



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL  $\text{La}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$  (M:  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ) PARA SU USO COMO ELECTRODO EN CELDAS DE ÓXIDO SÓLIDO REVERSIBLES

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

EMILIO GONZALO TOLEDO GUERRERO

PROFESOR GUÍA:  
ALI AKBARI-FAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
RODRIGO PALMA HILLERNS  
VIVIANA MERUANE NARANJO

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto FONDECYT No. 11160202

SANTIAGO DE CHILE  
2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO  
POR: EMILIO GONZALO TOLEDO GUERRERO  
FECHA: 2017  
PROF. GUÍA: SR. ALI AKBARI-FAKHRABADI

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL  $\text{La}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$  (M:  $\text{Sr}^{2+}$  Y  $\text{Ba}^{2+}$ ) PARA SU USO COMO ELECTRODO EN CELDAS DE ÓXIDO SÓLIDO REVERSIBLES

El aumento exponencial de los requerimientos energéticos a nivel mundial en las últimas décadas, junto a un aumento paulatino de la población exige un cambio hacia formas de energía más limpias. Dado lo anterior, las celdas de óxido reversible (RSOFCs), han sido materia de estudio durante las últimas décadas, exhibiendo gran potencial como una alternativa limpia de generación energética. Sin embargo, requerimientos como una buena conductividad iónica y eléctrica y resistencia a altas temperaturas, ha significado costos excesivos en materiales, tanto para su formación como por el deterioro durante su uso. En este sentido, el principal motor de desarrollo para esta tecnología consiste en encontrar nuevos materiales para su uso a temperaturas menores y que, al mismo tiempo, tengan las características requeridas para el funcionamiento físico y químico de las mismas. Este último desafío considera la principal motivación de esta memoria.

Uno de estos materiales consiste en el  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO), el cual ha presentado reportes de mejoras notable en las propiedades electroquímicas del mismo al ser dopado con otras especies. En este sentido, el objetivo general de esta memoria consiste en la fabricación y caracterización de las propiedades mecánicas de LNO dopado con estroncio y bario. Para lograr el objetivo principal, se desprenden una serie de objetivos específicos que consideran la preparación de material LNO con respectivo dopaje de  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , el estudio de las propiedades del material mediante diversos procesos y variaciones de los mismos y el análisis y discusión sobre la posibilidad del uso del material sintetizado como electrodo de oxígeno en celdas de óxido sólido reversibles.

Para esto, se desarrolla una metodología que consiste en la fabricación de muestras de  $\text{La}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$  (M:  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ) mediante el método sonoquímico. Luego, se realizan una serie de pruebas para caracterizar el material en diversas propiedades, las cuales incluyen TG, BET, XRD y HRTEM para caracterización estructural, ensayos de ICT e indentación para la obtención de módulo de elasticidad, dureza y tenacidad a la fractura, en término de sus propiedades mecánicas.

Finalmente, se logran obtener variados valores de microdureza y tenacidad la fractura para distintas configuraciones de dopantes y temperaturas de sinterizado. Se concluye que en general las propiedades del material con dopantes son mejoradas debido a un cambio en la microestructura del material que lo hace más resistente y con un módulo mayor, sin embargo, menos tenaz, ligado al aumento de las propiedades electroquímicas ya reportadas. En particular, para el dopaje con bario, se obtiene una microdureza de 8.93 [GPa], tenacidad a la fractura de 1.96 [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ] y módulo de Young consistente en 147.8 [GPa]. Los objetivos son cumplidos a cabalidad.

*A mis padres, por su apoyo incondicional.*

# Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, en especial a mis padres, Carola y Gonzalo, quienes me acompañaron y apoyaron a lo largo de toda esta etapa. A mi hermana Isadora, por ser un ejemplo a seguir en muchos ámbitos. A mis abuelos, Angélica y Alfredo, por compartir conmigo sus experiencias y sabiduría. A mis padrinos, Laura y Rodrigo, quienes hicieron más grata mi llegada a Santiago. A Magaly, por ayudarme en momentos difíciles.

Al Dr. Alí Akbari, por su excelente disposición como profesor guía de este trabajo, recibiendo sus consejos constantemente y resolviendo con mucha paciencia todas mis preguntas.

Al Dr. Rodrigo Palma y Dra. Viviana Meruane, miembros de la comisión académica, por su crítica necesaria para encaminar el trabajo de título de buena manera, y el apoyo y disposición para enseñarme y guiarme en métodos experimentales ocupados en este trabajo.

Al Departamento de Ingeniería Mecánica, por ser un grato espacio de encuentros, intercambio de ideas y asados, en particular, a los grupos Excedidos y Mecanipastas.

A los grupos que me acogieron a lo largo de estos años, en los cuales encontré a grandes amigos. Grupos deportivos como atletismo, escalada, natación y ciclismo y grupos musicales La Fanfarria, Butichavales y Pedrito y su Combo, espacios de aprendizaje y desafíos extra académicos.

Al grupo La Casa, por las excelentes conversaciones, momentos de aprendizaje y la búsqueda de nuevas experiencias junto a personas enriquecedoras, diversas y con pensamiento crítico.

A la vida, a cada uno de los segundos en los cuales me equivoqué, para poder aprender más. A los instantes inolvidables. A las experiencias y personas encontradas en instancias fuera de la universidad, en viajes y congresos, que han resultado un aporte a mi formación. No hay espacio en esta página para nombrarlos a todos.

# Tabla de Contenido

Índice de Tablas	vi
Índice de Ilustraciones	vii
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes Generales . . . . .	1
1.2. Motivación . . . . .	2
1.3. Objetivo General . . . . .	2
1.4. Objetivos Específicos . . . . .	2
1.5. Alcances . . . . .	2
<b>2. Metodología y Procedimiento Experimental</b>	<b>3</b>
2.1. Metodología . . . . .	3
2.2. Procedimiento Experimental . . . . .	3
<b>3. Antecedentes Específicos</b>	<b>6</b>
3.1. Celdas de Óxido Sólido Reversibles . . . . .	6
3.1.1. Solid Oxide Fuel Cell . . . . .	7
3.1.2. Solid Oxide Electrolysis Cell . . . . .	7
3.2. Materiales para Electroodos de Oxígeno . . . . .	7
3.2.1. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . . . . .	8
3.2.2. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ . . . . .	9

3.3. Métodos experimentales . . . . .	15
3.3.1. Síntesis de nanopulvos . . . . .	16
3.3.2. Sinterizado . . . . .	17
3.3.3. Difracción de Rayos X (XRD) . . . . .	18
3.3.4. Termogravimetría (TG) . . . . .	19
3.3.5. Análisis BET . . . . .	20
3.3.6. Excitación por impulso . . . . .	20
3.3.7. Indentación . . . . .	21
<b>4. Resultados</b>	<b>24</b>
4.1. Síntesis de nanopulvos . . . . .	24
4.2. Análisis termogravimétrico (TGA) . . . . .	25
4.3. Tamaño de Partículas . . . . .	27
4.4. Formación de muestras . . . . .	29
4.5. Difracción de Rayos X . . . . .	30
4.6. Tratamiento superficial . . . . .	33
4.6.1. Tamaño de grano . . . . .	34
4.7. Caracterización Mecánica . . . . .	35
4.7.1. Módulo Elástico . . . . .	35
4.7.2. Microdureza y Tenacidad a la Fractura . . . . .	39
<b>5. Discusión</b>	<b>42</b>
<b>6. Conclusiones</b>	<b>44</b>
<b>7. Bibliografía</b>	<b>45</b>

# Índice de Tablas

2.1. Metodología . . . . .	3
3.1. Propiedades mecánicas del LNO . . . . .	9
4.1. Compuestos utilizados . . . . .	24
4.2. Valores de densidad teóricos para LNO y dopantes . . . . .	30
4.3. Valores medidos de densidad por muestra asociado a densidad relativa . . . . .	30
4.4. Módulos de Young obtenidos por test de impulso . . . . .	38
4.5. Microdureza y Tenacidad a la Fractura . . . . .	41

# Índice de Ilustraciones

2.1. Diagrama de Metodología. . . . .	4
3.1. Diagrama de Operación RSOFC. . . . .	6
3.2. Estructura del $ABO_3$ . . . . .	8
3.3. Ilustración de estructura Ruddlesden-Popper ( $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ; $n=1, 2, \text{ y } 3$ ). . . . .	9
3.4. Difractograma de distintas combinaciones de calcinación para nanopulvos. . . . .	10
3.5. Difractograma de discos sinterizados a diferentes temperaturas. . . . .	11
3.6. Factor de tolerancia versus dopaje de estroncio, bario y calcio para LNO. . . . .	12
3.7. Variación de los parámetro de celda en $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ en función de $x$ . . . . .	12
3.8. Estructura cristalina del $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ . . . . .	13
3.9. Variación del volumen en celda unitaria en $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ en función de $x$ . . . . .	13
3.10. Variación de los parámetros de celda para $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ (a) y $La_{2-x}Ba_xNiO_{4+\delta}$ (b) en función de la cantidad de dopante. . . . .	14
3.11. Conductividad eléctrica de celda en $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ y $La_{2-x}Ba_xNiO_{4+\delta}$ en función de la temperatura. . . . .	15
3.12. Imagen obtenida en SEM de la superficie de una muestra de LSNO luego de un tratamiento térmico. . . . .	15
3.13. Difractogramas de $La_{2-x}M_xNiO_{4+\delta}$ y mezclas calcinadas junto a LSGM: A) LSGM; B) $M = Sr, x = 0,1$ ; C) $M = Ba, x = 0,1$ ; D) $M = Sr, x = 0,3$ ; E) $M = Ba, x=0,3$ ; F) y G) Mezclas calcinadas. . . . .	16
3.14. Diagrama de proceso de síntesis asistida con ultrasonido de baja frecuencia. . . . .	18
3.15. Representación gráfica de la difracción en cristales usados para obtener la ley de Bragg. . . . .	19



3.16. Esquema del montaje experimental para la realización del ensayo . . . . .	21
3.17. Fotografía SEM de una microindentación con diagonales marcadas en una muestra de LNO. . . . .	22
4.1. Procesos realizados durante síntesis de nanopulvos. . . . .	26
4.2. Procesos de filtrado (a), secado (b) y molido (c) de la muestra antes de obtener polvos calcinados (d). . . . .	27
4.3. Análisis termogravimétrico para nanopulvos as-synth de LNO [12], LSNO y LBNO. Fuente: Elaboración propia . . . . .	28
4.4. Fotografías obtenidas mediante TEM para nanopulvos calcinados. Fuente: Elaboración propia . . . . .	28
4.5. (a) Matrices para generación de discos 25 [mm] y (b) Matriz sometida a compresión. Fuente: Elaboración propia . . . . .	29
4.6. (a) Disco 25 [mm] compactado y (b) Barra compactada . Fuente: Elaboración propia . . . . .	30
4.7. Difractograma de LNO para distintas temperaturas. . . . .	31
4.8. Difractograma de LSNO para distintas temperaturas. . . . .	32
4.9. Rietveld refinement para LSNO calcinado a 900 [°C]/5 [h]. . . . .	32
4.10. Difractograma de LBNO para distintas temperaturas. . . . .	33
4.11. Rietveld refinement para LBNO calcinado a 900 [°C]/5 [h]. . . . .	34
4.12. Proceso de indentación de la muestra. . . . .	35
4.13. Marca de indentación sobre muestra. . . . .	36
4.14. Fotografía obtenida en SEM de la superficie de: (a) LSNO 1300; (b) LBNO 1250. . . . .	36
4.15. Gráficos de distribución de tamaño de grano para: a) LBNO 1250 ; b) LSNO 1300 ; c) LNO 1250; d) LNO 1300. . . . .	37
4.16. Configuración muestra para test de impulso. . . . .	38
4.17. Gráficos de frecuencias resonantes. a) LNO 1250 (barra); b) LNO 1300 (barra); c) LSNO 1300 (disco); d) LBNO 1250 (disco). . . . .	39
4.18. Módulos de Elasticidad. . . . .	40
4.19. Gráficos con valores principales para: a) Dureza ; b) Tenacidad a la fractura. . . . .	41

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Antecedentes Generales

En la actualidad, el panorama energético es poco alentador. La contaminación global debido al uso de combustibles fósiles es alarmante y se sigue incrementando, dado el aumento de emisión de gases con efecto invernadero, los cuales afectan en gran medida la calidad de vida humana, con consecuencias catastróficas, como el cambio climático y la polución excesiva [1]. Además, alternativas del tipo nuclear son motivo de gran riesgo en términos de seguridad hacia las personas cercanas a las instalaciones respectivas, en caso de accidentes, pudiendo causar contaminaciones a gran escala [2]. A esto se suma el incremento excesivo de la demanda energética en las últimas décadas, acompañado de un aumento de la población en forma exponencial.

Dado lo anterior, se hace urgente el desarrollo y enfoque en sistemas de energías renovables, en particular, sistemas híbridos en los cuales se compense la condición intermitente de la producción de energía de carácter renovable para una respuesta efectiva a la demanda energética asociada. Una componente que soluciona este último requerimiento consiste en las celdas de combustible de óxido sólido reversibles (RSOFC), compuestos básicamente por dos capas de electrodos porosos y entre ellos un electrolito. Estos dispositivos son capaces tanto de generar energía eléctrica y térmica mediante un proceso electroquímico a partir de  $H_2$  u otro combustible, y  $O_2$ , como también de electrolizar  $H_2O$  o  $CO_2$  realizando el proceso inverso a la generación eléctrica, siendo posible almacenar energía en forma de energía química [3].

Sin embargo, a pesar de poseer las RSOFC's eficiencias muy altas, existe una serie de problemas asociados a la operación de las mismas debido a las altas temperaturas que se requieren en su operación, que alcanzan más de  $800 [^{\circ}C]$ , lo cual implica el uso de materiales excesivamente caros, que impiden el desarrollo óptimo de la tecnología. En particular, y para el caso de materiales asociados a su uso como cátodo dentro de la celda, se ha encontrado como motivo de investigación y excelente alternativa de uso al  $La_2NiO_{4+\delta}$ , dadas sus características favorables para su uso como electrodo de oxígeno en esta aplicación y más aún, dentro de los últimos años, al mismo material pero con diversos dopajes en la posición del lantano, aumentando sus propiedades eléctrica y iónicas para su uso con el fin mencionado.

## 1.2. Motivación

Por tanto, uno de los principales desafíos [4, 5] y motivación de este trabajo, consiste en desarrollar e identificar nuevos materiales con propiedades óptimas para la operación a bajas temperaturas, en términos de niveles de conductividad, y compatibilidades químicas y mecánicas entre los diversos componentes de las celdas, a fin de ser utilizadas como electrodos en celdas de combustible de óxido sólido reversibles. Para este fin, es importante considerar las propiedades mecánicas al momento de diseñar nuevas soluciones a celdas de combustible de óxido sólido, a fin de integrar de forma efectiva las nuevas oportunidades de materiales con propiedades electroquímicas incrementadas.

## 1.3. Objetivo General

En este sentido, el objetivo general de este trabajo consiste en estudiar el efecto del dopaje con estroncio y bario sobre las propiedades mecánicas del  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

## 1.4. Objetivos Específicos

Para llevar a cabo el objetivo general, se desprenden una serie de objetivos específicos los cuales consisten en los siguientes:

- a) Estudiar el efecto de la temperatura sobre las fases resultantes sinterizadas
- b) Caracterización microestructural de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  con dopaje de estroncio y bario.
- c) Estudio del efecto del dopante sobre las propiedades mecánicas de los materiales, mediante técnica de excitación por impulso e indentación.

## 1.5. Alcances

Se consideran los alcances de este trabajo la preparación y estudio de los materiales mencionados, a partir de muestras formadas mediante compactación uniaxial previo a un proceso de sinterizado con nanopulvos. Por tanto, se considera un alcance de tipo descriptivo, en el cual se caracteriza el material mediante los siguientes ensayos y obtención de propiedades; indentación (microdureza y tenacidad a la fractura) y técnica de excitación por impulso (módulo elástico). Además, se realiza difracción de rayos X para la caracterización de los materiales en términos estructurales.

# Capítulo 2

## Metodología y Procedimiento Experimental

### 2.1. Metodología

La metodología para alcanzar los objetivos específicos se resumen en la tabla 2.1, considerando diversas variables en la síntesis del material, así como también las respuestas y técnicas a utilizar en cada caso.

Tabla 2.1: Metodología

Objetivo Específico	Variable	Nivel	Respuesta	Técnica
a) Efecto de Temp.	Temperatura	1250 [°C]	E	ICT
		1300 [°C]	$K_{IC}$	Indentación
		1400 [°C]	Dureza	Indentación
b) Microestructura	Tipo dopante	10 % Sr	Fase LSNO	DRX
		10 % Ba	Fase LBNO	Mét. Rietveld
		0 % Dopante	Fase LNO	SEM / TEM
c) Comparación con LNO	Presencia Dopante	10 % Sr	E	ICT
		10 % Ba	$K_{IC}$	Indentación
		0 % Dopante	Dureza	Indentación

Fuente: Elaboración propia

### 2.2. Procedimiento Experimental

Para lograr los objetivos planteados con anterioridad, se seguirá la siguiente metodología. Primero, mediante el método sonoquímico se logran nanopulvos del material estipulado, a partir de las cantidades estequiométricas de cada uno de los elementos requeridos obtenidos previamente. Con esto, se obtiene  $\text{La}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$  (M:  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $x=0.2$ ) y para confirmar

la correcta fase del material se envían los nanopulvos a difracción de rayos X. Luego, los mismos polvos se analizan en términos estructurales mediante TG, BET y HRTEM, al mismo tiempo que se logra, mediante compactación uniaxial y sinterizado de los mismos, muestras con forma de discos o barra según sea el caso, para la caracterización mecánica. Esta caracterización incluye ensayos de excitación por impulso para la obtención del módulo elástico así como también de indentación y posterior observación en microscopio de barrido de electrones (SEM) para obtener microdureza y tenacidad a la fractura mediante la medición del largo de las diagonales y fracturas producidas por el indentador. En la Figura 2.1 se observa un diagrama que representa el proceso mencionado previamente.

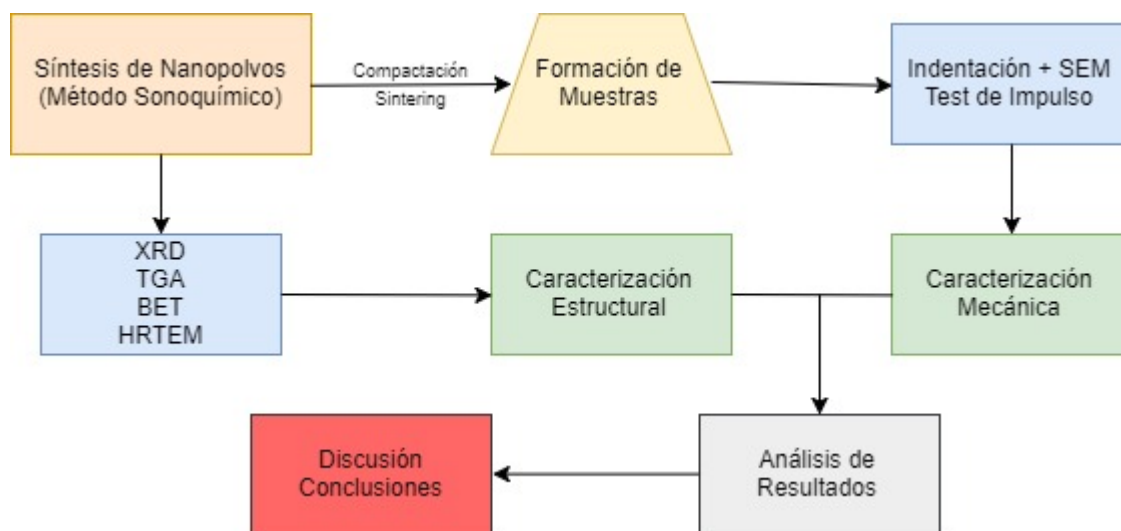


Figura 2.1: Diagrama de Metodología.

Fuente: Elaboración Propia

En este diagrama se puede observar en la parte final el proceso en el cual se analizan los resultados obtenidos tanto de la caracterización estructural del material como de las propiedades mecánicas medidas para comparar con la literatura y en particular con el material sin dopar para llegar a la discusión y conclusiones finales del trabajo.

Los recursos utilizados corresponden a reactivos químicos (Sigma-Aldrich) y equipos asociados a los ensayos a realizar, ubicados en distintos laboratorio experimentales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

## Reactivos

- Nitrato de Lantano Hexahidratado ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- Nitrato de Níquel Hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- Nitrato de Estroncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ )
- Nitrato de Bario ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )
- Hidróxido de Sodio ( $\text{NaOH}$ )

# Equipamiento

- Balanza, agitadores, bomba y equipo de vacío, Laboratorio de Materiales Avanzados, Depto. de Ingeniería Mecánica.
- Horno Nabertherm 16/18, Laboratorio de Materiales Avanzados, Depto. de Ingeniería Mecánica.
- Difractómetro Siemens D5000, Depto. de Física.
- Microscopio electrónico de barrido (SEM), Depto. de Geología.
- Termogravímetro TGA/DSC 2 STARe System, Mettler-Toledo, Depto. de Química, Universidad Andrés Bello.
- Sistema de testeo tracción-compactación Zwick/Roell Z2.5 TN, Depto. de Ingeniería Mecánica.
- Pulidora metalográfica, Laboratorio de Metalografía, Depto. de Ciencia de los Materiales.
- Microindentador Struers, Laboratorio de Metalografía, Depto. de Ciencia de los Materiales.
- Micrófono Free field CHZ-213 y Pre-amplificador YG-201, Global Sensor Technology, Laboratorio de Vibraciones Mecánicas y Rotodinámica, Depto. de Ingeniería Mecánica.
- Tarjeta de Adquisición ECON AVANT MI-7016, Laboratorio de Vibraciones Mecánicas y Rotodinámica, Depto. de Ingeniería Mecánica.
- Microscopio de Transmisión de Electrones Tecnai F20 FEG.
- Limpiador Ultrasónico Cole-Palmer 8890.

# Capítulo 3

## Antecedentes Específicos

### 3.1. Celdas de Óxido Sólido Reversibles

Una celda de óxido sólido reversible considera dos funciones, la primera consiste en operar como una celda de combustible (SOFC), la otra como un electrolizador (SOEC). En la Figura 3.1 se pueden apreciar ambos funcionamientos, los cuales responden básicamente al balance químico mostrado en las reacciones correspondientes a las Eqs. 3.1 y 3.2, las cuales forman la Eq. 3.3 al ser combinadas. En este caso, las reacciones ocurriendo de izquierda a derecha corresponden al modo SOEC y en sentido inverso para SOFC [3]. El avance en el desarrollo de RSOFCs está ligado al desarrollo de cada una de las tecnologías mencionadas anteriormente, siendo las SOECs menos estudiadas, por tanto, limitantes en términos tecnológicos. Aún así, en los último dos años ha incrementado sustancialmente la literatura en torno a este último [3].

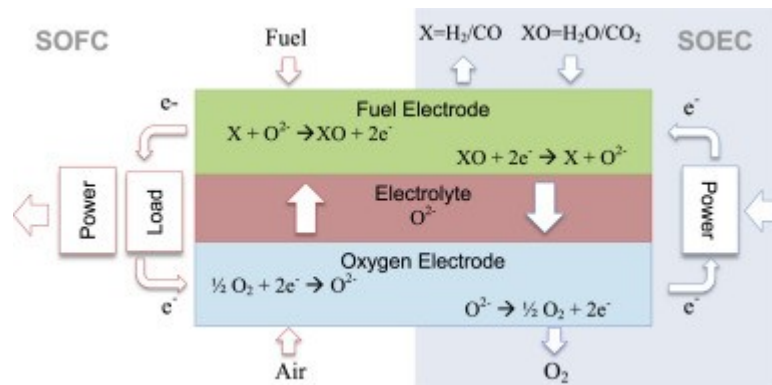


Figura 3.1: Diagrama de Operación RSOFC.

Fuente: [3].



### 3.1.1. Solid Oxide Fuel Cell

Una celda de óxido sólido (SOFC) es un dispositivo de conversión de la energía química de un combustible, sea el hidrógeno o algún hidrocarburo, a electricidad. Cabe destacar que esta conversión ocurre sin combustión, por lo cual los gases contaminantes asociados a este proceso en el caso de combustibles fósiles son reducidos enormemente. Esto último, junto a eficiencias altas y adaptabilidad de combustibles las hacen una excelente opción como tecnología para generación de energía limpia. Sin embargo, la operación de estas ocurre a muy alta temperatura, sobre los 800 [°C], lo cual significa un gran desafío a la hora de elegir los materiales a utilizar dentro de sus componentes esenciales; electrodos y electrolito. Por tanto, en los últimos años se ha puesto énfasis en el desarrollo de materiales que permitan la operación de las celdas de óxido sólido a temperaturas intermedias, comúnmente llamadas IT-SOFCs (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells) [6].

### 3.1.2. Solid Oxide Electrolysis Cell

Al igual que las celdas combustibles de óxido sólido, las temperaturas de operación para una celda de electrólisis de óxido sólido son muy altas, además de requerir materiales similares [3]. Sin embargo, un aumento en la temperatura de entrada significa un decremento en la necesidad de energía eléctrica para el proceso de electrólisis en este tipo de tecnología [7]. Por tanto, al igual que en el funcionamiento de SOFC, la clave para el desarrollo de SOEC es la búsqueda de materiales que sean capaces de soportar altas temperaturas de operación. Al mismo tiempo, están asociadas una serie de propiedades requeridas, entre las que se incluyen para el caso de los electrodos; estabilidad química en ambientes de reducción/oxidación, buena conductividad eléctrica, porosidad adecuada para soportar el transporte de gas entre la superficie del electrodo y la interfase electrodo-electrolito, con límites de triple frontera suficientes. Por último, se requiere que los coeficientes de expansión térmica sean cercanos a la del electrolito para prevenir el fallo por esfuerzos excesivo [3].

## 3.2. Materiales para Electrodos de Oxígeno

Los requerimientos básicos para el funcionamiento óptimo de un electrodo consideran las siguientes características; estabilidad química, microestructura porosa para la difusión de oxígeno, alta conductividad eléctrica, coeficiente de expansión térmica similar a los demás



componentes de la celda y compatibilidad material con electrolito e interconectores, por tanto, la identificación y caracterización es esencial en términos de niveles de conductividad y compatibilidad química y mecánica. En el caso particular de las RSOFCS, es común que se tengan fallas del tipo fractura entre el cátodo y el electrolito debido a diferencias en coeficientes de expansión térmica, o debido a la pérdida de oxígeno desde el cátodo [4]. Dado lo anterior, se han utilizado materiales con estructura tipo perovskita, siendo la microestructura uno de los factores más importantes a la hora de seleccionar un material, la cual depende también del método utilizado para su formación [8]. En la Figura 3.2 se puede observar la celda básica de este tipo de estructura, la cual considera A y B como cationes grandes y pequeños respectivamente, O considera seis iones de oxígeno los cuales rodean a B [8].

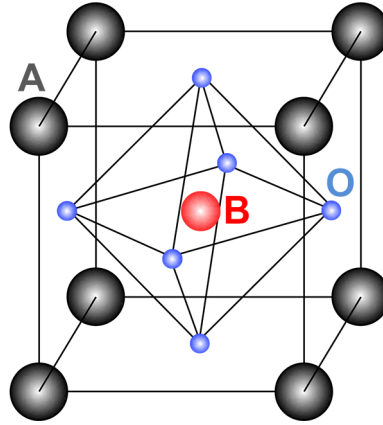


Figura 3.2: Estructura del  $ABO_3$ .

Fuente: [9]

Es común considerar materiales con  $A = [Ba, Sr, Ca]$ , es decir, un ion metal alcalino y  $B = [Ce, Zr]$ , iones metálicos de transición. Sin embargo, a pesar de sus excelentes propiedades para ser usados como electrodo, existe una desventaja en este tipo de materiales consistentes en la baja conductividad iónica que poseen.

### 3.2.1. $La_2NiO_{4+\delta}$

Existe bastante literatura en torno al  $La_2NiO_{4+\delta}$  (LNO), el cual tiene la ventaja de ser muy buen conductor iónico y una excelente opción para reemplazar los ya conocidos materiales con estructura tipo perovskita. Estos materiales presentan una estructura denominada Ruddlesden-Popper, que consiste en capas alternadas de Perovskita y sal de roca, como se muestra en la Figura 3.3, la cual tiene la forma general  $K_2NiF_4$ . La ventaja de materiales con este tipo de estructura es que representan un gran avance frente a los ya mencionados materiales de tipo perovskita. Estos permiten la operación de celdas de combustibles de entre 600 [°C] y 800 [°C], así como también permiten una mejor operación térmica en el sentido de que sus coeficientes de expansión térmica son similares a los de materiales utilizados actualmente con objetivo a ser electrolitos, como lo son los basados en óxidos de zirconio o cerio. Además, presentan una buena actividad catalítica [10], además de una alta conducción mixta iónica y eléctrica (MIEC, por sus siglas en inglés).

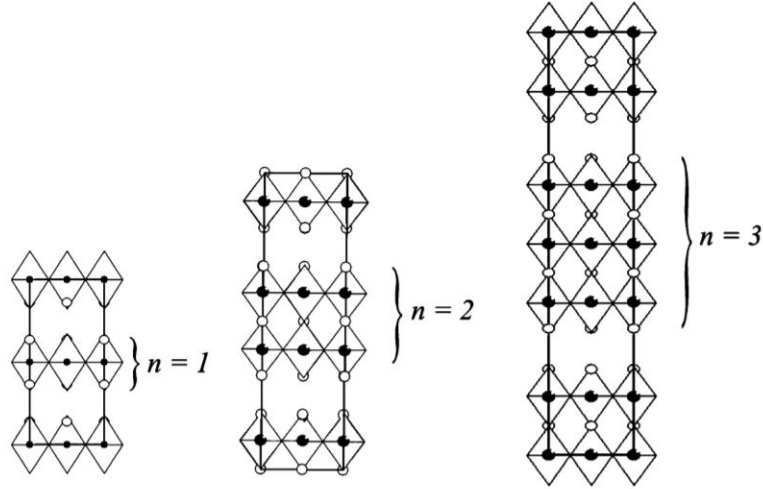


Figura 3.3: Ilustración de estructura Ruddlesden-Popper ( $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ;  $n=1, 2, \text{ y } 3$ ).

Fuente: [11]

En este sentido, se pueden encontrar variados reportes en torno a las características estructurales y propiedades electroquímicas del niquelato de lantano. Al mismo tiempo, la base sobre la cual se realiza el estudio de este trabajo en torno a propiedades mecánicas, es referido a las mediciones realizadas en el trabajo de memoria "Caracterización de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  fabricado mediante síntesis asistida por ultrasonido de baja frecuencia" [12], en las cuales se determinaron las propiedades mecánicas resumidas en la Tabla 3.1 para valores de dureza y tenacidad a la fractura medidos con cargas de 9,8 [N].

Tabla 3.1: Propiedades mecánicas del LNO

E [GPa]	$E_0$ [GPa]	Hv [GPa]	$K_{IC}$ [MPa $\text{m}^{0,5}$ ]
137,9	193,6	$8,83 \pm 0,49$	$1,83 \pm 0,31$

Fuente: Elaboración Propia, adaptado de [12]

En el mismo trabajo se exhiben resultados en torno al tamaño de grano, consistente en una dimensión de 4.2 [ $\mu\text{m}$ ] en promedio para muestras sinterizadas del mismo material, y tamaños de partículas entre 100 [nm] y 200 [nm], lo cual denota la condición de nanopolvo para este material. El análisis superficial BET arroja un resultado de área superficial específica consistente en 8.084 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] [12]. Por último, se exhiben resultados de difracción de rayos X para nanopolvos obtenidos mediante el método sonoquímico (ver Figura 3.4) y muestras sinterizadas (ver Figura 3.5) de LNO, que denotan la pureza de la fase, y por ende, la validez de los resultados en términos de referencia de sus propiedades mecánicas, que además son consistentes con la literatura presente.

### 3.2.2. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ y $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Una manera efectiva de modificar las propiedades del LNO con el fin de mejorar sus características como cátodo para RSOFC's consiste en el dopaje químico. Hay reportes que

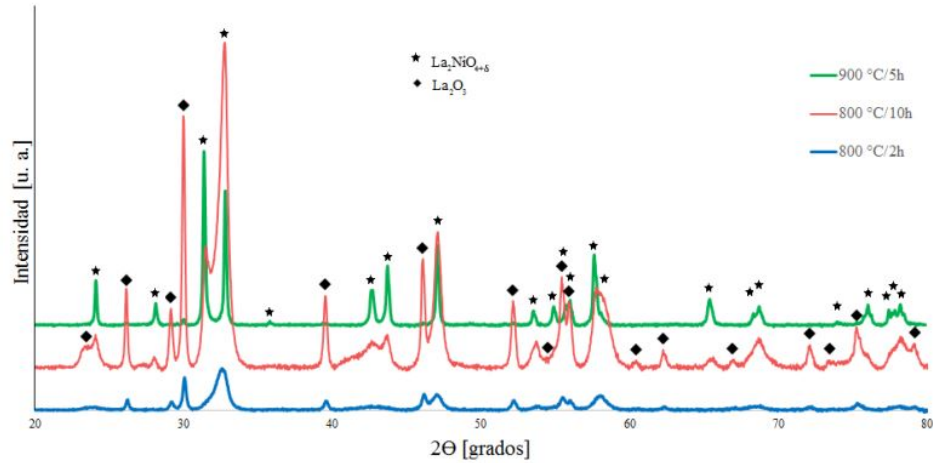


Figura 3.4: Difractograma de distintas combinaciones de calcinación para nanopolvos.

Fuente: [12]

señalan que el dopaje con Ba (LBNO) o Sr (LSNO) de este compuesto implica un incremento en su vacancia de oxígeno a nivel estructural, lo que significa un aumento de su capacidad como cátodo [13]. Por esta razón, se desarrolla este material con un dopaje extra y así lograrse buenas condiciones de estabilidad química y alta actividad electroquímica de reducción de oxígeno a temperaturas entre 600 [°C] y 700 [°C] [6].

### Tolerancia de Goldschmidt

La tolerancia de Goldschmidt representa el grado de distorsión en perovskitas de tipo  $ABO_3$ , las cuales forman parte de la estructura Ruddlesden-Popper, el cual se determina según la siguiente ecuación:

$$t = (r_A + r_B) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (3.4)$$

donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  representan el radio iónico efectivo de los iones A, B y O, respectivamente. Mientras el factor de tolerancia sea más cercano a la unidad, la estructura se acerca a una cúbica ideal. Por tanto, cationes A más pequeños o B más grandes llevarán a un decremento del factor de tolerancia.

En concreto, el estudio de Shen et al. [14] menciona que para el LNO, la diferencia en el largo de los enlaces La-O y Ni-O resulta un factor determinante para calcular la tolerancia de Goldschmidt, obteniendo un factor de 0.885 para el LNO estequiométrico, indicando que las capas de sal de roca se encuentran bajo tensión y las capas de perovskitas bajo presión.

En la Figura 3.6 se puede ver claramente cómo aumenta el factor de tolerancia para el LNO dopado con estroncio, bario y calcio, siendo creciente para todos los casos. Por otra parte, la pendiente de tolerancia es mayor para el Ba, disminuyendo el estrés interno más

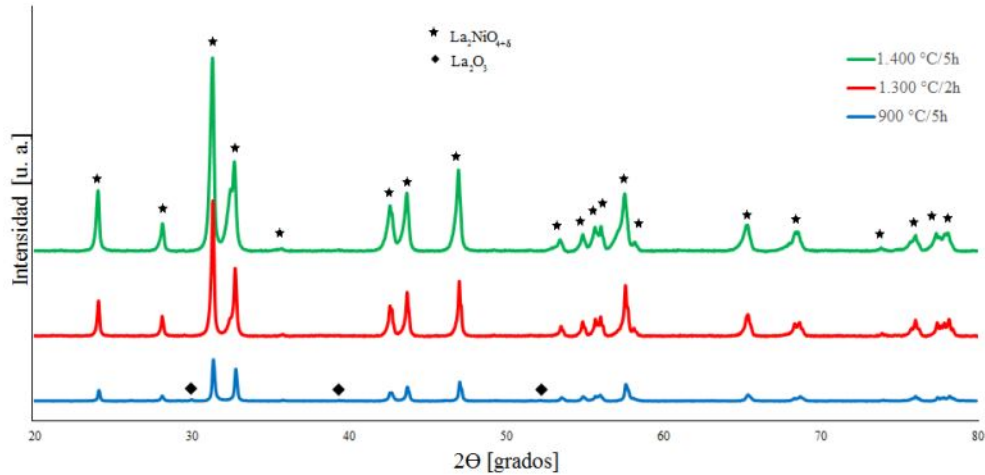


Figura 3.5: Difractograma de discos sinterizados a diferentes temperaturas.

Fuente: [12]

rápido que el estroncio. Esto se explica básicamente por el tamaño de radio iónico mayor en el caso del bario. En conclusión, se considera el dopaje con iones externos de las posiciones A o B, correspondientes a la estructura  $A_2BO_4$  (Ruddlesden-Popper), como una forma de mitigar estos esfuerzos y, por lo tanto, influir en las propiedades físicas y químicas del mismo, rescatando el hecho de que el estroncio y el bario son dopantes apropiados para el sitio A del LNO, refiriéndose también a que al tener estos dopantes distintos radios iónicos, el efecto en la distorsión de la celda resulta diferente, así como también las propiedades eléctricas y electroquímicas obtenidas.

### Propiedades Estructurales

Propiedades microestructurales del LNO dopado con estroncio son reportadas en 1977 bajo el estudio de Gopalakrishnan et al. [16], mostrando que la estructura del LSNO cristaliza de forma tetragonal con un decremento en los parámetros de celda a y b, e incremento del parámetro c hasta el dopaje correspondiente a  $x=0,5$ , como se muestra en la Figura 3.7. Por otra parte, el volumen de la celda decrece de forma casi lineal como se muestra en la Figura 3.9. Por otro lado, el LBNO es estudiado en términos estructurales desde 1989, siendo el reporte de Tang [15] un importante antecedente para ambos LSNO y LBNO. En este sentido, se muestran los parámetros de celda, proporción c/a y volumen de la celda unitaria en la Figura 3.10 para ambos dopantes siendo los valores para el LSNO comparables a los obtenidos por Gopalakrishnan. Por otra parte, en la Figura 3.8 se presenta la disposición atómica del LSNO dopado en términos gráficos, considerando la estructura Ruddlesden-Popper.

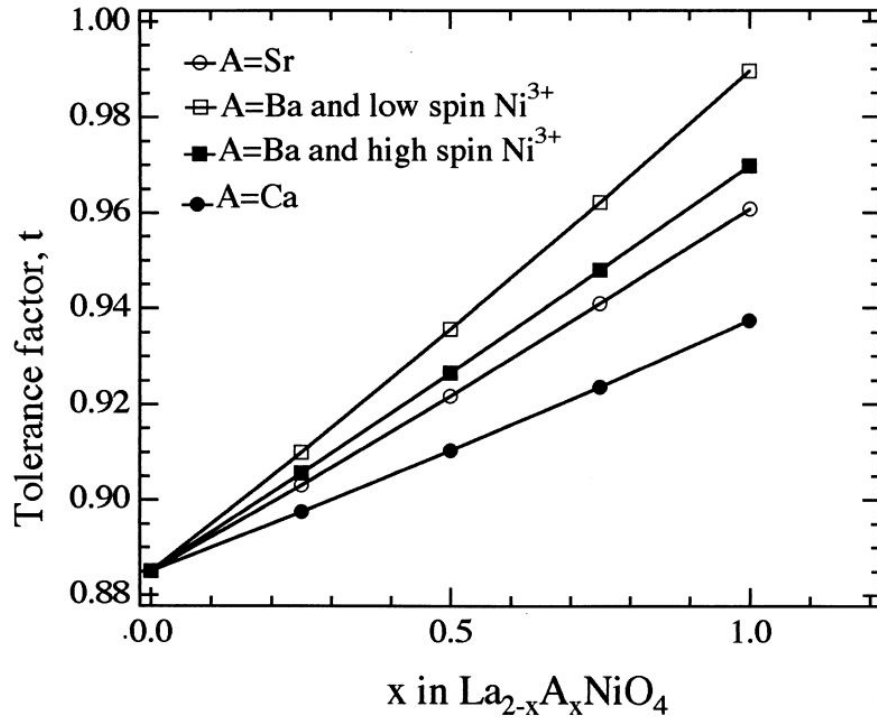


Figura 3.6: Factor de tolerancia versus dopaje de estroncio, bario y calcio para LNO.

Fuente: [15]

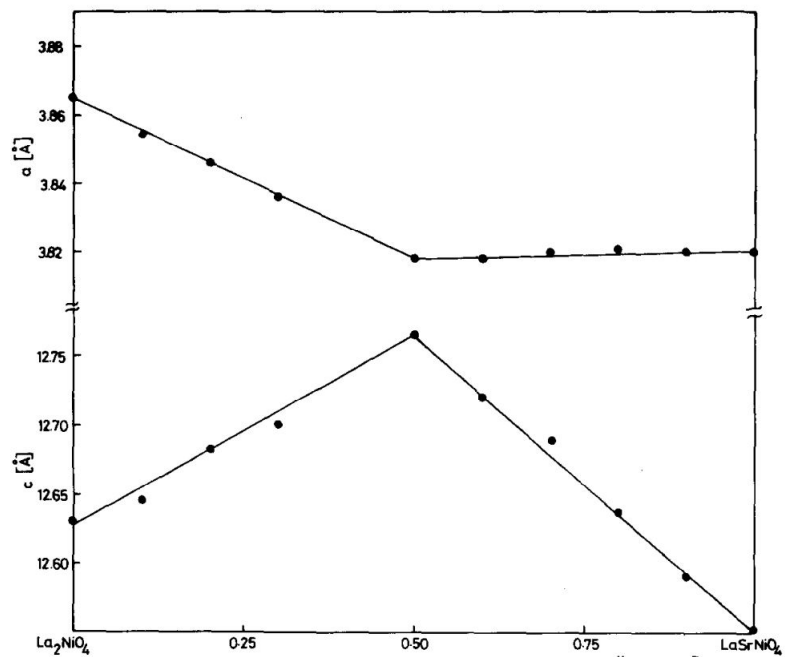


Figura 3.7: Variación de los parámetro de celda en  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  en función de x.

Fuente: [16]

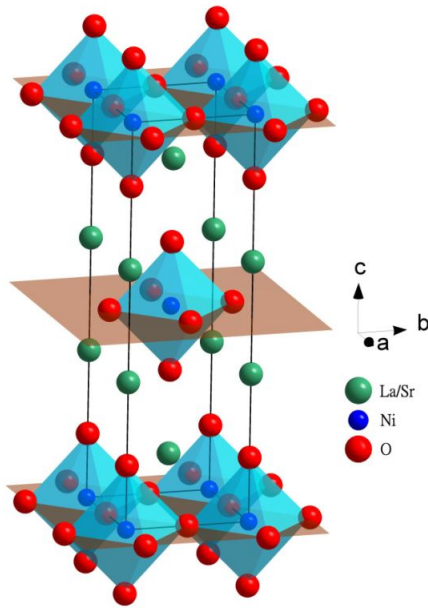


Figura 3.8: Estructura cristalina del  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Fuente: [17]

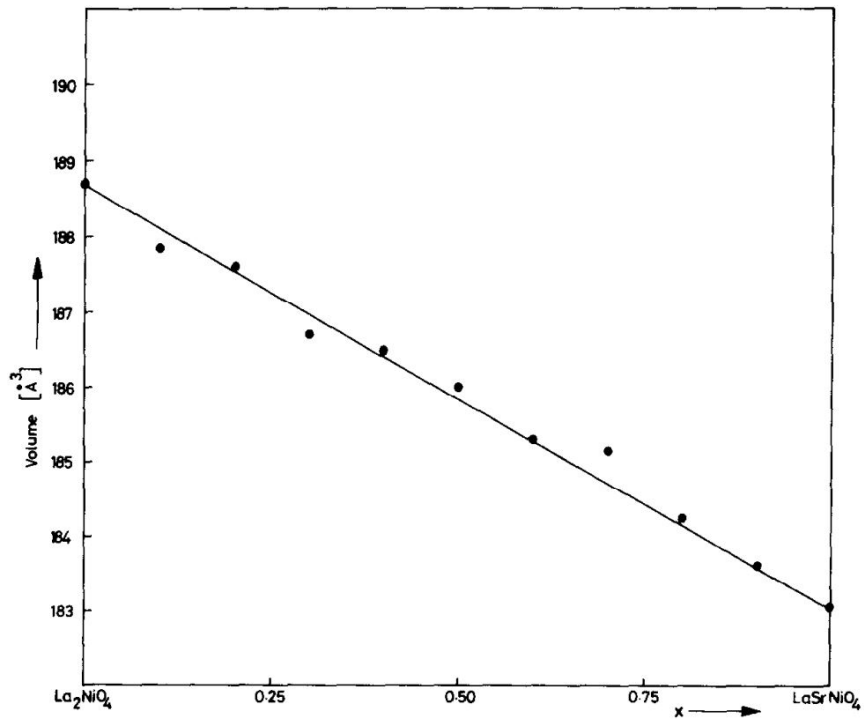


Figura 3.9: Variación del volumen en celda unitaria en  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  en función de  $x$ .

Fuente: [16]

### Propiedades Electroquímicas

En términos de las propiedades electroquímicas de estos materiales, se tiene que la conductividad eléctrica aumenta a medida que se aumento la cantidad de dopante para bajas

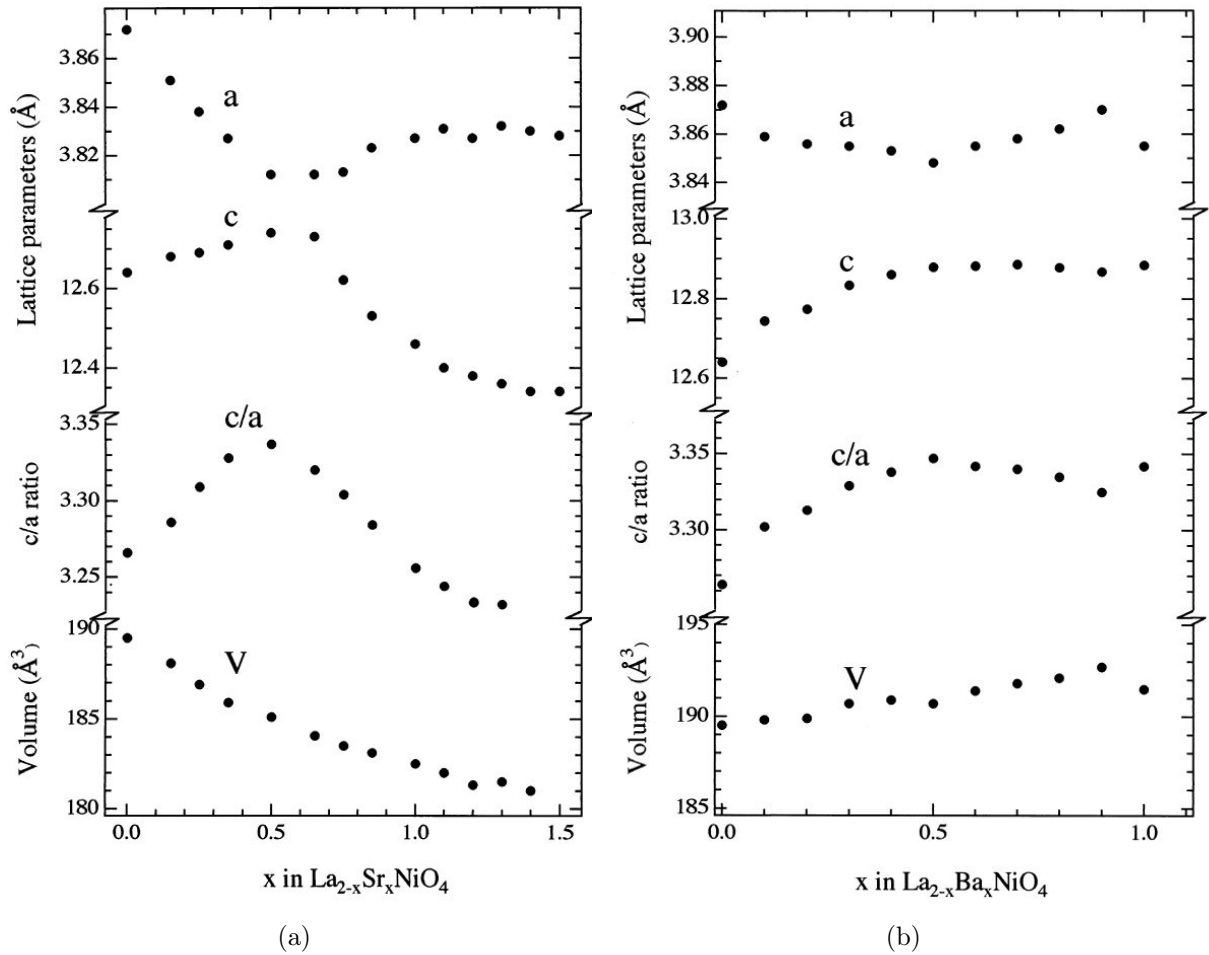


Figura 3.10: Variación de los parámetros de celda para  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  (a) y  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  (b) en función de la cantidad de dopante.

Fuente: [15]

cantidades. Esto se puede ver en el gráfico de la Figura 3.11, lo cual representa el aumento de la propiedad catódica requerida para una celda de combustible de óxido sólido.

Por último, existe un reporte sobre el tamaño de grano de LSNO, consistente en 150 nm aproximadamente, obtenido luego de la preparación de una muestra fotografiada mediante SEM, la cual se puede apreciar en la Figura 3.12 [18]. Por otra parte, y lamentablemente, no existe literatura relacionada con las propiedades mecánicas del LSNO o del LBNO publicadas a la fecha.

Existen análisis de XRD asociados a los estudios ya mencionados, que muestran principalmente la presencia de peaks similares a los del material sin dopar, esto es LNO. En la Figura 3.13 se muestran algunos difractogramas del trabajo realizado por Shen et al., en particular, para dopajes en torno a  $x=0,2$  cantidad que comprende al dopaje que es objeto de estudio en este trabajo.

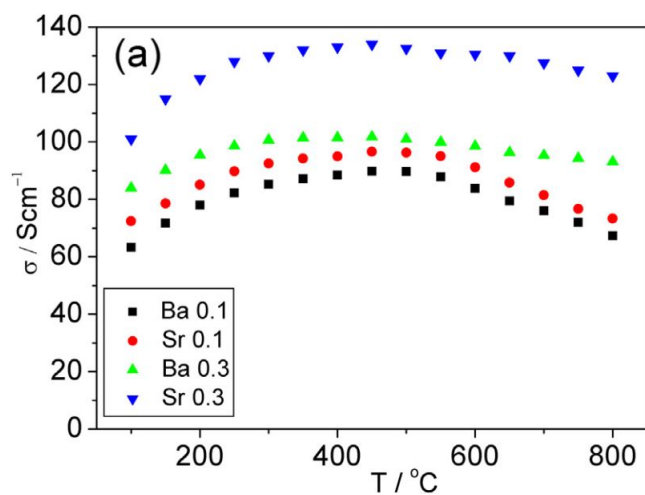


Figura 3.11: Conductividad eléctrica de celda en  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  y  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  en función de la temperatura.

Fuente: [14]

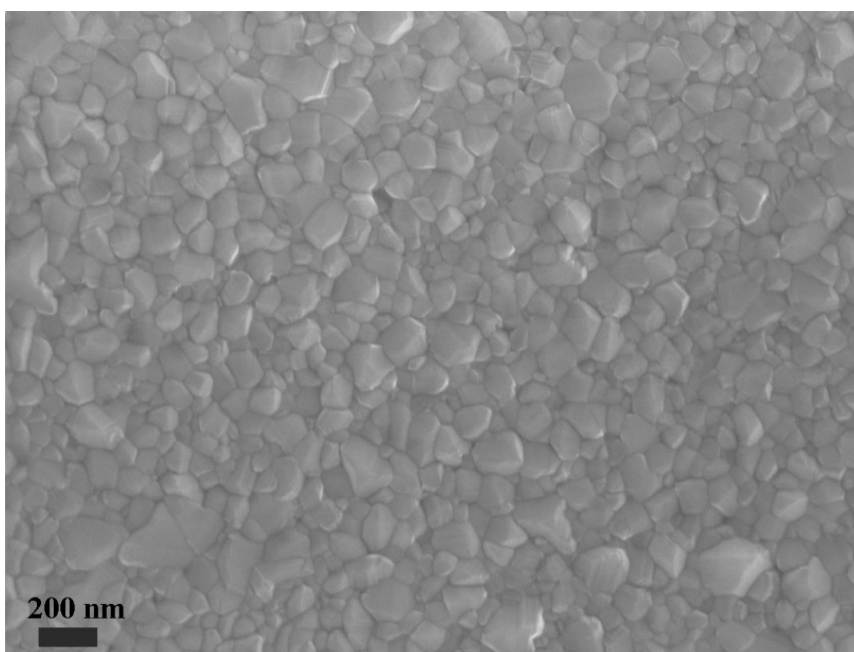


Figura 3.12: Imagen obtenida en SEM de la superficie de una muestra de LSNO luego de un tratamiento térmico.

Fuente: [18]

### 3.3. Métodos experimentales

A continuación, se detallan los métodos utilizados para preparar los materiales a estudiar, como también los métodos utilizados para caracterizarlos, junto a la teoría asociada.



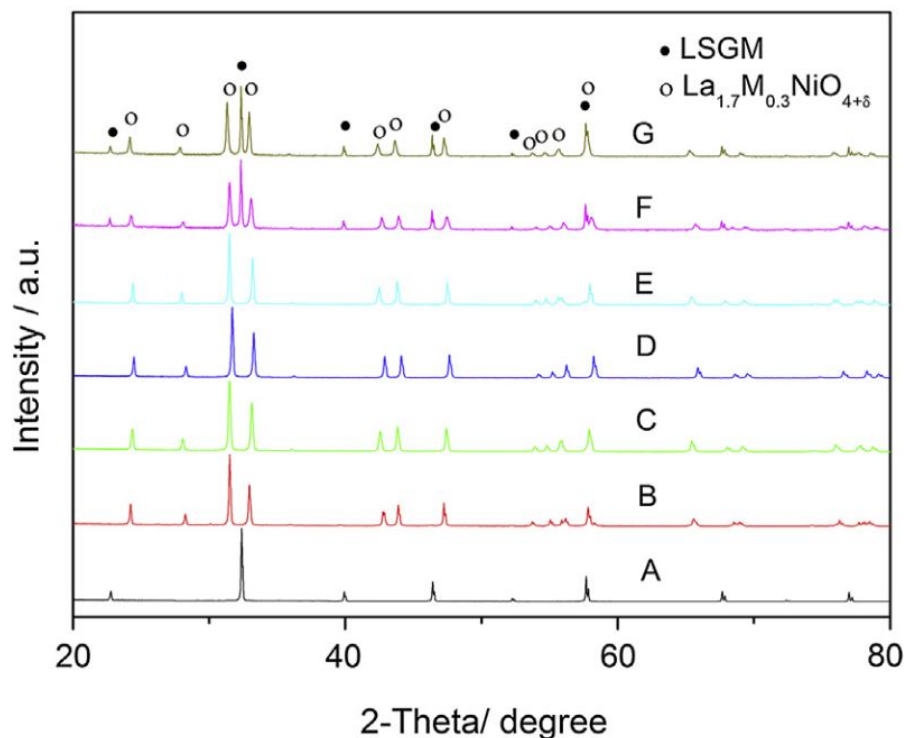


Figura 3.13: Difractogramas de  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  y mezclas calcinadas junto a LSGM: A) LSGM; B)  $\text{M} = \text{Sr}$ ,  $x = 0,1$ ; C)  $\text{M} = \text{Ba}$ ,  $x = 0,1$ ; D)  $\text{M} = \text{Sr}$ ,  $x = 0,3$ ; E)  $\text{M} = \text{Ba}$ ,  $x=0,3$ ; F) y G) Mezclas calcinadas.

Fuente: [14]

### 3.3.1. Síntesis de nanopolvos

Para la conformación de nanopolvos cristalinos se realiza el procedimiento esquematizado en la Figura 3.14, el cual se explica en los procesos generales siguientes.

#### Método Sonoquímico

Para obtener los polvos correspondientes al material, el método sonoquímico es usado por su aporte en las reacciones químicas de una solución. Se basa en el fenómeno denominado cavitación acústica, el cual mediante irradiación ultrasónica logra la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas, lográndose temperaturas de miles de grados celsius en el espacio local donde se encuentran ubicadas, debido a un aumento de presión por un período muy corto. Esto aumenta la velocidad de reacción entre los compuestos de la mezcla, debido a la colisión interpartículas producidas por este fenómeno. [19]

En un comienzo se toman cantidades estequiométricas de los reactivos a utilizar los cuales, mediante agitación usando un agitador magnético, se mezclan en agua destilada. Se considera un tiempo de agitación de una hora. Junto a esto, se prepara una solución de hidróxido de

sodio en agua destilada la cual se agregara gota por gota a la solución preparada en un comienzo luego del tiempo de agitación, con el fin de mantener el pH durante el proceso de síntesis. Esta operación se realiza con ayuda de una pipeta y la solución siendo agitada mediante un agitador mecánico y el uso de un baño de sonicado, momento en el cual se hace efecto el método sonoquímico, con ayuda del ultrasonido. Al hacer esto, se disocia el sodio de los iones de hidróxido y el primero se une a los nitratos de los reactivos usados en un comienzo, obtenidos comercialmente. Se deja en el agitador y en el baño sónico durante una hora.

## **Filtrado**

Luego, la mezcla acuosa se lava y filtra para obtener un pH neutro a partir de la eliminación mayoritaria de nitrato de sodio y agua. Para esto se utiliza una bomba de vacío y un equipamiento especial para este fin, el cual considera una membrana de nylon de 0,45 [µm]. Luego de repetir este paso en reiteradas ocasiones, se obtiene el pH neutro requerido y se procede a secar el material restante, proceso en el cual, mediante la aplicación de calor en un horno, se obtiene la eliminación casi total de agua, lo cual produce el aglomeramiento del material siendo necesario molerlo utilizando un mortero para su conversión en un polvo homogéneo llamado nanopolvo as-synth, el cual puede ser usado, por ejemplo, para un estudio termogravimétrico.

## **Calcinación**

Por último, se pasa al proceso de calcinación, en el cual se elimina por completo el material orgánico externo, así como también componentes no deseados como agua u otras impurezas.

### **3.3.2. Sinterizado**

El sinterizado de un material consiste en su conformación a partir de pequeñas partículas hasta su forma sólida mediante temperatura y/o presión. Este proceso se basa en la difusión de los átomos del material a través de los límites de cada una de las partículas mencionadas, logrando una sola pieza sólida, mediante la fusión de las mismas.

Por otra parte, el proceso de sinterizado depende en la energía superficial de cada partícula, lográndose un sinterizado más efectivo al aumentar esta energía, la cual depende inversamente del diámetro de la partícula, por tanto, se preferirá un tamaño pequeño de estos, lo cual deriva en la preparación de nanopulvos (el cual considera el orden dimensional nanométrico de partículas), utilizado el método mencionado en un comienzo de esta sección.

El primer paso para el sinterizado, es la compactación mecánica de los nanopulvos obtenidos con el método sonoquímico, en la cual, mediante la ubicación de los polvos en un molde previamente maquinado y dimensionado, se ejerce una presión de fuerza de manera

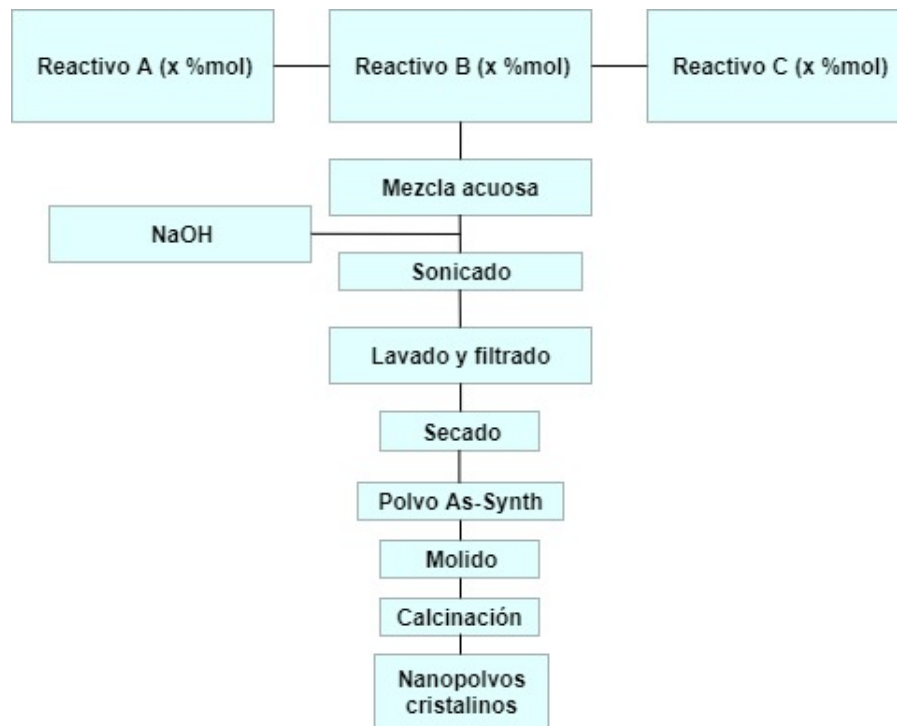


Figura 3.14: Diagrama de proceso de síntesis asistida con ultrasonido de baja frecuencia.

Fuente: Elaboración Propia

isoestática a fin de mantener un esfuerzo constante y de esta forma lograr una consolidación homogénea de los polvos.

Luego, para lograr una densificación mayor, se pasa al proceso de sinterizado por temperatura, en el cual se remueve parcialmente la porosidad del material compactado con anterioridad, lo cual implica una disminución del tamaño de la muestra. El proceso que se lleva a cabo se conoce como difusión atómica en estado sólido.

### 3.3.3. Difracción de Rayos X (XRD)

Este método es utilizado para lograr la caracterización estructural del material. Se basa en la difracción de un haz de rayos X y su estudio mediante la Ley de Bragg. Para esto, se arroja un haz de luz sobre una muestra, la cual se difracta en función de los planos cristalinos del material, generando un ángulo específico. Existe un registro de estos ángulos obtenidos y usando software con diversas bases de datos, se puede especificar además la pureza del material.

La difracción ocurre cuando ondas son interrumpidas por un objeto resultando en la desviación, propagación o interferencia de las ondas. Esto resulta más visible cuando la onda y el objeto causante de la difracción son de la misma escala. Esta interacción implica la interferencia constructiva o destructiva de las mismas, debido a la relación de fase entre ellas. Si un cristal es expuesto a un haz de ondas paralelas y monocromáticas de rayos X, éste

se reflejará en planos de átomos resultando en la interferencia mencionada. Para que exista una interferencia constructiva y reconocimiento del haz, se requiere que se cumpla la ley de Bragg. La Figura 3.15 muestra el paso de dos ondas, las cuales entran en fase en el cristal y que, para salir en fase, deben recorrer el mismo camino o diferir en múltiplos de la longitud de onda de los rayos X. Esto responde luego, a la ley ya mencionada que se describe como la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.5)$$

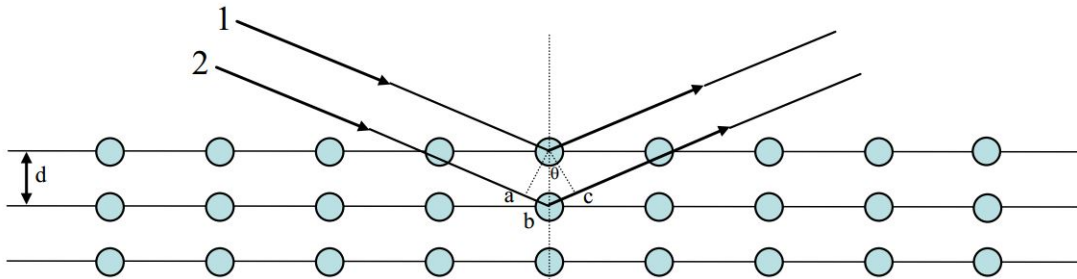


Figura 3.15: Representación gráfica de la difracción en cristales usados para obtener la ley de Bragg.

Fuente: [20]

Luego, derivado de esta ecuación, es posible asumir los índices de Miller ( $h, k, l$ ) si se conoce la longitud de onda  $\lambda$  y los valores de  $\theta$  correspondientes a difracción y por consiguiente el espacio interplanar  $d$ .

Los datos obtenidos de la difracción se analizan mediante el método de Rietveld, el cual consiste en un refinamiento que ajusta la medición obtenida con un perfil teórico que entrega valores ideales de los parámetros de celda, así como también densidad teórica del cristal.

### 3.3.4. Termogravimetría (TG)

La termogravimetría consiste en la medida de la variación de masa de una muestra luego de ser sometida a cierta temperatura, en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser positiva o negativa, lo cual entrega importante información acerca del contenido del material. Algunos parámetros que se pueden obtener de este método consideran la humedad y solventes presentes en el material, estabilidad térmica y de oxidación, punto de descomposición o temperatura de degradación.

Para este trabajo, el análisis termogravimétrico se utiliza para identificar la correcta composición de fases indeseadas así como también para lograr la confirmación de la temperatura utilizada al momento de calcinar los nanopulvos. En este sentido, se utiliza una pequeña cantidad de polvos, la cual se somete a una rango de temperatura desde 25 [°C] a 1000 [°C].

El heating rate es de 5 [°C/min]. Además, se considera una atmósfera de nitrógeno con flujo 50 [ml/min].

### 3.3.5. Análisis BET

El análisis BET considera la medición del área superficial específica de los materiales por adsorción de múltiples capas de nitrógeno, medida en función de la presión relativa, la cual es medida mediante un sistema de análisis automatizado, obteniéndose resultados de gran precisión.

Además, existe una relación entre el diámetro promedio de las partículas, la densidad teórica del material y el área superficial promedio de las partículas [21], por tanto, uno de los valores que se pueden obtener a partir del análisis BET es el diámetro de las partículas a modo de comparación con datos obtenidos mediante otros métodos o como una excelente referencia del material sintetizado. La relación mencionada responde a la siguiente ecuación

$$D = \frac{6000}{\rho \cdot S} \quad (3.6)$$

donde D corresponde al diámetro promedio de las partículas,  $\rho$  a la densidad teórica del material y S al área superficial promedio de las partículas.

### 3.3.6. Excitación por impulso

Este ensayo considera el golpe de una muestra con una herramienta tipo martillo para la captación de datos asociados a las vibraciones que ocurren en el material. Con esto, se excitan diversos modos de vibración y usando softwares para la manipulación de los datos adquiridos y correlaciones conocidas, es posible determinar el módulo elástico del material, o módulo de Young. De esta forma, se logra determinar de forma precisa esta propiedad mecánica, intrínseca de todo material y requerida al momento de diseñar cualquier aplicación en ingeniería. En la Figura 3.16 se muestra el montaje experimental a utilizar para la prueba de excitación por impulso de una muestra con forma de disco.

Para el caso de una muestra con forma de disco, se considera la siguiente relación entre frecuencia resonante del primer modo de vibración, módulo de Young, geometría de la muestra y densidad medida [22]:

$$f_{20} = \frac{0,2458 \cdot h}{r^2} \sqrt{\frac{E}{\rho \cdot (1 - \nu^2)}} \quad (3.7)$$

De la Ecuación 3.7 se tiene que  $f_{20}$  corresponde a la frecuencia resonante del primero modo de vibración del disco, h el espesor de la muestra, r el radio del disco, E el módulo de Young,  $\rho$  la densidad de la muestra y  $\nu$  el módulo de Poisson considerado típicamente igual a 0,3.

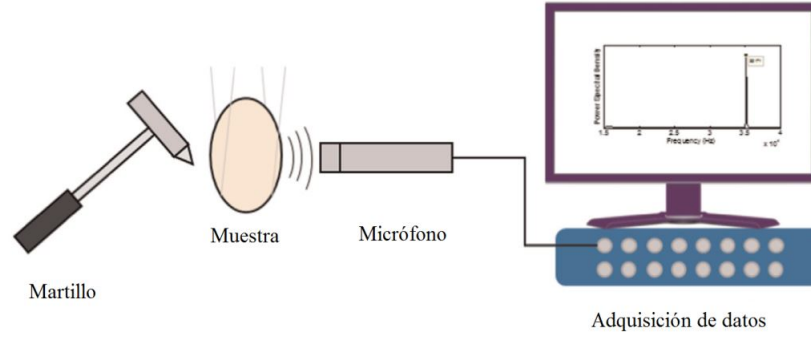


Figura 3.16: Esquema del montaje experimental para la realización del ensayo

Fuente: [22]

Por otra parte, si la muestra consiste en una barra, entonces se debe usar la Ecuación 3.8, donde  $\omega_n$  corresponde a la frecuencia natural,  $\beta_n^2$  una constante para una barra con configuración libre-libre la cual, para el primero modo de vibración, responde a la Ecuación 3.9 (con  $l$  el largo de la barra),  $E$  el módulo de Young,  $I$  el momento de inercia respecto al eje  $z$ ,  $\rho$  la densidad del material y  $A$  el área de la sección transversal de la barra.

$$\omega_n = \beta_n^2 \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (3.8)$$

$$\beta l = 4,73 \quad (3.9)$$

Por último, se considera una corrección a la medición del módulo de Young asociado a una muestra que presenta porosidad, la cual responde a la ecuación 3.10, con  $P$  la porosidad de la muestra,  $E$  el módulo de Young de la muestra con porosidad,  $E_0$  el módulo de Young de una muestra sin porosidad y por último la constante  $b$  que en este caso se considera igual a -4,5 [23].

$$\frac{E}{E_0} = e^{b \cdot P} \quad (3.10)$$

Se debe recalcar que esta última corrección considera la formulación descrita para materiales cerámicos que pueden responder a otra naturaleza a los aquí estudiados, debido al carácter empírico de la misma.

### 3.3.7. Indentación

La indentación es una prueba que permite la caracterización mecánica del material en dos propiedades, microdureza y tenacidad a la fractura. El ensayo consiste en la aplicación de una carga definida sobre el material utilizando un indentador de diamante con geometría piramidal de base cuadrada. Luego de aplicar la carga por un tiempo definido, queda una

marca en el material y grietas radiales desde los vértices de la marca. La primera permite el cálculo de microdureza tipo Vickers mediante la relación entre el área de la marca y la carga aplicada. Por otro lado, las grietas permiten el cálculo de la tenacidad a la fractura al relacionar las dimensiones de las mismas, el módulo de Young del material y la carga aplicada.

### Microdureza Vickers

Para el caso del ensayo de microdureza Vickers, existe una mayor difusión de esta técnica, en la cual se penetra la superficie de la muestra aplicando una carga definida sobre la muestra mediante un indentador. La microdureza Vickers está definida por la relación del área de la huella marcada en la muestra y la carga aplicada utilizando un durómetro. Esta relación responde a la ecuación 3.11 siendo  $H_v$  la dureza Vickers en [GPa],  $P$  la carga aplicada en [N] y  $d$  el promedio de las diagonales marcadas en [mm] de la marca, como se muestra en la Figura 3.17.

$$H_v = \frac{0,001854 \cdot P}{d^2} \quad (3.11)$$

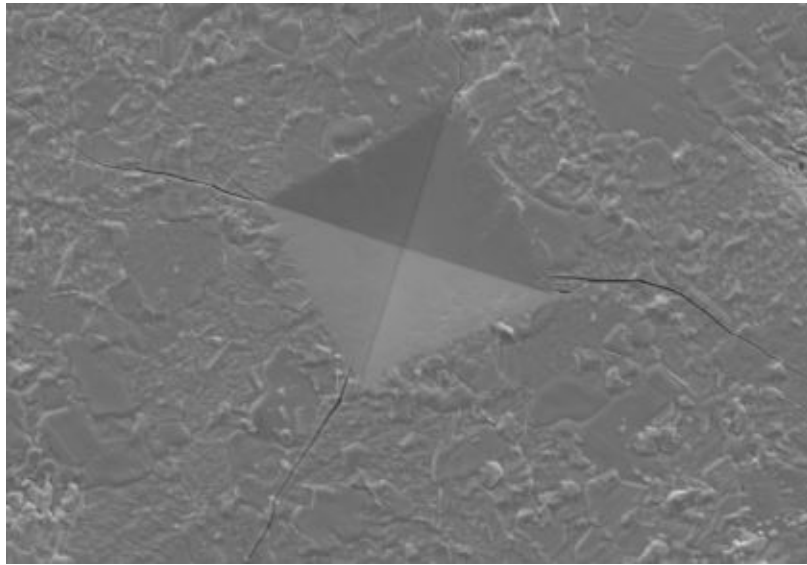


Figura 3.17: Fotografía SEM de una microindentación con diagonales marcadas en una muestra de LNO.

Fuente: [12]

### Tenacidad a la Fractura

En el caso de la medición de tenacidad a la fractura, se considera la medida de las grietas producidas por la indentación, las cuales se propagan desde las esquinas de la marca piramidal (ver Figura 3.17). La dimensión  $l$  de estas grietas se relaciona con el módulo elástico  $E$ , la

dureza  $H_v$ , la carga aplicada  $P$  y las semidiagonales 'a' formadas por el indentador de dos formas según Niihara [24] o Anstis [25], para encontrar el valor de tenacidad a la fractura, el cual tiene unidades de  $[\text{MPa} \sqrt{m}]$ . Para el primer caso se tiene la relación de la ecuación 3.12 y para el segundo la ecuación 3.13.

$$K_{IC} = 0,0089 \left( \frac{E}{0,977H_v} \right)^{0,4} \frac{P}{a\sqrt{l}} \quad (3.12)$$

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H_v} \right)^{0,5} \frac{P}{c^{1,5}}; \quad c = a + l \quad (3.13)$$



# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1. Síntesis de nanopolvos

Como se menciona en antecedentes, el método sonoquímico requiere, en un comienzo, los sólidos reactivos mezclados en una proporción estequiométrica según la cantidad de dopante. Para esto, se consideran los valores de pesos molares para la obtención másica correspondiente a la proporción en moles. Se consideran los siguientes reactivos de la Corporación Sigma-Aldrich:

Tabla 4.1: Compuestos utilizados

Compuesto	Fórmula	Peso Molecular [gr/mol]
Nitrato de Lantano Hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,79
Nitrato de Estroncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63
Nitrato de Bario	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,34
Hidróxido de Sodio	NaOH	39,9

Fuente: Elaboración propia

Con los datos de los pesos molares se obtienen la proporción 2:1 para el nitrato de lantano y nitrato de níquel, lo cual deriva en la división sugerida por Canales [12] del total del peso molar por la cuarentava parte del primer reactante y la ochentava parte del segundo. Con esto, se obtienen los valores correspondientes a 10,825 [gr] de niquelato de lantano, y 3,635 [gr] de niquelato de níquel siendo la base para la formación de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Luego, para realizar el dopaje de estroncio y bario, se considera una regla de 3 simple entre la cuarentava parte de niquelato de estroncio o la cuarentava parte de nitrato de bario según corresponde y lo obtenido previamente para el nitrato de lantano, considerando la proporción 1,8:0,2. Así, se obtiene que para LSNO o LBNO se consideran 9,743 [gr] de niquelato de lantano y 0,529 [gr] de niquelato de estroncio o 0,653 [gr] de niquelato de bario según corresponda.

Se toman los tres reactivos correspondientes para cada caso y se introducen en 100 [ml] de agua destilada en un vaso precipitado, los cuales son agitados a 400 [rpm] con ayuda

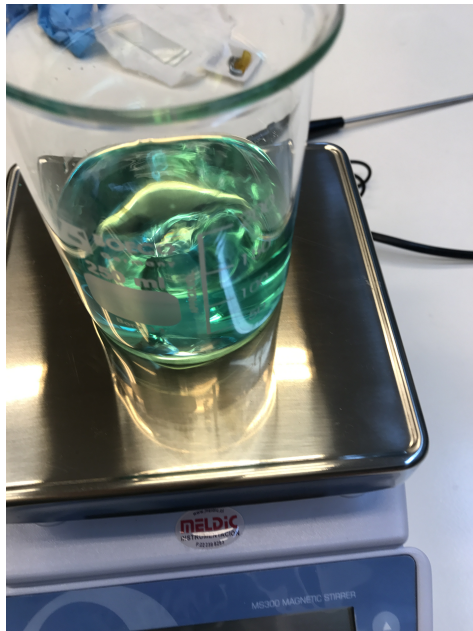
de un agitador magnético durante 1 [hr] (ver Figura 4.1a). Luego, se introduce este vaso precipitado en un baño de sonicado, utilizando 50 [kHz] de frecuencia durante 1 [hr], lo cual es complementado con un agitador mecánico revolviendo a 400 [rpm] (ver Figura 4.1c). En paralelo, se prepara una solución de 10 [gr] de hidróxido de sodio (Sigma Aldrich), el cual se disuelve en 50 [ml] de agua destilada utilizando la aplicación de ultrasonido. Esta solución se agrega a nuestra mezcla inicial utilizando una pipeta gota por gota y de forma pausada. Esto asegura la homogeneidad de la mezcla y la reacción química de forma completa (ver Figura 4.1b). El resultado final de la mezcla puede verse en la Figura 4.1d, obteniéndose un líquido verdoso al final del proceso.

Luego, el líquido obtenido se somete a un proceso de lavado y filtrado, la disposición del equipo de filtrado se muestra en la Figura 4.2a . Para esto, se utiliza una bomba y equipamiento de vacío, con el cual se logra disminuir el pH de la mezcla hasta que quede un líquido neutro, el cual, en el último proceso, consiste en una pasta la cual se somete a secado para eliminar el agua restante. Para esto, se somete la pasta verde a 110 [°C] durante 24 [hr] en un Horno Nabertherm 16/18, para obtener un material aglomerado como se muestra en la Figura 4.2b, el cual es molido con la ayuda de un mortero para obtener polvos as-synth (ver Figura 4.2c). Por último el material es calcinado mediante la aplicación de 900 [°C] durante 5 [hr] de los mismos polvos as-synth para eliminar cualquier resto de impurezas o humedad y obtener un material oscuro, el cual se guarda en cápsulas, como se muestra en la Figura 4.2d.

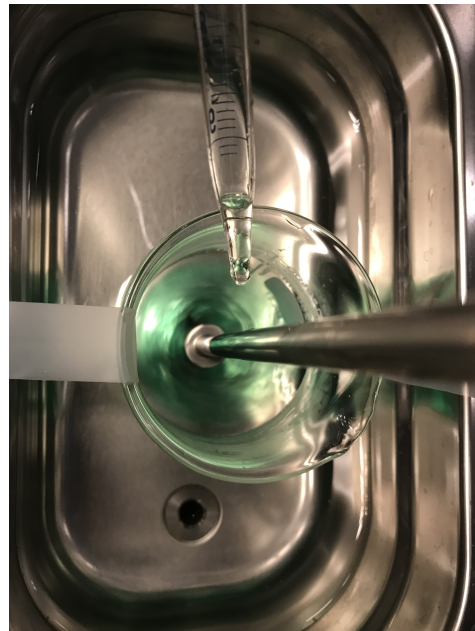
## 4.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los resultados obtenidos del análisis de termogravimetría se presentan para el LBNO y el LSNO en comparación con el de LNO en el gráfico que se expone en la Figura 4.3, el cual sigue el mismo patrón de disminución porcentual de masa hasta los 380 [°C], en el cual el LSNO y LBNO decaen rápidamente para llegar a una fase estable después de los 750 [°C], al igual que el LNO. Sin embargo, se considerará para el análisis dos etapas principales de disminución de masa.

La primera degradación que ocurre entre temperatura ambiente y los 200 [°C] corresponde principalmente a la disminución de la cantidad de humedad presente en la muestra, la cual es intrínseca del material as-synth considerando el método utilizado. El segundo proceso marcado de reducción ocurre después de los 450 [°C], en la cual se reduce el exceso de oxígeno debido al tipo de estructura de este tipo de materiales hasta obtener  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_4$  estequiométrico. El último proceso, que inicia cerca de los 750 [°C], se asocia a la descomposición de este último en  $(2-x)\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $(x)\text{MO}$  y Ni. Esta reducción hace posible el cálculo del exceso de oxígeno del material. Estos resultados, además, son comparables con lo mostrado en la literatura [26] para LSNO, del cual se desprenden las reacciones químicas mostradas en 4.1, como el primer proceso de reducción, y 4.2 el segundo proceso, dado un dopaje x. Se hace referencia a la descomposición en estas fases del material inicial para el LBNO en la publicación de Austin et al. [27].



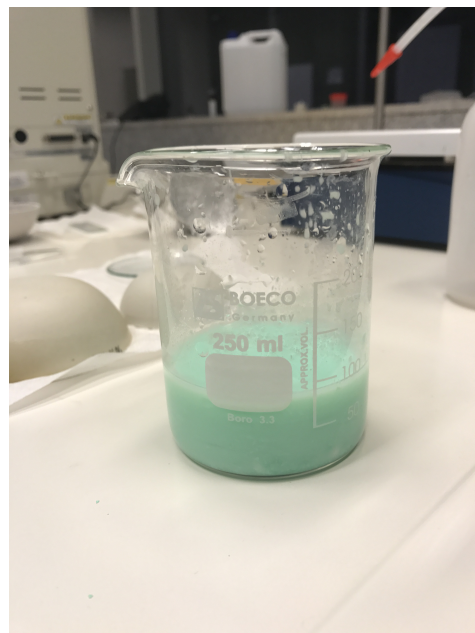
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.1: Procesos realizados durante síntesis de nanopovos.

Fuente: Elaboración Propia

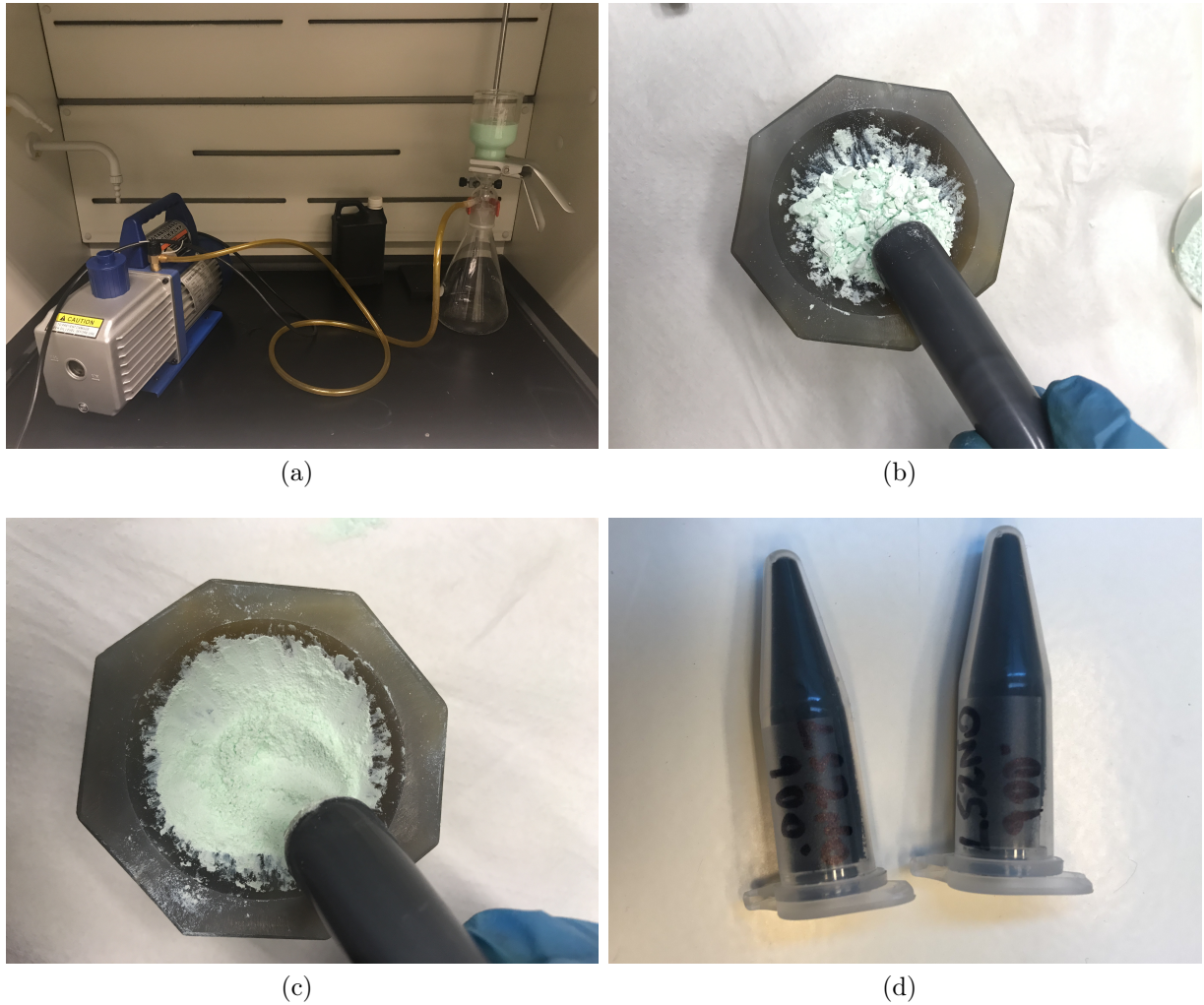
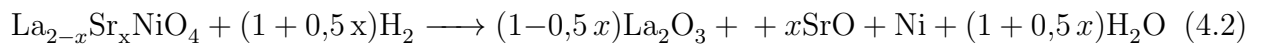
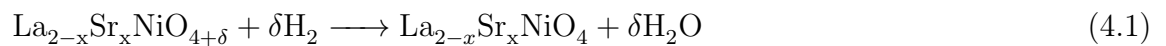


Figura 4.2: Procesos de filtrado (a), secado (b) y molido (c) de la muestra antes de obtener polvos calcinados (d).

Fuente: Fuente: Elaboración propia.



### 4.3. Tamaño de Partículas

En cuanto al tamaño de partícula se obtiene que a partir del análisis TEM se logra calcular para el LSNO el tamaño de 92,7[nm] en promedio y de 82 [nm] para el LBNO. Estos valores son obtenidos mediante el programa ImageJ utilizando la escala presente en las imágenes logradas, las cuales se muestran en la Figura 4.4. Por otra parte los resultados de

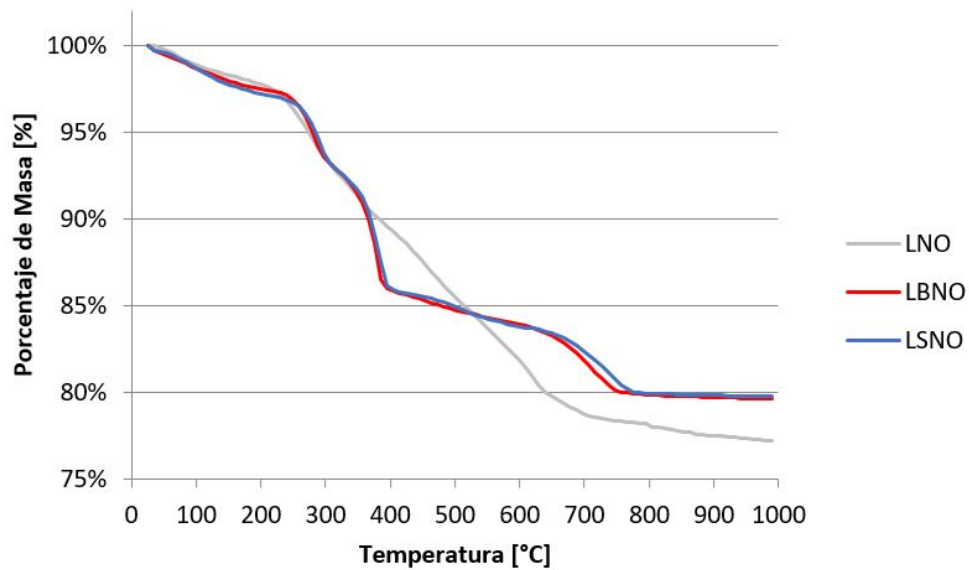


Figura 4.3: Análisis termogravimétrico para nanopulvos as-synth de LNO [12], LSNO y LBNO. Fuente: Elaboración propia

BET consisten en  $3.611 \text{ [m}^2/\text{g]}$  para el LSNO y  $6.335 \text{ [m}^2/\text{g]}$  para el LBNO, lo cual implica, utilizando la Ecuación 3.6 valores de  $230 \text{ [nm]}$  y  $131 \text{ [nm]}$  respectivamente. Estos valores son cercanos sólo para el caso del LBNO y en particular, el LNO sin dopar, el cual considera un tamaño de partícula de  $103 \text{ [nm]}$  de acuerdo a lo mencionado por Canales [12].

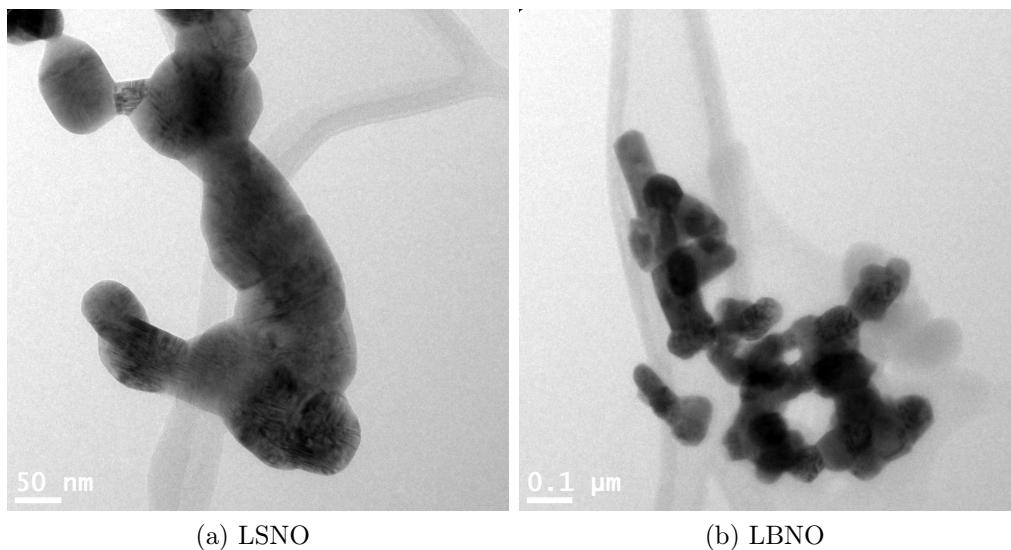


Figura 4.4: Fotografías obtenidas mediante TEM para nanopulvos calcinados. Fuente: Elaboración propia

## 4.4. Formación de muestras

Para generar muestras que puedan ser sometidas a ensayos de técnica de impulso e indentación, se toman polvos previamente calcinados y se distribuyen dentro de una matriz con geometría a elección, siendo las formas disponibles correspondientes a discos de 12 [mm] o 25 [mm] de diámetro, así como también barras de 5 [mm] de ancho y 30 [mm] de largo, para luego ser presionadas de forma isostática a 90 [MPa] por 60 [s] utilizando una máquina de testeo Zwick Roell Z2.5 TN. En la Figura 4.5a se puede ver una de las matrices para la formación de discos de 25 [mm], las cuales se someten a compresión (ver Figura 4.5b)

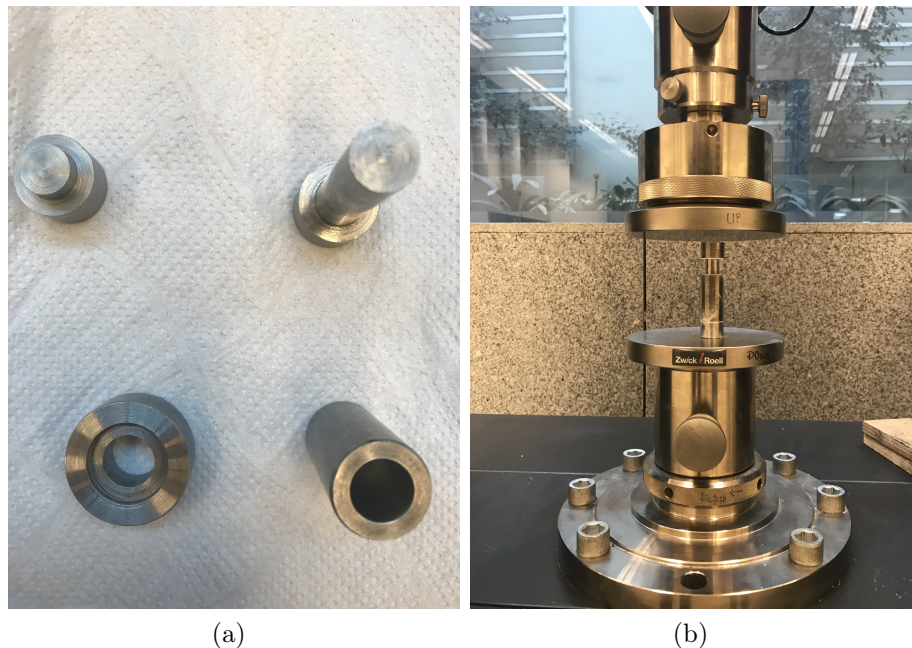


Figura 4.5: (a) Matrices para generación de discos 25 [mm] y (b) Matriz sometida a compresión. Fuente: Elaboración propia

El grosor de cada una de estas geometrías está dado por la cantidad de nanopulvos utilizados en el proceso de compactación. Se utilizan 0,7 [gr], 2 [gr] y 1,8 [gr] para cada una de las configuraciones mencionadas. Con el disco pequeño (diámetro 10 [mm]) es posible realizar muestras para indentación, así como también análisis superficial y difracción de rayos X. Con las otras dos se agrega la posibilidad de realizar módulo de elasticidad. Para cada caso, la muestra obtenida es sinterizada a 1400 [°C], 1300 [°C] y 1250 [°C] con gradientes muy bajos de temperatura (1 [°C/min] de subida y 0,5 [°C/min] de bajada) y evitar grietas superficiales debido a tensiones residuales y así obtener distintos resultados en torno a la variación de temperaturas que en algunos casos consideran impurezas, lo cual es considerado una muestra no factible para la realización de ensayos posteriores. En la Figura 4.6 se observan ambos tipos de geometrías al instante de realizarse la compactación. El polvo blanco que se aprecia consiste en estearato de zinc, correspondiente a lubricante para metales, el cual disminuye la fricción entre las partes del molde, y que se descompone con el calor del sinterizado.

En general, la porosidad disminuye según se aumenta la temperatura de sinterizado dado los valores obtenidos de densidades medidas en comparación con densidades teóricas muestra-

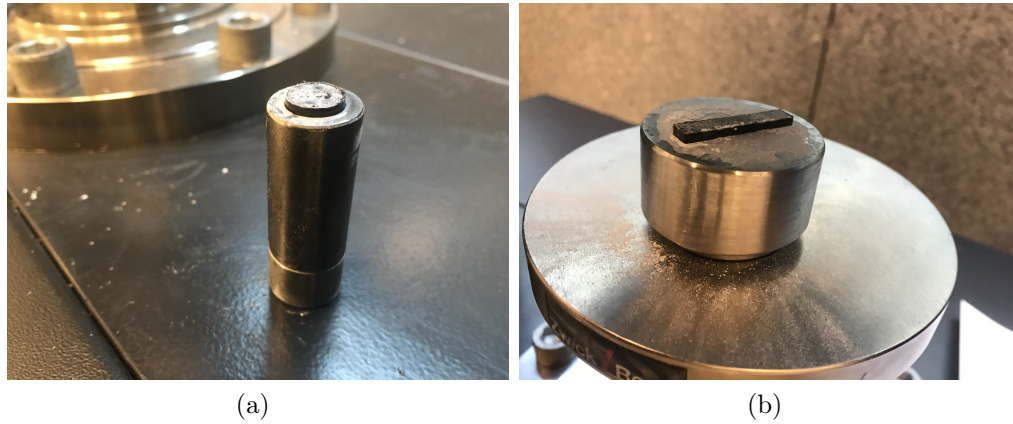


Figura 4.6: (a) Disco 25 [mm] compactado y (b) Barra compactada . Fuente: Elaboración propia

das en la Tabla 4.2. Estos valores son obtenidos mediante el método de refinamiento Rietveld a partir de los resultados de difracción de rayos X. Así, de la Tabla 4.3, se observa un aumento de la densidad obtenida para un aumento de la temperatura de sinterizado, lo cual va de la mano con un aumento del tamaño de grano impulsado por una mayor cantidad de energía entregada a las partículas.

Tabla 4.2: Valores de densidad teóricos para LNO y dopantes

Material	Densidad Teórica [g/cm <sup>3</sup> ]
LNO	7,21 [12]
LSNO	7,223
LBNO	7,224

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4.3: Valores medidos de densidad por muestra asociado a densidad relativa

Material	Temperatura [°C]	Densidad Medida [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidad Relativa [%]
LNO	1400 [12]	6,62	92
	1300	6,628	91,92
	1250	6,299	87,37
LSNO	1300	6,29	87,09
LBNO	1250	6,176	85,5

Fuente: Elaboración propia

## 4.5. Difracción de Rayos X

Se realiza difracción de rayos X tanto a los polvos obtenidos como a las muestras a estudiar a fin de dar cuenta de la pureza de las fases presentes en cada uno, así como también usado como un método para determinar los parámetros de celda y densidades teóricas según

refinamiento Rietveld. El difractómetro utilizado corresponde al Diffraktometer D5000 de Siemens. El software usado para el refinamiento corresponde a TOPAS 4.2. Los resultados de la difracción de Rayos X se puede ver en las Figuras 4.7, 4.8 y 4.10 para LNO, LSNO y LBNO respectivamente.

Para el caso del LNO, se tienen valores de caracterización para pellets de LNO sinterizados a 1400 [°C] [12], por lo cual se sinterizan discos y barras para la caracterización de temperaturas de sinterizado correspondientes a 1300 [°C] y 1250 [°C]. De la Figura 4.7 resulta que se aprecian impurezas consistentes en óxido de lantano para el caso de 110 [°C], sin embargo, para el resto de los casos los peaks encontrados corresponden a la única fase del material LNO, con lo cual se tiene un material puro para ser estudiado en términos de sus propiedades mecánicas. Además, en el detalle entre los valores  $2\theta = 30,5^\circ - 33,5^\circ$  se aprecia claramente cómo los peaks se hacen más estrechos a medida que aumenta la temperatura, lo que significa una mayor compactación de la fase, lo cual es acorde a la densificación en aumento con la temperatura de sinterizado representada en la Tabla 4.3.

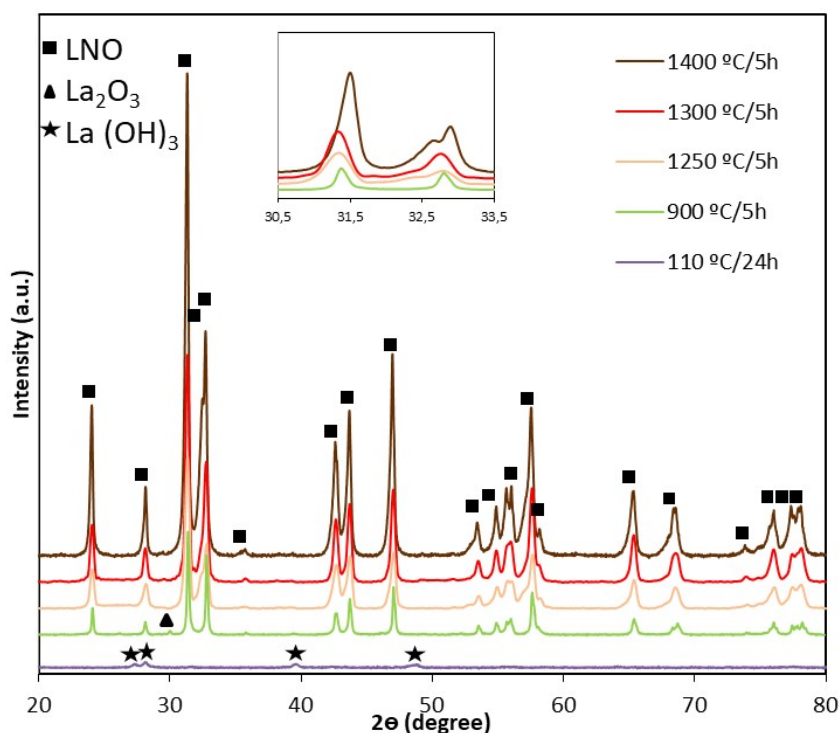


Figura 4.7: Difractograma de LNO para distintas temperaturas.

Fuente: Elaboración propia

Para el caso del LSNO (ver Figura 4.8), se considera que para el caso de los polvos calcinados y temperaturas de sinterizado en torno a los 1300 [°C] se obtiene la fase de LSNO sin impurezas. No así el caso de sinterizado para LSNO a 1400 [°C], en la cual se identifican fases que corresponden a  $\text{LaNiO}_{2,5}$  para el caso de LSNO 1400, así como también presencia de óxidos de lantano en el caso de polvos as-synth. Además, del refinamiento de Rietveld de los nanopolvos (ver Figura 4.9) se obtienen parámetros de celda  $a=5,459$  [Å] y  $c=12,697$  [Å] y la densidad teórica ya mencionada consistente en  $7,223$  [g/cm<sup>3</sup>].



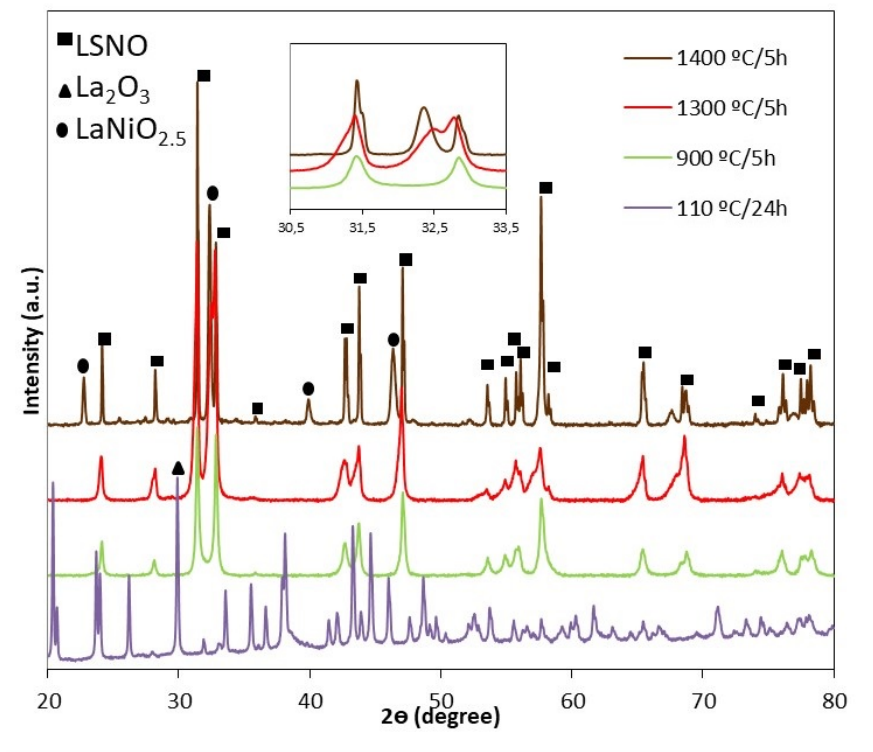


Figura 4.8: Difractograma de LSNO para distintas temperaturas.

Fuente: Elaboración propia

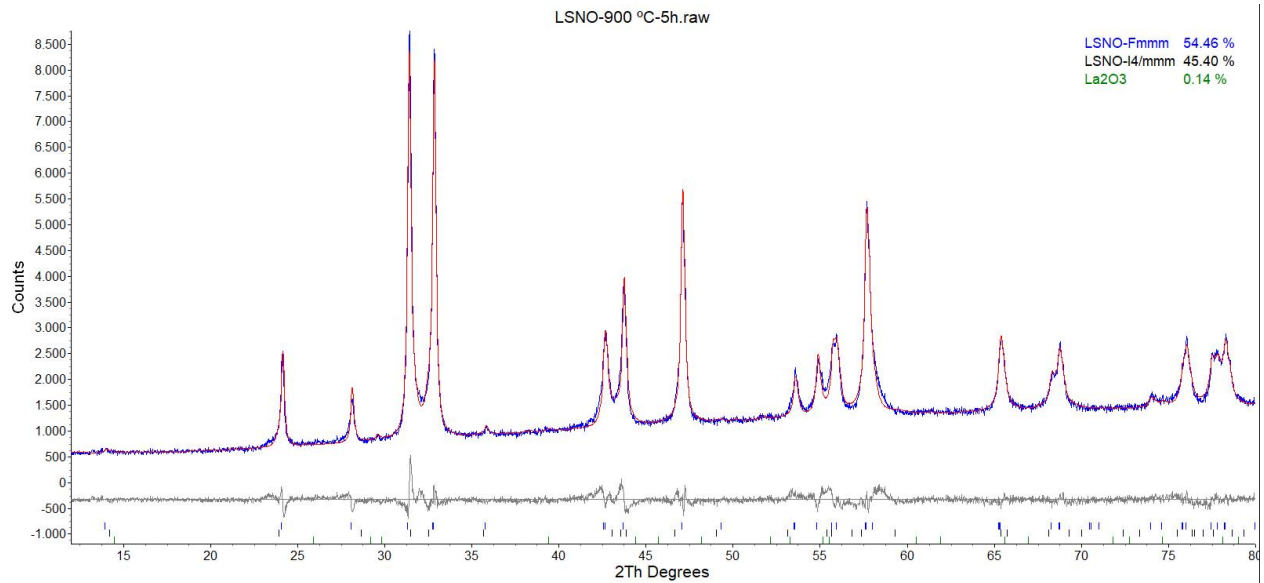


Figura 4.9: Rietveld refinement para LSNO calcinado a 900 [°C]/5 [h].

Fuente: Elaboración propia

Por último, se presentan nuevamente para el caso de LBNO 1400, impurezas relacionadas a niquelato de lantano que no corresponde al material de estudio, así como también óxido de lantano para polvos as-synth, asociados al método de síntesis de nanopolvos. Sin embargo,

estas purezas son eliminadas para el caso de polvos calcinados (900 [°C]) y temperatura de sinterizado de 1250 [°C], considerando que los peaks presentan un ancho bastante grande, lo cual se asocia a un mayor tamaño de partícula y mayor porosidad. Por último, a partir del refinamiento de Rietveld (ver Figura 4.11), se obtiene que para los polvos se consideran valores de parámetros de celda  $a=5,459$  [Å] y  $c=12,6955$  [Å] y la densidad teórica ya mencionada consistente en  $7,224$  [g/cm<sup>3</sup>].

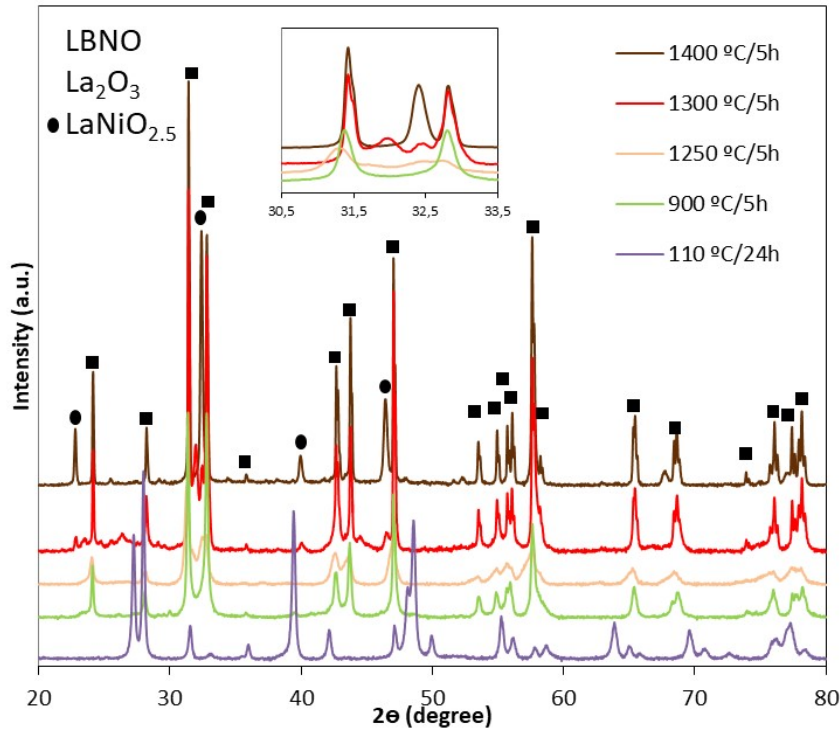


Figura 4.10: Difractograma de LBNO para distintas temperaturas.

Fuente: Elaboración propia

## 4.6. Tratamiento superficial

Para mejorar la calidad de la superficie y así obtener una mejor apreciación al momento de indentar o revisar el tamaño de grano con SEM, las muestras son pulidas cuidadosamente con lijas de grano al agua con graduación 120, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500 y 3000, con la ayuda de una pulidora metalográfica. Sin embargo, esta genera esfuerzo residuales, por lo que se realiza un tratamiento superficial denominado thermal etching o ataque térmico, el cual consiste en aumentar la temperatura de la muestra luego del sinterizado hasta una temperatura menor a la utilizada en el proceso anterior, así como también, durante menos tiempo. Esto se hace con el fin de reordenar granos en la superficie y conseguir una calidad de visualización y de ensayo mejor, además de liberar o eliminar tensiones que puedan existir en la misma. Luego, con un durómetro, el cual se muestra en la Figura 4.12a, se puede realizar la indentación a la muestra como se puede apreciar en la Figura ??, logrando una marca de indentación clara con grietas formadas en cuatro extremos, como el

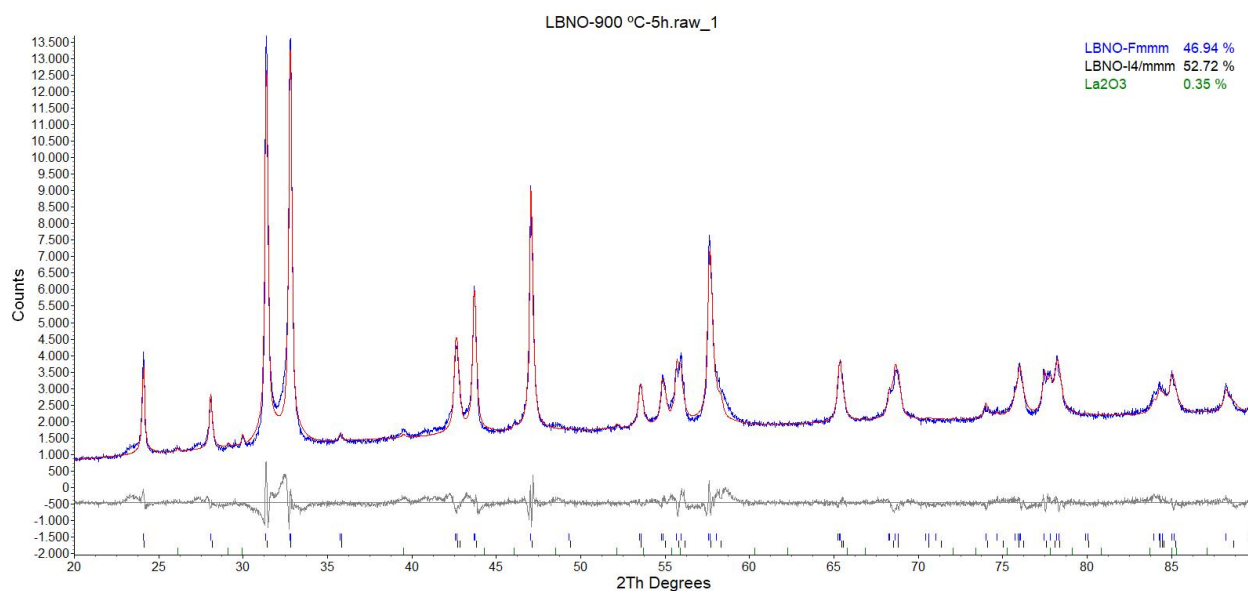


Figura 4.11: Rietveld refinement para LBNO calcinado a 900 [°C]/5 [h].

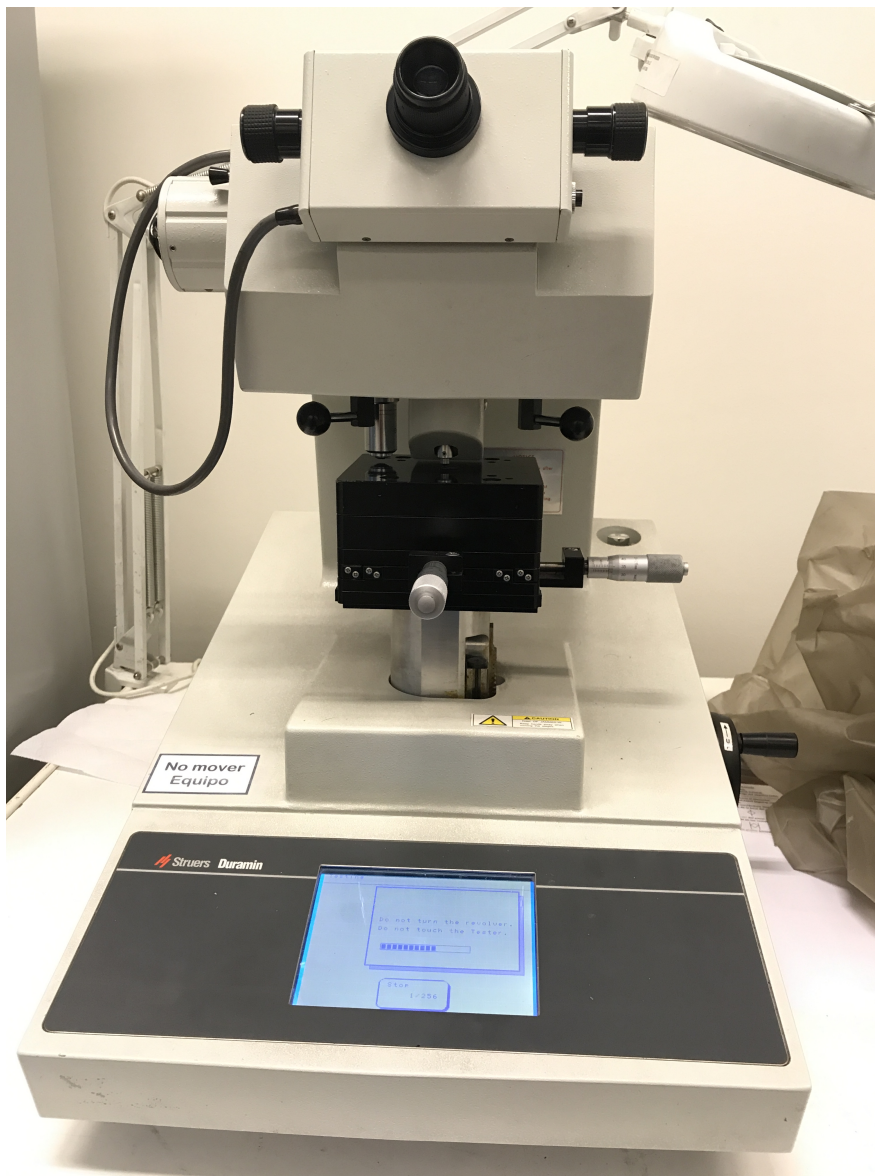
Fuente: Elaboración propia

caso del LBNO 1250 mostrado en la Figura 4.13 obtenida en SEM, la cual es requerida para el cálculo de microdureza y tenacidad a la fractura respectivamente.

#### 4.6.1. Tamaño de grano

Para el estudio de tamaño de grano se considera la observación de la superficie de las muestras con ayuda de un microscopio de barrido de electrones (ver Figura 4.14), el cual permite fotografiar a escala micrométrica la superficie de los materiales y así, utilizando el software ImageJ, medir una cantidad considerable de granos los cuales, mediante una media simple, son caracterizados en su dimensión promedio. En total se miden 644 granos de la superficie de LBNO 1250 y 328 granos en LSNO 1300. Lo cual entrega valores promedio de 0,93 [μm] y 1,58 [μm] respectivamente.

Por otra parte, se obtienen valores para LNO de 0,85 [μm] para el sinterizado de 1250 [°C] y 0,89 [μm] para LNO 1300 con 500 y 800 granos medidos respectivamente. En los gráficos de la Figura 4.15 se puede observar la distribución con característica normal para cada uno de los materiales mencionados.



(a)

Figura 4.12: Proceso de indentación de la muestra.

Fuente: Elaboración propia

## 4.7. Caracterización Mecánica

### 4.7.1. Módulo Elástico

El módulo de Young se mide utilizando barras y discos de 25 [mm] de diámetro. Además, las muestras se pulen de forma tal de conseguir una forma geométrica homogénea que facilita tanto el cálculo de la densidad mediante la medición simple con un pie de metro de cada una de ellas, como también la aproximación a la geometría teórica en torno al cálculo de frecuencias resonantes.

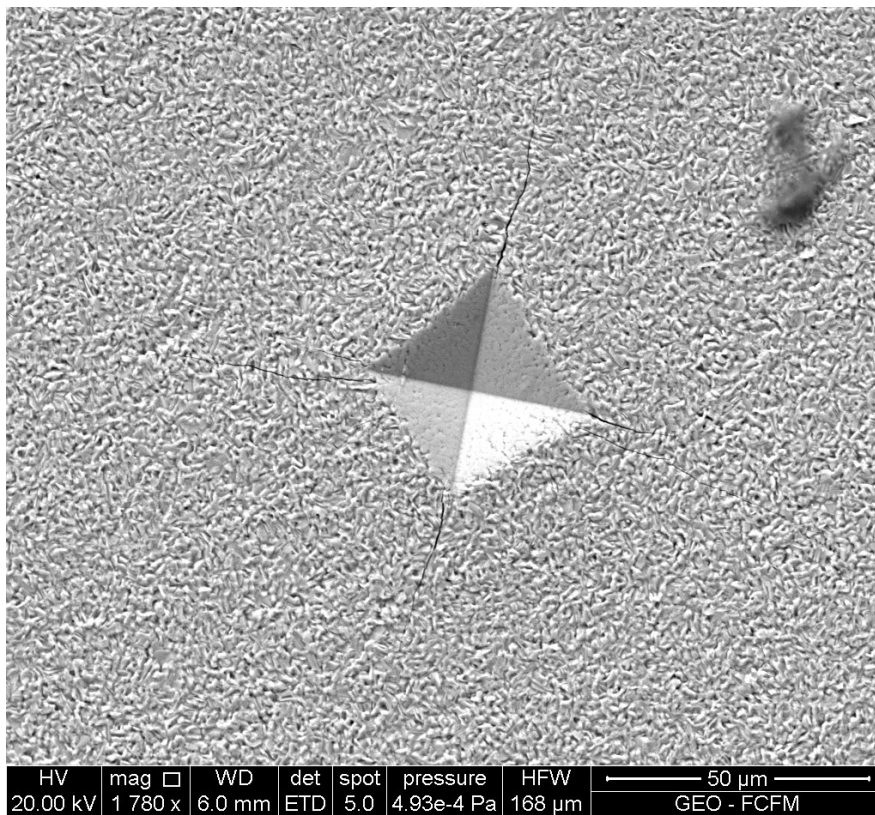


Figura 4.13: Marca de indentación sobre muestra.

Fuente: Elaboración propia

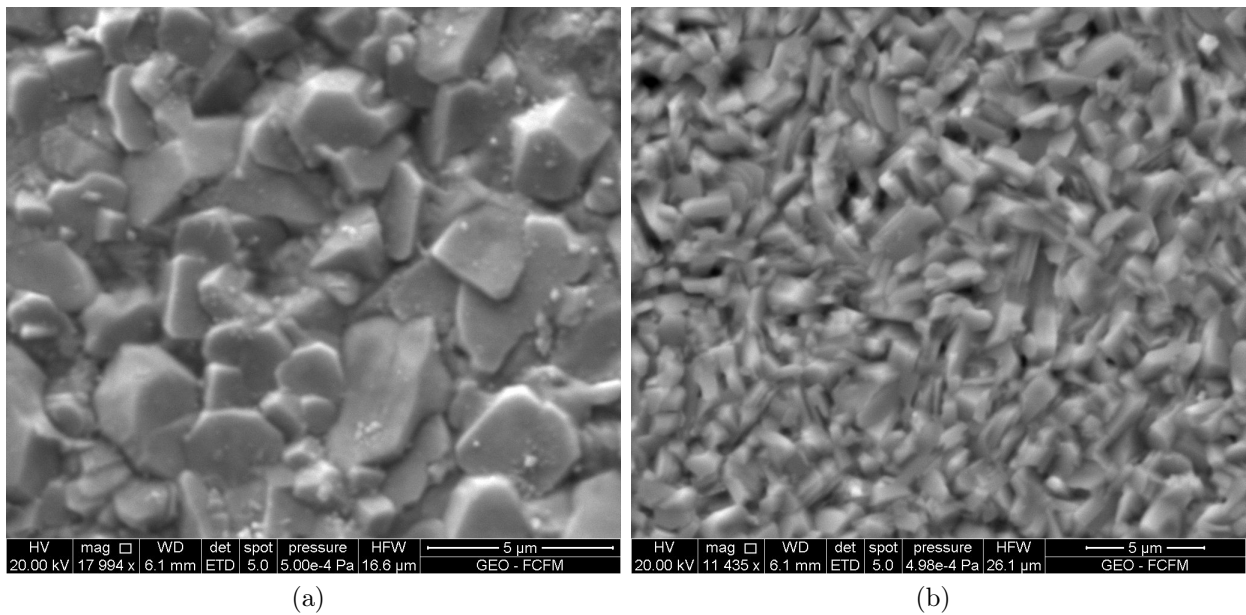
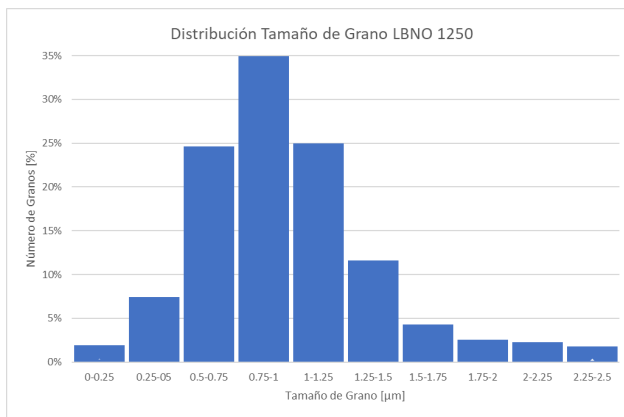
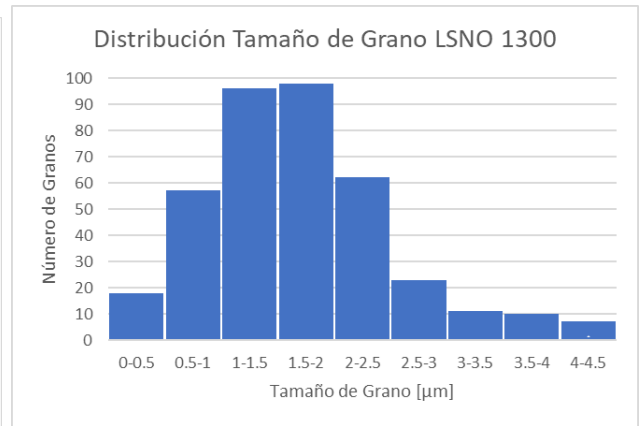


Figura 4.14: Fotografía obtenida en SEM de la superficie de: (a) LSNO 1300; (b) LBNO 1250.

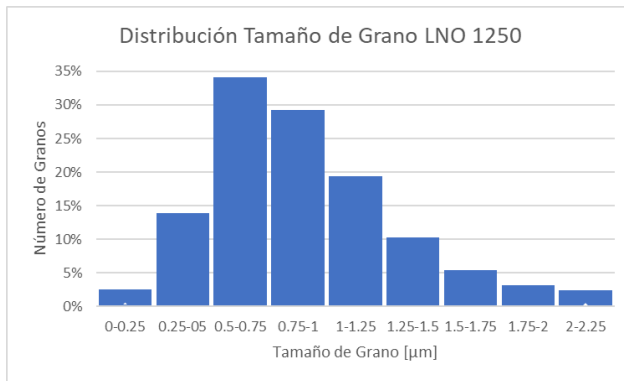
Fuente: Elaboración propia



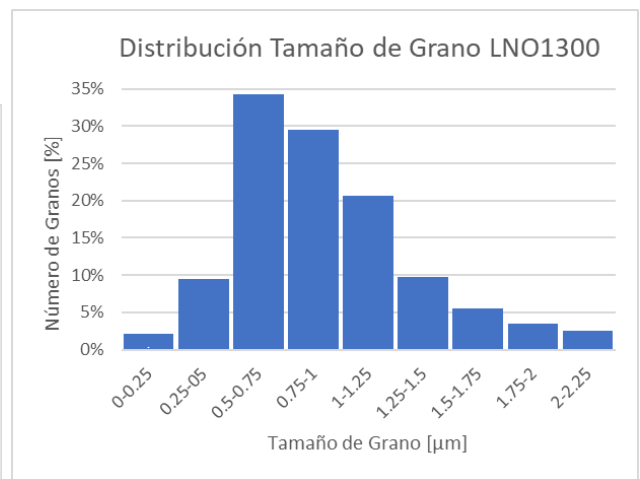
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.15: Gráficos de distribución de tamaño de grano para: a) LBNO 1250 ; b) LSNO 1300 ; c) LNO 1250; d) LNO 1300.

Fuente: Elaboración propia

Las muestras son ubicadas de forma tal que se simule una condición de borde libre-libre, esto es, con la menor sujeción externa posible. La disposición es la que se muestra en la Figura 4.16 a modo de ejemplo.

Un micrófono Free Field CHZ-213 junto a un Pre-amplificador YG-201, ambos de Global Sensor Technology, son conectados a una tarjeta de adquisición ECON AVANT MI-7016 para luego mediante el software Data Acquisition and Analysis de Hanzhou Econ Technologies Co. registrar el sonido producido por reiterados golpecitos a la muestra. Luego, un código ejecutado en MatLab que considera los datos obtenidos, seguido de un tratamiento de los mismos y aplicando transformada de Fourier se logra obtener las frecuencias resonantes de cada muestra. Así, se obtienen los gráficos resultantes para LNO 1250 (barra), LNO 1300 (barra), LSNO 1250 (barra), LSNO 1300 (disco) y LBNO 1250 (disco) que se muestran en la Figura 4.17.

Luego, usando la Ecuación 3.7 o 3.8 según corresponda, se obtienen los módulos de cada

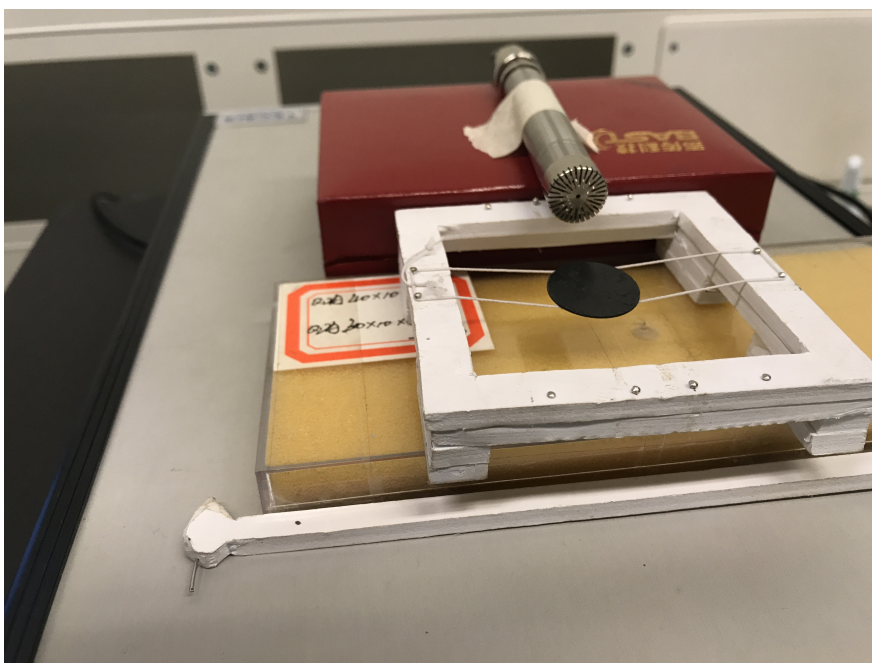


Figura 4.16: Configuración muestra para test de impulso.

Fuente: Elaboración propia

muestra, los cuales se aprecian en la la Tabla 4.4

Tabla 4.4: Módulos de Young obtenidos por test de impulso

Material	Temperatura [°C]	Frecuencia·10 <sup>4</sup> [Hz]	Rel. Density [%]	E [GPa]
LNO	1400 [12]	1,5422	92	137,9
	1300	1,6413	91,9	105,6
	1250	1,3688	87,4	137,7
LSNO	1300	0,9972	87,1	147
LBNO	1250	1,257	85,5	147,8

Fuente: Elaboración propia

Como se observa en la Tabla 4.4, los valores obtenidos para el LSNO y LBNO se encuentran dentro del rango obtenido para LNO, y en particular, existe un aumento de este módulo para todos los casos de dopaje frente al LNO. Para LNO 1300, a pesar de que existe un aumento de su densidad relativa, el valor de módulo de Young disminuye drásticamente y de forma anómala, en este sentido, la única diferencia respecto de las otras mediciones con el mismo método para una barra sinterizada, consiste en la dimensión acotada de la misma, la cual posee un largo que es apenas el tripe del ancho, por lo cual, la medición para considerar una barra puede estar sesgada. En cuanto al resto de las mediciones, todas están dentro de lo esperado para un cerámico. Siendo la más elevada para una misma temperatura de sinterizado LSNO, como se aprecia en el gráfico de la Figura 4.18.

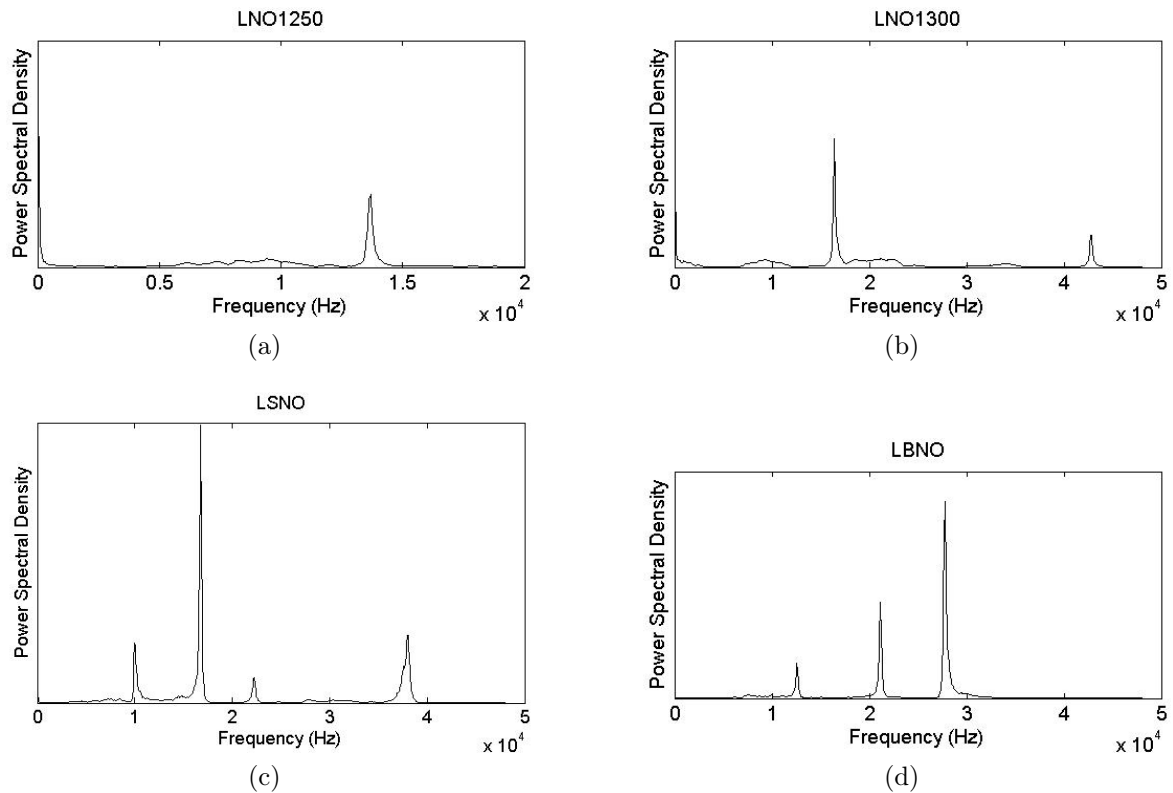


Figura 4.17: Gráficos de frecuencias resonantes. a) LNO 1250 (barra); b) LNO 1300 (barra); c) LSNO 1300 (disco); d) LBNO 1250 (disco).

Fuente: Elaboración propia

#### 4.7.2. Microdureza y Tenacidad a la Fractura

Luego de pulir las muestras y realizar un tratamiento térmico superficial, se procede a indentar con un microindentador Struers Vickers durante un período de 10[seg] la superficie a estudiar, utilizando dos cargas cada vez, 4,903 [N] y 9,807 [N]. Se realizan aproximadamente 15 indentaciones por cada muestra, las cuales son fotografiadas en el SEM, para luego mediante el software ImageJ, hacer las respectivas mediciones tanto de área superficial de la marca, como también de las fracturas propagadas desde cada uno de los bordes.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.5 a modo de resumen. Se destaca el máximo valor de microdureza consistente en 8,93 [GPa] del LBNO 1250, lo cual se puede explicar en el mayor empaquetamiento producto del dopaje con radio iónico mayor. En este sentido, aparece el factor de tolerancia de Goldschmidt aumentado como un antecedente en torno a la disminución de las tensiones internas del material. Además, esta dureza se presenta aún siendo el material con mayor porosidad, por lo cual se podría hacer una corrección de la misma. Los valores en general se encuentran dentro de los parámetros acotados por el trabajo de medición antes realizado con los mismos métodos para el LNO 1400 [12]. Se puede decir que en general existe un aumento en torno a los valores de tenacidad a la fractura y dureza de los materiales dopados respecto al mismo material sin dopar. Esto se hace notar en los valores de microdureza para la misma temperatura de sinterizado, donde el mayor valor corresponde



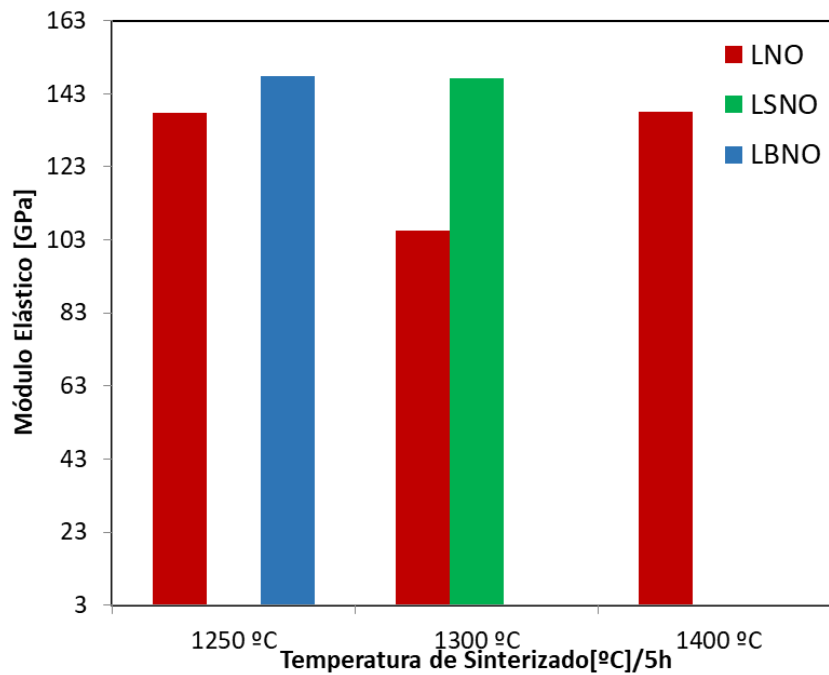


Figura 4.18: Módulos de Elasticidad.

Fuente: Elaboración propia

al LBNO seguido por el LSNO y por último el LNO con una dureza de 8,17 [GPa] para una carga de 4,903 [N]. En este sentido se denota además, al igual que en la Tabla 4.4 que existe una anomalía en torno a los valores obtenidos para el LNO1300, en el cual existe un decremento importante en la medición de microdureza, siendo el valor más bajo de la tabla y denotando la mayor tenacidad a la fractura según Niharaa y Anstis. Obviando este último valor, afectado posiblemente por el cálculo sesgado del módulo de Young del mismo, se tiene que para el LSNO existe un aumento de la Microdureza según disminuye la temperatura de sinterizado, lo cual se contradice con el cálculo de la densidad relativa, suponiendo que existe una mayor dureza en cuanto exista una mayor compactación del material, así como también la tenacidad a la fractura. Por último, considerando el cálculo de Anstis siendo la fórmula más conservadora de calcular la tenacidad a la fractura, se logra obtener una mayor tenacidad para LSNO 1300, sin considerar el valor sesgado de LNO1300, el cual considera un tiempo de sinterizado diferente (2 horas v/s 5 horas), lo cual explica este valor anómalo. En la Figura 4.19 se muestra un resumen de los valores mencionados en la Tabla 4.12.

Tabla 4.5: Microdureza y Tenacidad a la Fractura

Material	Temperatura [°C]	Carga [N]	Microdureza [GPa]	K <sub>ic</sub> Niihara [MPa m <sup>1/2</sup> ]	K <sub>ic</sub> Anstis [MPa m <sup>1/2</sup> ]
LNO	1400 [12]	4,903	8,39±0,46	1,65±0,36	1,22±0,42
		9,807	8,83±0,49	1,83±0,31	1,22±0,36
	1300	4,903	7,16±0,8	2,1±0,3	1,83±0,29
		9,807	6,48±0,79	2,47±0,63	2,16±0,59
	1250	4,903	8,17±0,82	2,01±0,43	1,64±0,46
		9,807	8,11±0,82	1,96±0,27	1,43±0,34
LSNO	1300	4,903	6,83±0,95	2,04±0,55	1,80±0,75
		9,807	7,33±0,85	2,27±0,92	1,91±0,9
LBNO	1250	4,903	8,93±0,44	1,96±0,4	1,53±0,41
		9,807	8,81±0,39	1,95±0,33	1,34±0,31

Fuente: Elaboración propia

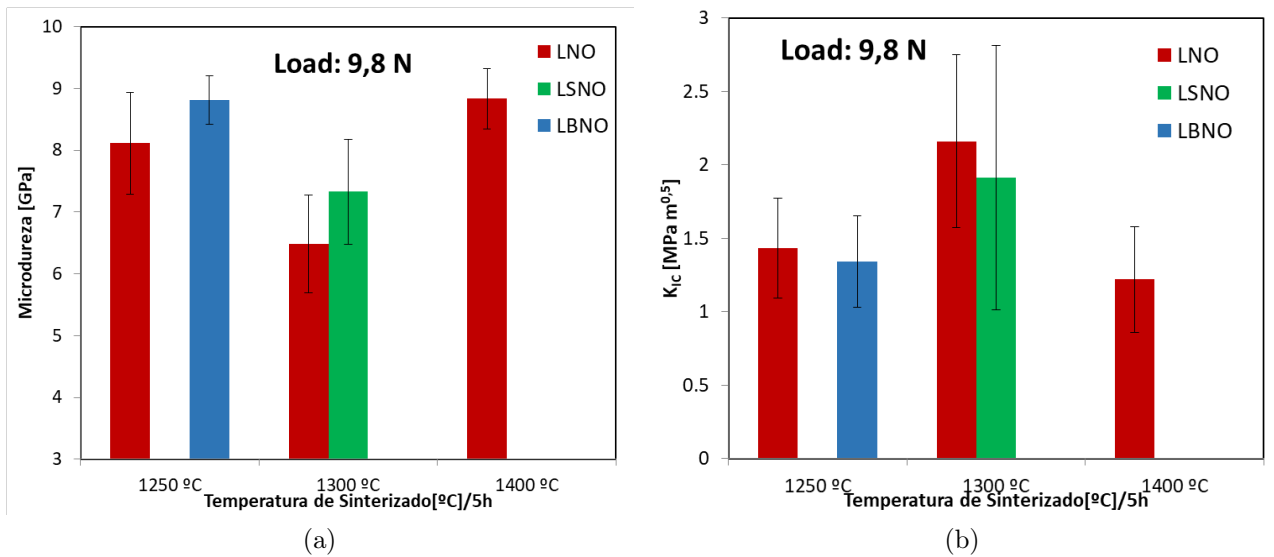


Figura 4.19: Gráficos con valores principales para: a) Dureza ; b) Tenacidad a la fractura.

Fuente: Elaboración propia

# Capítulo 5

## Discusión

Se realiza exitosamente la síntesis de nanopulvos de  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  utilizando el método sonoquímico reportado anteriormente de forma efectiva para el  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [12]. Las indicaciones en torno a la cantidad de hidróxido de sodio utilizado y los tiempos de agitación y baño sonoquímico resultan una buena referencia para la formación de los polvos mencionados.

Por otra parte, se obtienen difractogramas que indican la presencia de las fases únicas tanto para nanopulvos como para combinaciones de dopante y temperaturas de sinterizado para el caso de las muestras compactadas para su análisis en término de propiedades mecánicas.

Existen impurezas en gran medida para casos de polvos recién preparados sin calcinar, lo cual denota una presencia alta de impurezas en cuanto al método utilizado y la formación general de las fases, las cuales pueden derivar en óxidos de lantano producto de la reacción parcial de los reactivos debido a un escaso tiempo de agitación o una baja solubilidad de los mismos al momento de realizar las diversas mezclas. Otro factor a considerar es la posible contaminación de los polvos antes de calcinar debido a contaminantes que se encuentran en el ambiente u otros reactivos asociados al uso del lugar de trabajo, así como también posibles agentes orgánicos ligados al tratamiento de las muestras. En el caso de los pellets o discos de muestra o barras sinterizadas, se pueden encontrar impurezas para casos en los cuales existe una elevada cantidad de óxido de lantano lo cual se debe a la descomposición de las fases en términos de las altas temperaturas a las cuales es sometido el material así como también variaciones en los parámetros de sinterizado, ligados a tasas de aumento o descenso de temperatura.

En término de propiedades físicas, los materiales disminuyen su porosidad a medida que aumenta la temperatura de sinterizado, asociado a un mayor tiempo para crecimiento de granos y mayor energía entregada para la densificación. Por otro lado se aprecia un decremento del módulo de Young corregido en función de los valores de porosidad, en relación al decremento de porosidad, aunque en general se tienen valores comparables con la literatura y trabajos anteriores. Cabe recalcar que existe un aumento aproximadamente del 10 [GPa] para los valores ligados a la aplicación de un dopante respecto del material sin dopante, por lo cual se tiene una mejora en términos de las características mecánicas dopando el sitio A del LNO con Sr y Ba en la proporción 1,8:0,2, lo cual va en el mismo sentido de las mejoras

en las propiedades electroquímicas en general de los materiales dopados frente al no dopado, en particular, como un aumento de sus características para usos como cátodos de celdas de combustible de óxido sólido.

La dureza para el LBNO con un carga de indentador Vickers de 4,903 [N] alcanza un valor de 8,93 [GPa] siendo el material con mayor dureza dentro de este estudio, siendo mayor que el material sin dopante por 0,7 [GPa]. Para este mismo material se presenta una tenacidad a la fractura de 1,96 [MPa  $m^{1/2}$ ], prácticamente idéntico a los valores del mismo material sin dopante. Además, se denota una relación inversa para los casos de LNO y LSNO en cuanto a que la dureza para el primero aumenta con la temperatura de sinterizado, en cambio el LSNO disminuye su microdureza cuando esta temperatura aumenta.

En general, se obtienen mejoras de las propiedades mecánicas del material y variaciones importantes al momento de dopar con un elemento u otro, lo cual tiene su base microestructural en el factor de Goldschmidt reportado con anterioridad, el cual es incrementado con la tasa de dopante, lo cual conlleva una disminución en la tensión microestructural del material, con lo cual las propiedades electroquímicas como se muestra en la literatura.

Por último, existe un antecedente importante en el estudio de tamaño de poro en comparación con las propiedades mecánicas, en la cual la literatura muestra una posible explicación a la variación en cuanto a disminución de dureza y aumento de tenacidad a la fractura para valores cercanos a los 1300 [°C], basado en la disminución de la porosidad total pero en el aumento del tamaño de grano a nivel local, lo cual afecta el valor de las propiedades mecánicas a estudiar [28]. Otra motivo de variación para los valores medidos considera el caso de LNO 1300, el cual se somete a un tiempo menor de sinterizado, lo cual puede afectar en la cantidad de energía entregada al borde de grano para que densifique en mayor o menor medida la pieza, afectando también en la medición de las propiedades a medir.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se logra el objetivo general de este trabajo en cuanto a que se realiza un estudio del efecto del dopaje con estroncio y bario sobre las propiedades del niquelato de lantano, haciendo uso de diversos métodos experimentales los cuales presentan una gran oportunidad para seguir siendo usados en otros materiales.

En este sentido, se obtienen valores de densidad que indican un aumento de la misma a medida que se aumenta la temperatura de sinterizado. Además, se logran obtener las fases a estudiar mediante difracción de rayos X, caracterizándolas en términos microestructurales. Por otra parte, se obtiene valores de módulo, dureza y tenacidad a la fractura utilizando la técnica de excitación por impulso e indentación. En general, se obtiene que las propiedades mecánicas del niquelato de lantano mejoran en términos de su dureza y módulo, sin embargo, su tenacidad a la fractura se ve reducida tras el dopaje.

Se propone hacer un estudio en término de otros dopantes para el mismo material así como también lograr una caracterización electroquímica de los mismos utilizando métodos reportados para medición de conductividad eléctrica como Van der Pauw u otros. Además, se puede considerar el hecho de tener variables de medición que incluyan variaciones de temperatura y sus efectos en las propiedades medidas para este caso a temperatura ambiente o de operación.

# Capítulo 7

## Bibliografía

- [1] M. Abedin, H. Masjuki, M. Kalam, A. Sanjid, S. A. Rahman, and B. Masum, “Energy balance of internal combustion engines using alternative fuels,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 26, pp. 20 – 33, 2013.
- [2] M. Pacesila, S. G. Burcea, and S. E. Colesca, “Analysis of renewable energies in european union,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 56, pp. 156 – 170, 2016.
- [3] S. Y. Gómez and D. Hotza, “Current developments in reversible solid oxide fuel cells,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 61, pp. 155 – 174, 2016.
- [4] S. J. Skinner, “Recent advances in perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes,” *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, no. 2, pp. 113 – 121, 2001.
- [5] J. Fergus, R. Hui, X. Li, D. Wilkinson, and J. Zhang, *Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance*. Green Chemistry and Chemical Engineering, CRC Press, 2016.
- [6] V. Vibhu, A. Rougier, C. Nicollet, A. Flura, J.-C. Grenier, and J.-M. Bassat, “ $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as suitable cathodes for metal supported SOFCs,” *Solid State Ionics*, vol. 278, pp. 32 – 37, 2015.
- [7] M. Ni, M. K. Leung, and D. Y. Leung, “Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC),” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 2337 – 2354, 2008.
- [8] H. Yokokawa and T. Horita, “Chapter 5 - Cathodes,” in *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells* (S. C. Singhal, , and K. Kendall, eds.), pp. 119 – 147, Amsterdam: Elsevier Science, 2003.
- [9] H. Dupuis, “Nano architects.” [http://reflexions.ulg.ac.be/cms/c\\_398977/en/nano-architects?printView=true](http://reflexions.ulg.ac.be/cms/c_398977/en/nano-architects?printView=true), 2015. [Online; accessed 14-Diciembre-2016].

- [10] T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki, “Electronic state of oxygen nonstoichiometric  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  at high temperatures,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, pp. 3055–3062, 2009.
- [11] G. Amow and S. J. Skinner, “Recent developments in ruddlesden–popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 10, no. 8, pp. 538–546, 2006.
- [12] J. Canales, “Caracterización de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fabricado mediante síntesis asistida por ultrasonido de baja frecuencia,” 2017.
- [13] Y. Zhu, D. Wang, F. Yuan, G. Zhang, and H. Fu, “Direct {NO} decomposition over  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_4$  catalysts containing  $\text{BaCO}_3$  phase,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 82, no. 3–4, pp. 255 – 263, 2008.
- [14] Y. Shen, H. Zhao, J. Xu, X. Zhang, K. Zheng, and K. Świerczek, “Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  (M = Ba, Sr) cathode materials,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 2, pp. 1023 – 1029, 2014.
- [15] J. Tang, R. Dass, and A. Manthiram, “Comparison of the crystal chemistry and electrical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$  (A = Ca, Sr, and Ba),” *Materials Research Bulletin*, vol. 35, no. 3, pp. 411 – 424, 2000.
- [16] J. Gopalakrishnan, G. Colsmann, and B. Reuter, “Studies on the  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) system,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 145 – 149, 1977.
- [17] S.-H. Lee, Y.-C. Lai, C.-H. Du, A. F. Siegenfeld, Y.-J. Kao, P. D. Hatton, D. Prabhakaran, Y. Su, and D.-J. Huang, “Inverse order-disorder transition of charge stripes,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 205114, Nov 2015.
- [18] A. A. Podpirka, *Studies on Synthesis, Structural and Electrical Properties of Complex Oxide Thin Films:  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$* . PhD thesis, Harvard University, 2012. Doctoral dissertation.
- [19] B. G. Pollet, “The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 21, pp. 11986 – 12004, 2010. VIII symposium of the Mexican Hydrogen Society.
- [20] K. Chung, *Investigation of the structure and properties of  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$* . PhD thesis, University of Delaware, 2008. Doctoral dissertation.
- [21] A. Hernández-Ramírez and I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. EBL-Schweitzer, Springer International Publishing, 2014.
- [22] A. Akbari-Fakhrabadi, V. Meruane, M. Jamshidijam, M. Gracia-Pinilla, and R. Mangalajaja, “Effect of rare earth dopants on structural and mechanical properties of nanocerium synthesized by combustion method,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 649,

- no. Supplement C, pp. 168 – 173, 2016.
- [23] A. Selçuk and A. Atkinson, “Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (SOFC),” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, no. 12, pp. 1523 – 1532, 1997.
- [24] K. Niihara, “A fracture mechanics analysis of indentation-induced palmqvist crack in ceramics,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 2, pp. 221–223, Mayo 1983.
- [25] G. Anstis, P. Chantikul, B. Lawn, and D. Marshall, “A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, no. 9, pp. 533–538, 1981.
- [26] T. Inprasit, S. Wongkasemjit, S. J. Skinner, M. Burriel, and P. Limthongkul, “Effect of Sr substituted  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, \text{ and } 0.8$ ) on oxygen stoichiometry and oxygen transport properties,” *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 2486–2492, 2015.
- [27] A. B. Austin, L. G. Carreiro, and J. V. Marzik, “Structural, magnetic, and electrical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_4$ ,” *Materials Research Bulletin*, vol. 24, no. 5, pp. 639 – 646, 1989.
- [28] D. Biswas, *Influence of porosity on the mechanical properties of lead zirconate–titanate ceramics*. Sep 1976.