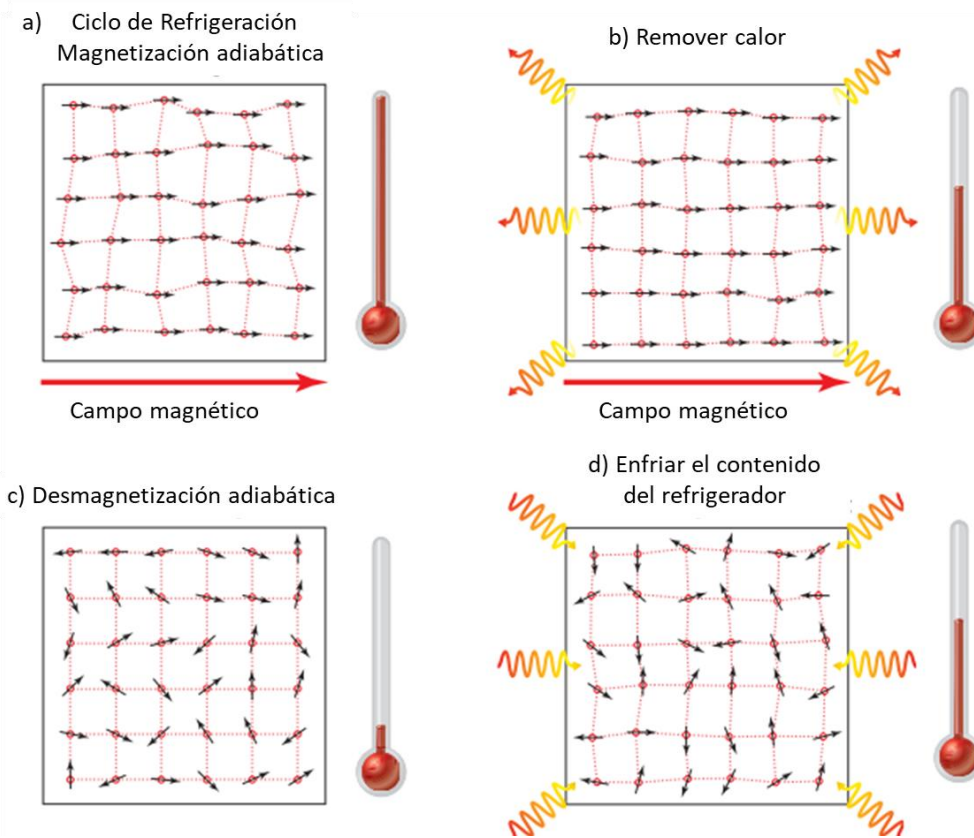
Alrededor del 15% del consumo total de energía en el mundo se usa para refrigeración o aire acondicionado. La sociedad moderna depende de la refrigeración disponible, es imprescindible en casi todas nuestras tareas cotidianas, como son la conservación de alimentos y la climatización de ambientes. Sin embargo, la tecnología basada en procesos de compresión y expansión de un gas en los refrigeradores de compresión de vapor ya ha llegado a un nivel tal de desarrollo, que los valores en el aumento de su eficiencia, no son muy significativos. Además, el uso de gases como los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) son perjudiciales para el medio ambiente, por el daño a la capa de ozono [17].

La refrigeración magnética (RM) es más eficiente energéticamente comparada con el proceso basado en la compresión/expansión de gases, debido a que los prototipos de RM pueden alcanzar el 60% de la eficiencia ideal (Carnot), mientras que las mejores unidades de refrigerador convencionales pueden alcanzar solo el 40% [18], [19]. Por esta razón, se han realizado varios estudios y desarrollos alrededor de la RM [20]–[22], la cual hace uso del principio del efecto magnetocalórico (EMC) y de los materiales magnetocalóricos (MMC) y muy pronto comenzará a hacer un reemplazo paulatino de la refrigeración por gas [23]–[25].

## 1.1 Efecto magnetocalórico (EMC)

Se describe el EMC como el comportamiento térmico de un material cuando éste es expuesto a un campo magnético cambiante. Este efecto es intrínseco a los materiales magnéticos debido al acoplamiento de la subred magnética con el campo magnético [26].

Figura 1-1. Ciclo de refrigeración magnética [18].



La explicación de un ciclo típico de refrigeración magnética se puede observar en la Figura 1-1, en la cual se deben tener en cuenta los momentos magnéticos y la red de un MMC. A una temperatura finita y en ausencia de un campo magnético externo, la orientación de los momentos magnéticos fluctúa y la red vibra de cierta manera en función de la temperatura del MMC. Cuando se aplica un campo magnético externo, los momentos magnéticos se orientan paralelos a ese campo, disminuyendo la entropía asociada con el subsistema magnético. Si el proceso de magnetización se realiza adiabáticamente, la disminución de la entropía magnética se compensa con un aumento de la entropía reticular, lo que provoca un aumento de la temperatura de la muestra. En esa etapa, se puede emplear un fluido de transferencia de calor (por ejemplo, agua si se está cerca de la temperatura ambiente) para enfriar el MMC a su temperatura inicial. Posteriormente, se produce un proceso de desmagnetización adiabática, que aumenta la entropía magnética de la muestra y, por lo tanto, disminuye su entropía y temperatura en la red. Para enfriar el contenido del refrigerador, el calor se extrae pasando un fluido de transferencia de calor a través del

MMC. Al realizar estos cuatro pasos cíclicamente, se puede construir un refrigerador magnético [18].

Alrededor de la temática del EMC existen muchos tipos y familias de MMC que se han investigado exhaustivamente tratando de encontrar el MMC ideal, dentro de los cuales, los materiales basados en tierras raras despertaron un interés particular en décadas pasadas gracias al descubrimiento del efecto magnetocalórico gigante (EMCG) en la aleación  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  realizado por Pecharsky y Gschneider en el año 1997 [27]. Si bien este material y las diferentes aleaciones metálicas que se han formulado y fabricado con éste y otros lantánidos han mostrado tener el mejor comportamiento magnetocalórico, pero al momento de ser implementados en dispositivos de RM cuentan con algunas desventajas como: procesos de fabricación complejos, materias primas poco disponibles, costosas y cuyos procesos de extracción y beneficio generan altos impactos ambientales, y presentan una muy baja resistencia a la corrosión, entre otras [28].

El MMC es clave para el desarrollo de dispositivos de RM competitivos. Por lo general, un material candidato a refrigerante magnético se caracteriza por presentar buenas propiedades magnetocalóricas en campos magnéticos relativamente bajos ( $\leq 1,5$  T) los cuales se pueden obtener con imanes permanentes [22].

Para lograr una mayor eficiencia (frecuencia de operación y potencia de enfriamiento) en el funcionamiento de los MMC, estos deben tener; dentro de otras; las siguientes características:

- ❖ Pequeña histéresis magnética y térmica.
- ❖ Una gran resistencia eléctrica para mantener baja la corriente de Foucault.
- ❖ Una gran conductividad térmica para minimizar los gradientes de temperatura.

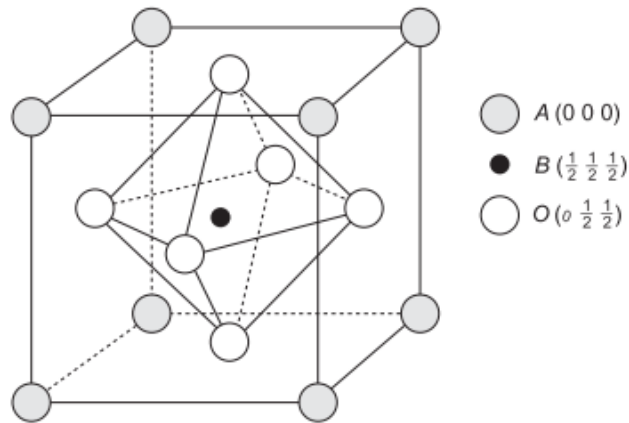
Además, existen ciertos requisitos prácticos: el refrigerante debe estar disponible comercialmente y su costo debe ser razonable. Es deseable que el material no sea tóxico, no se corroa, y que el proceso de fabricación que se requiere para llevar el refrigerante a la forma en que éste será utilizado en el sistema (por ejemplo, cristalización o sinterización) sea simple relativamente. También beneficia que el dispositivo construido proporcione un buen contacto térmico con el refrigerante [29].

Un MMC además de poseer buenas propiedades magnetocalóricas también debe cumplir con una serie de requerimientos adicionales que se deben considerar para su utilización como material refrigerante en la tecnología de la RM, dentro de los cuales se encuentran estabilidad mecánica, elementos constituyentes no tóxicos, y estabilidad química. En contraste con los compuestos intermetálicos como las aleaciones de  $\text{La}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Ge}_2$  y de  $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ , los óxidos de manganeso (manganitas) pueden responder bien a estas restricciones prácticas, lo cual compensa sus relativamente moderados efectos magneto-térmicos [16], [17], [27]. Dentro de los MMC cerámicos se encuentran las manganitas con fórmula general  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (R = elementos de tierras raras como La, Nd, Pr y Sm; A = tierra alcalina divalente, como Ca, Ba y Sr), las cuales han despertado un gran interés debido a sus elevados niveles de EMC cercanos a temperatura ambiente, y también que presentan la posibilidad de ajustar sus propiedades magnetocalóricas, bien sea por medio de dopaje o por el tipo de proceso de síntesis utilizado [30], [31]. Se proyecta que los materiales de manganita con propiedades magnetocalóricas superiores, y bajo costo de procesamiento, serán la opción de la futura tecnología de RM [17].

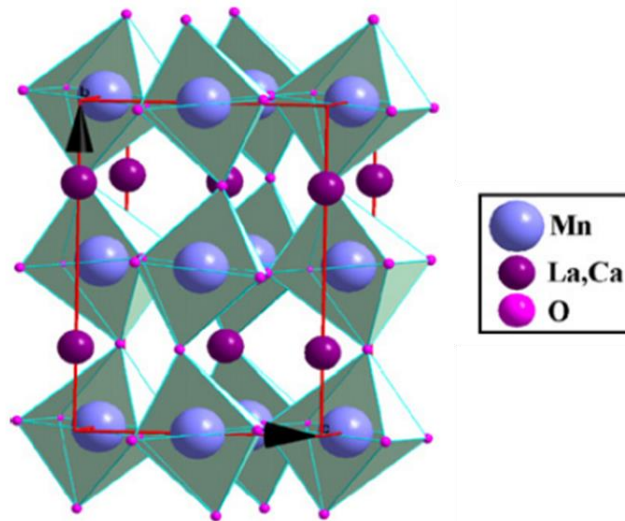
## 1.2 Materiales magnetocalóricos $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$

Las manganitas ferromagnéticas de lantano  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , donde A = Ca, Sr, Ba, atraen gran atención principalmente debido a su magnetorresistencia colosal (MRC), que se observa cerca de la temperatura de Curie [31]. Las manganitas con CMR presentan una estructura cristalina tipo perovskita, que no es completamente perfecta. En la verdadera celda de perovskita (Figura 1-2), los átomos de tierras raras (y los átomos de tierras alcalinas) ocupan el sitio A, y el manganeso ocupa el sitio B central dentro del octaedro de oxígeno, y el ángulo de enlace Mn-O-Mn sería igual a  $180^\circ$  [32]. En las manganitas de lantano real, la estructura de la perovskita está siempre algo distorsionada, de modo que la simetría de la red es menor que la cúbica [33], como lo muestra la Figura 1-3. Las distorsiones de la estructura cúbica ocurren principalmente porque los octaedros de oxígeno se giran uno con respecto al otro.

**Figura 1-2.** Vista esquemática de la estructura de la perovskita cúbica con fórmula general  $ABO_3$  [32].



**Figura 1-3.** Estructura cristalina del material  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  [34].



Debido a su gran efecto magnetocalórico, las manganitas tipo perovskita con la fórmula general  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , pueden considerarse como materiales prometedores para su aplicación en la tecnología de la RM, ya que muestran una transición del estado ferromagnético al estado paramagnético cerca de la temperatura de Curie ( $T_C$ , temperatura de transición) donde el EMC alcanza un máximo [35],[36].

El estudio del efecto del dopaje en el sitio del Mn con otros elementos con diferente configuración electrónica y radio iónico, como Hierro (Fe), Cobalto (Co), Cromo (Cr) y

Níquel (Ni), es importante debido al significativo papel que juegan los iones del Mn en la magnetoresistencia colosal de los materiales [37].

El sistema de manganita dopado con Ni es de particular interés porque, el EMC, la transición de metal-aislante (M-I) y los efectos de MR se pueden sintonizar mediante el dopaje de Ni en sitios del Mn en un amplio rango de temperaturas operativas [38]. Se observa que la magnetización, la temperatura de Curie (TC) y el cambio de entropía magnética disminuyen por la sustitución de una gran cantidad de Cr, Fe, Co y Ni en el sitio del Mn [11]. También se observa que la adición de Ni<sup>2+</sup> aumenta el valor de la potencia relativa de enfriamiento de la manganita, en comparación con una manganita sin dopaje de Ni [12].

Una serie de rutas sintéticas como estado sólido [8], sol-gel [9], coprecipitación, polimerización de acrilamida [10], combustión en solución [38] y otras, han sido empleadas para la preparación de manganitas de lantano sustituidas con tierras alcalinas.

Entre estos métodos de síntesis, se destaca el de autocombustión o combustión en solución, el cual se empleó en esta investigación, debido a que es un proceso rápido, no necesita equipos especializados, permite sintetizar materiales con partículas de tamaño nanométrico y permite formar la fase deseada del material en una sola etapa.

### **1.3 Método de síntesis: Autocombustión**

El método de autocombustión consiste básicamente en tres pasos principales: 1) formación de la mezcla de combustión, 2) formación del gel y 3) combustión del gel, como se esquematiza en la Figura 1-4. En el paso 1, se mezclan los precursores; cuyos pesos han sido previamente calculados estequiométricamente, con el combustible y agua destilada [7]. Este método se basa en la preparación de una solución equimolar de precursores de metales, luego se le adiciona un agente promotor de la ignición (combustible), en la cual el agua se evapora lentamente hasta la formación de un gel o resina, le sigue un aumento de temperatura hasta la temperatura de autocombustión, generando una reacción exotérmica, la cual es la responsable de la combustión y de la formación del material en polvo. El mecanismo de formación del gel no ha sido explicado de una forma clara, pero

se sabe que el compuesto orgánico se acompleja de manera diferente con el metal, dependiendo del metal empleado para la síntesis. En este trabajo se emplea la glicina como combustible, la cual se enlaza a través del grupo carboxilo si el metal es alcalino o alcalinotérreo, o se enlaza a través del grupo amino si el metal es de transición. Esto genera características diferentes del gel [39].

**Figura 1-4.** Descripción esquemática de los tres pasos principales en la síntesis de combustión en solución (SCS). [Adaptado de [7]].



Las ventajas de los métodos por combustión sobre otras técnicas químicas son, el uso de la energía química menos costosa en lugar de energía externa, la alta velocidad del proceso debido al calentamiento progresivo del frente de combustión, el calor liberado capa por capa asegura la posibilidad de operar con grandes cantidades de materia, y la posibilidad de incorporarlo en una línea de producción industrial [40].

La alta temperatura de combustión en la síntesis por combustión en solución (SCS) o autocombustión, se relaciona con el cambio de entalpía entre los reactivos y productos. Este aumento de la temperatura garantiza un alto rendimiento de la reacción y la cristalinidad del producto, característica que permite omitir un paso adicional como por ejemplo las calcinaciones a altas temperaturas. Por otra parte, la gran cantidad de gases que se forman durante la SCS inhiben el crecimiento de la partícula, y se favorece la obtención de polvos muy finos, de tamaño nanométrico [40].

## 12 Síntesis y evaluación de la morfología, estructura y parámetros electroquímicos de un material magnetocalórico (MMC) fabricado por autocombustión.

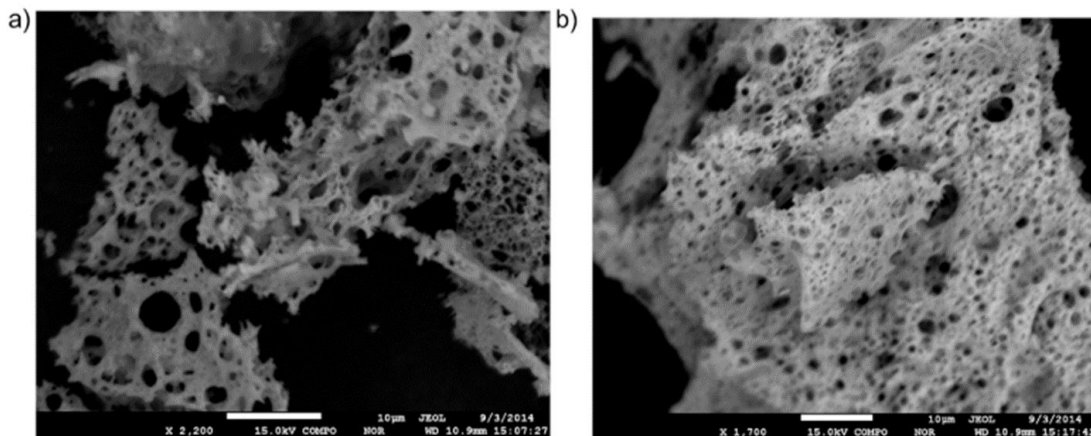
---

El proceso de autocombustión representa un método de síntesis innovador para materiales nanométricos, porque es un método simple, que no requiere equipos especializados y costosos. Además que es un método rápido comparado con otros métodos como la reacción en estado sólido o sol-gel [41]. Una desventaja de este método es el difícil control de la morfología de la partícula debido a la alta temperatura y a la alta velocidad de reacción [42].

El método SCS ha sido utilizado para la preparación de polvos de manganitas, empleando una mezcla de precursores como nitratos, acetatos, oxalatos, cloruros y sus mezclas; y varios combustibles (glicina, urea, etilenglicol, ácido cítrico, entre otros) [43]. Utilizando nitratos y acetatos con glicina como combustible se obtienen partículas de tamaño de 100 nm y materiales monofásicos, sin presencia de impurezas [43].

Por el método de autocombustión también es posible emplear mezclas solo de nitratos, con los cuales se obtienen estructuras porosas y superficies rugosas [44], dos ejemplos de esta morfología se ilustran en la **Figura 1-5**, con rendimientos de la reacción cercanos al 100%.

**Figura 1-5.** Micrografía de SEM de (a)  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  y (b)  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , sinterizados a  $400^\circ\text{C}$  [44].





## 1.4 Técnicas de caracterización electroquímica

Los fenómenos de corrosión involucran reacciones de oxidación-reducción que se dan en la interfase entre el material y el electrolito donde sucede un movimiento de cargas eléctricas; el estudio de estos fenómenos se realiza mediante técnicas electroquímicas. Existen dos técnicas principales: Polarización Potenciodinámica y la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica [45], [46].

### 1.4.1 Polarización potenciodinámica

La polarización potenciodinámica es una técnica electroquímica la cual es aplicada a materiales a los que se les quiere evaluar el comportamiento relacionado a los efectos de la corrosión como la velocidad y el tipo de corrosión que puedan presentar. Esta técnica proporciona información sobre: la capacidad del material para pasivarse espontáneamente en un medio, la región de potencial donde el material permanece pasivo, la corriente de corrosión del material en estudio, entre otras. Para la parte experimental, se aplica un barrido de potencial en el orden los milivoltios y se registra la corriente resultante en el sistema, esto tanto de forma anódica como catódica [47].

### 1.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

En la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), a un electrodo se le aplica una señal de corriente alterna y se determina el comportamiento mediante espectros de respuesta de impedancia para una determinada frecuencia [48], los cuales pueden ser analizados mediante circuitos equivalentes que representan el sistema según su respuesta a la perturbación [49].

Generalmente, existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos, en el primero se grafica el módulo de la impedancia en el eje vertical izquierdo contra el logaritmo de la frecuencia en el eje horizontal y sobre la misma gráfica en el eje vertical derecho se grafica el ángulo de desfase (entre las señales de voltaje y corriente) en función del logaritmo de la frecuencia ( a esta representación gráfica se le conoce como diagrama de Bode) y en la segunda forma se grafica la parte compleja de la impedancia en el eje vertical, es decir, su parte imaginaria  $Z''$  en función de su parte real  $Z'$  que se grafica en el eje horizontal (conocido como Diagrama de Nyquist). El diagrama

de Bode permite determinar el comportamiento del sistema electroquímico en función de la frecuencia y el diagrama de Nyquist entrega información de la resistencia del sistema en función de la forma que adoptan los espectros [48].

## 1.5 Caracterización electroquímica de materiales magnetocalóricos

La mayoría de los prototipos de refrigeración basada en el EMC utilizan agua o fluidos a base de agua como medio para el intercambio de calor. Sin embargo, hasta el momento el comportamiento de los MMC en contacto con un fluido sólo ha sido evaluado en MMC metálicos. Uno de esos materiales es la aleación  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ , la cual se corroe en el agua si no cuenta con protección, por lo que esto influye directamente en el rendimiento y la vida útil de los dispositivos de RM [50]. Estudios previos han demostrado que los compuestos  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  sufren corrosión electroquímica en agua destilada. Se han realizado algunos intentos para mejorar la resistencia a la corrosión de los compuestos de  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ , tales como las adiciones de aleantes y recubrimientos superficiales. La reducción de la concentración de oxígeno disuelto en una solución acuosa también puede mejorar la resistencia a la corrosión [3].

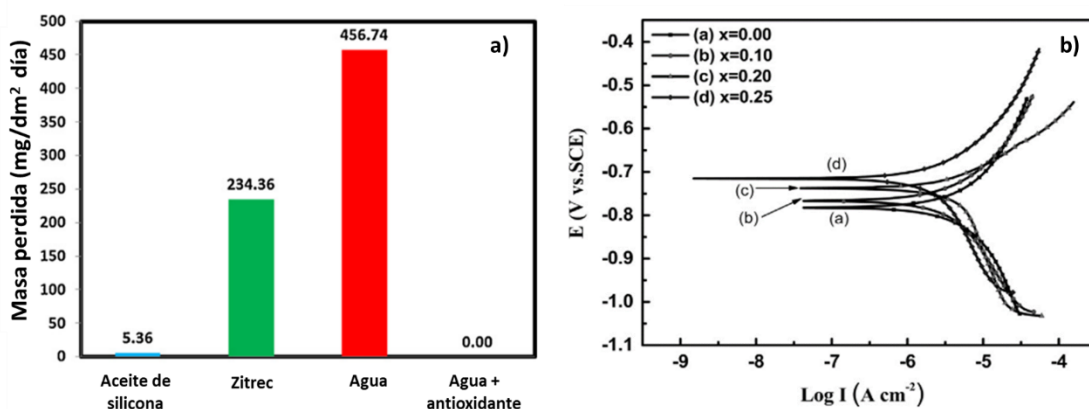
Los óxidos magnetocalóricos (considerados cerámicos) poseen mayores ventajas con respecto a los intermetálicos y metálicos ya que son altamente resistentes a la corrosión y a los fenómenos de oxidación [6]. Guillou et al. [6], estudiaron la resistencia a la corrosión en el material cerámico manganita de praseodimio  $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ , para el cual encontró que después de la inmersión de láminas de esta manganita en agua por períodos entre 1 y 1,5 años, su propiedad magnetocalórica como el cambio de entropía ( $\Delta S_M$ ), permaneció prácticamente inalterada, contrario a lo que ocurre con los materiales basados en intermetálicos en contacto con el agua o con aire, los cuales se oxidan fácilmente afectando su desempeño termodinámico y la disminución de su ciclo de vida.

Con el objetivo de proteger los materiales en los dispositivos de RM, se ha investigado la resistencia a la corrosión de  $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  en varios fluidos de transferencia de calor. La Figura 1-6a muestra las pruebas de corrosión para la aleación  $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  donde se

observa la alta pérdida de masa que sufre el material cuando se encuentra en contacto con Zitric (fluido de transferencia de calor de uso múltiple, basado en una mezcla de sales de propionato y formato, utilizado no diluido) y agua, mientras que las pérdidas de masa en agua con una pequeña cantidad de un antioxidante [3% de noxal (el cual es un aditivo protector contra la corrosión y la incrustación para instalaciones de calefacción/refrigeración, de la marca Econox)] son cercanas a cero. Así mismo, el aceite de silicona también induce un pequeño efecto de corrosión [51].

Con respecto al manganeso, este metal ha sido empleado para mejorar el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones La-Fe-Si. De este material se ha evaluado la resistencia a la corrosión con diferentes cantidades de Mn:  $\text{LaFe}_{11.5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.5}$  ( $x=0.00, 0.10, 0.20$  y  $0.25$ ) mediante polarización potenciodinámica y prueba de inmersión en agua destilada. Los resultados (Figura 1-6b) muestran que con la adición de Mn, el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) de los compuestos se movió positivamente y la densidad de corriente de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ) se hizo más pequeña, indicando con estas pruebas que se mejoró la estabilidad termodinámica y la resistencia a la corrosión. [15].

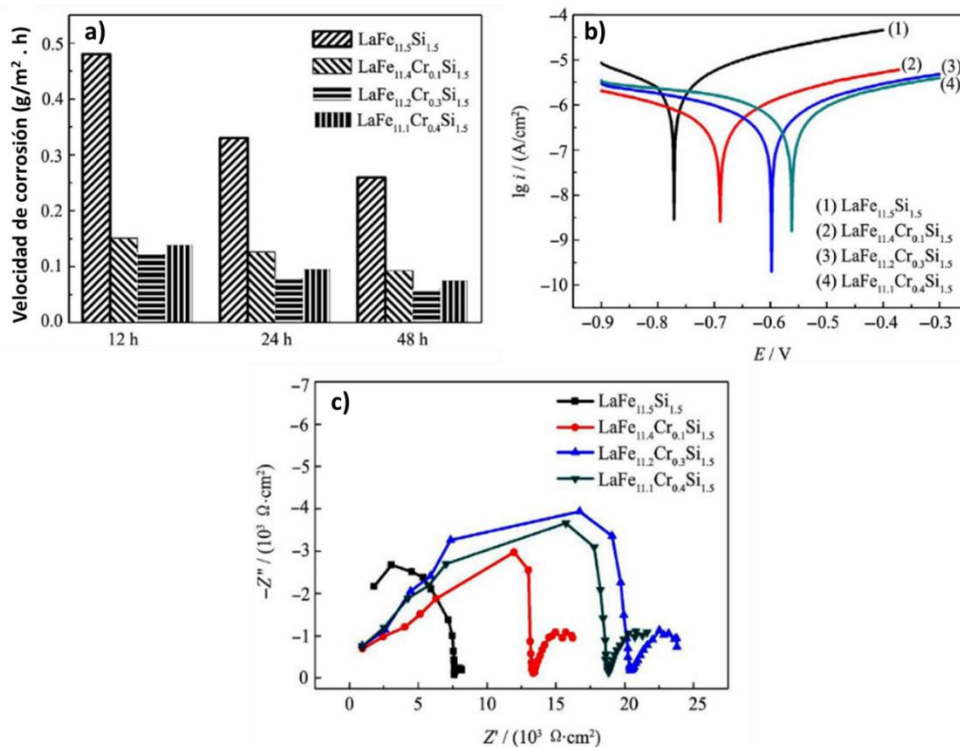
**Figura 1-6.** a) Pruebas de corrosión realizadas en diferentes muestras de  $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  utilizando varios fluidos [51], b) Curva de polarización potenciodinámica de compuestos de  $\text{LaFe}_{11.5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.5}$  [15].



También se han investigado los efectos de la adición de Cr sobre las propiedades de corrosión de los  $\text{LaFe}_{11.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{1.5}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ ). La Figura 1-7a muestra que las velocidades de corrosión de los compuestos disminuyen de la siguiente manera:  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5} > \text{LaFe}_{11.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Si}_{1.5} > \text{LaFe}_{11.1}\text{Cr}_{0.4}\text{Si}_{1.5} > \text{LaFe}_{11.2}\text{Cr}_{0.3}\text{Si}_{1.5}$ . Por otra parte, el

potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) aumenta de -0.77 a -0.56 V cuando  $x$  varía entre 0 y 0.4 y la densidad de corriente de corrosión de estos compuestos en agua destilada disminuyó de  $2.6 \times 10^{-6}$  a  $8.7 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, para  $x$  entre 0 y 0.3 (Figura 1-7b). La Figura 1-7c muestra los diagramas de impedancia de Nyquist de compuestos  $\text{LaFe}_{11.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{1.5}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.4$ ) en agua destilada [16].

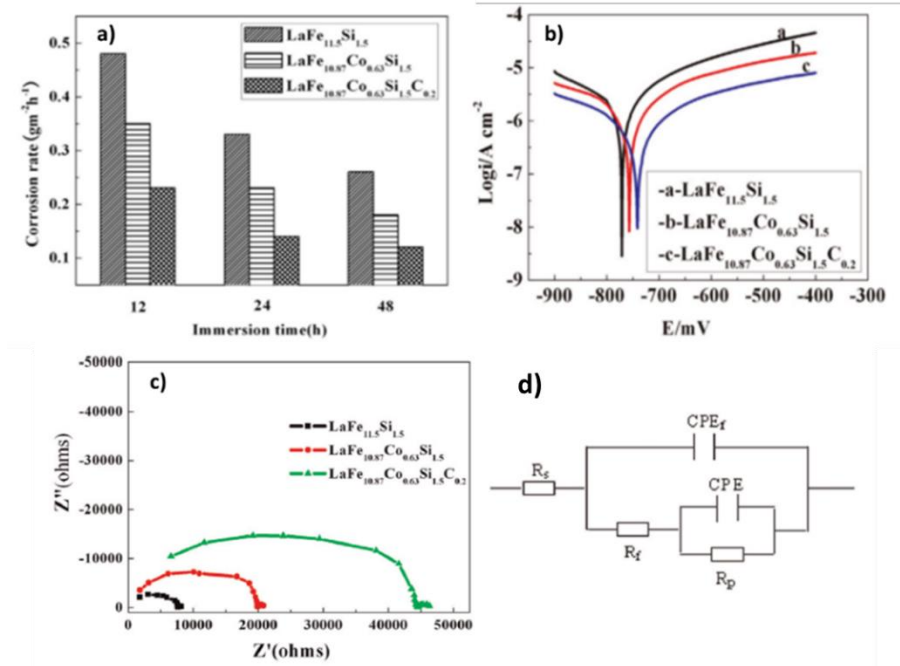
**Figura 1-7.** a) Diagrama de la velocidad de corrosión de los compuestos  $\text{LaFe}_{11-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{1.5}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ ) en agua destilada (T: 30°C) [16], b) Curvas de polarización potenciodinámica de compuestos  $\text{LaFe}_{11-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{1.5}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ ) en agua destilada (T: 30 °C), c) Diagramas de impedancia de Nyquist de compuestos  $\text{LaFe}_{11-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{1.5}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.4$ ) en agua destilada (T:30°C) [16].



El efecto del Co y del C también ha sido objeto de estudio para la mejora de la resistencia a la corrosión de los compuestos  $\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Co}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ . En la Figura 1-8a se observa que las velocidades de corrosión disminuyen de la siguiente manera:  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5} > \text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5} > \text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ . Las curvas de polarización potenciodinámica de los compuestos estudiados se observan en la Figura 1-8b, la cual muestra que tanto el dopaje con Co como con C incrementó el potencial de corrosión y disminuyó la densidad de la corriente de corrosión [52]. En la Figura 1-8c se presentan los diagramas de

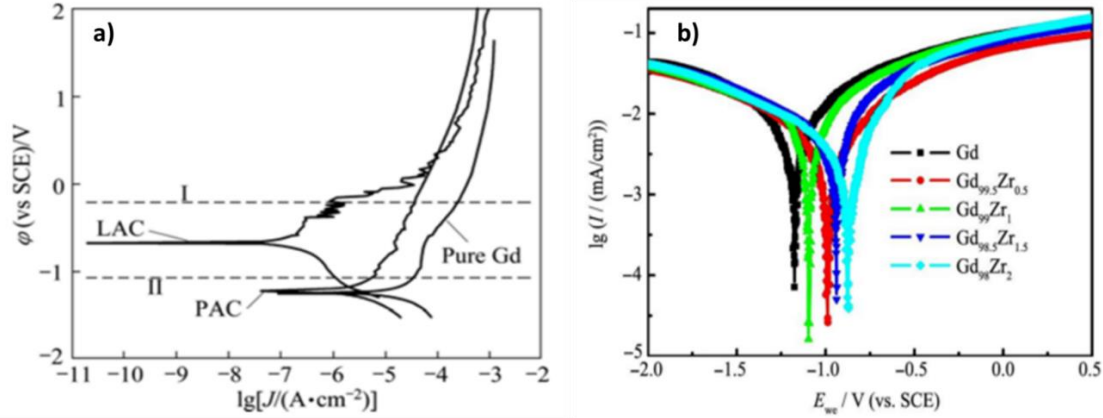
impedancia Nyquist y su correspondiente circuito equivalente, con los cuales se sustenta la formación de la película sobre la superficie del material [52].

**Figura 1-8.** a) Diagrama de la tasa de corrosión de los compuestos de  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}\text{C}$  en agua destilada [52], b) Curvas de polarización potenciodinámica para compuestos de  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ ,  $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}$  y  $\text{LaFe}_{10.87}\text{Co}_{0.63}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$  [52], c) Diagrama de Nyquist y d) su correspondiente circuito equivalente.



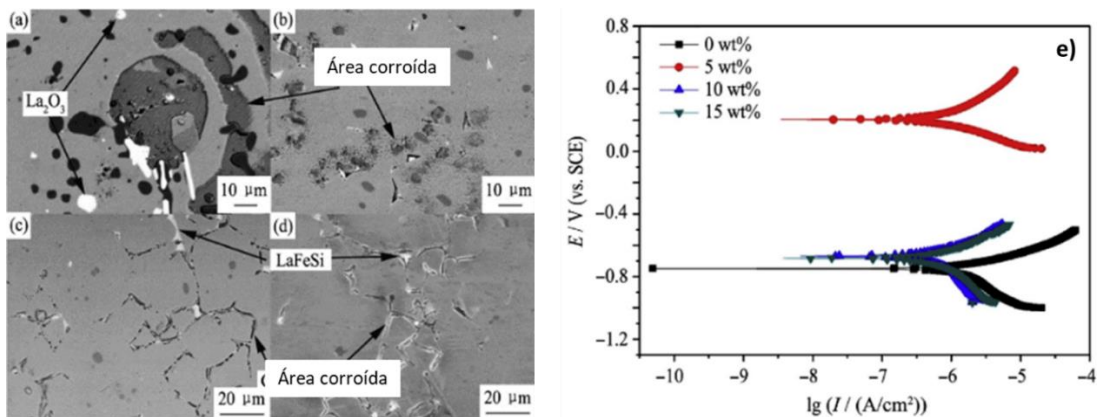
Otro MMC metálico al que se le ha evaluado su resistencia a la corrosión es el Gadolinio (Gd). Una manera de mejorar la resistencia a la corrosión de este material es recubriéndolo con películas delgadas. El Gd ha sido recubierto con Al mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón, encontrando que la estructura laminar de Al presenta un mayor rendimiento de protección electroquímica, como se observa en la Figura 1-9a. [53]. En otra investigación, el Gd se aleó con Zr mediante fusión por arco y tratamiento térmico. En cuanto a las aleaciones  $\text{Gd}_{100-x}\text{Zr}_x$ , con un aumento del contenido de dopaje de Zr, el potencial de corrosión aumenta y la densidad de la corriente de corrosión disminuye en las mediciones de las curvas de polarización electroquímica (Figura 1-9b), lo que indica que el dopaje con Zr mejora la resistencia a la corrosión del Gd puro en agua [54].

**Figura 1-9.** a) Curvas de polarización potenciodinámica del Gd comparado con muestras con recubrimiento de Al [53], b) Curvas de polarización de aleaciones  $Gd_{100-x}Zr_x$  ( $x=0; 0,5; 1; 1,5$ , and  $2$ ) en agua destilada [54].



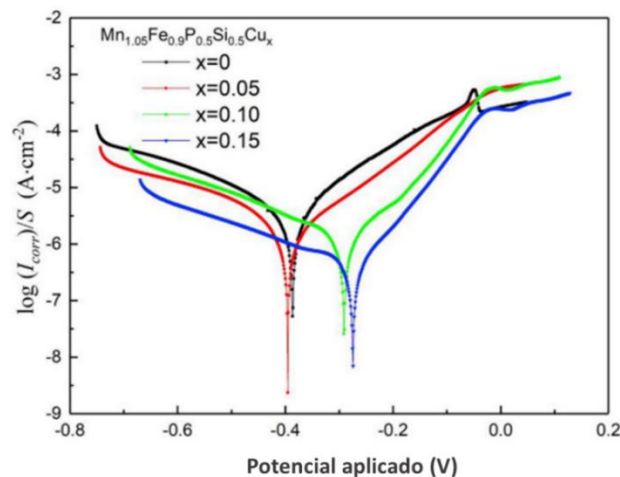
Investigaciones más recientes han evaluado la resistencia a la corrosión de MMC metálicos  $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$  con exceso de lantano (La) del 0% al 15% en peso. Los resultados (Figura 1-10) muestran que con el contenido de La aumentado de 0% a 5%, el  $E_{corr}$  aumentó de  $-0,74804$  a  $-0,20349$  V, mientras que la  $I_{corr}$  disminuyó de  $2,3009$  a  $1,2034 \mu A/cm^2$ . El aumento de la resistencia a la corrosión podría atribuirse a la reducción de las micro pilas galvánicas causadas por la disminución de las fases de impurezas, especialmente por la disminución de la fase  $\alpha$ -Fe [55].

**Figura 1-10.** Imágenes SEM de compuestos  $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$  con exceso de La. (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15% en peso; e) Curvas de polarización potenciodinámica de compuestos  $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$  con exceso de La [55].



Dentro de los últimos estudios sobre electroquímica aplicada en la investigación de MMC, se encuentra que, para mejorar la resistencia a la corrosión de estos materiales en la aplicación de refrigeración magnética, se introdujo Cu en el sistema  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ . Se preparó una serie de aleaciones  $\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$  y  $0.15$ ) mediante fusión por arco y posterior método de moldeo por succión con molde de cobre. Los resultados presentados en la Figura 1-11 muestran que con el aumento del contenido de cobre, el potencial de corrosión de  $\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Cu}_x$  aumenta de  $-0,3932$  V para  $x = 0$  a  $-0,2747$  V para  $x = 0,15$ , además, la densidad de corriente de corrosión disminuye de  $1,5368 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para  $\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  a  $0,5661 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para  $\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Cu}_{0.15}$ . El aumento del potencial de corrosión y la disminución de la densidad de corriente de corrosión revelan que la resistencia a la corrosión se puede mejorar al dopar con Cu [56].

**Figura 1-11.** Curva de polarización de  $\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Cu}_x$  medida en solución de NaCl 0,5 mol/L a 25°C [56].



## 1.6 Caracterización electroquímica de materiales cerámicos

El resultado del ataque de un material cerámico por un agente externo es la degradación física y química del mismo. Este proceso depende de: la composición de todas las fases del material cerámico, la microestructura del material cerámico, la temperatura, la composición del agente externo, la presión y atmósfera del ambiente en que está inmerso el material [47]. La porosidad de los materiales cerámicos es otro factor que afecta su resistencia a la corrosión. Los vacíos presentes proporcionan una mayor área de superficie

para el ataque y permiten la retención del producto de la corrosión, lo que da como resultado una falla mecánica debido a la formación de productos de corrosión voluminosos en los poros [57]. En términos generales, existen varios mecanismos químicos para la corrosión de materiales cerámicos:

(a) Disolución congruente por simple disociación: "Congruente" implica que las proporciones de los elementos constituyentes en solución son las mismas que en el sólido que se disuelve. No se forman capas protectoras [58].

(b) Disolución incongruente: Se produce una reacción del sólido con el líquido, para formar una nueva fase sólida de diferente composición y se forma un producto de reacción que puede acumularse o no en la superficie de disolución para formar una capa de barrera protectora.

(c) Intercambio de iones. Las reacciones de intercambio iónico son aquellas en las que los iones móviles se lixivian de una matriz más resistente y dejan el material de la matriz sin modificaciones relevantes [58].



## 2. Materiales y Métodos

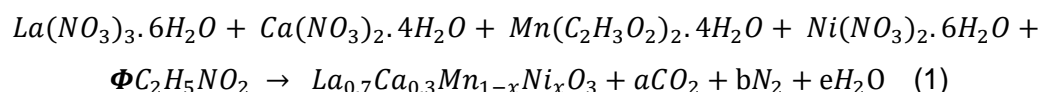
Para alcanzar los objetivos propuestos del presente trabajo, se siguió la siguiente metodología:

- 2.1. Síntesis de la manganita  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) por el método de autocombustión.
- 2.2. Caracterización morfológica a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y estructural mediante difracción de rayos (DRX) de los materiales obtenidos.
- 2.3. Evaluación de las características electroquímicas de los materiales en una solución de 3,5 % de NaCl mediante las técnicas: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Polarización Potenciodinámica.
- 2.4 Determinación de correlación entre las propiedades electroquímicas en función del dopaje con níquel y las características estructurales de esta.

### 2.1 Síntesis de la manganita $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ por el método de autocombustión.

Las manganitas  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07, y 0,1$ ) en polvo fueron sintetizadas por el método de autocombustión usando glicina ( $C_2H_5NO_2$ ) como combustible [12], [13]. Los reactivos utilizados fueron grado analítico de marca Sigma Aldrich, los cuales fueron nitrato de lantano ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), nitrato de calcio ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ), nitrato de níquel ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), y acetato de manganeso ( $Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ ) [38].

La reacción (1) fue utilizada para realizar los cálculos estequiométricos [13]:



Donde  $\Phi$  es una relación de equivalencia entre los elementos oxidantes y los reductores, para calcular la cantidad de combustible que se necesita para la reacción, la cual se calculó con la ecuación (2) [39]:

$$\Phi = \frac{\sum(\text{coeficiente elementos oxidantes} \cdot \text{valencia})}{(-1) \cdot \sum(\text{coeficiente elementos reductores} \cdot \text{valencia})} \quad (2)$$

Donde los elementos oxidantes son los nitratos (La, Ca, Ni) y elementos reductores son los acetatos (Mn y glicina), los cuales tienen las valencias presentadas en la **Tabla 2.1**. Para el Ni y el Mn se emplean las valencias +2 para el cálculo estequiométrico debido a que son las valencias más utilizadas y concuerda con las valencias encontradas en la literatura [13]. Además, la valencia considerada para el nitrógeno es 0 por ser inerte [39].

**Tabla 2.1.** Valencia de los elementos presentes en la síntesis de la manganita.

Elemento	Valencia	Elemento químico	Valencia
La	+3	O	-2
Ca	+2	N	0
Mn	+2	H	+1
Ni	+2	C	+4

Una vez calculado el  $\Phi$ , se realizaron los cálculos estequiométricos para determinar la cantidad de reactivos necesarios para la síntesis del material, teniendo en cuenta el peso molecular de cada precursor.

La solubilidad máxima del Ni en el material estudiado sin cambiar el carácter magnético de éste es de 20%, pero estudios anteriores verificaron que los niveles de dopaje Ni<sup>2+</sup> hasta 10% no provocaron una transformación de fase estructural en el material [13] [14], por esta razón, para evitar cambios en la estructura tipo perovskita, los porcentajes de Ni estudiados en este trabajo son 0, 2, 7 y 10%.

En la Tabla 2.2 se resumen los valores obtenidos de  $\Phi$  y la masa de cada reactivo para la síntesis de un gramo de la manganita.

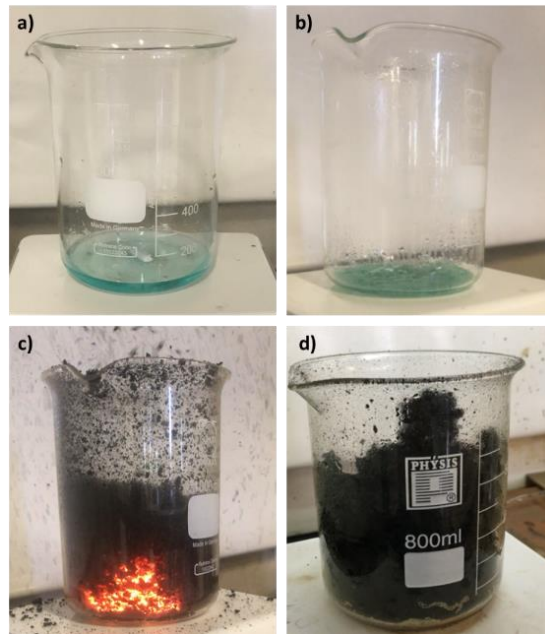
**Tabla 2.2.** Cantidad de reactivo para la síntesis de un (1) gramo de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , mediante autocombustión.

x	$\Phi$	Reactivo	g	X	$\Phi$	Reactivo	g
0	0,54	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	1,4429	0,07	0,59	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	1,4411
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,3372			$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,3368
		$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mn}$	1,1667			$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mn}$	1,0837
		$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0			$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0,0968
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0,193			$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0,2122
		<b>Total</b>	<b>3,1398</b>			<b>Total</b>	<b>3,1706</b>
0,02	0,55	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	1,4424	0,1	0,61	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	1,4403
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,3371			$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,3366
		$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mn}$	1,1429			$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mn}$	1,0482
		$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0,0277			$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0,1382
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0,1983			$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0,221
		<b>Total</b>	<b>3,1484</b>			<b>Total</b>	<b>3,1843</b>

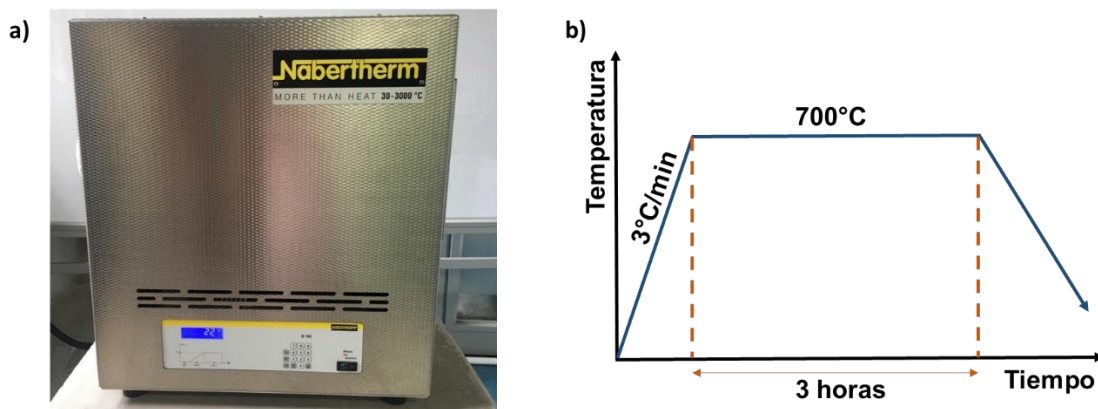
**Síntesis del material:** Las anteriores cantidades fueron pesadas y mezcladas en 50 ml de agua destilada. Esta solución se calentó y agitó magnéticamente con el fin de completar la disolución de estos reactivos y del combustible a una temperatura alrededor de los  $100^\circ\text{C}$  a) hasta que el agua se evaporó y se formó un gel (b). Posteriormente, el gel formado se calentó a una temperatura alrededor de los  $450^\circ\text{C}$  hasta que comenzó la ignición de la glicina. Una vez finalizado el proceso de combustión del gel, éste (c) produjo un material en polvo de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  (d).

**Eliminación de impurezas:** El material producto de la ignición se maceró en un mortero con el fin de homogenizar el tamaño de partícula de los polvos obtenidos y luego se calcinaron en un horno tubular marca Nabertherm (Figura 2-2a) con atmósfera de aire calentando desde temperatura ambiente hasta  $700^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figura 2-2b). Las muestras se mantuvieron a esa temperatura por un período de 3 horas, con el fin de remover los compuestos de carbón y demás material orgánico que no reaccionó en la combustión.

**Figura 2-1.** Síntesis del material  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  mediante autocombustión, a) Calentamiento y agitación de la solución, b) Formación del gel, c) Combustión, d) Polvo de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .



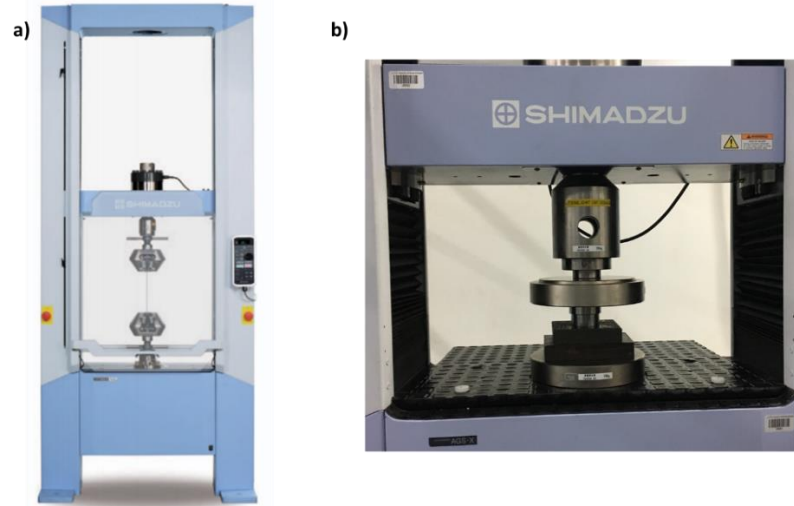
**Figura 2-2.** a) Horno empleado para los tratamientos térmicos. b) Tratamiento térmico aplicado al polvo de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .



**Fabricación de pastillas:** Con el objetivo de llevar a cabo la caracterización electroquímica se fabricaron pastillas de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , para lo cual se utilizó una máquina universal de ensayos marca Shimadzu referencia AGS-X, con el

módulo de compresión (Figura 2-3), aplicando una presión de 5 T a velocidad controlada de  $3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , a través del software TRAPEZIUM X.

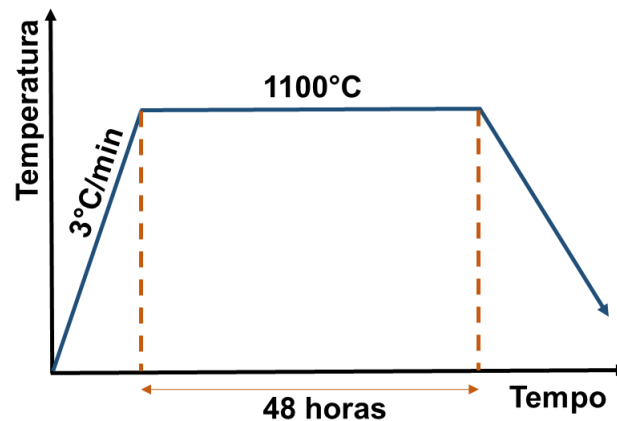
**Figura 2-3.** Máquina universal de ensayos Shimadzu: a) Vista frontal, b) Módulo de compresión empleado para prensar el polvo de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .



Fuente a): <https://www.ssi.shimadzu.com>

**Tratamiento térmico:** Las pastillas fueron sinterizadas a una temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  por 48 h, Figura 2-4.

**Figura 2-4.** Tratamiento térmico aplicado a las pastillas de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .



En la Figura 2-5 se observan las muestras una vez terminado el tratamiento de sinterización, posteriormente estas fueron preparadas con papel de lija SiC 400, 600, 1500

con el fin de eliminar material sobrante y homogenizar la superficie del material. Las muestras lijadas fueron lavadas con agua destilada en ultrasonido y secadas a 120°C durante 1 h.

**Figura 2-5.** Muestras sinterizadas de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .



## 2.2 Caracterización morfológica y estructural de la manganita.

### 2.2.1 Caracterización morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

Para estudiar la morfología de la manganita se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés) marca FEI referencia Inspect F50, con sonda de espectrografía de energía dispersiva de rayos X (EDS) para análisis químico, como el observado en la Figura 2-6, perteneciente al Departamento de Metalúrgica y Materiales de la Escuela Politécnica de la Universidad de Sao Paulo, Brasil. Las imágenes fueron adquiridas empleando un voltaje de aceleración de 20 kV para las muestras del material en polvos y de 5 kV para las muestras compactadas, una distancia de trabajo de 9,8 mm y diferentes aumentos.

Otra técnica avanzada para observar la morfología de partículas y los tamaños de las muestras de polvo obtenidas, fue la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Se empleó un TEM modelo FEI Talos F200S, perteneciente al Centro de Investigación,

Tecnología e Innovación, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CITIUS – CSIC), Campus Avenida de Reina Mercedes, Sevilla, España.

**Figura 2-6.** Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo FEI Inspect F50.



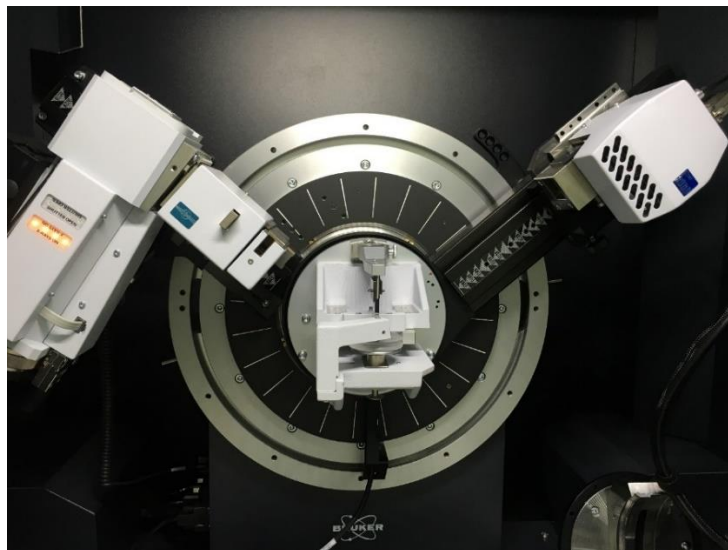
Fuente: <http://www.fei.co.jp>

### **2.2.2 Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X.**

Las características estructurales de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; \text{ y } 0,1$ ) se estudiaron mediante difracción de rayos X, empleando un Difractómetro marca Bruker referencia D8 Advance Eco (Figura 2-7), el cual pertenece a la Institución Universitaria Pascual Bravo en Medellín, Colombia. Los ensayos se realizaron con una fuente de radiación de cobre de longitud de onda de  $1,5406 \text{ \AA}$ , haciendo un barrido de medición de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  y con un paso fijo de  $0.02^\circ$ .

Los parámetros estructurales de los materiales en polvo sintetizados se obtuvieron mediante refinamiento Rietveld [59], [60] de los espectros de rayos X, empleando el software X'Pert HighScore Plus.

**Figura 2-7.** Difractómetro Bruker D8 Advance Eco.



## 2.3 Evaluación de las características electroquímicas.

Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato GAMRY referencia 600 (Figura 2-8a), el cual pertenece al Laboratorio de Procesos Electroquímicos del Departamento de Metalúrgica y Materiales de la Escuela Politécnica de la Universidad de Sao Paulo. Estos ensayos se realizaron en una celda de tres electrodos: un electrodo de Ag/AgCl (KCl 3M) como electrodo de referencia, un electrodo de platino (Pt) como contraelectrodo y la pastilla de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; \text{y } 0,1$ ), como electrodo de trabajo. Se empleó como electrolito una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3,5% en peso, debido a que esta solución fue empleada por otros autores para evaluar MMC [56], [61]; a temperatura ambiente ( $\pm \sim 25^\circ\text{C}$ ). El montaje empleado para la realización de estos ensayos fue el mostrado en la Figura 2-8b, después de haber realizado ensayos previos en otros tipos de celdas electroquímicas.

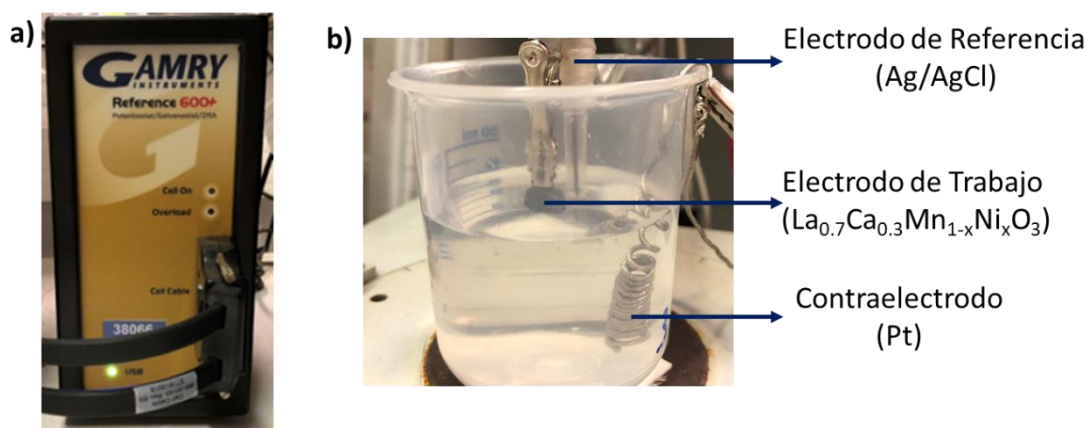
Antes de comenzar las pruebas electroquímicas, las muestras permanecieron en la solución durante 30 min para estabilizar el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés). El ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), se realizó en un rango de frecuencia de  $10^5$  Hz a  $10^{-2}$  Hz, con una amplitud de 10 mV AC [3], [16], [62]. Las curvas de polarización potenciodinámica se registraron



aplicando un barrido de potencial desde -500 hasta 500 mV ( $V_{Ag/AgCl}$ ) con una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (respecto al OCP).

Las curvas de polarización potenciodinámica se realizaron por duplicado aplicando un barrido de potencial desde -500 hasta 1500 mV ( $V_{Ag/AgCl}$ ) a la misma velocidad de barrido, esto con el fin de observar cambios en las muestras a potenciales altos.

**Figura 2-8.**a) Potenciostato/galvanostato GAMRY referencia 600, b) Montaje para llevar a cabo la caracterización electroquímica.



## 2.4 Determinación de correlación entre propiedades electroquímicas en función del dopaje con níquel y las características estructurales de esta.

Las correlaciones se realizaron entre las diferentes variables obtenidas de los ensayos electroquímicos y la variación del contenido de níquel (0; 0,02; 0,07 y 0,1) de la manganita y las características estructurales de esta. Se obtuvieron gráficas entre las variables OCP (mV), contenido de níquel y los parámetros “a” y “c” de la celda cristalina del material, también entre las variables Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), Potencial de disolución ( $E_{dis}$ ) y el contenido de níquel. Por último, se correlacionó la corriente de disolución ( $I_{dis}$ ) con el contenido de níquel.



## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Caracterización morfológica y estructural de la manganita

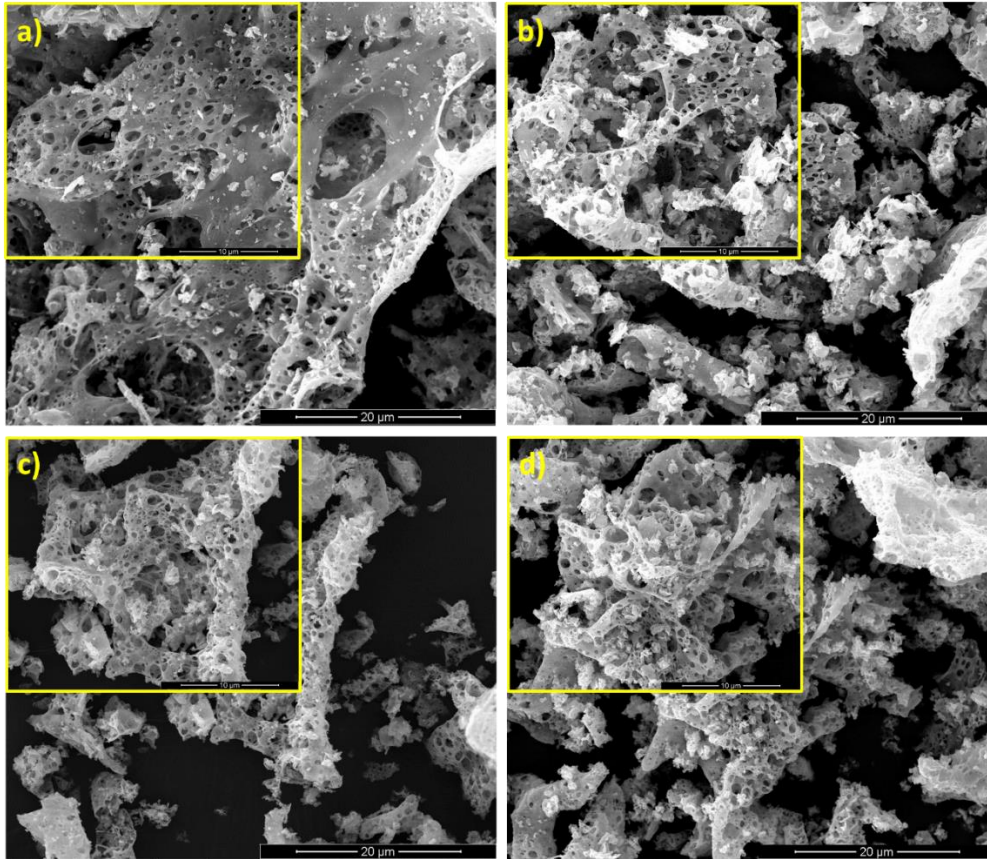
#### 3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis morfológico del material se realizó a través de micrografías obtenidas mediante FE-SEM. En la Figura 3-1, se muestran las micrografías adquiridas en el FE-SEM de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  en polvo obtenida por el método de autocombustión [ a)  $x = 0$ ; b)  $x = 0,02$ ; c)  $x = 0,07$ ; d)  $x = 0,1$ ] con aumentos de 10000X y 20000X. En las micrografías con aumento de 10000X se observa la presencia de aglomerados sin morfología definida, con estructuras porosas y superficies irregulares. Estas características podrían ser consecuencia del alto contenido de gas que se desarrolló durante el proceso de combustión, como es reportado por otros autores que emplean este método síntesis [41],[44], [63].

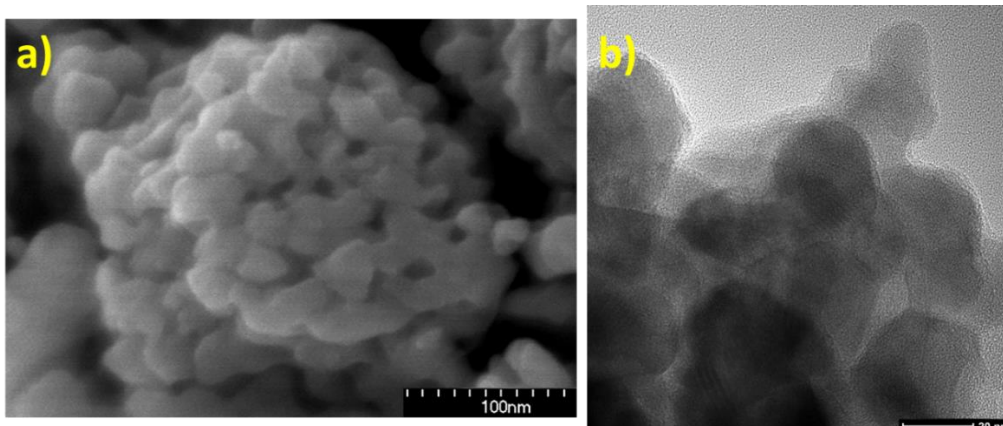
Las imágenes SEM a 20000X (zoom de la Figura 3-1) también evidenciaron variación en el tamaño de los poros ( $\sim 0,3 - \sim 1,4 \mu\text{m}$ ) presentes en los aglomerados, esto podría ser causado por la diversidad de la naturaleza de los gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) generados en la combustión [64]. La formación de los aglomerados es común si las partículas que lo componen son de tamaño nanométrico, debido al efecto de la atracción entre partículas a causa de las fuerzas electroestáticas que existen entre ellas y al área superficial de las mismas ( $\sim 6 - \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  [40]) de ésta [65].

Para este trabajo, el tamaño de partícula promedio de las muestras observado en las imágenes FE-SEM y TEM se encuentra entre 20 y 30 nm (Figura 3-2), indicando la efectividad del método de autocombustión para la obtención de partículas de tamaño nanométrico.

**Figura 3-1.** Micrografías del material  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  en polvo a)  $x = 0$ ; b)  $x = 0,02$ ; c)  $x = 0,07$ ; d)  $x = 0,1$

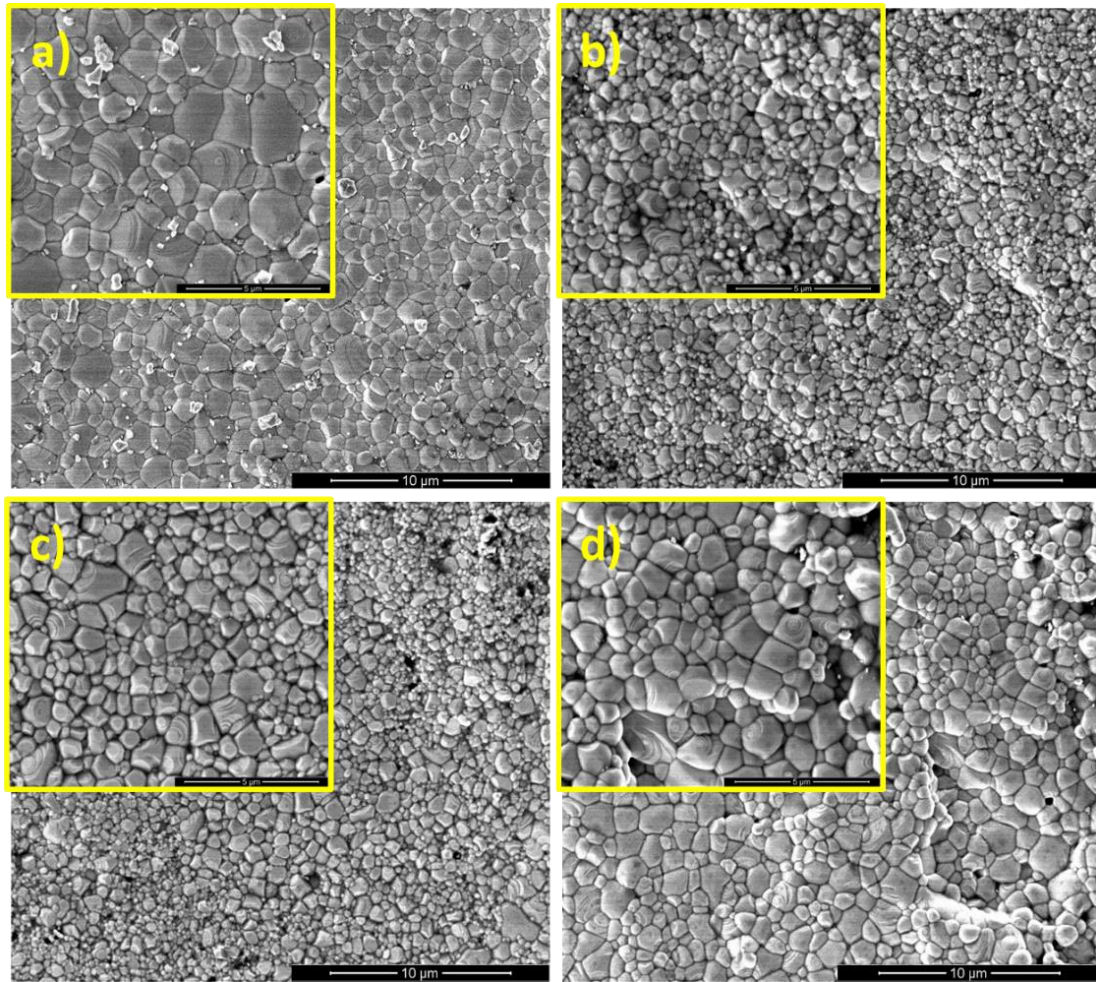


**Figura 3-2.** Micrografías del material  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  en polvo ( $x = 0$ ), a) FE-SEM, b) TEM.



Para la fabricación de las pastillas, el material en polvo fue prensado y sinterizado como se explicó en el apartado 2-1. En la Figura 3-3 se observan las micrográficas de la superficie de las pastillas de la manganita sinterizadas de la manganita con los diferentes contenidos de níquel. Se evidencia poca porosidad en la superficie de las pastillas sinterizadas, indicando que el tratamiento térmico aplicado fue adecuado, pues se logró una buena compactación de las pastillas. Además, en todas las muestras se puede observar una superficie compuesta por granos poligonales de diferentes tamaños, lo cual puede estar asociado a la variación en la composición causando cambios morfológicos significativos en el tamaño de grano del material  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .

**Figura 3-3.** Micrográficas de la superficie de las pastillas sinterizadas del material  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  a)  $x = 0$ ; b)  $x = 0,02$ ; c)  $x = 0,07$ ; d)  $x = 0,1$ .



El tamaño promedio de los granos se determinó a partir de las micrografías SEM utilizando el software ImageJ considerando un área aproximada de  $36 \mu\text{m}^2$  [66]. En la Tabla 3-1 se reporta el tamaño de grano promedio estimado para  $x = 0; 0,02; 0,07$  y  $0,1$ ; donde se observa que las muestras con Ni, presentan menor tamaño de grano que la muestra sin dopaje, esto sugiere que el contenido de níquel en el material refina el tamaño de grano de la manganita [30], [67].

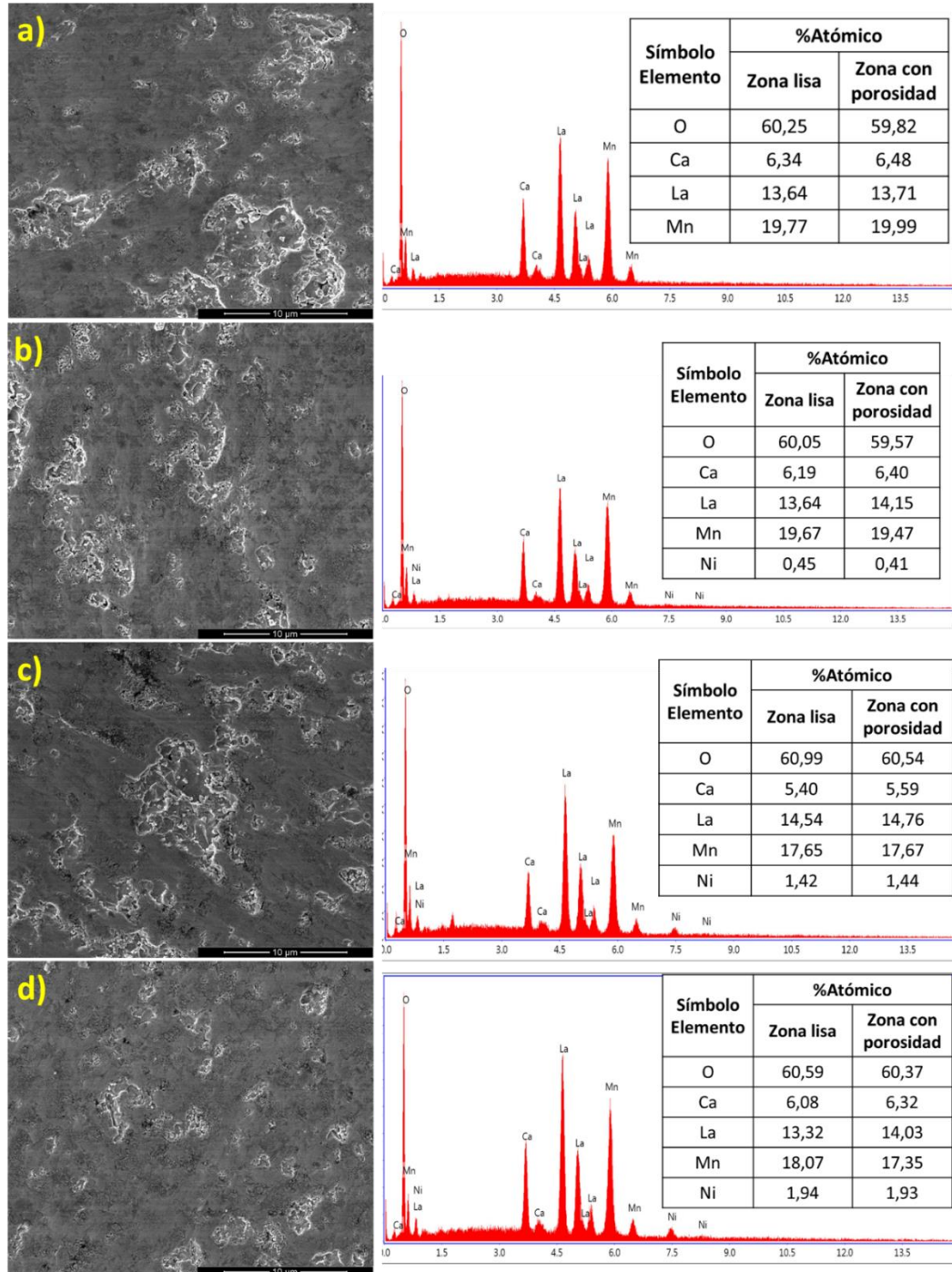
**Tabla 3.1.** Tamaño de grano de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .

Contenido de Níquel	Tamaño de grano (nm)	Desviación
0	1182	353
0,02	591	252
0,07	618	214
0,1	687	261

Las micrografías presentadas en la Figura 3-4 a, b, c y d corresponden a las superficies de las pastillas de la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $x = 0; 0,02; 0,07$  y  $0,1$ ; respectivamente, después de haber sido sometidas a un proceso de pulido con papel de lija SiC 400, 600, 1500; como proceso de preparación previo para los ensayos electroquímicos. Se observa que el contorno de los granos ya no se puede apreciar, esto debido a que las lijas empleadas tenían granulometría mayor que el tamaño de grano del material, ocasionando una deformación de la superficie. Esto se presentó en todas las muestras, independiente del contenido de níquel. Adicionalmente, las micrografías muestran superficies irregulares, resaltando dos zonas: una zona homogénea y lisa, y otra zona con pequeñas imperfecciones o porosidades, debidas al proceso de abrasión y arranque de granos en el proceso de pulido. En la Figura 3-4 también se observan los patrones EDS de la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $x = 0; 0,02; 0,07$  y  $0,1$ , al lado de la respectiva micrografía. Los patrones muestran únicamente la presencia de los elementos del compuesto (La, Ca, Mn, Ni, O), lo cual es una primera indicación de la pureza del material fabricado. Las tablas dentro de los patrones presentan la cuantificación de los elementos presentes en las dos zonas (lisas y porosas) de las muestras, evidenciando una composición química constante. Además, se observa que la

concentración de Ni medida concuerda con los valores teóricos de 0,4; 1,4 y 2 % at para las muestras de  $x = 0,02$ ;  $0,07$  y  $0,1$ , respectivamente.

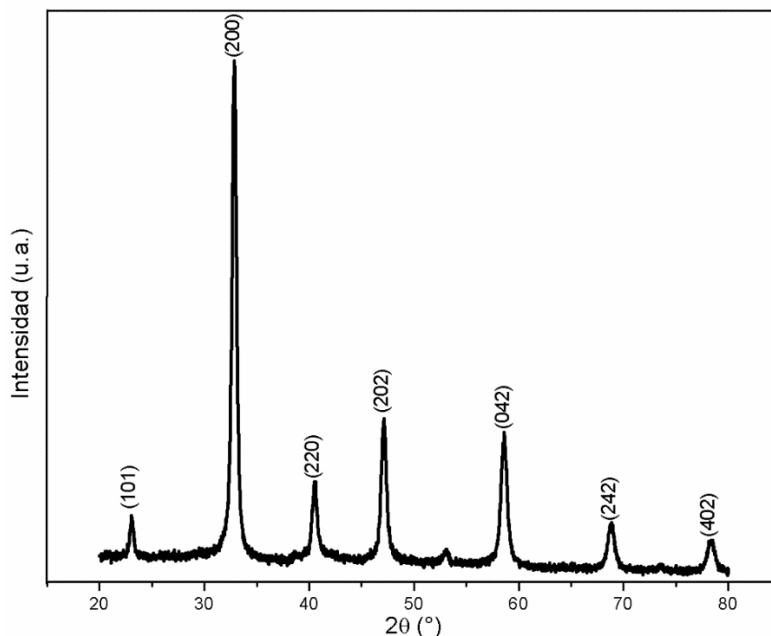
**Figura 3-4.** Micrografías SEM y análisis EDS de la superficie lijada de las pastillas del material  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  a)  $x = 0$ ; b)  $x = 0,02$ ; c)  $x = 0,07$ ; d)  $x = 0,1$  a  $10000 \times$



### 3.1.2 Difracción de Rayos X

El análisis estructural se realizó mediante difracción de rayos X (DRX). En la Figura 3-5 se presenta el difractograma de la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  en polvo obtenida por autocombustión. En la figura se observa que las muestras son monofásicas con estructura cristalina tipo perovskita ortorrómbica. Además, no presentan picos de difracción adicionales relacionados a impurezas o fases secundarias. Es importante anotar que por medio del proceso de autocombustión es posible formar la fase deseada en una etapa, lo cual permite un ahorro energético respecto a otros métodos de síntesis, como el método de reacción en estado sólido, el cual necesita de altas temperaturas y más tiempo en el proceso [65].

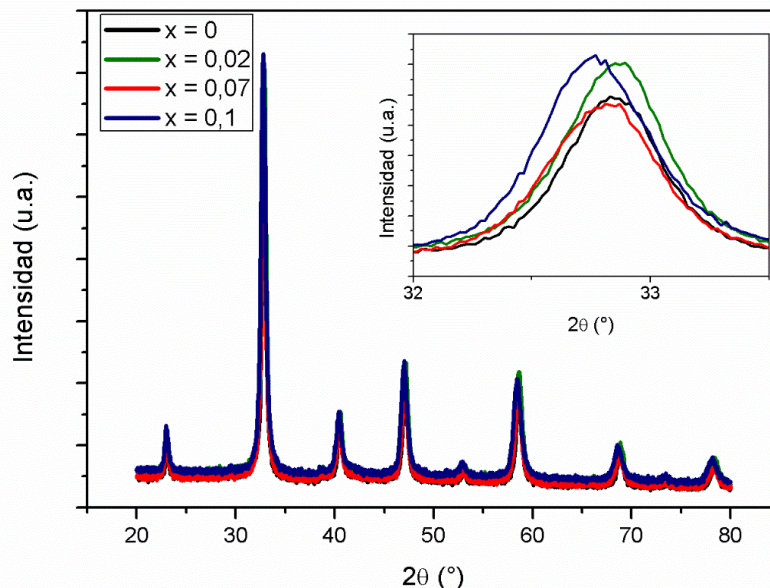
**Figura 3-5.** Difractograma de rayos X de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  obtenido por autocombustión.



La Figura 3-6 muestra el difractograma de la manganita dopada con los diferentes contenidos de níquel. Se observa que a medida que el contenido de níquel aumenta, el pico correspondiente a la reflexión (200) se desplaza hacia la izquierda, lo cual indica que el volumen de celda del material sufre una ligera expansión, debido al mayor tamaño iónico del  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,69\text{Å}$ ), en comparación con los de  $\text{Mn}^{3+}$  ( $0,66\text{Å}$ ) y  $\text{Mn}^{4+}$  ( $0,60\text{Å}$ ) [12] [68].



**Figura 3-6.** Difractograma de rayos X  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ).



El refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X se realizó utilizando el programa X'Pert HighScore Plus. Como resultado, la estructura cristalina (perovskita) se indexó en el sistema ortorrómbico con el grupo espacial *Pnma*. Los parámetros estructurales obtenidos mediante el método Rietveld se resumen en la Tabla 3-2. El aumento de los valores de los parámetros *a*, *b*, *c* y del volumen de la celda respecto al aumento del contenido de Ni, concuerda con lo mencionado anteriormente, que la celda sufre un ligero aumento de volumen debido al tamaño iónico del  $\text{Ni}^{2+}$ .

**Tabla 3.2.** Parámetros estructurales resultantes del refinamiento Rietveld del espectro de rayos X obtenido de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .

$x$ Parámetro de red [Å]	0	0,02	0,07	0,1
<i>a</i>	5,44(58)	5,44(74)	5,44(89)	5,46(13)
<i>b</i>	7,68(18)	7,68(78)	7,69(17)	7,70(56)
<i>c</i>	5,48(91)	5,49(02)	5,50(11)	5,51(15)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	229,05	229,92	230,56	231,94

Los valores presentados se encuentran en concordancia con los valores reportados por otros autores como Ahmed et al [69] y Gómez [38].

## 3.2 Caracterización electroquímica

En la Tabla 3-3 son presentados los valores de Potencial de Circuito Abierto (OCP, por sus siglas en inglés) vs. el potencial del electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl 3M) al finalizar los 1800 segundos de estabilización para las muestras del material  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ). Se observa que el material dopado con Ni presenta valores más altos de OCP que la muestra sin Ni, indicando que el contenido de Ni podría ser un factor de mejora contra la corrosión o degradación que se pueda presentar.

**Tabla 3.3.** OCP vs Ag/AgCl (KCl 3M) en función del tiempo para la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en una solución de 3,5% de NaCl.

Contenido de Níquel	OCP (mV)
0	242 ± 5
0,02	320 ± 10
0,07	276 ± 4
0,1	309 ± 12

### 3.2.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

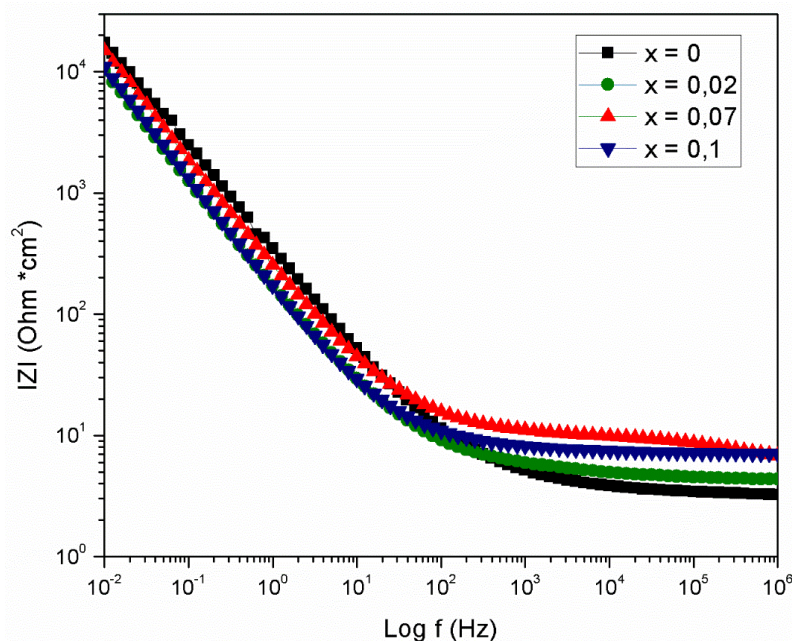
En la técnica de EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) se estudia la respuesta de la impedancia de un electrodo en función de la frecuencia de perturbación. En un diagrama de impedancia el límite a altas frecuencias corresponde a la resistencia del electrolito y a bajas frecuencias el diagrama proporciona información sobre las reacciones químicas que están ocurriendo en la interfase. Las respuestas de impedancia electroquímica dependen de variables como la microestructura y la composición química [70], siendo esta última variable un factor importante del material en estudio.

En las Figuras 3-7 y 3-8 se presentan las gráficas de módulo de impedancia y ángulo de fase en función del logaritmo de la frecuencia (diagramas de Bode), respectivamente, para

la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%. En la Figura 3-7 se observa que a altas frecuencias la resistencia de la solución ( $R_s$ ) fue levemente mayor para las muestras con contenido de níquel de 7 y 10 % (6,82 y 7,06  $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ , respectivamente), comparada con las muestras de  $x = 0$  y 0,02 de Ni (3,24 y 4,36  $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ , respectivamente), esto es generado probablemente por la diferencia del valor de la resistencia eléctrica del material ( $R_m$ ) (0,035; 0,076; 0,26; 2,18  $\text{Ohm}$  para las muestras  $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ; respectivamente). Este aumento de la  $R_m$  a medida que el contenido de Ni es mayor en la manganita, es lo que puede estar interfiriendo en los valores de  $R_s$  del sistema estudiado, porque existe una resistencia adicional al flujo de corriente.

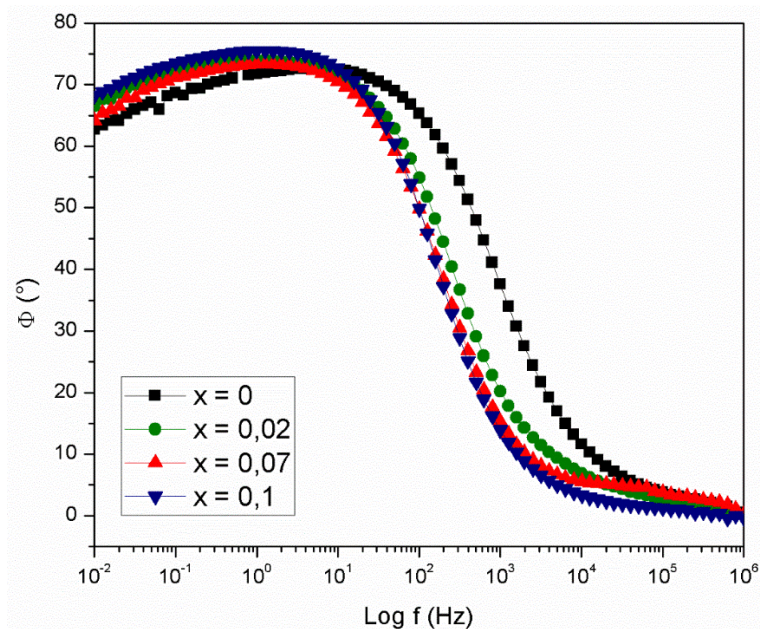
El valor del módulo de impedancia en bajas frecuencias puede estar directamente relacionado a la resistencia a la corrosión del sistema y por consiguiente a la durabilidad del material, así, cuanto mayor el valor del módulo de impedancia a bajas frecuencias, mejor el desempeño del material en el electrolito estudiado [71] [45]. En la Figura 3-7 se muestra a bajas frecuencias el módulo de impedancia ( $R_p$ ) para las diferentes muestras, el cual toma valores de 1,65E05; 1,86E05; 1,78E05 y 1,69E05 para las muestras  $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ; respectivamente. Estos valores son del mismo orden de magnitud de los valores registrados por metales pasivos como aceros inoxidable (SS, por sus siglas en inglés) o titanio, tal como lo muestran los estudios de Hernández-López et al [72] y Muñoz-Mizuno [73] donde la aleación Ti6Al4V presentó valores de  $R_p$  de 9,3E05 y 1,98E05  $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ , respectivamente. Así como las investigaciones de Boissy et al [74] y Ziadi et al [75] sobre los SS 316L y 304 con  $R_p$  de 5,96E05 y 8,05E05  $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ , respectivamente. Este orden de magnitud de las  $R_p$  del material, está asociado a la resistencia a la corrosión del mismo, que puede estar relacionada con la naturaleza cerámica de la manganita.

**Figura 3-7.** Diagrama de Bode: Módulo de Impedancia en función de la frecuencia para la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%.



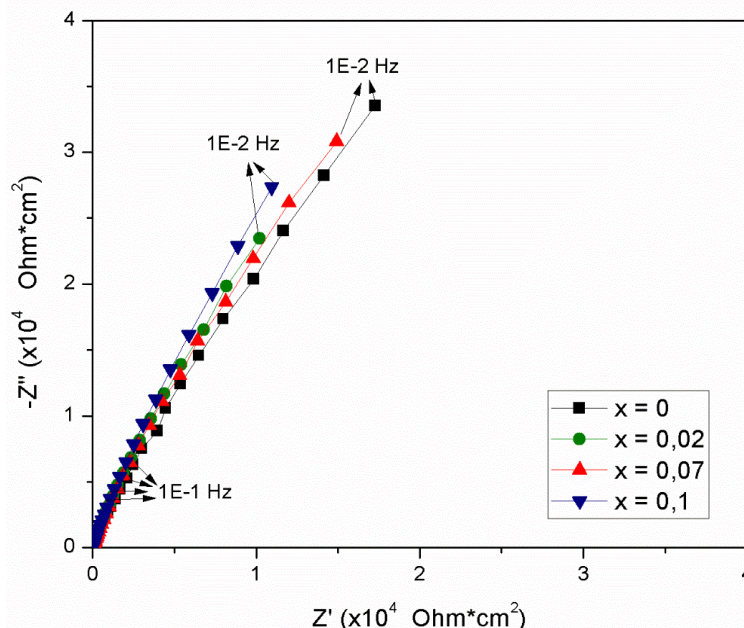
En la Figura 3-8 se observa la presencia de apenas una constante de tiempo para las diferentes muestras, independiente del contenido de Ni, representando la respuesta electroquímica de la interfase material-electrolito. Adicionalmente, a bajas frecuencias el ángulo de fase para todas las muestras tiene valores más próximos a  $90^\circ$ , que a  $0^\circ$ , indicando que el comportamiento del sistema es mayoritariamente capacitivo. A medias frecuencias ( $10^4 - 10^3$  Hz) se presenta una diferencia del ángulo entre las muestras dopadas con níquel y la muestra sin dopaje, esta diferencia puede ser debida al efecto de la resistencia eléctrica del material  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  que adiciona una resistencia en serie a la resistencia de la solución, como se explicó para la Figura 3-7.

**Figura 3-8.** Diagrama de Bode: Ángulo de fase en función de la frecuencia para la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%.



En la Figura 3-9 se presenta la comparación entre los diagramas de Nyquist para la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%. Se puede observar que para todas las muestras se presentó un comportamiento estable y bastante semejante durante todo el ensayo. Además, ese comportamiento capacitivo representa la interfase material-electrolito, lo cual está en concordancia con el comportamiento mostrado en el diagrama de Bode de ángulo de fase (Figura 3-8). Adicionalmente, esta respuesta electroquímica está de acuerdo con el sistema estudiado manganita-electrolito y servirá de referencia para otros autores o para siguientes investigaciones en la temática de comportamiento electroquímico de MMCC, porque hasta el momento los resultados de EIS en la literatura hacen referencia a estudios de MMC metálicos [16], [52].

**Figura 3-9.** Diagrama de Nyquist para la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%.



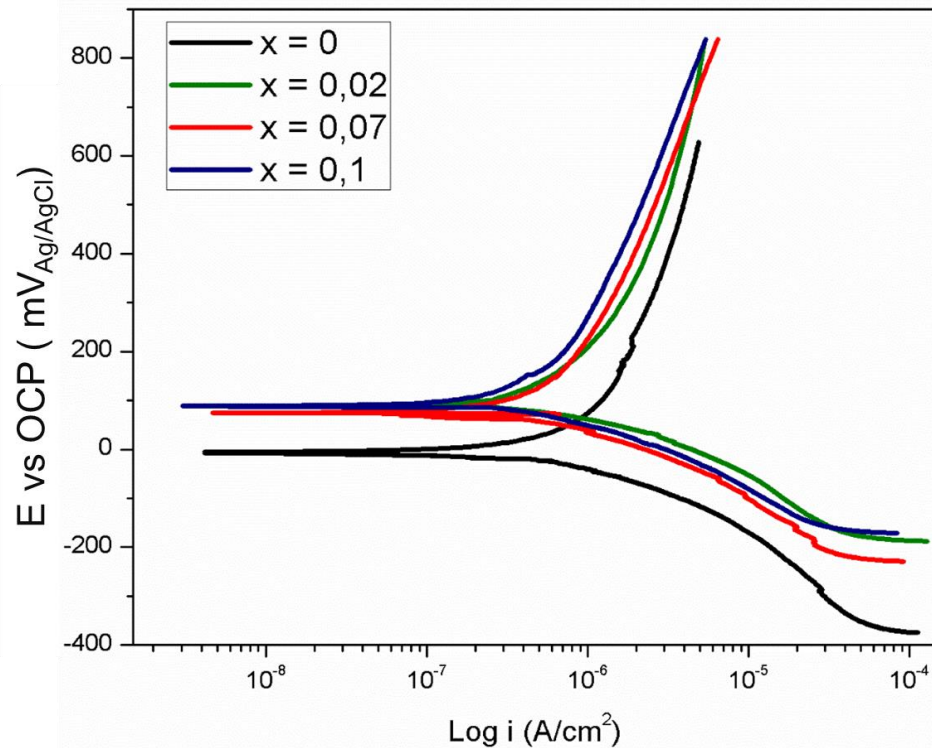
### 3.2.2 Polarización Potenciodinámica

En la Figura 3-10 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica para la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%. En estas curvas se puede observar que las muestras dopadas con Ni, presentan un potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) mayor que la muestra sin Ni (Tabla 3-4). Resultados semejantes han sido reportados por Zhang, et al [9], y Wang, et al [53], donde con la adición de elementos dopantes los materiales magnetocalóricos presentaron corrimiento del potencial hacia valores más nobles, de igual manera, este corrimiento se puede asociar a la presencia de níquel que protege al material de la degradación en presencia de soluciones que contengan cloruros [76]–[78].

Todas las muestras de la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ), presentan un comportamiento similar en la zona catódica el cual se puede atribuir a la reacción de reducción del hidrógeno [79]. Además, en la zona anódica se presenta una similitud en el comportamiento de todas las muestras, observándose un aumento leve de la densidad de corriente que puede ser atribuido a algunas de las imperfecciones

superficiales como se observó en las imágenes de SEM [80]. También, se evidencia que los valores de corriente son de orden de magnitud de  $10^{-6}$  A·cm<sup>-2</sup>, indicando que es un material en estado pasivo.

**Figura 3-10.** Curvas de polarización potenciodinámica para la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%.



En la Tabla 3-4 se observan los valores de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y de densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) para las distintas muestras, valores obtenidos utilizando el método de extrapolación de pendientes Tafel. Los valores de  $i_{corr}$  disminuyen a medida que el contenido de níquel aumenta, lo que indica una menor velocidad de degradación del material y por lo tanto un mejor comportamiento frente a la degradación de este MMC, lo

cual concuerda con los valores  $E_{corr}$ , que fueron más positivos para las muestras dopadas, si se compara con la muestra sin dopaje.

**Tabla 3.4.** Parámetros electroquímicos  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  para la manganita de  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%.

Contenido de Níquel	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
0	$2 \pm 6$	0,78
0,02	$87 \pm 4$	0,55
0,07	$79 \pm 3$	0,48
0,1	$88 \pm 3$	0,39

Las muestras ensayadas hasta 500 mV físicamente no evidenciaron algún cambio en su superficie, debido a eso, las curvas de polarización potenciodinámicas se realizaron hasta 1500 mV de sobrepotencial con relación al potencial del electrodo de referencia. Los resultados se observan en la Figura 3-11 donde se grafica el sobrepotencial ( $\eta$ ) en función de la densidad de corriente. Para observar y comparar de una manera más conveniente las diferentes muestras, se expresó la relación Corriente-Potencial en términos de  $\eta = E_{aplicado} - E_{corr}$ , es decir, que el sobrepotencial en función del potencial de corrosión. [81].

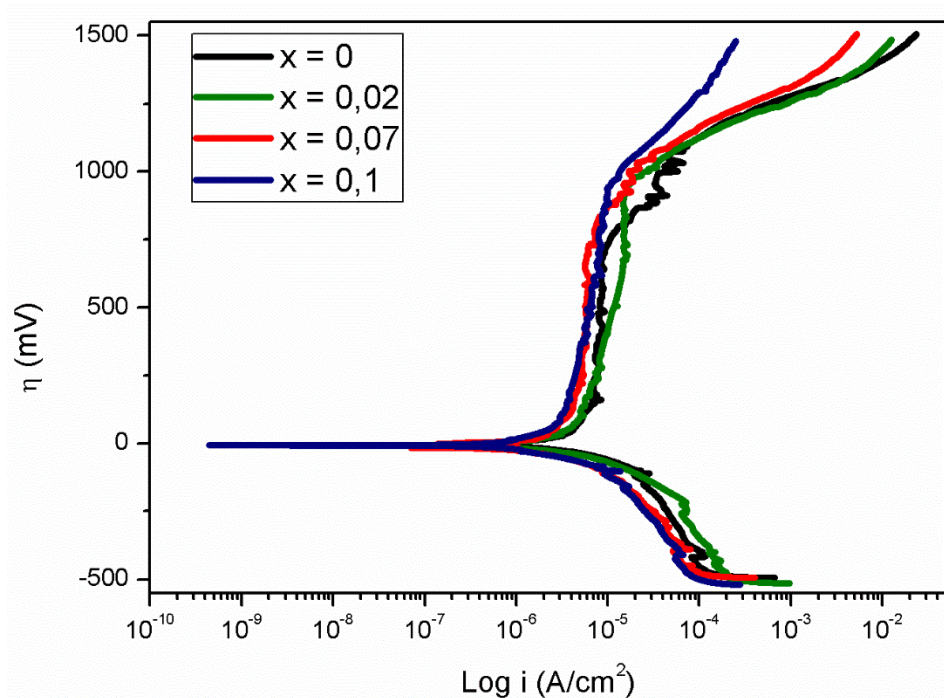
De acuerdo con las curvas de polarización catódica mostradas en la Figura 3-11, se observa que en todas las muestras ocurren evidentes controles por difusión, indicando de esa manera que el hidrógeno es la especie que se reduce en todos los casos.

En la Figura 3-11 se observa que después del  $E_{corr}$ , las muestras presentan un aumento de la densidad de corriente como se mencionó en la Figura 3-11, pero este cambia y se observa un comportamiento lineal, donde no se presenta mucha variación de la densidad de corriente, indicando que a esos potenciales el material permanece prácticamente inerte cuando está en contacto con una solución de cloruros [47], pero este comportamiento cambia a  $\eta$  mayores, cuando la densidad de corriente aumenta a medida que el potencial aplicado también aumenta, presentándose una disolución del material. Es importante anotar las pequeñas variaciones de corriente que se presentan en la “zona casi lineal” de



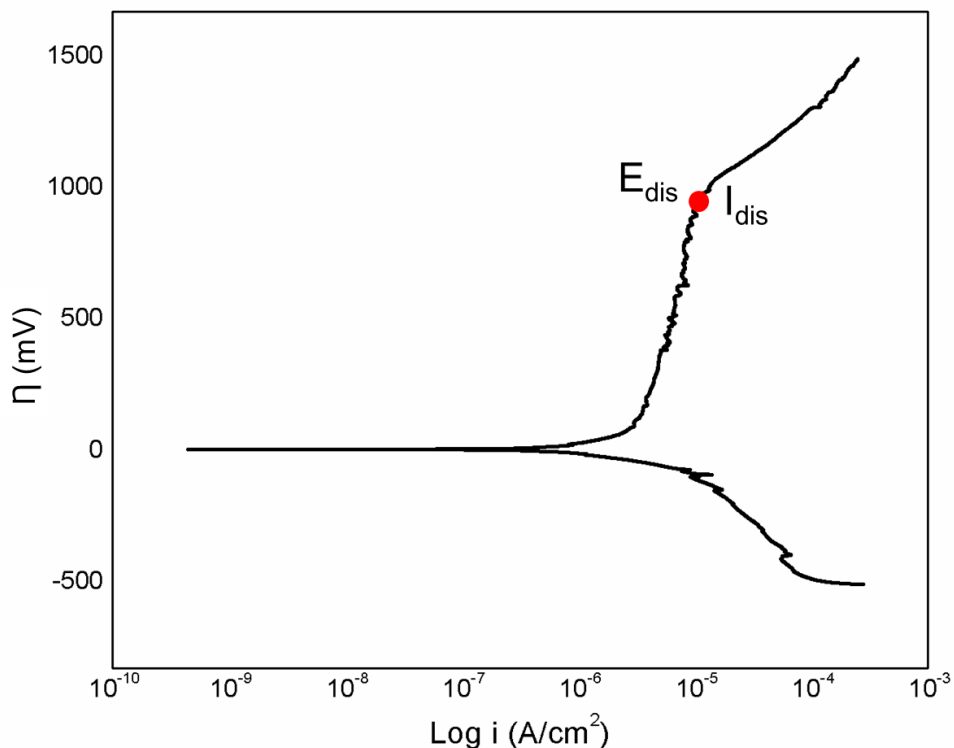
la curva anódica del material, siendo más evidente en la muestra sin Ni, estas variaciones debido probablemente a la disolución de algunas especies.

**Figura 3-11.** Curvas de sobrepotencial para la manganita de  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0$ ; 0,02; 0,07; 0,1) en un electrolito de NaCl al 3,5%.



La Figura 3-12 muestra el esquema de la curva de polarización potenciodinámica donde se representa el punto que se tuvo en cuenta para el análisis y discusión del comportamiento del material en función del contenido de Ni cuando se encuentra en contacto con una solución de NaCl. Este punto fue tomado donde la densidad de corriente aumenta después de la zona lineal de la curva anódica para cada material, con el fin de obtener los parámetros llamados en este trabajo como sobrepotencial de disolución ( $E_{dis}$ ), y Corriente de disolución ( $I_{dis}$ ).

**Figura 3-12.** Esquema de la curva de polarización potenciodinámica (sobrepotencial en función de la densidad de corriente), indicando los puntos  $E_{dis}$  e  $I_{dis}$  escogidos para el análisis de las curvas del material estudiado.



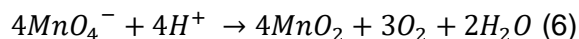
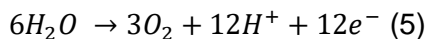
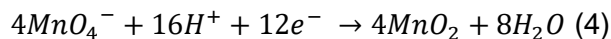
A partir de los datos de las Figuras 3-11 se obtiene la Tabla 3-5, donde se observa que el material dopado con Ni presenta valores de  $E_{dis}$  mayores, lo cual indica que las muestras con Ni son más estables termodinámicamente a altos sobre potenciales, comparadas con la muestra sin Ni. Además, se observa que los valores de  $I_{dis}$  son menores para las muestras dopadas con Ni comparados con el material sin dopaje, indicando que, a altos potenciales, las muestras con Ni presentan un mejor comportamiento ante los procesos de degradación por disolución en soluciones de NaCl. Esto también se pudo observar en el electrolito al terminar el ensayo, donde los electrolitos de las muestras  $x = 0$  y  $x = 0,02$  presentaron cambio en su coloración como se presenta en la Figura 3-13.

**Tabla 3.5.** Valores de potencial y densidad de corriente de disolución.

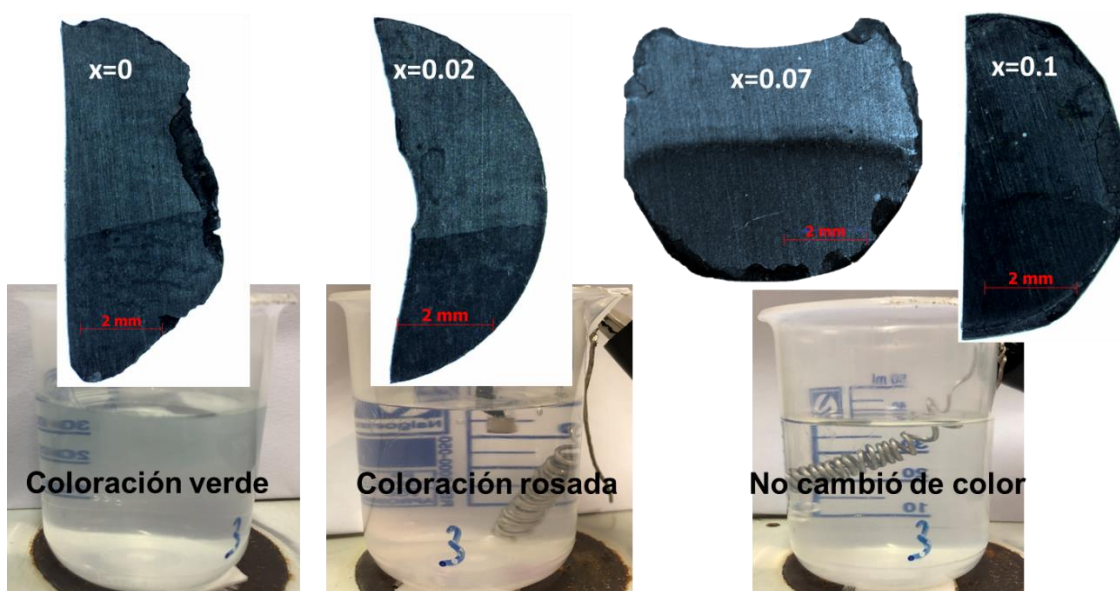
Contenido de Níquel	$E_{dis}$ (mV)	$I_{dis}$ ( $\mu A/cm^2$ )
0	773	1,53
0,02	1006	1,41
0,07	931	1,24
0,1	1036	1,14

En la Figura 3-13 se presentan las imágenes de las muestras y de los electrolitos terminado el ensayo electroquímico de polarización potenciodinámica representado en la Figura 3-11. Se evidencia que las muestras presentaron cambios en su coloración en la zona ensayada, esto debido a la disolución de elementos por lixiviación, siendo el cambio de color menos evidente en la muestra con 10% de Ni, indicando un menor efecto corrosivo del electrolito sobre este material, relacionándose con el valor de  $I_{dis}$ , que fue menor para esta muestra comparado con las otras muestras. Además, se observa que el electrolito adquirió un color verdoso en el caso de la muestra sin Ni y un color rosado para la muestra con 2% de Ni, pero para las muestras con 7 y 10 % de Ni, no se evidenció cambio en la coloración. La solución pudo presentar este cambio de coloración debido a la disolución de iones Mn, esto probablemente por la capacidad del Mn para disolverse en soluciones ácidas o neutras y formar iones  $Mn^{2+}$  de color rosa pálido [82].

Adicionalmente, de acuerdo con el diagrama de Pourbaix del sistema Mn-H<sub>2</sub>O, al potencial relativo al electrodo patrón de hidrógeno (~ 1,4 V), al pH de la solución (~ 6,5 – 7) y al color tomado por el electrolito, probablemente la especie que se formó fue un ion de permanganato ( $MnO_4^-$ ), pero generalmente el óxido de manganeso ( $MnO_2$ ) y no el  $MnO_4^-$ , es la forma de manganeso estable en presencia de agua: por lo tanto, el permanganato tiende a oxidar el agua con la evolución del oxígeno (evidenciado en el burbujeo sobre el material en el ensayo de polarización potenciodinámica al final del barrido) y la separación de  $MnO_2$  de acuerdo con las siguientes reacciones al finalizar el ensayo de polarización potenciodinámica [82]:

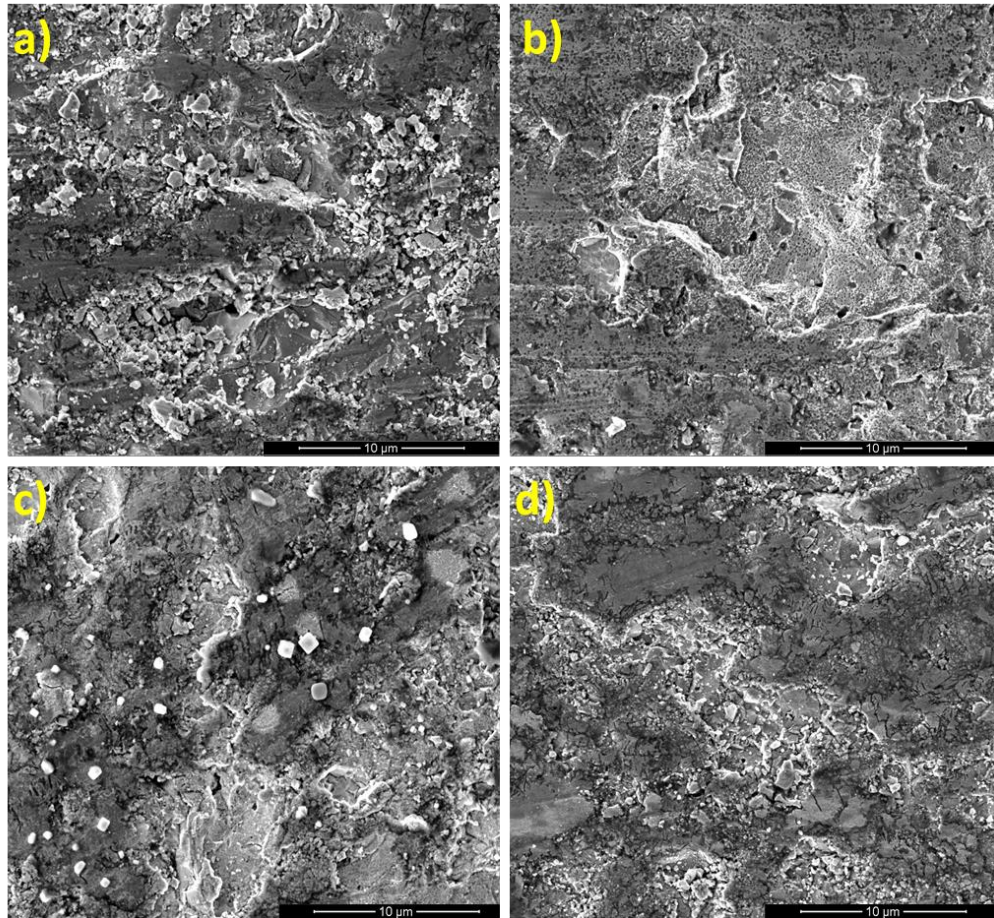


**Figura 3-13.** Muestras y electrolito después del ensayo de Polarización Potenciodinámica hasta 1,5V vs Ag/AgCl (3M KCl) de la manganita de  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%.



La superficie de las diferentes muestras después del ensayo de Polarización Potenciodinámica hasta 1,5V vs Ag/AgCl (3M KCl) en una solución de NaCl es presentada en la Figura 3-14. Se observan mayores imperfecciones de la superficie de todas las muestras comparadas con la superficie del material antes de ser utilizado para las pruebas electroquímicas (Figura 3-4), siendo estas imperfecciones más evidentes para las muestras  $x = 0$  y  $0,02$ , indicando una posible disolución del material, corroborando lo observado en los resultados electroquímicos, que el contenido de Ni mejora las propiedades de resistencia a la degradación de la manganita de  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ .

**Figura 3-14.** Micrografías SEM de la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5% después del ensayo electroquímico.

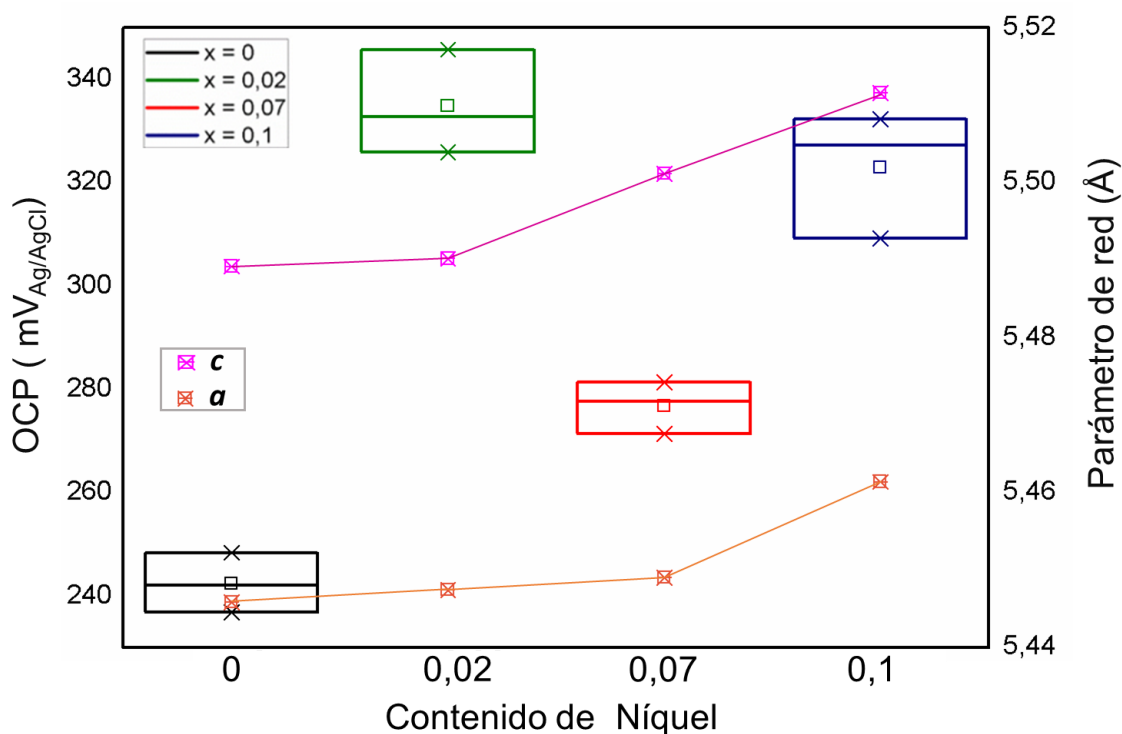


### 3.3 Correlación entre propiedades electroquímicas en función del contenido de níquel y de las propiedades estructurales.

En la Figura 3-15 se muestra la variación del OCP y de los parámetros de red “a” y “c” de la celda unitaria de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  en función del contenido de níquel. Se observa que el OCP de las muestras con Ni es mayor que el OCP del material sin dopaje, indicando que el Ni podría mejorar el desempeño con respecto a la degradación del material en un medio de NaCl. Resultado similar obtuvo Zhang et al [83], donde el dopaje, en este caso con cobre en el MMC  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ , aumentó el OCP del material,

mejorando su resistencia a la corrosión. Adicionalmente, se evidencia que los parámetros de red aumentan de forma directa con el contenido de níquel en el material, debido al mayor tamaño iónico del  $\text{Ni}^{2+}$  (0,69 Å), en comparación con los de  $\text{Mn}^{3+}$  (0,66 Å) y  $\text{Mn}^{4+}$  (0,60 Å) [12] [68]. Además, en esta figura se observa que el OCP en las 3 réplicas para cada tipo de muestra no presenta una variación significativa ( $< \sim 5\%$ ), indicando una buena repetibilidad del ensayo.

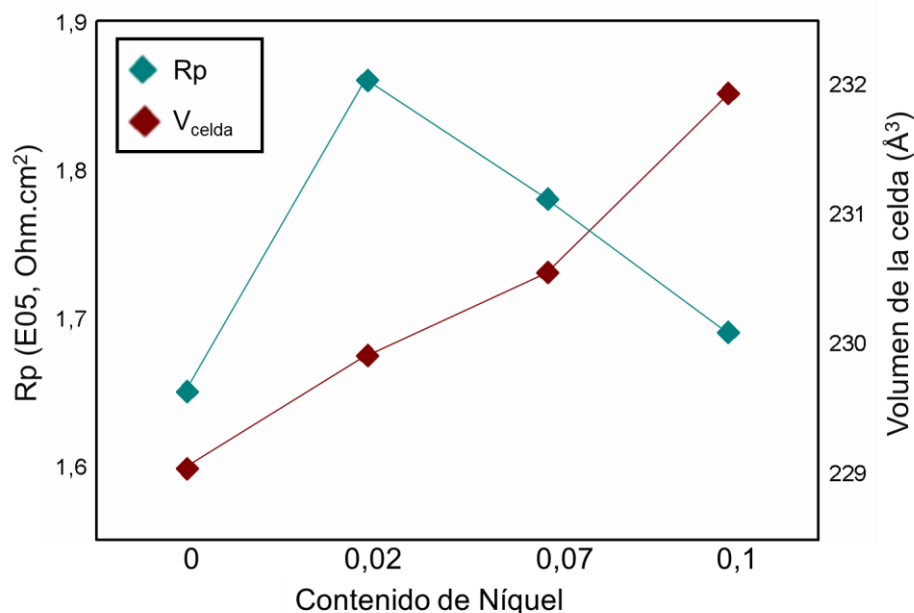
**Figura 3-15.** Variación del Potencial de Circuito Abierto (OCP) en un electrolito de NaCl al 3,5% y de los parámetros  $a$  y  $c$  para la manganita de  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ).



En la Figura 3-16 se observa la variación de la Resistencia a la transferencia de carga ( $R_p$ ) y la variación del volumen de la celda unitaria de la manganita  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en función del contenido de níquel. Se observa que los valores de  $R_p$  de las muestras con níquel son ligeramente mayores que la muestra sin níquel, indicando que el contenido de níquel puede mejorar la resistencia del material a la transferencia de iones y así mejorar el comportamiento frente a la degradación. También se observa que los valores de  $R_p$  son del orden de  $1 \cdot 10^5$ , orden de magnitud que también tienen metales

pasivos como algunas aleaciones de titanio [72] y aceros inoxidable [74], indicando un buen desempeño electroquímico de la manganita en una solución de NaCl. Adicionalmente, en la Figura 3-16 se observa el aumento del volumen de la celda unitaria de la manganita a medida que el contenido de níquel aumenta, causado por el aumento del tamaño de los parámetros de red [12], debido al mayor tamaño iónico del níquel comparándolo con el del manganeso, como se mostró en la Figura 3-15.

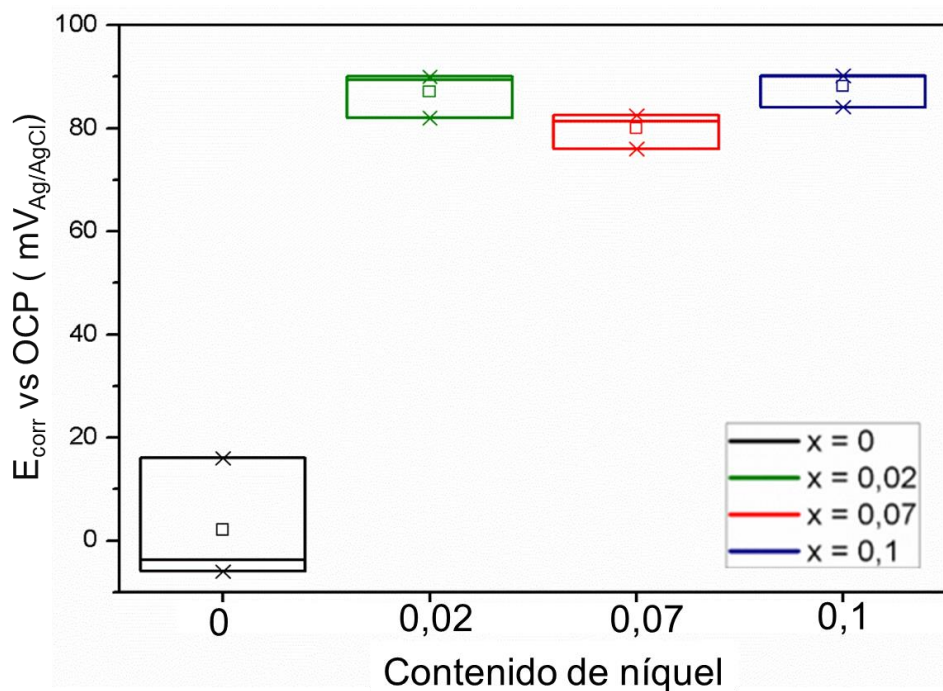
**Figura 3-16.** Variación de la Resistencia a la transferencia de carga ( $R_p$ ) para la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5% y del volumen de la celda unitaria ( $V_{\text{celda}}$ ) de la manganita.



Las Figuras 3-17 y 3-18 muestran la variación del  $E_{\text{corr}}$  y del  $E_{\text{dis}}$  (tomado en cada muestra en el punto donde la densidad de corriente aumenta después de la zona de pasivación), respectivamente, en función del contenido de níquel para la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ). Se puede observar que el  $E_{\text{corr}}$  y el  $E_{\text{dis}}$  aumentan con respecto al aumento del contenido de níquel, indicando lo mencionado anteriormente que el contenido de níquel en la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  proporciona mayor estabilidad termodinámica al material, esto concuerda con una investigación realizada por Wang et al [56] donde el  $E_{\text{corr}}$  del MMC  $\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Cu}_x$  aumentó de -393 a -274 mV en el material con y sin cobre, respectivamente; indicando que el dopaje en estos MMC puede mejorar la resistencia a la corrosión. También se observa que los valores de  $E_{\text{corr}}$

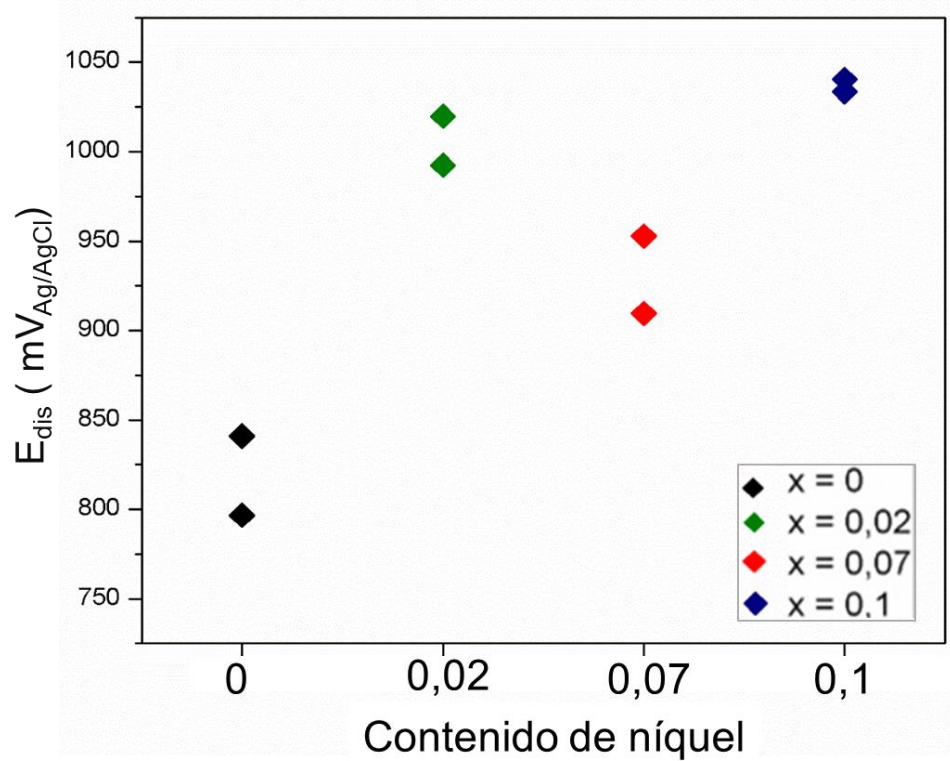
y de  $E_{dis}$  para las diferentes réplicas fue similar, presentando una variación menor a ~7 % y ~5 %, respectivamente. Es importante anotar que para los valores de  $E_{dis}$  e  $I_{dis}$ , se muestran dos valores porque se realizaron dos ensayos por muestra hasta 1,5V, debido a la disponibilidad del equipo y de material.

**Figura 3-17.** Variación del  $E_{corr}$  en función del contenido de níquel para la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%.



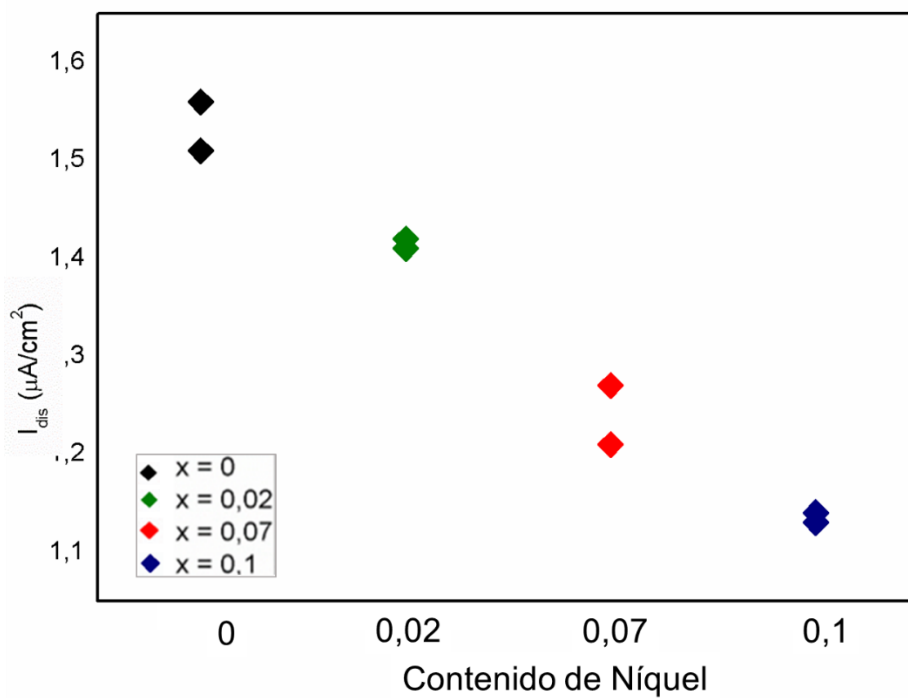


**Figura 3-18.** Variación del potencial de disolución  $E_{dis}$  en función del contenido de níquel para la manganita de  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%.



Finalmente, la Figuras 3-19 muestra el comportamiento de la  $I_{dis}$ , respectivamente, en función del contenido de níquel, la cual en general presentó valores por debajo de  $2 \mu A/cm^2$ . Además, se observa una tendencia decreciente de ese valor con respecto al aumento del contenido de níquel, siendo esto favorable porque podría predecir una menor velocidad de degradación del material. Otros estudios sobre corrosión de MMC, también concuerdan con el uso de elementos dopantes con el fin de disminuir la corrosión del material. Fang et al [84] evaluaron el MMC CeFeB cuyo valor de densidad de corriente de corrosión fue de  $106 \mu A/cm^2$ , mientras que para el material dopado con cobalto fue de  $9,58 \mu A/cm^2$ . Además, así como para los otros parámetros, para la  $I_{dis}$ , se observó buena repetibilidad en los ensayos realizados.

**Figura 3-19.** Variación de la corriente de disolución  $I_{dis}$  en función del contenido de níquel para la manganita de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,07; 0,1$ ) en un electrolito de NaCl al 3,5%.



## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

A partir del análisis de los resultados de los diferentes ensayos realizados en este trabajo se presentan las siguientes conclusiones:

- La manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0$ ;  $x = 0,02$ ;  $x = 0,07$ ;  $x = 0,1$ ) obtenida por el método de autocombustión presentó tamaño de partícula promedio entre 20 y 30 nm, las cuales forman aglomerados porosos sin morfología definida, demostrando que este método de síntesis es efectivo y rápido para obtener polvos nanométricos de nuevos materiales sintetizados; y libre de impurezas o fases secundarias como se observó en los resultados de DRX.
- En las muestras sinterizadas, el tamaño de grano de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  disminuyó con el aumento del contenido níquel y se evidenció poca porosidad en las muestras, comprobando que la presión de compactación y el tratamiento térmico empleado fue eficiente para lograr una apropiada compactación del material.
- Todos los parámetros de red y el volumen de la celda de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  aumentaron con el contenido de  $\text{Ni}^{2+}$ , debido al mayor tamaño iónico de éste comparado con el del  $\text{Mn}^{3+}$  y del  $\text{Mn}^{4+}$ .
- Como se constató en los resultados de EIS, el módulo de impedancia para las diferentes muestras no presentó diferencia significativa entre ellas. Además, los ángulos de fase mostraron una sola constante de fase de tiempo para el sistema estudiado, indicando la respuesta electroquímica de la interfase material-electrolito, mostrando un comportamiento capacitivo a bajas frecuencias.

- Las curvas de polarización potenciodinámica evidenciaron que el  $E_{corr}$  del material con níquel es mayor que el  $E_{corr}$  del material sin níquel, así como la  $i_{corr}$  presenta valores menores en las muestras dopadas con Ni, indicando que la presencia de este elemento podría mejorar la resistencia a la degradación de la manganita estudiada en presencia de electrolitos con cloruros.
- Las curvas de sobrepotencial, las micrografías SEM y el cambio de coloración observado en el electrolito al finalizar los ensayos electroquímicos de polarización potenciodinámica, evidenciaron que el posible mecanismo de degradación de este material es la disolución, debido al aumento continuo de la densidad de corriente después del  $E_{dis}$ , a las imperfecciones (huecos) presentes en las superficies después del ensayo y a la coloración de la solución, demostrando la presencia de iones Mn lixiviados.
- El contenido de níquel de la manganita mejora el comportamiento electroquímico del material, evidenciado en los valores de  $R_p$ ,  $E_{corr}$  y  $E_{dis}$  y a las bajas corrientes  $i_{corr}$  e  $I_{dis}$  comparados con el material sin níquel.

## 4.2 Recomendaciones

- Evaluar el comportamiento electroquímico empleando un electrolito con glicol, esto permitirá evaluar el material en un fluido que se usa actualmente para la refrigeración magnética.
- Evaluar la respuesta electroquímica del material realizando ensayos a temperaturas menores de la temperatura ambiente con el fin de estudiar el comportamiento electroquímico cuando el material sufre la transición aislante-metal.
- Realizar ensayos electroquímicos con aplicación de un campo magnético externo con el propósito de evaluar la influencia de estos sobre la respuesta electroquímica del material.
- Proponer un modelo matemático que correlacione las características electroquímicas con el contenido de níquel del material.



## Bibliografía

- [1] “Efecto Magnetocalórico,” *La Crónica*, 2013. [Online]. Available: <http://www.cronica.com.mx/notas/2013/794577.html>. [Accessed: 27-Jan-2020].
- [2] V. M. Andrade *et al.*, “Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  tunable by particle size and dimensionality,” *Acta Mater.*, vol. 102, pp. 49–55, 2016.
- [3] H. Jie, F. Song, H. Yan, L. Yi, and X. Jianing, “Effect of impurity phase on corrosion resistance and magnetic entropy change for  $\text{LaFe}_{11.3}\text{Co}_{0.4}\text{Si}_{1.3}\text{Co}_{0.15}$  magnetocaloric compound,” *J. Rare Earths*, vol. 34, no. 3, pp. 283–287, 2016.
- [4] F. Canepa, S. Cirafici, M. Napoletano, M. R. Cimberle, L. Tagliafico, and F. Scarpa, “Ageing effect on the magnetocaloric properties of Gd,  $\text{Gd}_{5}\text{Si}_{1.9}\text{Ge}_{2.1}$  and on the eutectic composition  $\text{Gd}_{75}\text{Cd}_{25}$ ,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 15, 2008.
- [5] M. Chennabasappa, B. Chevalier, M. Lahaye, C. Labrugere, and O. Toulemonde, “A core-shell phenomenon maintain the magnetocaloric properties of the ternary silicide  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  during water flux ageing,” *J. Alloys Compd.*, vol. 584, pp. 34–40, 2014.
- [6] F. Guillou, U. Legait, A. Kedous-Lebouc, and V. Hardy, “Development of a new magnetocaloric material used in a magnetic refrigeration device,” *EPJ Web Conf.*, vol. 29, no. 00021, pp. 1–10, 2012.
- [7] F. Deganello and A. K. Tyagi, “Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 64, no. 2, pp. 23–61, 2018.
- [8] E. Sellami-Jmal *et al.*, “Effect of Calcium Deficiency on the Structural, Magnetic and Magnetocaloric Properties in  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  Manganites Oxides,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 28, pp. 2409–2415, 2015.
- [9] A. Yadav, J. Shah, R. Gupta, A. Shukla, S. Singh, and R. K. Kotnala, “Role of spin-glass phase for magnetoresistance enhancement in nickel substituted lanthanum calcium manganite,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 11, pp. 12630–12638, 2016.
- [10] B. M. Nagabhushana, R. P. S. Chakradhar, K. P. Ramesh, C. Shivakumara, and G.

- T. Chandrappa, "Combustion synthesis, characterization and metal-insulator transition studies of nanocrystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ )," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 1, pp. 47–52, 2007.
- [11] E. Oumezzine, S. Hcini, E. K. Hlil, E. Dhahri, and M. Oumezzine, "Effect of Ni-doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  nanocrystalline manganites synthesized by Pechini sol-gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 615, pp. 553–560, 2014.
- [12] A. Gómez, E. Chavarriaga, I. Supelano, C. A. Parra, O. Morán, and E. Chavarriaga, "Evaluation of the magnetocaloric response of nano-sized  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  manganites synthesized by auto-combustion method," *Am. Inst. Phys.*, vol. 056430, pp. 0–6, 2018.
- [13] A. Gómez *et al.*, "Assessment of the relationship between magnetotransport and magnetocaloric properties in nano-sized  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  manganites," *J. Magn. Magn. Mater. Magn. Mater.*, vol. 469, pp. 558–569, 2019.
- [14] O. Morán, A. Gómez, I. Supelano, C. A. Parra, and J. L. Izquierdo, "Assessment of the critical behavior near the FM to PM phase transition in nano-crystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.02, 0.07, 0.10$ ) samples synthesized by auto-combustion," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 477, no. January, pp. 22–26, 2019.
- [15] J. Hu, L. Guan, S. Fu, Y. Sun, and Y. Long, "Corrosion and latent heat in thermal cycles for  $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$  magnetocaloric compounds," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 354, pp. 336–339, 2014.
- [16] M. Zhang, W. Sun, Y. Long, C. Qiu, and R. Ye, "Effect of chromium on magnetic properties and corrosion resistance of  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$  compound," *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 1, pp. 69–72, 2013.
- [17] M. H. Phan and S. C. Yu, "Review of the magnetocaloric effect in manganite materials," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, no. 2, pp. 325–340, 2007.
- [18] V. Franco, J. S. Blázquez, B. Ingale, and A. Conde, "The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 305–342, 2012.
- [19] S. Wieland and F. Petzoldt, "Powder-extrusion and sintering of magnetocaloric  $\text{LaCe}(\text{FeMnSi})_{13}$  alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 719, pp. 182–188, 2017.
- [20] N. Assoudi, I. Walha, E. Dhahri, S. Alleg, and E. K. Hlil, "Structural, magnetic and on



- magnetocaloric properties near the paramagnetic to ferromagnetic phase transition in La<sub>0.5</sub>□<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> oxide,” *Solid State Commun.*, vol. 277, no. November 2017, pp. 13–18, 2018.
- [21] V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez, and A. Conde, “Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 93, pp. 112–232, 2018.
- [22] K. El Maalam *et al.*, “Composite (La<sub>0.45</sub>Nd<sub>0.25</sub>)Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/5CuO materials for magnetic refrigeration applications,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 449, pp. 25–32, 2018.
- [23] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. P. Liu, “Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 821–842, 2011.
- [24] J. Liu *et al.*, “Exploring La(Fe,Si)<sub>13</sub>-based magnetic refrigerants towards application,” *Scr. Mater.*, vol. 67, no. 6, pp. 584–589, 2012.
- [25] B. G. Shen, J. R. Sun, F. X. Hu, H. W. Zhang, and Z. H. Cheng, “Recent progress in exploring magnetocaloric materials,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 45, pp. 4545–4564, 2009.
- [26] L. A. Burrola Gándara, “Propiedades magnetocalóricas y transiciones de fase en manganitas y aleaciones de SmCoFe,” Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2015.
- [27] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., “Giant Magnetocaloric Effect in Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 23, pp. 4494–4497, 1997.
- [28] Y. Wang *et al.*, “Outstanding Comprehensive Performance of La(Fe, Si)<sub>13</sub>Hy/In Composite with Durable Service Life for Magnetic Refrigeration,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1700636, pp. 1–8, 2018.
- [29] P. Wikus, E. Canavan, S. T. Heine, K. Matsumoto, and T. Numazawa, “Magnetocaloric materials and the optimization of cooling power density,” *Cryogenics (Guildf.)*, vol. 62, pp. 150–162, 2014.
- [30] F. Ayadi, S. Ammar, S. Nowak, W. Cheikhrouhou-koubaa, Y. Regaieg, and M. Koubaa, “Importance of the synthesis and sintering methods on the properties of manganite ceramics: The example of La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>,” *J. Alloys Compd.*, vol. 759, pp. 52–59, 2018.
- [31] M. Pękała, V. Drozd, J. F. Fagnard, P. Vanderbemden, and M. Ausloos,

- "Magnetocaloric effect in nano- and polycrystalline manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 90, no. 2, pp. 237–241, 2008.
- [32] V. Markovich, A. Wisniewski, and H. Szymczak, *Magnetic Properties of Perovskite Manganites and Their Modifications*, 1st ed., vol. 22. Elsevier B.V., 2014.
- [33] N. G. Bebenin, "Ferromagnetic Manganites  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 111, no. 3, pp. 236–252, 2011.
- [34] I. Walha, H. Ehrenberg, H. Fuess, and A. Cheikhrouhou, "Structure and magnetic properties of lanthanum and calcium-deficient  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  manganites," *J. Alloys Compd.*, vol. 433, no. 1–2, pp. 63–67, 2007.
- [35] S. Hua, P. Zhang, H. Yang, S. Zhang, and H. Ge, "The Magnetic and Magnetocaloric Properties of the Perovskite  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ," *J. Magn.*, vol. 18, no. 1, pp. 34–38, 2013.
- [36] R. Skini, A. Omri, M. Khelifi, E. Dhahri, and E. K. Hlil, "Large magnetocaloric effect in lanthanum-deficiency manganites  $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) with a first-order magnetic phase transition," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 364, pp. 5–10, 2014.
- [37] A. Gómez, J. L. Izquierdo, I. Supelano, C. A. Parra, E. Chavarriaga, and O. Morán, "Ferromagnetic long-range ordering in nano-crystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.02$ ) manganites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 475, no. November 2018, pp. 524–532, 2019.
- [38] A. Gómez, E. Chavarriaga, I. Supelano, C. A. Parra, and O. Morán, "Tuning the magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganites through Ni-doping," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 382, no. 13, pp. 911–919, 2018.
- [39] E. A. Chavarriaga Miranda, N. Betancur Granados, O. J. Restrepo Baena, and J. F. Montoya, "Synthesis and characterization of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel type pigments, by the use of the in solution auto combustion method," *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 9, no. 1, pp. 62–69, 2013.
- [40] M. Pérez *et al.*, "Síntesis de óxidos mixtos tipo perovskitas de  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$  preparados vía combustión en solución (SCS)," *Rev. Cienc. e Ing.*, vol. 46, no. 2, pp. 93–104, 2015.
- [41] L. Narayan, H. Kumar, R. Kumar, A. V Anupama, and B. Sahoo, "Structural, optical and Mössbauer spectroscopic investigations on the environment of Fe in Fe-doped  $\text{ZnO}$  ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ) ceramics synthesized by solution combustion method," *Ceram.*

- Int.*, no. August, pp. 0–1, 2019.
- [42] H. A. Asghari, A. M. Arabi, and H. Haratizadeh, “A novel approach for solution combustion synthesis of tungsten oxide nanoparticles for photocatalytic and electrochromic applications,” *Ceram. Int.*, 2019.
- [43] M. Tadić, D. Marković, M. Panjan, and V. Spasojević, “Solution combustion synthesis method and magnetic properties of synthesized polycrystalline calcium manganite  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  powder,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 16, pp. 19365–19371, 2016.
- [44] A. S. Diez, S. Schlichter, V. Tomanec, E. V. P. Miner, M. Alvarez, and M. Dennehy, “Spinel manganites synthesized by combustion method: Structural characterization and catalytic activity in the oxidative degradation of organic pollutants,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 3690–3697, 2017.
- [45] E. Vera, “USO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS COMO HERRAMIENTAS PARA EVALUAR PARÁMETROS DE INTERFASE EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS METAL/MEDIO ACUOSO,” *Rev. Académica Colomb. Ciencias*, vol. 34, no. 131, pp. 241–252, 2010.
- [46] M. Mora, W. Aperador, and E. Vera, “Descripción de la modulación de frecuencia electroquímica utilizada para las medidas de velocidad de corrosión..,” *Rev. Colomb. Física*, vol. 39, no. 1, pp. 143–146, 2007.
- [47] E. Otero, *Corrosión y degradación de materiales*, Primera Ed. Madrid, 2001.
- [48] T. Pajkossy and R. Jurczakowski, “Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies,” *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 1, no. 1, pp. 53–58, 2017.
- [49] F. Ciucci, “Modeling electrochemical impedance spectroscopy,” *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 13, pp. 132–139, 2019.
- [50] M. Zhang, Y. Long, R. Ye, and Y. Chang, “Corrosion behavior of magnetic refrigeration material La–Fe–Co–Si in distilled water,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 8, pp. 3627–3631, 2011.
- [51] M. Balli, O. Sari, L. Zamni, C. Mahmed, and J. Forchelet, “Implementation of  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Six}$  materials in magnetic refrigerators: Practical aspects,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 177, no. 8, pp. 629–634, 2012.
- [52] J. Hu, M. Zhang, Y. Long, S. Fu, H. Wang, and K. Zhong, “Corrosion behavior and  $\Delta s$ - $T$  relation of  $\text{LaFe}_{13-x}\text{yCoxSiyCz}$  compounds near room temperature,” *J. Magn. Mater.*, vol. 377, pp. 368–372, 2015.
- [53] H. Wu, J. Liu, H. Zhao, Q. Jiang, Y. Xu, and J. Xu, “Effect of surface microstructure

- of aluminum coating on corrosion properties of magnetic refrigerant gadolinium,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 23, pp. 3280–3285, 2013.
- [54] X. Zhong, X. Shen, and Z. Liu, “Magnetocaloric properties , microhardness and corrosion resistance of Gd<sub>100-x</sub>Zr<sub>x</sub> alloys,” *J. Rare Earths*, vol. 34, no. 9, pp. 889–894, 2016.
- [55] J. Hu, Z. Dong, Y. Shen, B. Fu, and B. Zhang, “Effect of excess lanthanum on corrosion and magnetocaloric property of LaFe<sub>11.5</sub>Si<sub>1.5</sub> compounds,” *J. Rare Earths*, vol. 37, no. 10, pp. 1116–1120, 2019.
- [56] W. H. Wang *et al.*, “Magnetocaloric effect , corrosion and mechanical properties of Mn<sub>1.05</sub>Fe<sub>0.9</sub>P<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>Cu<sub>x</sub> alloys,” *Intermetallics*, vol. 113, p. 106539, 2019.
- [57] P. A. Schweitzer, *Fundamentals of Corrosion. Mechanisms, Causes, and Preventive Methods*. Taylor & Francis Group, 2010.
- [58] W. B. White, “Theory of Corrosion of Glass and Ceramics,” in *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors*, no. 4, 1992, pp. 2–28.
- [59] S. A. Speakman, “Fundamentals of Rietveld Refinement I . XRD Pattern Calculation and Refinement Parameters,” *Massachusetts Inst. Technol.*, p. 60, 2010.
- [60] S. A. Speakman, “Fundamentals of Rietveld Refinement II. Refinement of a Single Phase,” *Massachusetts Inst. Technol.*, p. 58, 2010.
- [61] C. You, S. Wang, J. Zhang, N. Yang, and N. Tian, “Improvement of magnetic hysteresis loss, corrosion resistance and compressive strength through spark plasma sintering magnetocaloric LaFe<sub>11.65</sub>Si<sub>1.35</sub>/Cu core-shell powders,” *AIP Adv.*, vol. 6, no. 5, p. 055321, 2016.
- [62] M. Afzal, C. Xia, and B. Zhu, “Lanthanum-doped Calcium Manganite (La<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.9</sub>MnO<sub>3</sub>) Cathode for Advanced Solid Oxide Fuel Cell (SOFC),” *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 8, pp. 2698–2706, 2016.
- [63] A. Lazo, “Síntesis y propiedades ópticas y magnéticas del YCrO<sub>3</sub> preparado por los métodos precursor polimérico modificado y reacción de combustión.” Universidade Federal de Goiás, 2014.
- [64] J. F. Montoya Carvajal, E. A. Chavarriaga Miranda, and S. Villada Gil, “Synthesis of spinel ZnCr<sub>2-x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) by combustion in solution and thermodynamic study of phase stability,” *Prod. + Limpia*, vol. 13, no. 2, pp. 119–132, 2018.
- [65] E. A. Chavarriaga Miranda, A. A. Lopera Sepúlveda, J. F. Montoya Carvajal, S.

- Villada Gil, and O. J. Restrepo Baena, "Síntesis y Caracterización de Pigmentos Inorgánicos Azules  $\text{CoAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$  y  $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$  por Combustión en Solución," *Sci. Tech.*, vol. 23, no. 04, pp. 462–470, 2018.
- [66] M. Tapia, "ImageJ para microscopía," Ciudad de México, 2013.
- [67] S. P. Altintas, N. Mahamdioua, A. Amira, and C. Terzioglu, "Effect of anionic substitution on the structural and magneto-electrical properties of La-Ca-Mn-O perovskite manganites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 368, pp. 111–115, 2014.
- [68] L. Damari *et al.*, "The effect of Ni doping on the magnetic and transport properties in  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  manganites," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 1, pp. 1–11, 2009.
- [69] A. M. Ahmed, A. E. M. A. Mohamed, M. A. Abdellateef, and H. A. Abd El-Ghanny, "Magnetoresistive properties of Ni-doped  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganites," *Rare Met.*, vol. 35, no. 7, pp. 551–558, 2016.
- [70] A. F. Mahecha Gómez, "Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y desgaste adhesivo de recubrimientos nanoestructurados de la aleación Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) -Sílice ( $\text{SiO}_2$ ) depositados con la técnica Sputtering reactivo," Universidad Nacional de Colombia, 2017.
- [71] O. M. Prada Ramírez, "Estudo da resistencia a corrosao da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em ácido tartárico sulfúrico e pós-tratada em banho contendo íons Ce," Universidade de Sao Paulo, 2019.
- [72] J. M. Hernández-López, A. Conde, J. J. de Damborenea, and M. A. Arenas, "Electrochemical response of  $\text{TiO}_2$  anodic layers fabricated on Ti6Al4V alloy with nanoporous, dual and nanotubular morphology," *Corros. Sci.*, vol. 112, pp. 194–203, 2016.
- [73] A. Munoz-Mizuno, A. Sandoval-Amador, M. M. Cely, D. Y. Pena-Ballesteros, and R. J. Hernandez, " $\text{TiO}_2$  Nanostructures: Voltage Influence in Corrosion Resistance and Human Osteosarcoma HOS Cell Responses," *Indian J. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 22, pp. 1–9, 2018.
- [74] C. Boissy, C. Alemany-Dumont, and B. Normand, "EIS evaluation of steady-state characteristic of 316L stainless steel passive film grown in acidic solution," *Electrochem. commun.*, vol. 26, no. 1, pp. 10–12, 2013.
- [75] I. Ziadi *et al.*, "Microbiologically influenced corrosion mechanism of 304L stainless steel in treated urban wastewater and protective effect of silane- $\text{TiO}_2$  coating,"

- Bioelectrochemistry*, vol. 132, p. 107413, 2020.
- [76] L. Liang, X. Guo, X. Liao, and Z. Chang, "Improve the interfacial adhesion, corrosion resistance and combustion properties of aluminum powder by modification of nickel and dopamine," *Appl. Surf. Sci.*, p. 144790, 2019.
- [77] A. H. Noorbakhsh Nezhad, R. Arefinia, M. Kashefi, A. Davoodi, and S. Hosseinpour, "Compatibility of fabrication of superhydrophobic surfaces and addition of inhibitors in designing corrosion prevention strategies for electrodeposited nickel in saline solutions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 493, no. May, pp. 1243–1254, 2019.
- [78] C. Singh, S. K. Tiwari, and R. Singh, "Exploring environment friendly nickel electrodeposition on AZ91 magnesium alloy: Effect of prior surface treatments and temperature of the bath on corrosion behaviour," *Corros. Sci.*, vol. 151, no. June 2018, pp. 1–19, 2019.
- [79] C. Palumbro, "Caracterizacáo da reatividade das ligas aluminio AA2024-T3 e AA7475-T651 soldadas por firccáo (FSW)," Universidade de Sao Paulo, 2016.
- [80] A. Gebert, M. Krautz, and A. Waske, "Exploring corrosion protection of La-Fe-Si magnetocaloric alloys by passivation," *Intermetallics*, vol. 75, pp. 88–95, 2016.
- [81] P. Acuña-Goycolea, "Fundamentos de Cinética Electroquímica. Parte I.," Santiago de Chile, 2003.
- [82] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Second. Houston, Texas, USA, 1974.
- [83] E. Zhang, Y. Chen, and Y. Tang, "Effect of copper ion implantation on corrosion morphology and corrosion behavior of LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub>alloy," *J. Rare Earths*, vol. 30, no. 3, pp. 269–273, 2012.
- [84] C.-C. Fang *et al.*, "Study on magnetic and corrosion properties of Ce<sub>16</sub>Fe<sub>95-x</sub>CoxB<sub>8</sub>(x=0-4) alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 914, pp. 73–79, 2018.