



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

CARACTERIZACIÓN DE $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ FABRICADO MEDIANTE SÍNTESIS ASISTIDA
POR ULTRASONIDO DE BAJA FRECUENCIA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

JOSÉ IGNACIO CANALES LEMUS

PROFESOR GUÍA:
ALI AKBARI-FAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RODRIGO ESPINOZA-GONZÁLEZ
RODRIGO PALMA HILLERNS

SANTIAGO DE CHILE
2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE: INGENIERO CIVIL MECÁNICO
POR: JOSÉ IGNACIO CANALES LEMUS
FECHA: MAYO, 2017
PROF. GUÍA: SR. ALI AKBARI-FAKHRABADI

CARACTERIZACIÓN DE $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ FABRICADO MEDIANTE SÍNTESIS ASISTIDA POR ULTRASONIDO DE BAJA FRECUENCIA

Dado que los combustibles son hoy los recursos energéticos más contaminantes y utilizados a nivel global, surge la necesidad de buscar nuevas fuentes renovables que sean limpias y amigables con el medioambiente. Al moverse hacia un sistema energético basado en energías renovables, aumentará la participación de la generación eléctrica intermitente y se promoverá el crecimiento de las infraestructuras de almacenamiento y generación de energía no contaminantes.

Una de estas infraestructuras son las celdas de óxido sólido reversibles, dispositivos capaces de generar energía eléctrica y térmica mediante un proceso electroquímico, y además almacenar energía química mediante electrólisis. A pesar ser una alternativa viable de generación, existen algunas desventajas que les impiden sobresalir y competir contra el resto. Estas desventajas se deben a sus altas temperaturas de operación y a la relación entre los materiales a utilizar en cada uno de sus componentes.

El objetivo general del tema de memoria es fabricar y caracterizar muestras de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) en base a polvos sintetizados mediante el método sonoquímico. Específicamente, se desarrollará una metodología teórico-experimental la cual se inicia con el proceso de síntesis y caracterización estructural de los nanopolvos para luego pasar a la fabricación de muestras para caracterización mecánica y eléctrica.

Los alcances del trabajo contemplan el sintetizar nanopolvos de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ variando las cantidades de reactivos y combinaciones de tiempo-temperatura, y el estudio de ciertas propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas mediante análisis y ensayos a nanopolvos y muestras sinterizadas.

Dentro de los resultados destacables se encuentra el módulo elástico $E = 137,9$ [GPa], el tamaño promedio de partícula de los polvos calcinados es 103 [nm], el tamaño de grano promedio es de 4,2 [μm], la microdureza $H_V = 8,83$ [GPa] y la tenacidad a la fractura $K_{IC} = 1,83$ [MPa $\text{m}^{0,5}$].

Finalmente, se logra obtener los parámetros de síntesis, obteniéndose un material nanocristalino y muestras fabricadas en base a los nanopolvos puramente de LNO con propiedades mecánicas y eléctricas comparables con la literatura.

A mis viejos

Agradecimientos

Agradezco inmensamente a mi familia, por el apoyo y paciencia que me tuvieron a pesar de lo pesado que soy a veces. Mención especial a mi madre y padre, porque gracias a sus decisiones y su confianza en mí he podido lograr la mayoría de las cosas que me he propuesto.

Al profe Ali, por darme la confianza y oportunidad de trabajar con él, por estar siempre disponible para aclarar mis dudas, por su gran motivación por la ciencia y el aprendizaje, y por enseñarme que en la experimentación todo resultado obtenido es bueno y sirve como experiencia.

Gracias también al profe Espinoza, porque, a pesar de que no habláramos mucho, siempre estuvo dispuesto a discutir resultados, aclarar dudas y a acotar mi trabajo (no es posible hacer todo en un semestre).

A la Caro, porque sin su ayuda, buena onda, disposición y todos los equipos que me prestó no hubiese podido avanzar como lo hice. Agregó en este párrafo también a Gloria por toda el agua destilada que le robé, a Isaac por los análisis gratis, a Andrés por su ayuda con difracción, a Gabriel por aclararme las dudas químicas y al profe Aquiles por su apoyo y confianza.

Cómo no agradecer a la Javi, por soportarme tanto tiempo, por estar ahí siempre que pudo y la necesité, y por hacerme ver las cosas desde otro punto de vista, aunque no siempre llegásemos a un acuerdo.

A los amigos del colegio por las pocas veces que nos juntamos pero que igual se disfrutaron, a los cabros del roble: Axel, Seba, Moras, Kevin, Dani, Candi, Alonso, Gramu, Juanma, Papa, Pinpo, Gary por ser una vía de escape al estrés constante de la U (no se enojen porque no los nombré a todos), a Rodrigo por las conversaciones, las salidas a correr, las ideas, por los consejos y por escucharme, y a Tanin por los días de foteo y recuerdos.

A Diego, Jose, Sergio y Víctor por las noches de estudio y de juegos, los consejos, hueveos y risas, y a todos los mecánicos con los que alguna vez compartí y hablé.

Finalmente a la Sitka por llegar a mi vida de manera inesperada a alegrarme con su locura.

Tabla de Contenido

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Antecedentes Generales | 1 |
| 1.2. Motivación | 3 |
| 1.3. Objetivo general | 3 |
| 1.4. Objetivos específicos | 3 |
| 1.5. Alcances | 3 |
| 2. Metodología | 4 |
| 3. Antecedentes Específicos | 6 |
| 3.1. Celdas de óxido sólido | 6 |
| 3.1.1. Celdas de combustible de óxido sólido | 7 |
| 3.1.2. Celdas electrolizadoras de óxido sólido: | 8 |
| 3.2. Electrodo de oxígeno | 8 |
| 3.2.1. Materiales actualmente utilizados | 9 |
| 3.3. Niquelato de lantano | 11 |
| 3.4. Síntesis sonoquímica | 15 |
| 3.5. Consolidación de polvos y densificación | 17 |
| 3.6. Análisis y ensayos para caracterización | 17 |
| 3.6.1. Estructura cristalina y composición de fases | 18 |
| 3.6.2. Termogravimetría y análisis térmico diferencial | 19 |
| 3.6.3. Tamaño de partículas y superficie | 19 |
| 3.6.4. Análisis BET | 20 |
| 3.6.5. Módulo elástico | 21 |
| 3.6.6. Indentación | 22 |
| 3.6.7. Conductividad eléctrica en 4 puntos | 24 |
| 4. Resultados | 26 |
| 4.1. Síntesis | 26 |
| 4.1.1. Parámetros de síntesis | 26 |
| 4.1.2. Análisis térmico | 28 |
| 4.2. Caracterización estructural | 29 |
| 4.2.1. Difracción de polvos | 29 |
| 4.2.2. Tamaño de partículas | 32 |
| 4.3. Fabricación de muestras | 33 |
| 4.3.1. Densificación | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3.2. Difracción de muestras | 33 |
| 4.3.3. Análisis de superficie | 35 |
| 4.3.4. Tamaño de granos | 37 |
| 4.4. Caracterización mecánica | 39 |
| 4.4.1. Módulo elástico | 39 |
| 4.4.2. Indentación | 40 |
| 4.5. Caracterización eléctrica | 42 |
| 5. Conclusiones | 44 |
| Bibliografía | 46 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| 4.1. Masa molecular y composición de los reactivos químicos a utilizar. | 26 |
| 4.2. Parámetros obtenidos mediante refinamiento Rietveld para nanopulvos y muestra sinterizada. | 35 |
| 4.3. Frecuencias naturales y módulos elásticos obtenidos mediante test de impulso. | 40 |
| 4.4. Microdureza y tenacidad a la fractura calculadas para un disco sinterizado a 1.400 [°C] por 5 horas. | 41 |

Índice de Ilustraciones

| | |
|---|----|
| 2.1. Metodología trabajo de título. | 4 |
| 3.1. Disposición básica de una celda unitaria de componentes planos. | 7 |
| 3.2. Esquema de una celda de óxido sólido en modo generación. | 7 |
| 3.3. Esquema de una celda en modo electrólisis o almacenamiento. | 8 |
| 3.4. Estructura cristalina tipo ABO_3 perovskita. | 9 |
| 3.5. Estructura cristalina tipo Ruddlesden-Popper. | 11 |
| 3.6. Patrones de difracción de rayos X de polvos calcinados y muestras sinterizadas preparadas por vía: (a) hidrotermal PVP-asistida y (b) spray pirólisis, a diferentes temperaturas. | 12 |
| 3.7. Módulo elástico y fricción interna de una muestra densa de LNO en función de la temperatura. | 13 |
| 3.8. Variación del coeficiente de expansión térmica del LNO según la temperatura. | 13 |
| 3.9. Tamaño de grano (a) y densidad relativa (b) en función de la temperatura de sinterizado, dureza Vickers (c) y tenacidad a la fractura (d) en función del tamaño de grano de muestras de LNO. | 14 |
| 3.10. Conductividad eléctrica del LNO en función de la temperatura y para diferentes temperaturas de sinterizado. | 15 |
| 3.11. Diagrama del proceso de síntesis asistida con ultrasonido de baja frecuencia. | 16 |
| 3.12. Difracción de un haz de rayos X sobre los planos de un cristal. | 18 |
| 3.13. Imágenes generadas con microscopios electrónicos de: (a) transmisión de unos polvos de CeO_2 y (b) barrido de polvos de LNO. | 20 |
| 3.14. Esquema de la preparación experimental para pruebas de impulso en un disco. | 21 |
| 3.15. Primeros dos modos normales de vibración de un disco. | 21 |
| 3.16. Marca de indentación Vickers en la superficie de un disco de LNO sinterizado. | 23 |
| 3.17. Formación de grietas mediante indentación Vickers. | 23 |
| 3.18. Muestra de forma arbitraria con 4 pequeños contactos ubicados en lugares arbitrarios a lo largo del perímetro. | 24 |
| 4.1. Agitador magnético en operación de mezclado de reactivos. | 27 |
| 4.2. Montaje para el filtrado y lavado de la mezcla. | 27 |
| 4.3. Análisis termogravimétrico para una muestra de material seco. | 28 |
| 4.4. Patrón de difracción para cada una de las combinaciones de temperatura - tiempo de calcinación. | 29 |
| 4.5. Patrón de difracción para polvos calcinados a $900 [^{\circ}C]$ por 5 horas sintetizados con diferentes cantidades de NaOH. | 30 |

| | |
|--|----|
| 4.6. Refinamiento con método de Rietveld obtenido mediante <i>Topas</i> para los nanopulvos calcinados a 900 [°C/5h]. | 31 |
| 4.7. Imágenes generadas con microscopio electrónico de transmisión para polvos calcinados a 800 [°C] por 2 horas. | 32 |
| 4.8. Imágenes generadas con microscopio electrónico de transmisión para polvos calcinados a 900 [°C] por 5 horas. | 33 |
| 4.9. Difractograma de discos sinterizados a diferentes temperaturas. | 34 |
| 4.10. Refinamiento con método de Rietveld obtenido mediante <i>Topas</i> para una muestra sinterizada a 1.400 [°C/5h]. | 35 |
| 4.11. Imágenes generadas con microscopio electrónico de barrido para discos sinterizados a 1.400 [°C] por 5 horas sin tratamiento térmico. | 36 |
| 4.12. Imágenes generadas con microscopio electrónico de barrido para discos sinterizados a 1.400 [°C] por 5 horas con tratamiento térmico. | 37 |
| 4.13. Micrografías SEM de microgrietas y líneas de dominios ferroelásticos en los granos de discos sinterizados a 1.400 [°C/5h]. | 38 |
| 4.14. Micrografías de superficie obtenidas mediante SEM de los granos de los discos sinterizados a 1.400 [°C/5h]. | 38 |
| 4.15. Distribución del tamaño de grano y ajuste log-normal de discos sinterizados a 1.400 [°C/5h]. | 39 |
| 4.16. Espectro de frecuencias obtenidas mediante el método de impulso. | 40 |
| 4.17. Imágenes de indentación generadas con SEM para discos sinterizados a 1.400 [°C] por 5 horas. | 41 |
| 4.18. Gráfico de conductividad eléctrica versus temperatura medidas mediante el método de 4 puntos en un disco sinterizado de LNO. | 42 |
| 4.19. Fotografía del montaje del disco tomada posterior a la realización de la prueba de conductividad. | 43 |

Capítulo 1

Introducción

Dado que el mundo se mueve hacia un sistema energético basado en energías renovables, la participación de la generación eléctrica intermitente aumentará y a su vez también las infraestructuras de almacenamiento y producción de energía limpia.

Una de estas infraestructuras de generación son las celdas de óxido sólido reversibles, dispositivos capaces de generar mediante un proceso electroquímico energía eléctrica y térmica, y además electrolizar compuestos para almacenar energía eléctrica en forma de energía química. En el camino para su completo desarrollo, es de vital importancia el estudio de nuevos materiales involucrados en su fabricación.

Con el estudio de las propiedades estructurales, mecánicas, eléctricas, entre otras, es posible realizar la caracterización de nuevos materiales y evaluar su uso o aplicación en diferentes áreas de la ingeniería. Las técnicas a utilizar dependerán básicamente de las propiedades y características que se quieran conocer, yendo desde por ejemplo ensayos de microdureza y flexión hasta análisis de difracción de rayos X y microscopía.

1.1. Antecedentes Generales

Debido a las altas temperaturas de operación de las celdas de óxido sólido, los materiales utilizados son generalmente cerámicos. Los cerámicos usualmente tienen un alto punto de fusión y por lo mismo se describen como refractarios. A esto se agrega su dureza, fragilidad y en muchos casos inertes desde el punto de vista químico.

El alto punto de fusión implica un alto consumo energético en la fabricación si se quiere conformar un objeto utilizando el material cerámico fundido, y por lo mismo es que surgen alternativas al proceso de producción de cerámicos policristalinos.

Una de las rutas más típicas de producción es a partir compactación y sinterizado de polvos. Este camino involucra la consolidación de una masa de finas partículas (polvos) para conformar un cuerpo poroso el cual es sinterizado (calentado) para producir un objeto denso [1].

Las variables importantes a considerar en el sinterizado es el tamaño de partícula a utilizar y su energía superficial. La energía de superficie por unidad de volumen depende del inverso del diámetro de la partícula y el sinterizado se logra más rápido si la energía superficial es mayor. Por lo tanto, se preferirá siempre un tamaño de partícula pequeño (escala nanométrica) para realizar el proceso de sinterizado [2].

Existen varios métodos disponibles para la síntesis de polvos, yendo desde los métodos mecánicos, que involucran predominantemente molienda o desgaste para la reducción del tamaño de partícula, a los métodos químicos que implican reacciones químicas bajo condiciones controladas. A pesar de tener un costo más elevado, los métodos químicos se prefieren por sobre los mecánicos debido al mayor control que se tiene sobre el tamaño de partícula, composición química y pureza del polvo [1].

Dentro de los métodos químicos se encuentra la síntesis asistida por ultrasonido de baja frecuencia. Este método es utilizado para preparar materiales nanocristalinos mediante la aplicación de ondas ultrasónicas a una mezcla acuosa, con el fin de aumentar la velocidad de reacción. La irradiación ultrasónica en líquidos causa la generación de reacciones químicas de alta energía. El área de estudio detrás de estos fenómenos se denomina sonoquímica, cuyo origen es la cavitación acústica: formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas en líquidos irradiados con sonido de alta intensidad.

El colapso de las burbujas produce un intenso aumento local de temperatura y presión por períodos cortos de tiempo. La irradiación ultrasónica en un compuesto líquido con polvo en suspensión produce una alta velocidad de colisión interpartículas, induciendo cambios dramáticos en la morfología superficial, composición y reactividad de una mezcla [3].

Desde el punto de vista del diseño y fabricación de celdas, el conocer el comportamiento y propiedades de cada uno de los componentes de estas es fundamental a la hora de seleccionar un material. Es por esto mismo que se busca conocer a través de ensayos y análisis la mayor cantidad de propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas u otras, y así comparar y elegir el material con mejores prestaciones en el área.

1.2. Motivación

A pesar de verse como una vía factible, las celdas de óxido sólido presentan importantes desventajas que les impiden sobresalir como un gran competidor en comparación al resto. Algunas de estas desventajas son los altos costos de sus materiales de fabricación, incompatibilidad entre materiales, lo inestable que se vuelven sus componentes al trabajar largos períodos a altas temperaturas (aparición segundas fases, delaminación, segregación superficial), entre otras [4].

La motivación de este trabajo nace de la necesidad de nuevos materiales avanzados que puedan resolver, en cierta medida y gracias a sus propiedades, algunas de las problemáticas antes detalladas en esta área.

1.3. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo, es fabricar y caracterizar muestras de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ preparadas en base a nanopulvos sintetizados mediante el método sonoquímico, para su uso como electrodo de oxígeno en celdas de óxido sólido.

1.4. Objetivos específicos

Los objetivos específicos son:

- Determinar los parámetros del proceso de síntesis para obtener la fase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en nanopulvos.
- Estudio de las propiedades del material mediante caracterización estructural, mecánica y eléctrica.
- Análisis y comparación de resultados con la bibliografía existente del mismo material preparado mediante otros métodos.

1.5. Alcances

Sintetizar nanopulvos de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ variando las cantidades de reactivos y combinaciones de tiempo-temperatura. Estudiar ciertas propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas mediante análisis y ensayos a nanopulvos y muestras sinterizadas.

Capítulo 2

Metodología

La metodología de trabajo se basa principalmente en el análisis de los resultados obtenidos a partir de la experimentación. El diagrama de bloques de la figura 2.1 representa a grandes rasgos la metodología a desarrollar.

Se comienza con la síntesis de nanopulvos de LNO a partir de reactivos químicos comerciales. Con el proceso finalizado se puede proceder al estudio de la microestructura para la determinación de propiedades de interés y para tener certeza del logro de la fase buscada.

Lo siguiente es fabricar las muestras para ensayos a partir de los nanopulvos del material mediante compactación y haciendo uso de una matriz o molde. Con estas muestras es posible realizar una serie pruebas mecánicas y eléctricas para obtener las propiedades de interés de este trabajo.

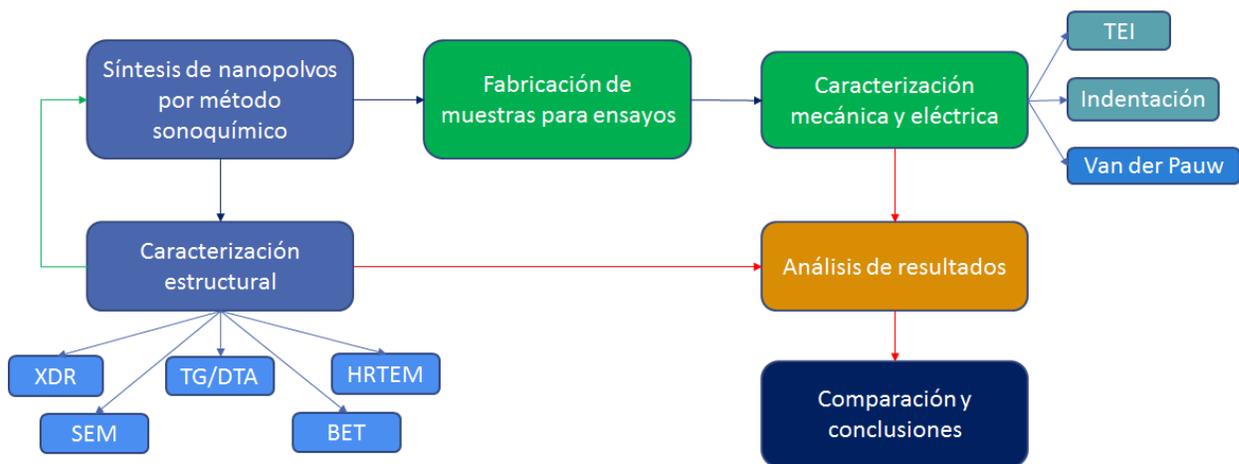


Figura 2.1: Metodología trabajo de título. Fuente: Elaboración propia.

Ya con los resultados de la caracterización estructural, mecánica y eléctrica de las pruebas, se procede al procesamiento y análisis para finalizar con una comparación bibliográfica y conclusiones pertinentes.

Para llevar a cabo la experimentación y análisis correspondientes, se requerirá de 2 tipos de recursos: reactivos químicos para síntesis y equipos para ensayos. Junto con el agua destilada, los reactivos químicos a utilizar para la síntesis del material y el equipamiento requerido para la realización de este trabajo se detallan a continuación:

Reactivos

- Nitrato de lantano hexahidratado ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)
- Nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)
- Hidróxido de sodio ($NaOH$)

Equipamiento

- Balanza, agitadores y bomba de vacío, Depto. Ingeniería Mecánica
- Baño de sonicado, Depto. Ciencias de los Materiales
- Hornos, Depto. Ciencias de los Materiales
- Difractómetro, Depto. de Física
- Microscopios electrónicos de transmisión y barrido, Depto. de Geología
- Termogravímetro, Depto. Ingeniería Química
- Máquina par tracción-compresión, Depto. Ingeniería Mecánica
- Pulidora, Depto. Ciencias de los Materiales
- Microscopio óptico, Depto. Ciencias de los Materiales
- Durómetro, Depto. Ciencias de los Materiales
- Micrófono y tarjeta de adquisición, Depto. Ingeniería Mecánica

Capítulo 3

Antecedentes Específicos

3.1. Celdas de óxido sólido

Las celdas de óxido sólido (SOC por sus iniciales en inglés) son infraestructuras que se utilizan como fuentes de generación de energía y como equipos de electrólisis. Estos dispositivos trabajan en un rango típico de entre 500 y 1000 °C de temperatura y se componen principalmente de cuatro partes: dos electrodos sólidos porosos, un electrolito sólido denso que separa y aísla los electrodos, y un interconector sólido para la conducción de electrones entre los electrodos y separación flujo de combustible y comburente [5].

La figura 3.1 muestra esquemáticamente como se disponen los componentes dentro de la celda con diseño plano. De esta forma, como celda unitaria, se puede obtener una diferencia potencial de aproximadamente 1 [V], por lo que será necesario tener más de estas celdas unitarias apiladas en serie para lograr potenciales mayores. A este apilamiento se le conoce como “stack”.

Existen diversos criterios de clasificación para los tipos de celda tanto por diseño como por el sentido del flujo de del combustible y comburente. Las más típicas y de mayor importancia son las de temperatura de operación y tipo de soporte.

Para la primera de éstas existen 3 subclasificaciones: baja temperatura (LT, 500-650 °C), intermedia (IT, 650-800 °C) y alta temperatura (HT, 800-1000 °C). Por tipo de soporte existen 2 subclasificaciones: Autosuportada (electrodos o electrolito como soporte) y con soporte externo (interconector o algún sustrato poroso como soporte).

Dependiendo de la labor que se encuentre realizando la celda se le llamará de combustible o electrolizadora. Aquella unidad que sea capaz de realizar ambas funciones (generación y electrólisis pero no simultáneamente) se le llamará celda de óxido sólido reversible o RSOC.

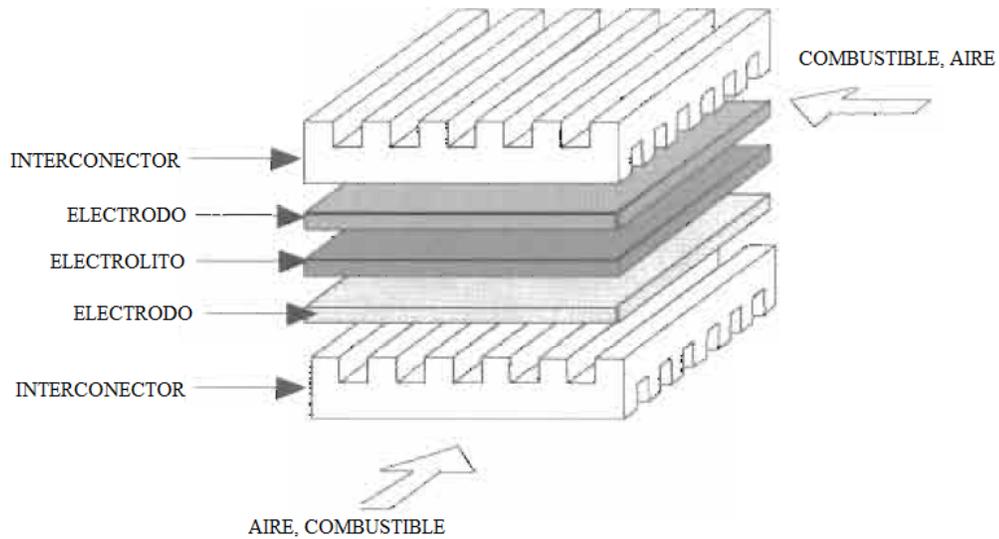


Figura 3.1: Disposición básica de una celda unitaria de componentes planos. Fuente: [5].

3.1.1. Celdas de combustible de óxido sólido

Cuando una celda de óxido sólido trabaja generando energía se le llama celda de combustible de óxido sólido o SOFC por iniciales en inglés. Esta celda mediante un proceso electroquímico transforma la energía química de la reacción en energía eléctrica y térmica gracias a la reacción electroquímica de hidrógeno u otro combustible (hidrocarburos, monóxido de carbono, alcoholes, etc.) con oxígeno en el ánodo. Además, dependiendo del combustible ocupado se obtendrá también vapor de agua o dióxido de carbono como resultado de la reacción. El oxígeno, que es reducido previamente en el electrodo de aire o cátodo en este caso y transformado en ion, viaja a través del electrolito llegando finalmente al ánodo para oxidar el combustible. Un esquema sencillo se muestra en la figura 3.2 [6].

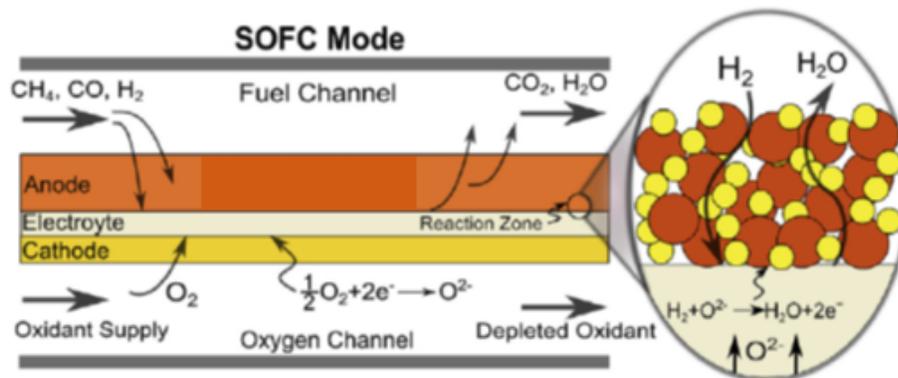


Figura 3.2: Esquema de una celda de óxido sólido en modo generación. Fuente: [7].

3.1.2. Celdas electrolizadoras de óxido sólido:

Las celdas electrolizadoras o SOEC por sus iniciales en inglés, son dispositivos utilizados como electrolizadores de vapor de agua y dióxido de carbono para generar de manera continua hidrógeno y monóxido de carbono respectivamente, syngas ($H_2 + CO$) si se utilizan de manera conjunta y oxígeno mediante la aplicación de calor y electricidad. Por lo tanto, como sistemas de almacenamiento eficientes de energía eléctrica, permiten el desacoplamiento temporal de la generación de energía y consumo. Este tipo de tecnologías se han proyectado como componentes clave de la futura red eléctrica para aumentar la eficiencia y permitir la penetración a gran escala de los recursos renovables intermitentes como la eólica o solar. La electricidad y el calor necesario para su funcionamiento pueden ser suministrados por otras fuentes de generación que sean limpias y amigables con el ambiente. La figura 3.3 muestra de manera básica cómo es el proceso que se lleva a cabo en una SOEC [6].

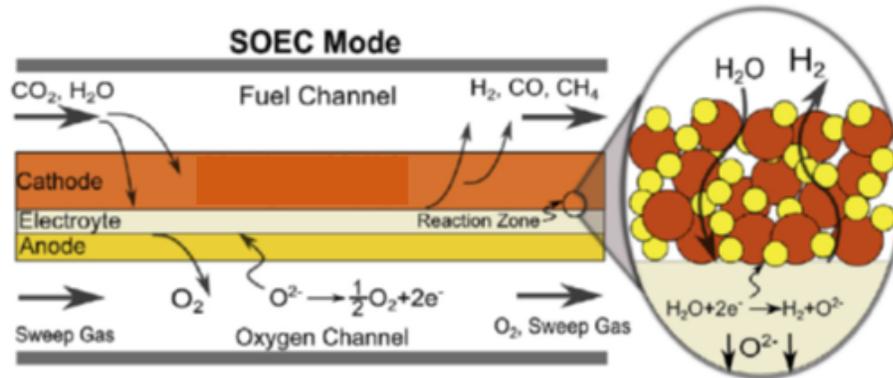


Figura 3.3: Esquema de una celda en modo electrólisis o almacenamiento. Fuente: [7].

Como se precisó antes, una de las mayores desventajas en el avance de las celdas de óxido sólido son los materiales con los que se fabrican cada uno de los componentes principales (electrodos, electrolito e interconectores), los cuales deberán tener una alta compatibilidad en cuanto a propiedades, completa estabilidad química y microestructural a altas temperaturas entre otras. Estas restricciones dificultan de sobremanera el pleno desarrollo de estas infraestructuras y se requiere de un arduo estudio para encontrar nuevos materiales que cumplan con las restricciones.

3.2. Electrodo de oxígeno

Los materiales a utilizar en este electrodo son cruciales porque la reducción electroquímica del O_2 considera una serie de reacciones elementales e involucra la transferencia de múltiples electrones. El electrodo debe tener: alta conductividad eléctrica, estabilidad química y dimen-

sional en los ambientes de fabricación y operación de la celda, un coeficiente de expansión térmica similar al de los otros componentes aledaños, compatibilidad y mínima reactividad al entrar en contacto con el electrolito y el interconector, y una alta actividad catalítica para la disociación y reducción de las moléculas de oxígeno.

En resumen, el electrodo debe ser estable y de microestructura porosa para que el oxígeno gaseoso puede difundir sin dificultad a través de él hasta la interfase electrodo/electrolito. Estos estrictos requerimientos mecánicos y electroquímicos restringen en gran medida el número de posibles candidatos [8].

3.2.1. Materiales actualmente utilizados

Ciertos materiales con estructura perovskita han sido utilizados ampliamente en la fabricación de electrodos para celdas de óxido sólido. Para poder realizar un mejor y óptimo diseño es necesario comprender los principales fundamentos detrás de esta estructura. Las perovskitas son una familia de óxidos de composición general ABO_3 , donde A y B son cationes con una valencia total de hasta +6 [9]. En la figura 3.4 se puede observar como se dispone geoméricamente cada elemento dentro de la estructura perovskita.

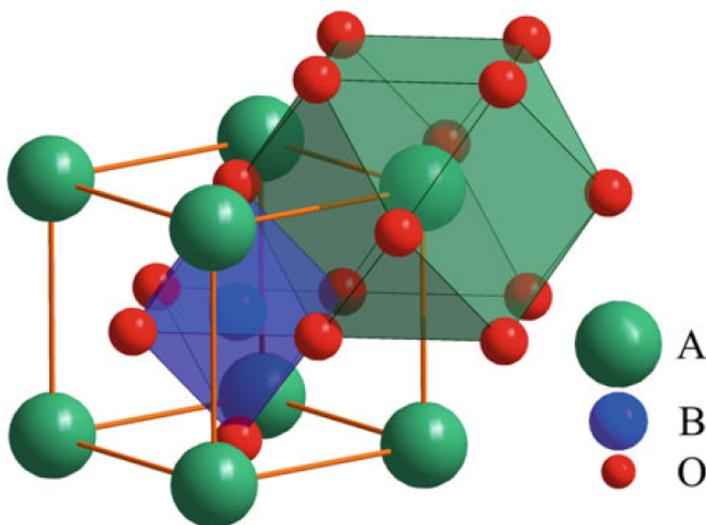


Figura 3.4: Estructura cristalina tipo ABO_3 perovskita. Fuente: [8].

Los cationes ubicados en la posición A son típicamente elementos alcalinos, alcalino-térreos o tierras raras (como lantano, estroncio, calcio, bario, etc.), elementos con baja valencia y gran volumen atómico, coordinado con 12 aniones de oxígeno. Metales de transición como cobalto, hierro y/o níquel con bajo volumen se ubican en la posición B en el centro de la estructura y coordinados con 6 aniones de oxígeno [8].

Los materiales con estructura perovskita muestran propiedades de gran interés como ferroelasticidad, magnetoresistencia, conductividad mixta iónico-electrónica y superconductividad. La de mayor importancia dentro del ámbito de las celdas de óxido sólido es la conductividad mixta iónico-electrónica (MIEC en inglés) debido a que es un factor determinante para la fabricación de electrodos. Hay que recordar que en el electrodo de oxígeno de una celda se producen los iones de oxígeno mediante reducción del mismo, los cuales difundirán a través del electrolito (caso celda de combustible) hasta llegar al otro electrodo.

Para mejorar aún más esta conductividad mixta, se suele sustituir los cationes de la posición A con cationes de menor valencia, lo cual se traduce en la formación de una mayor cantidad de vacantes de oxígeno, resultando una mayor conductividad iónica. El mismo resultado se obtiene sustituyendo cationes de la posición B [10].

Dentro del conjunto de los materiales que actualmente se utilizan, se encuentran los metales nobles y los ya mencionados óxidos conductores de la familia de perovskitas. Estos últimos son los materiales preferidos para electrodos de oxígeno debido a lo mencionado en los párrafos anteriores. Algunos ejemplos son la manganita de lantano (LaMnO_3) y la cobaltita de lantano (LaCoO_3), materiales con bajos rendimientos electroquímicos pero que cuando son substituidos con elementos de baja valencia como Ca o Sr en la posición B de la estructura, se obtiene una excelente conductividad electrónica tipo p debido a la formación de grandes cantidades de Mn^{4+} o Co^{4+} según sea el caso.

La manganita de lantano dopada con estroncio o LSM posee una actividad electrocatalítica adecuada para la reducción del oxígeno, estabilidad en el ambiente de operación y un coeficiente de expansión térmica razonablemente similar a uno de los materiales de electrolito de uso típico: zirconio estabilizado con itrio (YSZ). Los coeficientes de expansión térmica son $11,2 \pm 0,3 \times 10^{-6} [K^{-1}]$ para LaMnO_3 y $10,5 \times 10^{-6} [K^{-1}]$ para YSZ.

Lamentablemente, para operaciones en temperaturas intermedias, la manganita de lantano dopada no es un buen candidato debido (en parte) a la baja conductividad iónica ($0,8 - 5 \times 10^{-7} [Scm^{-1}]$) y una superficie de intercambio de oxígeno con baja velocidad en ese rango de temperaturas. Lo deseable para un electrodo que trabajará en un rango intermedio de temperaturas es que mezcle una alta conductividad iónica con una alta conductividad electrónica (MIEC) [8].

Por otro lado, la cobaltita de lantano dopada con estroncio o LSC posee una alta conductividad iónica ($0,004 - 0,1 [Scm^{-1}]$) y a la vez un alto coeficiente de expansión térmica ($\geq 20 \times 10^{-6} [K^{-1}]$) especialmente a altas temperaturas, lo cual se debe principalmente a la pérdida de oxígeno y la resultante repulsión de cationes [11].

En los últimos años, los materiales utilizados en el diseño de MIECs son los basados en la estructura perovskita con lantano en la posición A y metales de transición como cobalto,

hierro y/o níquel en la posición B, como por ejemplo (La, Sr)(Co, Fe)O₃ o LSCF. Comparativamente, posee mejores propiedades que el LSM y LSC pero éstas van decreciendo en el período de vida útil del la celda debido a inestabilidad química o microestructural [8].

3.3. Niquelato de lantano

Las tierras raras niqueladas con fórmula química M₂NiO_{4+δ} (con M: La, Nd, Pr) con estructura K₂NiF₄ o Ruddlesden-Popper (RP), son los materiales más prometedores para la fabricación de electrodos de oxígeno para celdas que trabajen en temperaturas intermedias (600 - 800 °C). Esto se debe a que presentan excelentes propiedades de conductividad mixta iónico-electrónica, altos coeficientes de intercambio de oxígeno y similares coeficientes de expansión térmica con electrolitos en base a óxidos de zirconio o cerio (Zr_xY_{1-x}O_{(x+3)/2} y Ce_xGd_{1-x}O_{(x+3)/2} respectivamente) [4].

Uno de estos materiales es el niquelato de lantano (La₂NiO_{4+δ}) o LNO, el cual se describe como un material que posee estructura cristalina RP en la que capas de perovskitas LaNiO₃ se van alternando en posición con las capas de roca de sal LaO a lo largo de la dirección c de la estructura como se ve en la figura 3.5. El transporte de iones de oxígeno en el LNO ocurre via un complejo mecanismo que combina migración intersticial en la capas de sal y migración de vacantes en las capas de perovskita [12, 13].

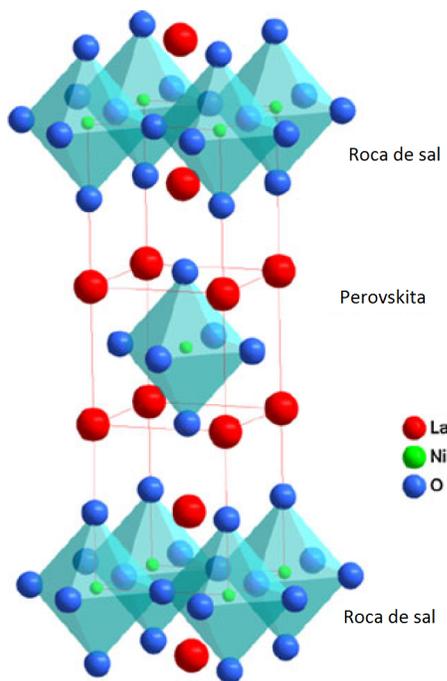


Figura 3.5: Estructura cristalina tipo Ruddlesden-Popper. Fuente: [12].

Es posible sintetizar polvos de LNO mediante diversos métodos. Una de estas rutas es la hidrotermal PVP-asistida, la cual señala tamaños de partículas logradas de entre 300 y 500 [nm]. Además, se considera que para lograr nanopolvos libres de impurezas (la más común es el óxido de lantano La_2O_3) se deberá calcinar los mismos a temperaturas sobre los 950 [°C], como se muestra en la figura 3.6 donde también se tiene el patrón de material preparado por spray pirólisis [13]. En cuanto a las condiciones de sinterizado, las investigaciones recientes utilizan temperaturas entre 1.200 y 1.500 [°C] por tiempos de 2 a 4 horas para poder obtener muestras densas y sin existencia de segundas fases o impurezas [14, 15].

Las estructuras cristalinas que se reportado para el LNO son 2: tetragonal y ortorrómbica, y en ciertos casos se produce una combinación de ambas debido a las concentraciones de oxígeno en posiciones intersticiales [16]. Las investigaciones que señalan estructura ortorrómbica, indican como principal al grupo cristalográfico $Fmmm$ con parámetros de celda $a = 5,4574$ [Å], $b = 5,4629$ [Å] y $c = 12,6907$ [Å] [17]. En el caso de la estructura tetragonal se indica el grupo cristalográfico $I4/mmm$ o $F4/mmm$, con parámetros de celda $a = 5,471$ [Å] y $c = 12,686$ [Å] [18]. En ambos casos la densidad se encuentra cercana a los 7 [g/cm³].

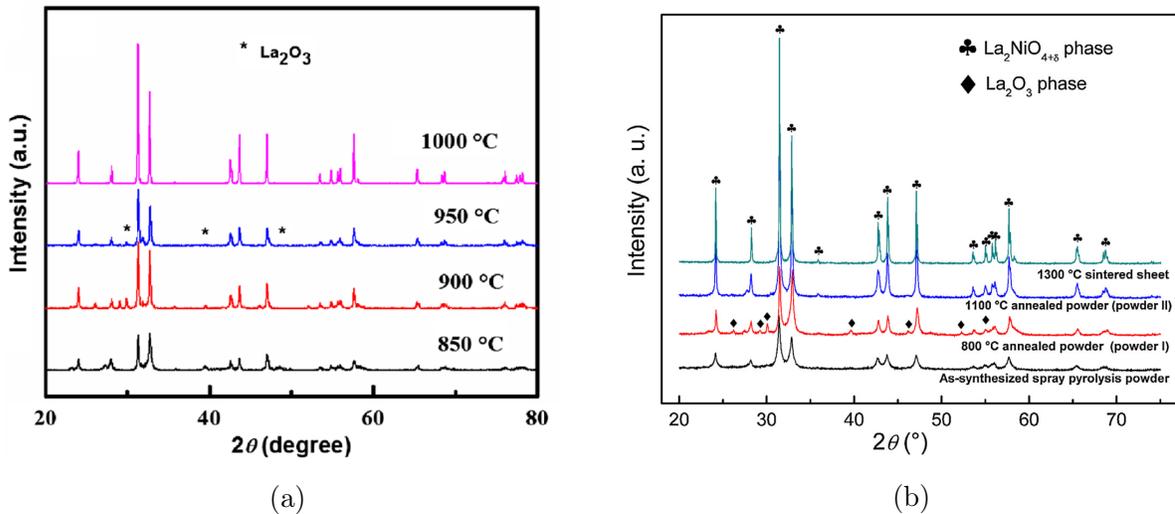


Figura 3.6: Patrones de difracción de rayos X de polvos calcinados y muestras sinterizadas preparadas por vía: (a) hidrotermal PVP-asistida y (b) spray pirólisis, a diferentes temperaturas. Fuente: [13, 15].

Por otro lado, se tiene que el módulo elástico fluctúa entre 140 y 155 [GPa] hasta los 100 [°C], luego decae lentamente con la temperatura. A su vez, la fricción interna decae a los 150 [°C] y permanece constante, como se muestra en la figura 3.7. El cambio en el valor de esta propiedad se debe a un cambio de fase de ortorrómbico a tetragonal aproximadamente a los 90 [°C][12].

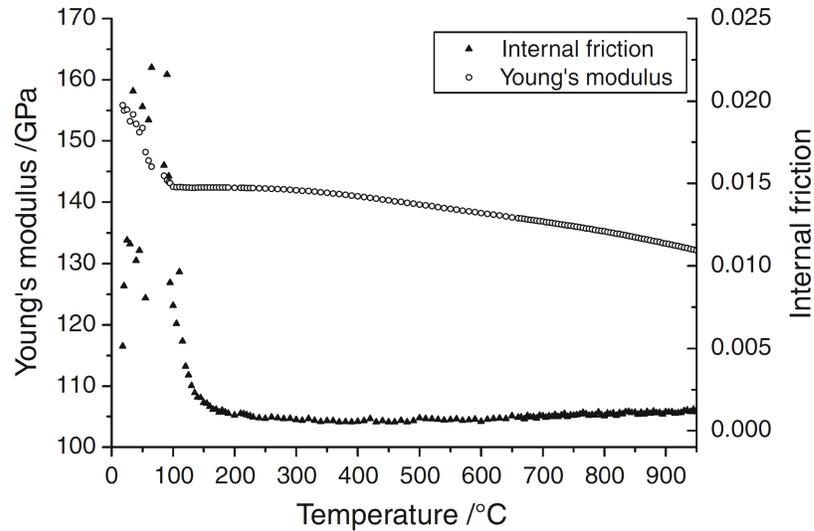


Figura 3.7: Módulo elástico y fricción interna de una muestra densa de LNO en función de la temperatura. Fuente: [12].

Una de las propiedades termo-mecánicas importantes es el coeficiente de expansión térmica (CET). Las investigaciones actuales señalan que este coeficiente fluctúa entre 13 y $14 \times 10^{-6} [K^{-1}]$ para el LNO, manteniéndose estable dentro del rango de temperaturas $75 - 900 [^{\circ}C]$ [4, 12]. Esto puede apreciarse en la figura 3.8 en la cual se compara con otros materiales.

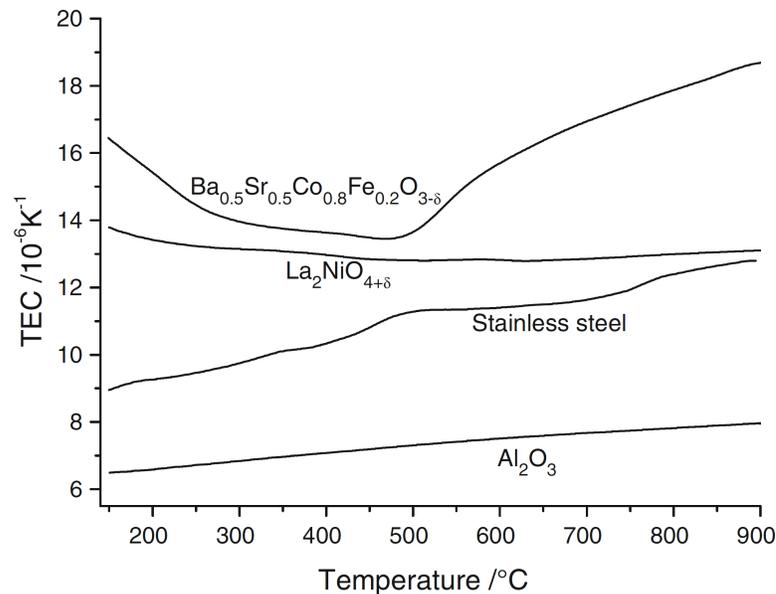


Figura 3.8: Variación del coeficiente de expansión térmica del LNO según la temperatura. Fuente: [12].

Con respecto a a dureza y tenacidad a la fractura, se señala que existe dependencia del tamaño de grano el cual varía de tamaño desde $1,8$ a $15 [\mu m]$ según la temperatura de sinterizado, con un promedio alrededor de $5 [\mu m]$ [14, 15].

Los gráficos de la figura 3.9 muestran como la densidad relativa y el tamaño de grano aumentan con la temperatura de sinterizado y también se observa la proporcionalidad inversa entre la tenacidad a la fractura y la dureza a medida que el tamaño de grano crece.

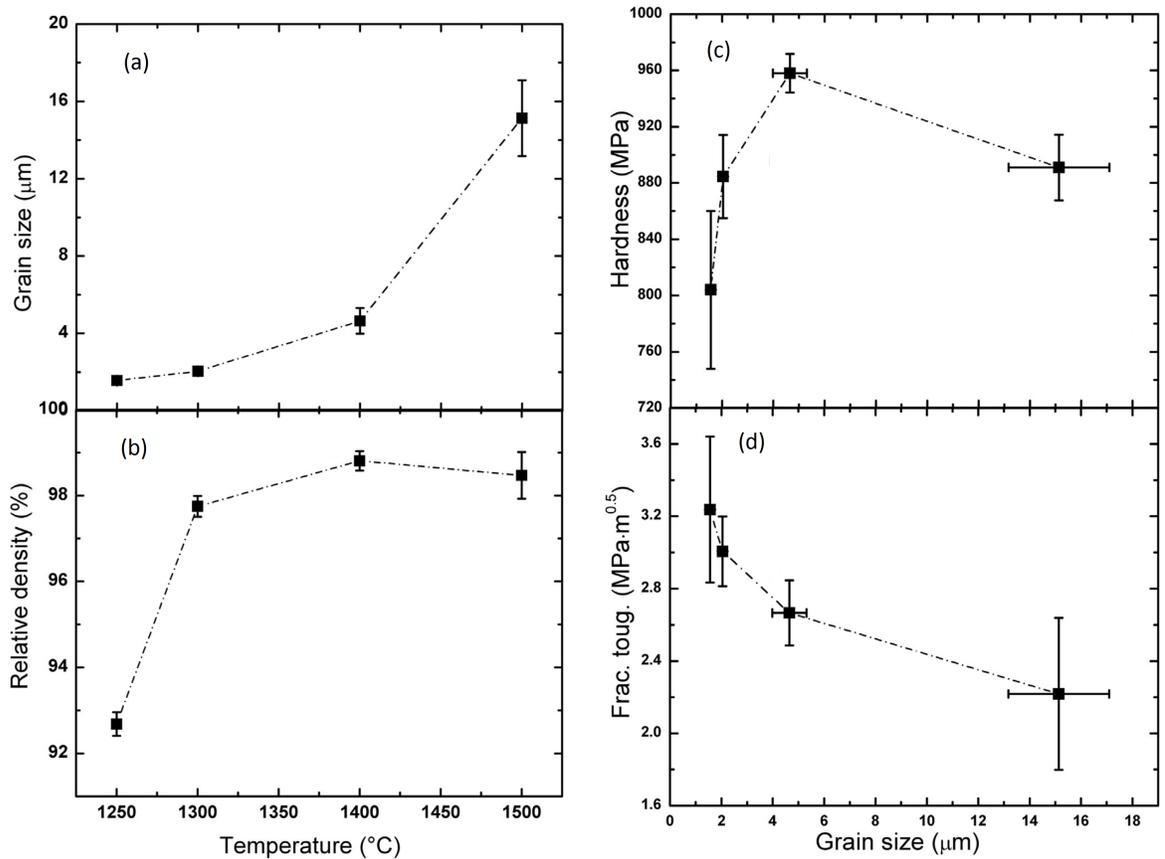


Figura 3.9: Tamaño de grano (a) y densidad relativa (b) en función de la temperatura de sinterizado, dureza Vickers (c) y tenacidad a la fractura (d) en función del tamaño de grano de muestras de LNO. Fuente: [14].

Finalmente, se han reportado valores de coeficientes de intercambio de oxígeno de alrededor de $2,3 \times 10^{-6} [\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}]$ ($700 [^{\circ}\text{C}]$) y conductividad en un amplio rango de temperaturas. En la mayoría de las investigaciones, el máximo de conductividad se encuentra entre los 400 y $500 [^{\circ}\text{C}]$ y depende de la temperatura de sinterizado [4].

La figura 3.10 muestra un gráfico comparativo de conductividad en función de la temperatura, en el que el máximo se logra para un sinterizado a $1.300 [^{\circ}\text{C}]$.

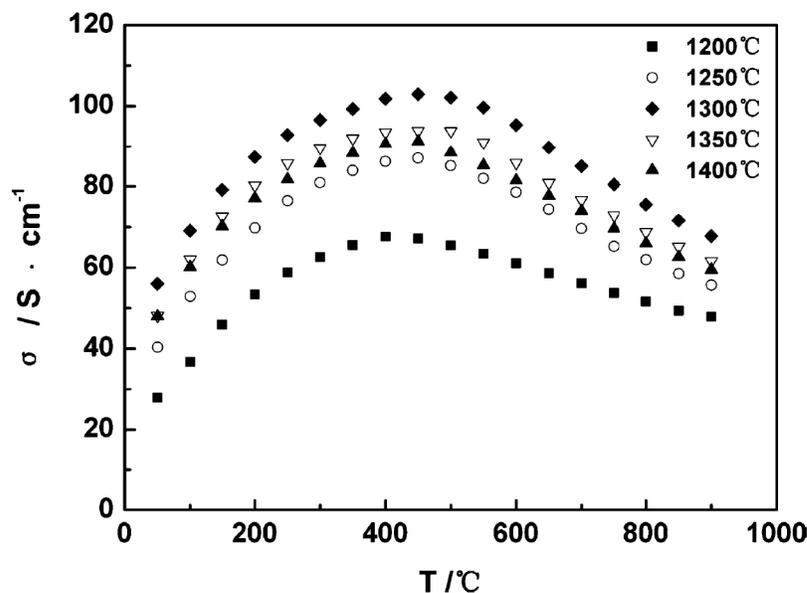


Figura 3.10: Conductividad eléctrica del LNO en función de la temperatura y para diferentes temperaturas de sinterizado. Fuente: [14].

3.4. Síntesis sonoquímica

Uno de los métodos y técnicas más prometedores para la fabricación de materiales nanocrystalinos tanto cerámicos como metales es la síntesis asistida con ultrasonido de baja frecuencia o método sonoquímico.

Como se explicó en el primer capítulo, la aplicación de ultrasonido a una solución a través de un medio líquido mejora la velocidad de reacción debido al efecto de cavitación de las burbujas.

El método consiste, en primera instancia, en la disolución mediante agitación de cantidades estequiométricas de cada uno de los reactivos a utilizar en agua destilada. El tiempo de agitación y la velocidad de giro del agitador dependerá de cada procedimiento en particular.

En paralelo se prepara una solución de hidróxido de sodio (NaOH) y agua destilada, la cual se agregará a la solución antes mencionada. La labor del hidróxido de sodio es mantener el pH durante la síntesis del nanomaterial.

La disociación del hidróxido en Na^+ y OH^- produce una solución fuertemente básica debido a los iones de OH^- .

La solución con los reactivos químicos iniciales pasa al baño de sonicado (aplicación de ultrasonido) donde es nuevamente agitado y se agrega la solución de hidróxido de sodio y agua destilada. El proceso de agregado de hidróxido debe ser lento (gota a gota).

Aquí la labor de los iones de sodio es unirse con el nitrato que acompaña al metal y evitar así nuevamente su unión. El tiempo de sonicado, la frecuencia de ultrasonido y la velocidad de agitación también dependerán de cada procedimiento en particular.

La mezcla acuosa final se lava y filtra para disminuir el pH (el cual es inicialmente básico) hasta llegar a uno neutro, esto mediante la eliminación de nitrato de sodio y agua. Con un pH neutro ya es posible secar para eliminar por completo el agua superficial presente. El material luego del secado quedará aglomerado, por lo que deberá ser molido para obtener un polvo utilizable de un tamaño cualitativamente homogéneo.

El último proceso de la síntesis es la calcinación. Este proceso consiste en exponer a alta temperatura y presión atmosférica al material, lo cual eliminará todo material externo orgánico aún presente. La figura 3.11 muestra un diagrama de flujo que representa el proceso de síntesis iniciando con los reactivos y finalizando con los nanopulvos.

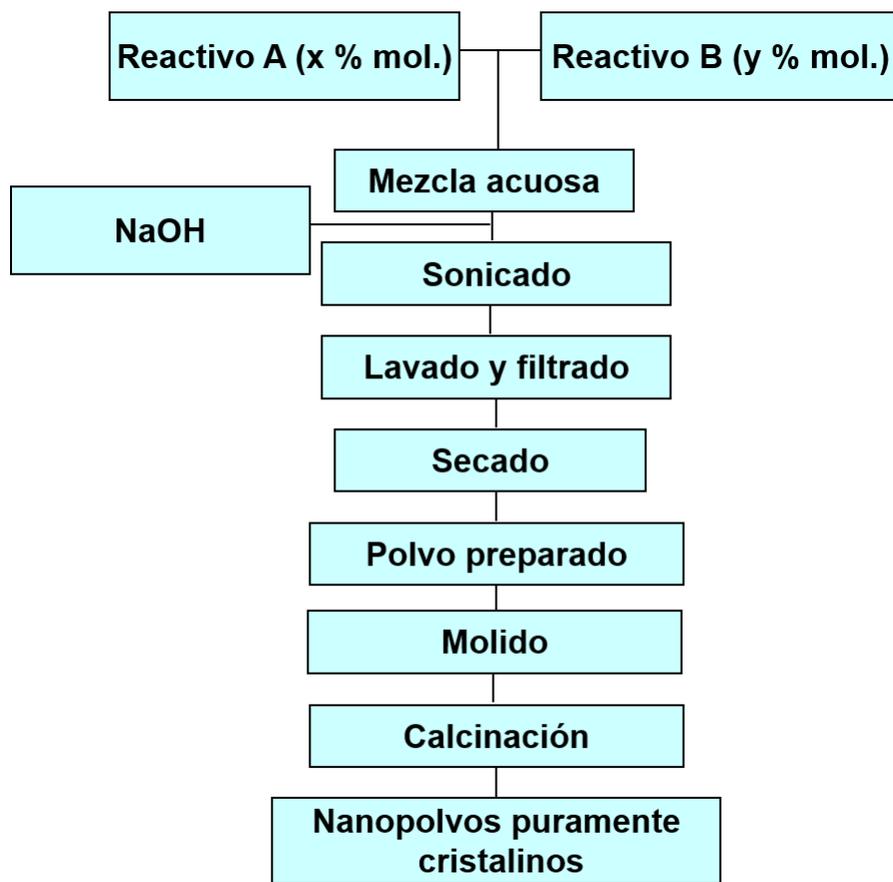


Figura 3.11: Diagrama del proceso de síntesis asistida con ultrasonido de baja frecuencia. Fuente: Elaboración propia.

3.5. Consolidación de polvos y densificación

La consolidación de polvos cerámicos para conformar un cuerpo se puede realizar por diferentes métodos. Uno de los que comúnmente se utiliza en la industria es la compactación o aplicación de presión a los polvos secos o semisecos dentro de un molde. La aplicación de la fuerza deberá realizarse de manera isoestática con tal de mantener un esfuerzo constante.

La fuerza a utilizar dependerá del tipo de polvo con el que se está trabajando, ya que en ciertos casos si las partículas del polvo son esféricas y la fuerza aplicada no se controla el cuerpo o pieza podría fracturarse. Por otro lado, la compactación no asegura la formación de un cuerpo denso, en mayor medida en polvos cerámicos, por lo que será necesario densificar.

La densificación de un cerámico compacto particulado es técnicamente referida como sinterizado. El sinterizado es esencialmente una remoción de poros entre las partículas iniciales (acompañado de una contracción del componente), combinado con el crecimiento y fortalecimiento de los bordes entre partículas adyacentes debido a un aumento de la temperatura.

El caso más simple de explicar es el de un material puro de una sola fase, por ejemplo alúmina Al_2O_3 . El sistema es calentado a una temperatura que está dentro del rango 0,5 - 0,75 de la temperatura de fusión del material, en este caso la alúmina funde a 2.073 [°C] por lo que el rango va desde 1.400 a 1.650 [°C]. El polvo no se funde, sino que las partículas se unen entre sí y la reducción de la porosidad o densificación requerida en el proceso de fabricación ocurre mediante difusión atómica en estado sólido [1].

Como se mencionó en el primer capítulo, la fuerza motriz del sinterizado es la reducción de la energía superficial libre de la masa consolidada de partículas y al mismo tiempo involucra el tamaño de partículas en el proceso, el cual debe ser el menor posible.

3.6. Análisis y ensayos para caracterización

La caracterización estructural de un material se lleva a cabo haciendo uso de diversos análisis que entregan información sobre composición, estructura cristalina, tamaños de cristales y partículas de, en este caso, nanopolvos.

Por otro lado, las caracterizaciones mecánica y eléctrica se basan en la búsqueda de propiedades útiles según el uso que se le dará al material o para tener conocimiento del cumplimiento de los requerimientos que se necesitan en caso de existir restricciones. Esta búsqueda se realiza a través de ensayos destructivos y no destructivos sobre muestras fabricadas a partir del material.

3.6.1. Estructura cristalina y composición de fases

La dispersión coherente de rayos X desde un material cristalino implica el fenómeno de difracción. Desde su descubrimiento, la difracción de rayos X (DRX) proporciona información valiosa sobre la estructura y composición química de un material cristalino [1].

Cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espaciamento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la dispersada por otros. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg presente en la ecuación 3.1, donde n es un número entero (llamado también orden de difracción), λ es la longitud de onda del haz de rayos X (0,15406 [nm] para la radiación K_α del Cu) y θ es el ángulo de incidencia o reflexión del haz sobre los planos cristalinos [19].

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.1)$$

Cuando el ángulo de incidencia no satisface la ecuación ocurre interferencia destructiva. La figura 3.12 muestra como ocurre el proceso de difracción. Los datos obtenidos por la difracción pertenecerán a un patrón de difracción el cuál será la huella digital del material.

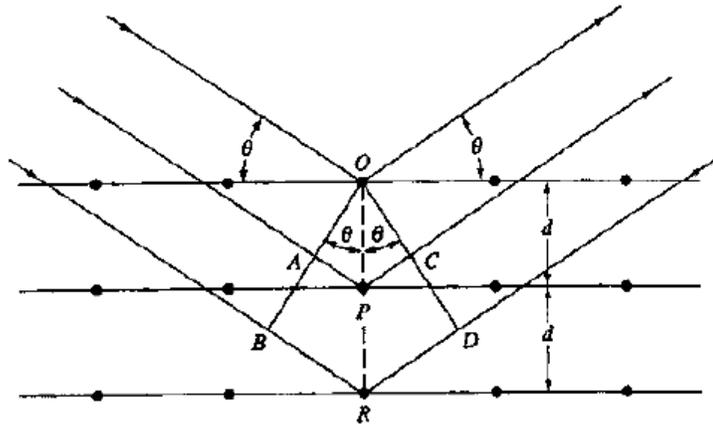


Figura 3.12: Difracción de un haz de rayos X sobre los planos de un cristal. Fuente: [1].

Estos datos serán analizados mediante programas computacionales que poseen bases de datos de patrones de difracción o picos característicos de una amplia gama de materiales con los cuales es posible comparar. Además, con esta técnica es posible determinar la estructura cristalina del material así como el análisis cualitativo y cuantitativo de fases e imperfecciones en la estructura.

El método de Rietveld es un técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de

un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos de la celda unitaria, etc [20].

3.6.2. Termogravimetría y análisis térmico diferencial

La termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa.

En el análisis térmico diferencial (ATD) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Es una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Sin embargo, con un adecuado calibrado es posible convertirla en semicuantitativa y obtener información del calor involucrado en el proceso [21].

Ambos tipos de análisis al utilizarlos en polvos entrega información respecto de la mayor pérdida de masa o contenido de agua en el mismo material. Conociendo el punto del mayor porcentaje de pérdida de masa será posible conocer sobre qué temperaturas comenzar a calcinar para realizar el final del proceso de síntesis.

3.6.3. Tamaño de partículas y superficie

El tamaño de partículas no alcanza a observarse con el uso de un microscopio óptico debido a la escala de los polvos y de igual forma la calidad superficial, tamaño de granos o marcas de indentación. El método utilizado principalmente para poder visualizar muestras, polvos u otros cuando son de un tamaño menor al admisible en un microscopio óptico es la microscopía electrónica.

Consiste en la generación de imágenes mediante la proyección de electrones sobre la muestra. En el caso de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) los electrones pasan a través de la muestra para crear una imagen en escala de grises. Algunos de estos electrones son absorbidos (lo que provoca imágenes más oscuras) mientras que otros interactúan en menos medida y sólo pasan (zonas grises y blancas de las imágenes).

En el caso de un microscopio electrónico de barrido (SEM), los electrones dispersados en todas direcciones son analizados con la intención de crear una imagen tridimensional de la superficie de la muestra, dando la impresión de profundidad en la imagen. La figura 3.13

muestra dos imágenes de ambos tipos de microscopio [22].

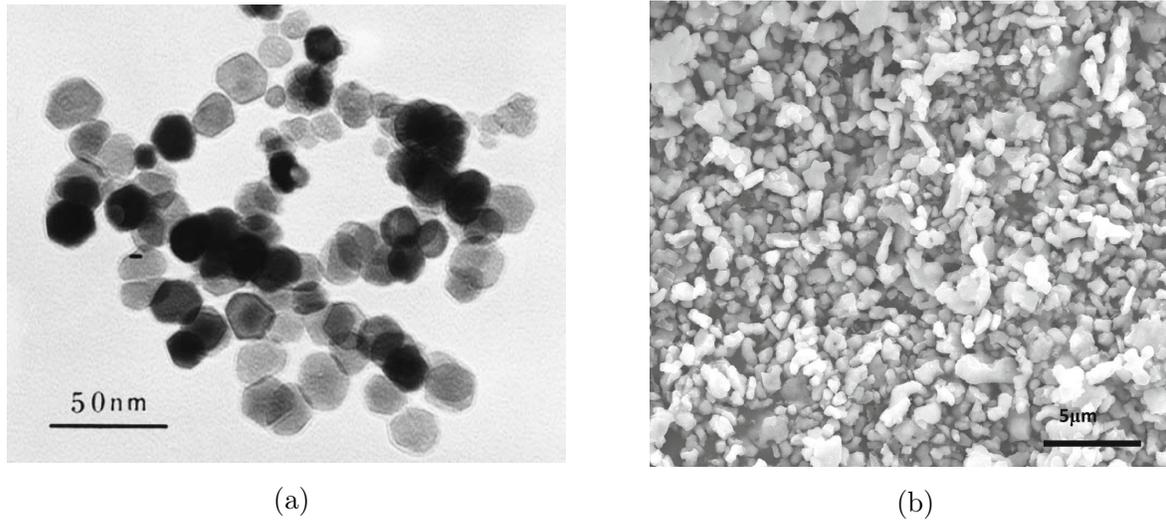


Figura 3.13: Imágenes generadas con microscopios electrónicos de: (a) transmisión de unos polvos de CeO_2 y (b) barrido de polvos de LNO. Fuente: [1, 13].

3.6.4. Análisis BET

El análisis BET proporciona una evaluación precisa del área superficial específica de los materiales por adsorción de múltiples capas de nitrógeno, medida en función de la presión relativa utilizando un analizador totalmente automatizado.

La formación monocapas de moléculas de gas en la superficie se utiliza para determinar el área superficial específica, mientras que el principio de condensación capilar se puede aplicar para evaluar la presencia de poros, volumen de poro y distribución de tamaño de poro. La técnica abarca las evaluaciones del área externa y del área del poro para determinar el área superficial específica total en m^2/g , proporcionando información importante en el estudio de los efectos de la porosidad superficial y el tamaño de partícula en muchas aplicaciones.

La ecuación 3.2 describe la relación entre el diámetro promedio D de las partículas, la densidad teórica del material ρ y el área superficial promedio de las partículas S [23].

$$D = \frac{6000}{\rho \cdot S} \quad (3.2)$$

3.6.5. Módulo elástico

Una de las propiedades más importantes y utilizadas para gran cantidad de correlaciones es el módulo elástico del material o módulo de Young. Para medir esta propiedad, es posible utilizar variados métodos tanto estáticos como dinámicos. Uno de los más utilizados en el último tiempo es un método dinámico denominado excitación por impulso.

Esta técnica consiste en golpear una muestra con una herramienta y a través de las vibraciones generadas excitar diferentes modos de vibración que dependerán del tipo y cómo se encuentre apoyada la muestra en la superficie, la geometría y el lugar del impacto. Mediante la adquisición de datos y correlaciones ya conocidas se podrá obtener el módulo elástico del material. La figura 3.14 muestra esquemáticamente cómo se realiza la técnica.

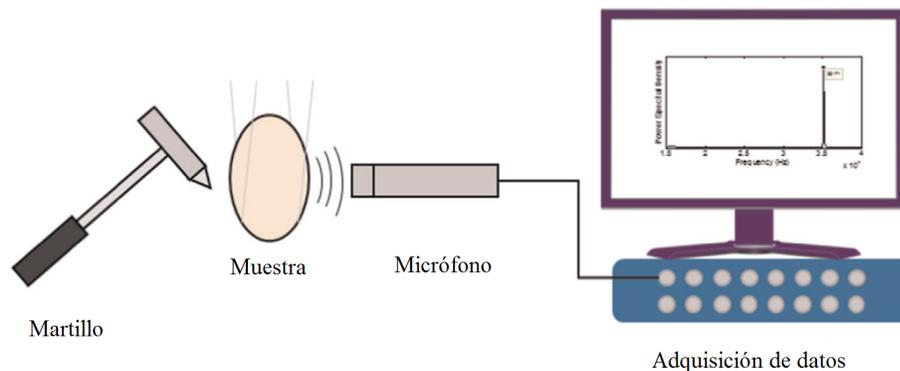


Figura 3.14: Esquema de la preparación experimental para pruebas de impulso en un disco. Fuente: [24].

En el caso de una muestra con forma de disco, los primeros dos modos normales de vibración son el $(0, 1)$ y $(2, 0)$. Estos se muestran en las imágenes de la figura 3.15.

La ecuación 3.3 relaciona las frecuencia de resonancia del modo $(2, 0)$ con el módulo elástico para un disco y su vez la ecuación 3.4, donde f_{20} y f_{01} son las frecuencias resonantes, r y h son el radio y espesor de la muestra respectivamente, ρ es la densidad teórica, ν es el coeficiente de Poisson (típicamente se considera igual a 0,3) y E es el módulo de Young [25].

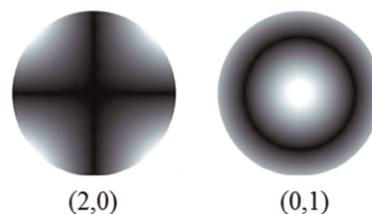


Figura 3.15: Primeros dos modos normales de vibración de un disco. Fuente: [24].

$$f_{20} = \frac{0,2458 \cdot h}{r^2} \sqrt{\frac{E}{\rho \cdot (1 - \nu^2)}} \quad (3.3)$$

$$f_{01} = 1,682 \cdot f_{20} \quad (3.4)$$

En el caso de una muestra densa el módulo elástico es directamente el calculado a partir de las ecuaciones antes vistas, pero si la muestra presenta cierto grado de porosidad se deberá recurrir a modelos matemáticos basados en la geometría. Uno de estos modelos se basa en la mínima área sólida y aproxima la dependencia del módulo elástico respecto de la porosidad según se muestra en la ecuación 3.5, donde b es una constante geométrica, P es la porosidad, E y E_o son los módulos de Young para una muestra con porosidad y sin porosidad ($P = 0$) respectivamente. Para el caso de estudio de este trabajo en particular, se utilizará $b = -4,5$.

$$\frac{E}{E_o} = e^{b \cdot P} \quad (3.5)$$

3.6.6. Indentación

La indentación se utiliza para dos propósitos: realización del ensayo de microdureza y cálculo de la tenacidad a la fractura del material a partir de las grietas creadas.

- **Ensayo de microdureza Vickers:** Este ensayo consiste en penetrar la superficie de la muestra aplicando una carga definida sobre el indentador de diamante, el cual tiene una geometría definida y que en este caso es piramidal de base cuadrada. La carga se mantiene durante un tiempo y luego se analiza la marca dejada en la superficie. La microdureza Vickers se define como la relación entre el área representada por las diagonales de la huella dejada y la carga aplicada. La figura 3.16 muestra una imagen de una marca de microdureza. La ecuación 3.6 muestra esta relación en donde P es la carga aplicada en $[N]$ y d es el promedio de las diagonales de la marca en $[mm]$, entregando un valor de dureza H_V en $[GPa]$.

$$H_V = \frac{0,001854 \cdot P}{d^2} \quad (3.6)$$

- **Indentación para tenacidad a la fractura:** La tenacidad a la fractura es una de las propiedades más importantes en cuanto a diseño y describe la habilidad de un material a resistir a la fractura cuando este presenta grietas en su interior, en otras palabras, es qué tan fácil es la propagación de las grietas o defectos en el material.

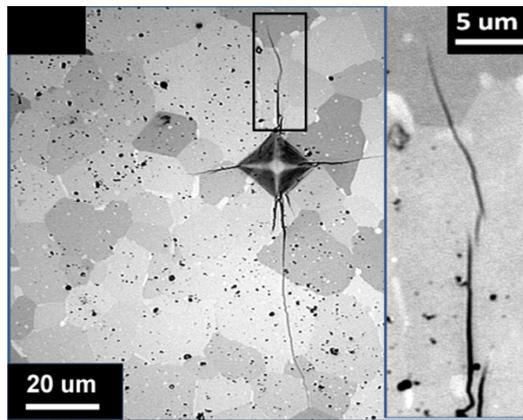


Figura 3.16: Marca de indentación Vickers en la superficie de un disco de LNO sinterizado. Fuente: [24].

Mediante la indentación para realizar el ensayo de microdureza, es posible generar grietas radiales a la marca y controladas en cuanto a tamaño, como la que se observa en la figura 3.16. Las dimensiones de éstas últimas al relacionarlas con el módulo elástico del material, su dureza y la carga aplicada, permiten calcular la tenacidad a la fractura del material. Dependiendo de la carga utilizada es posible generar 2 tipos de grietas como se muestra en la figura 3.17: de tipo Palmqvist y de tipo Median.

La diferencia entre estos dos tipos es que las Palmqvist son generadas con cargas bajas o en materiales de mayor resistencia y se presentan en la superficie de la muestra, en cambio las Median además de producir grietas en la superficie presentan una grieta en la dirección de aplicación de la carga. A medida que se aumenta la carga aplicada es posible pasar de un tipo al otro.

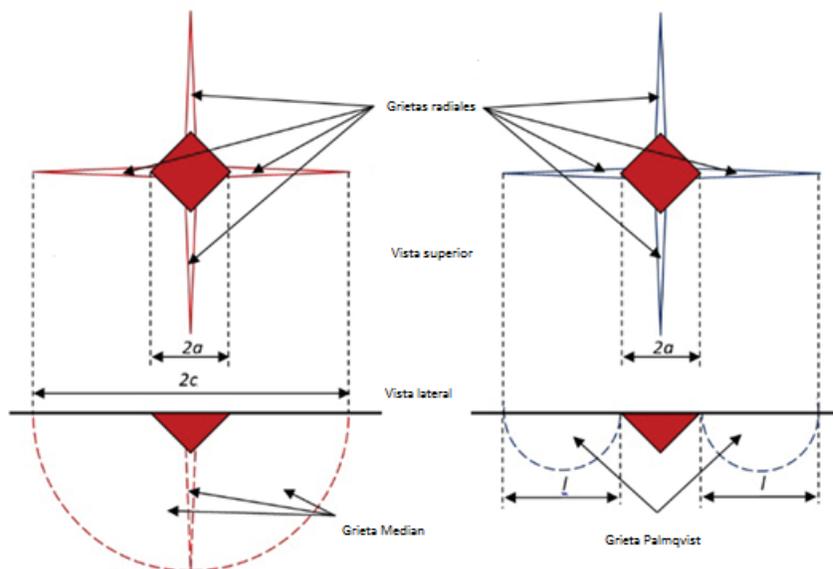


Figura 3.17: Formación de grietas mediante indentación Vickers. Fuente: [26].

El cálculo de la tenacidad se puede realizar según la correlación de Niihara (ecuación 3.7) o mediante la correlación de Anstis (ecuación 3.8). En ambos casos las unidades son $[GPa]$ para el módulo elástico E y la dureza H_V , $[N]$ para la carga aplicada P y $[\mu m]$ para las dimensiones de las grietas y semidiagonales l y a respectivamente. Las unidades de la tenacidad a la fractura K_{IC} estarán en $[MPa\sqrt{m}]$ [27, 28].

$$K_{IC} = 0,0089 \left(\frac{E}{0,977H_V} \right)^{0,4} \frac{P}{a\sqrt{l}} \quad (3.7)$$

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{0,5} \frac{P}{c^{1,5}} ; c = a + l \quad (3.8)$$

3.6.7. Conductividad eléctrica en 4 puntos

El método de van der Pauw, 4-probe o conductividad eléctrica en 4 puntos, es una técnica usada para medir la resistividad y el coeficiente de Hall de una muestra. Esta técnica es ampliamente utilizada ya que tiene la habilidad de medir las propiedades de una muestra de cualquier forma arbitraria, mientras la muestra sea aproximadamente bidimensional (por ejemplo si es mucho más delgado que ancho), sólida (sin agujeros), y los electrodos estén colocados en su perímetro. El método emplea una sonda de cuatro puntos colocados alrededor del perímetro de la muestra de forma aleatoria como la que se observa en la figura 3.18, en contraste con la sonda de cuatro puntos lineal. Esto permite proporcionar una resistividad media de la muestra, mientras que una disposición lineal proporciona la resistividad en la dirección de detección.

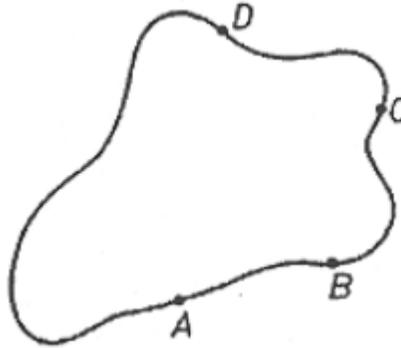


Figura 3.18: Muestra de forma arbitraria con 4 pequeños contactos ubicados en lugares arbitrarios a lo largo del perímetro. Fuente: [29].

Se aplica una corriente I_{AB} entre los puntos A y B de la figura 3.18 y se mide la diferencia potencial entre los puntos C y D, con lo que se define la resistencia $R_{AB,CD}$ según la ecuación 3.9. De igual forma se define la resistencia $R_{BC,AD}$ como en la ecuación 3.10 [29].

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}} \quad (3.9)$$

$$R_{BC,AD} = \frac{V_D - V_A}{I_{BC}} \quad (3.10)$$

Utilizando las ecuaciones 3.9 y 3.10 es posible calcular la resistencia de la muestra R_m según la ecuación 3.11, donde $f(k)$ es una función de correlación definida en la ecuación 3.12.

$$R_m = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,AD}}{2} \cdot f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,AD}}\right) \quad (3.11)$$

$$\exp\left(-\frac{\ln(2)}{f(k)}\right) \cdot \cosh\left(\frac{k-1}{k+1} \cdot \frac{\ln(2)}{f(k)}\right) = \frac{1}{2} \quad (3.12)$$

Capítulo 4

Resultados

4.1. Síntesis

4.1.1. Parámetros de síntesis

La síntesis de nanopulvos de LNO se inicia con el pesaje de los reactivos. En la tabla 4.1 se muestran las características de los reactivos a utilizar. Estequiométricamente la cantidad de lantano debe ser el doble de la de níquel. Se toma arbitrariamente la cuarentava parte de la masa molecular del nitrato de lantano como masa para el inicio de la síntesis, esto es 10,8253 [g] de nitrato de lantano y por la relación 2:1 impuesta por la composición de la fase LNO la cantidad de nitrato de níquel a utilizar será la ochentava parte de la masa molecular, esto es 3,6349 [g].

Tabla 4.1: Masa molecular y composición de los reactivos químicos a utilizar.

| Nombre reactivo | Composición química | M. M. [g/mol] |
|--|--|---------------|
| Nitrato de lantano (III) hexahidratado | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 433,01 |
| Nitrato de níquel (II) hexahidratado | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 290,79 |

Fuente: Elaboración propia.

Los reactivos se mezclan en 100 [ml] de agua destilada y se agitan por 1 h a 400 [rpm] utilizando un agitador magnético, tal como se observa en la imagen de la figura 4.1. La mezcla pasa luego al proceso de sonicado. El vaso precipitado con la mezcla se posiciona dentro del equipo de sonicado, el cual tiene agua como medio. Por otro lado y en paralelo, 30 [g] de hidróxido de sodio NaOH se disuelven en 50 [ml] de agua destilada. Se selecciona el modo continuo en el equipo de sonicado.

Al mismo tiempo la solución con los reactivos se agita mediante un mezclador mecánico de aspas a 400 [rpm] de velocidad y se le agrega gota por gota la solución de hidróxido de

sodio y agua destilada para aumentar el pH de la mezcla. Se agrega gota a gota ya que el proceso debe ser controlado y lento, sin variaciones drásticas de las condiciones atmosféricas. El baño de ultrasonido se realiza por 1 [h] a ~ 50 [kHz].

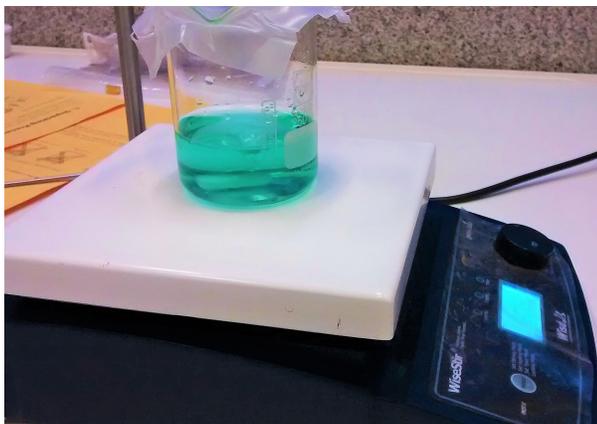


Figura 4.1: Agitador magnético en operación de mezclado de reactivos. Fuente: Elaboración propia.

Se filtra y lava la mezcla con agua destilada y utilizando una bomba de vacío para el filtraje tal como se muestra en la figura 4.2. El proceso se repite hasta que el líquido filtrado presente $\text{pH} = 7$. Terminado el filtraje se seca el material para eliminar el agua superficial. El material se hace ingresar a un horno a 110 [$^{\circ}\text{C}$] por 24 [h]. El material resultante se muele utilizando un mortero de mármol hasta que quede homogéneo y posteriormente se almacena en cápsulas.

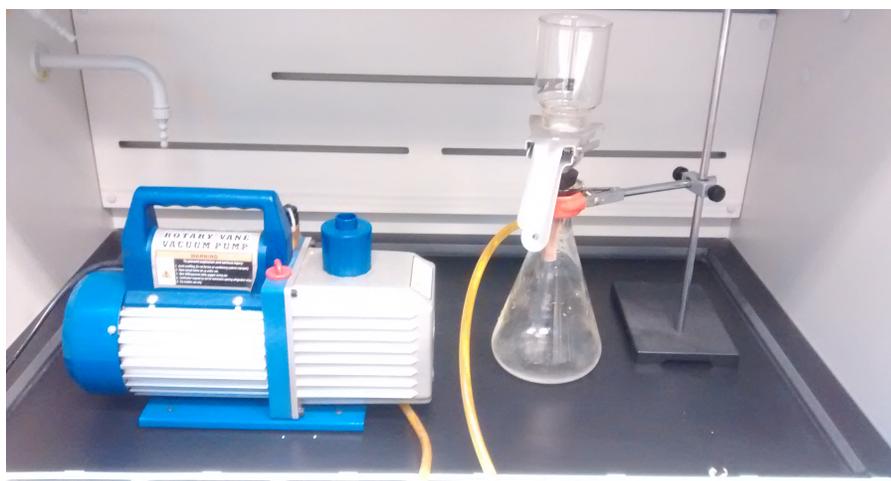


Figura 4.2: Montaje para el filtrado y lavado de la mezcla. Fuente: Elaboración propia.

Utilizando el mismo procedimiento, se preparan polvos utilizando 5 y 10 gramos de hidróxido de sodio con el fin de poder comparar y analizar el posible efecto dentro de la reacción y síntesis de LNO.

4.1.2. Análisis térmico

La figura 4.3 muestra el gráfico del análisis termogravimétrico. Para la prueba se utilizan 12,9987 [mg] de material seco y alúmina como referencia. El aumento de temperatura es de 5 [°C/min].

Es posible apreciar en la figura 4.3 que aproximadamente un 4% de la masa disminuye entre la temperatura ambiente y 200 [°C], lo cual corresponde a la evaporación de agua superficial residual y deshidratación del nanomaterial.

El siguiente descenso es cercano al 18% y se produce entre los 200 y 700 [°C], correspondiendo a la eliminación de material orgánico y descomposición de los hidróxidos de lantano ($\text{La}(\text{OH})_3$) y níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). La tercera pérdida de masa (1%) se da sobre los 700 [°C] y está asociada a la descomposición del óxido de lantano (La_2O_{33}), modificaciones de las celdas cristalinas y el crecimiento de cristales de LNO .

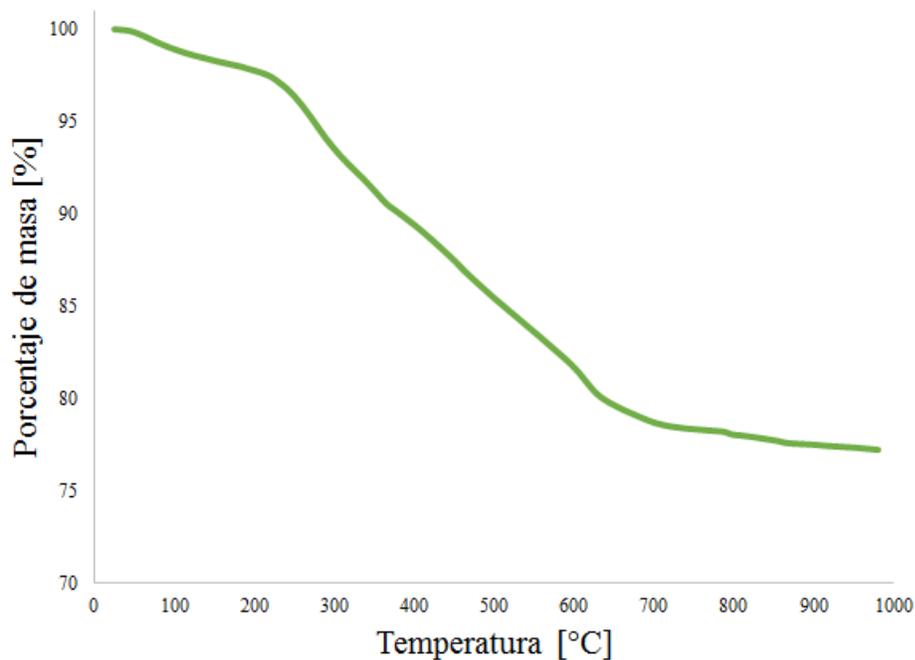


Figura 4.3: Análisis termogravimétrico para una muestra de material seco. Fuente: Elaboración propia.

En base a la termogravimetría, se seleccionan 3 combinaciones de temperatura y tiempo para calcinación: 800 [°C/2h], 800 [°C/10h] y 900 [°C/5h]. La calcinación se realiza en un horno tubular con un aumento de temperatura de 200 [°C/h].

4.2. Caracterización estructural

4.2.1. Difracción de polvos

Se realiza difracción de rayos X a cada una de las tres combinaciones de temperatura-tiempo de polvos calcinados. El difractograma arroja la presencia de 2 fases presentes: LNO y óxido de lantano (La_2O_3) en las tres combinaciones. El patrón de difracción de cada combinación se muestra en la figura 4.4 en donde el eje vertical indica la intensidad de los picos en unidades arbitrarias y el eje horizontal indica el doble del ángulo de incidencia.

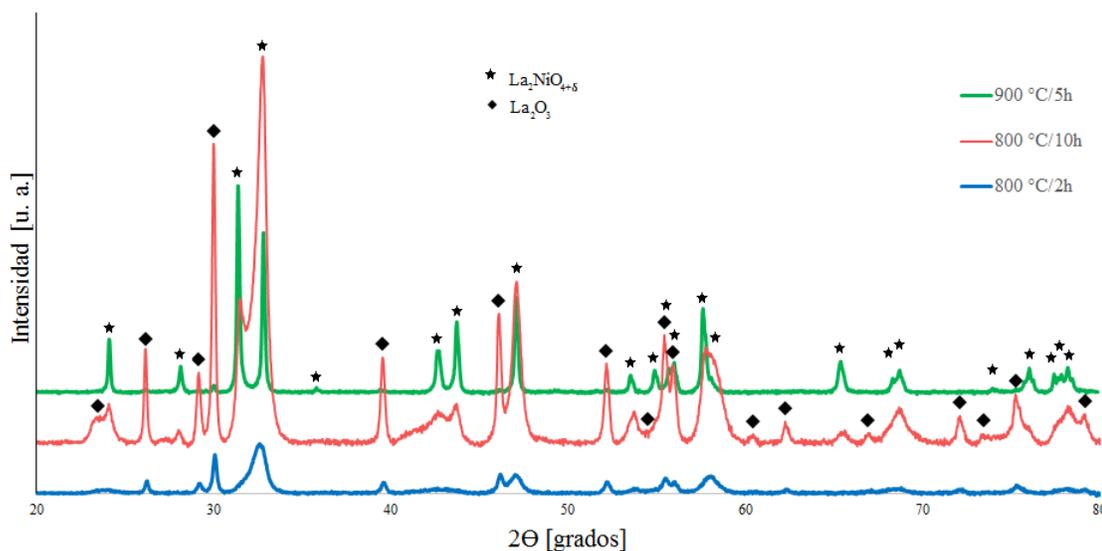


Figura 4.4: Patrón de difracción para cada una de las combinaciones de temperatura - tiempo de calcinación. Fuente: Elaboración propia.

Es posible apreciar que los picos característicos de la fase La_2O_3 para 900 [°C] y 5 horas son prácticamente inexistentes, indicando un bajo porcentaje de esta fase en los polvos, no así en los otros dos casos.

La gran cantidad de impureza en los polvos calcinados a 800 [°C] se explica debido a la falta de temperatura necesaria para producir la descomposición del óxido de lantano en su totalidad. El tiempo de calcinado (2 y 10 horas) genera diferencias medianamente considerables, ya que comienza la aparición de picos característicos de LNO que no están presentes a las 2 horas de calcinado.

Ya en conocimiento de las condiciones más óptimas de calcinación, se procede a realizar el mismo proceso con los materiales preparados con 5 y 10 gramos de NaOH. La figura 4.5 muestra comparativamente los patrones de difracción obtenidos para cada una de las diferentes concentraciones.

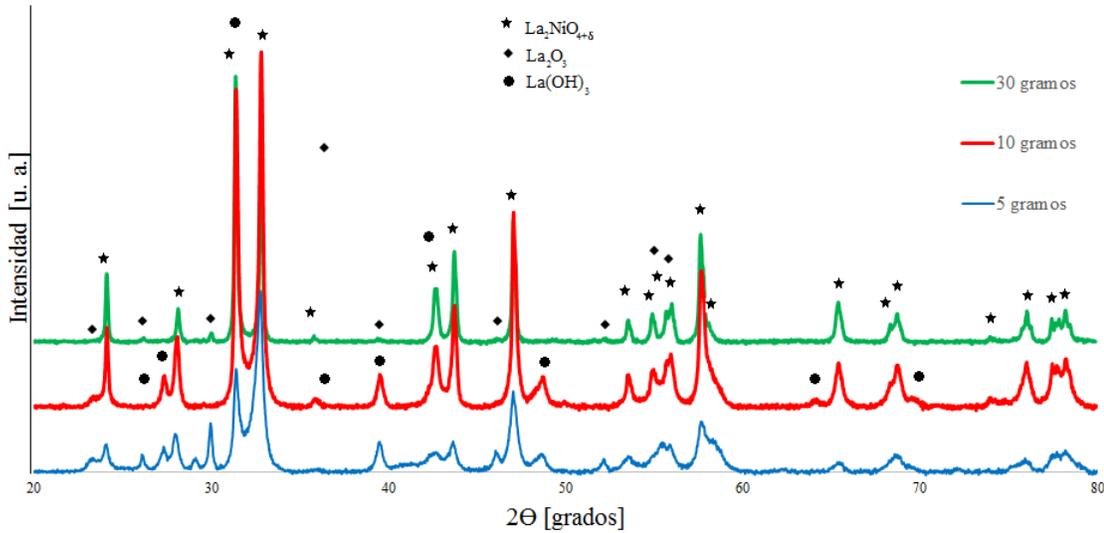
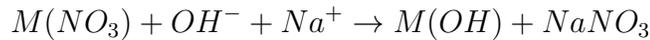
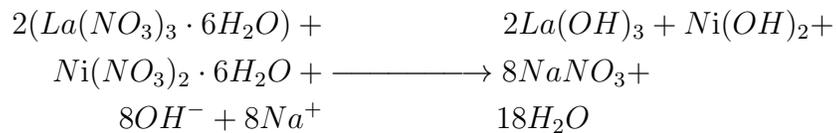


Figura 4.5: Patrón de difracción para polvos calcinados a 900 [°C] por 5 horas sintetizados con diferentes cantidades de NaOH. Fuente: Elaboración propia.

Es posible apreciar que a menor cantidad de NaOH la pureza disminuye haciéndose presente fases no deseadas como el óxido de lantano. Cabe notar que aún así la fase predominante es LNO. La causa de la aparición de mayor impureza a menor cantidad de hidróxido se debe a las reacciones que ocurren durante el proceso de síntesis. Por ejemplo, al mezclar una solución nitrato metálico con hidróxido de sodio disuelto ocurre la siguiente reacción:



Ahora considerando los nitratos utilizados en este trabajo y sus correspondientes cantidades estequiométricas, la reacción es la siguiente:



Se necesitarían entonces 8 moles de hidróxido de sodio por cada 2 moles de lantano o por cada mol de níquel. El peso molecular del hidróxido de sodio es 40 [g/mol], lo cual implica que para la síntesis planteada en la primera sección de este capítulo teóricamente se necesitarían solo 4 gramos de hidróxido. En la práctica esto no puede ocurrir, debido a que no es posible pesar las cantidades exactas de cada reactivo y las condiciones en las que se realiza la síntesis no aseguran que todo el hidróxido utilizado reaccione o se encuentre completamente disuelto. Es por esto que es necesario utilizar mayor cantidad de NaOH.

El difractograma de la figura 4.5 da cuenta de que 5 gramos de hidróxido de sodio aún no son suficientes para llevar a cabo el proceso de síntesis, pues aparecen picos de La_2O_3 y $\text{La}(\text{OH})_3$, y no así de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, lo cual podría indicar que la falta de OH^- provocó la falta de hidróxido de níquel que posteriormente reaccionaría con el hidróxido de lantano. Además, se hace presente otra problemática: la no descomposición del hidróxido de lantano en óxido de lantano. Esto también sucedió en el material preparado con 10 gramos de NaOH , por lo que la causa de esta falla en el proceso podría deberse a la calcinación misma.

Por otro lado, se realiza un refinamiento Rietveld al patrón de difracción de los nanopulvos sintetizados con 30 gramos de hidróxido y calcinados a $900\text{ }[^\circ\text{C}/5h]$ utilizando el programa *Topas*. La simulación se realizó considerando en primera instancia las dos formas de cristalización mencionadas en los antecedentes y también la fase de impureza encontrada. Debido a la baja presencia en porcentaje del grupo tetragonal, se descarta y se realiza nuevamente el refinamiento con la estructura ortorrómbica y la impureza. Los factores de ocupación y temperatura utilizados corresponden a los señalados en la referencia [30]. La figura 4.6 muestra comparativamente los datos experimentales y la simulación realizada.

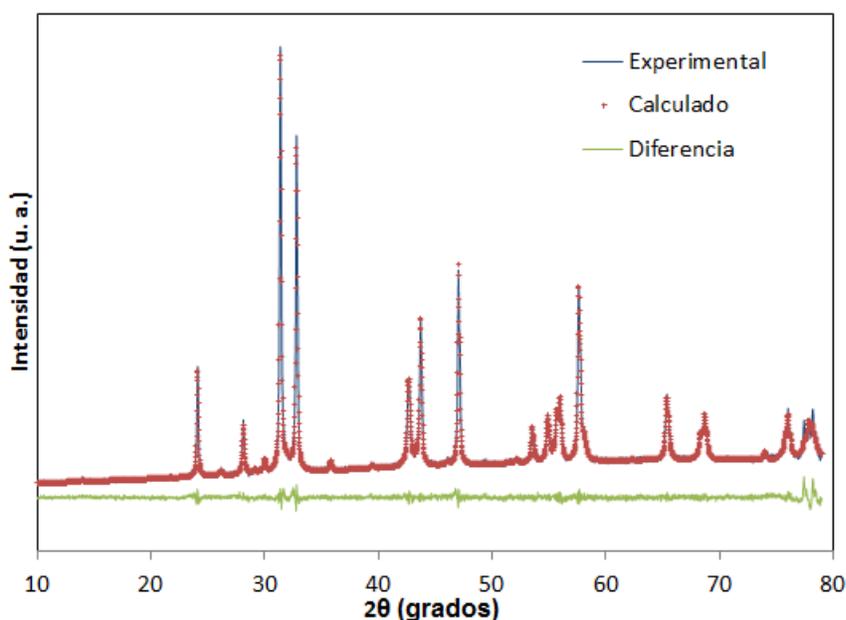


Figura 4.6: Refinamiento con método de Rietveld obtenido mediante *Topas* para los nanopulvos calcinados a $900\text{ }[^\circ\text{C}/5h]$. Fuente: Elaboración propia.

Los parámetros de celda obtenidos con el refinamiento son $a = 5,4603\text{ }[\text{Å}]$, $b = 5,4671\text{ }[\text{Å}]$ y $c = 12,7005\text{ }[\text{Å}]$. Además, se obtiene una densidad de $7.21\text{ }[g/cm^3]$, un tamaño de cristales de $83\text{ }[nm]$ y menos de un 2% de impureza. Todos los valores encontrados son consistentes con lo planteado en la literatura reciente. Los indicadores de la calidad del refinamiento se presentará más adelante.

4.2.2. Tamaño de partículas

A dos de la muestras se les analiza con el microscopio electrónico de transmisión para conocer el tamaño promedio de partículas. Las muestras seleccionadas fueron los polvos calcinados a 800 [°C/2h] y 900 [°C/5h]. Las figuras 4.7 y 4.8 dan a conocer el tamaño y forma de los polvos en cada uno de los casos. En ambos casos la escala es nanométrica, o sea se habla de nanopulvos. Para los nanopulvos calcinados a 800 [°C/2h] el tamaño promedio de partículas está alrededor de los 30 [nm] y para los nanopulvos calcinados a 900 [°C/5h] el tamaño según se aprecia fluctúa entre 100 y 200 [nm].

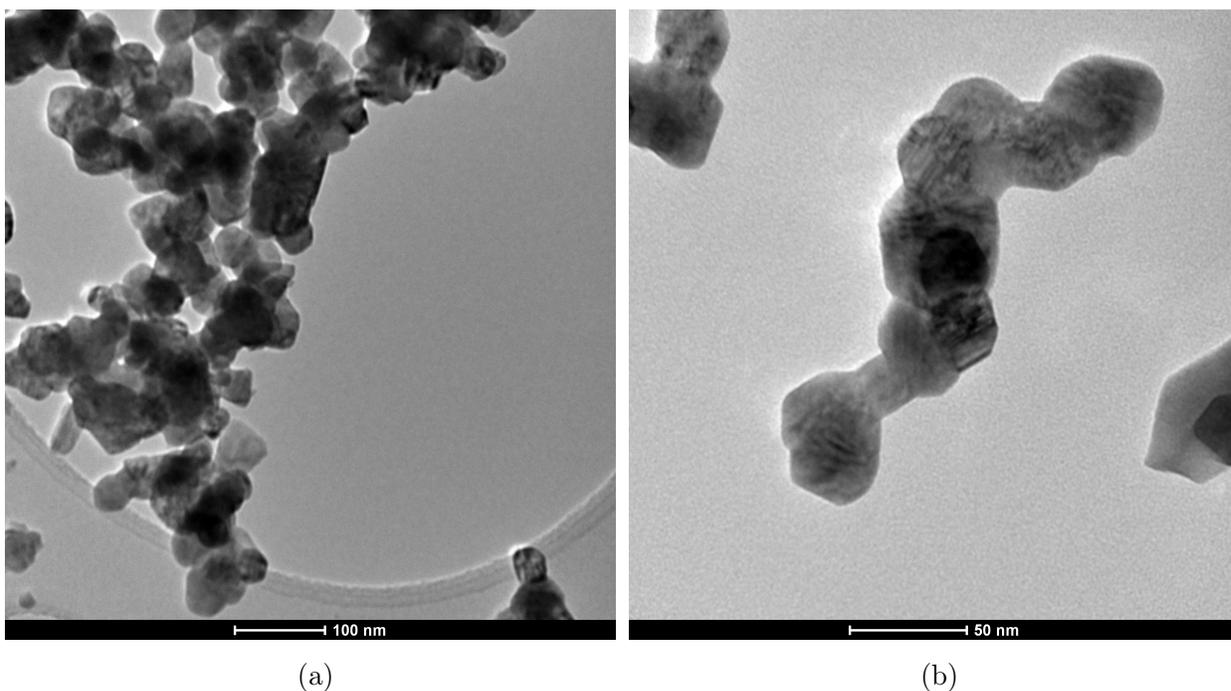


Figura 4.7: Imágenes generadas con microscopio electrónico de transmisión para polvos calcinados a 800 [°C] por 2 horas. Fuente: Elaboración propia

El análisis BET arroja como resultado para los polvos calcinados a 900 [°C/5h] un área superficial específica de 8,084 [m²/g], lo cual implica un tamaño de partículas (considerando la densidad teórica obtenida en el refinamiento) de 102,94 [nm]. Este valor se ubica dentro del rango establecido con las imágenes obtenidas con TEM, reafirmando también lo obtenido con el refinamiento.

Para el resto de los nanopulvos también se realiza el análisis BET, pero al no tener una densidad teórica obtenida mediante refinamiento, no es posible obtener el tamaño de partículas vía este método.

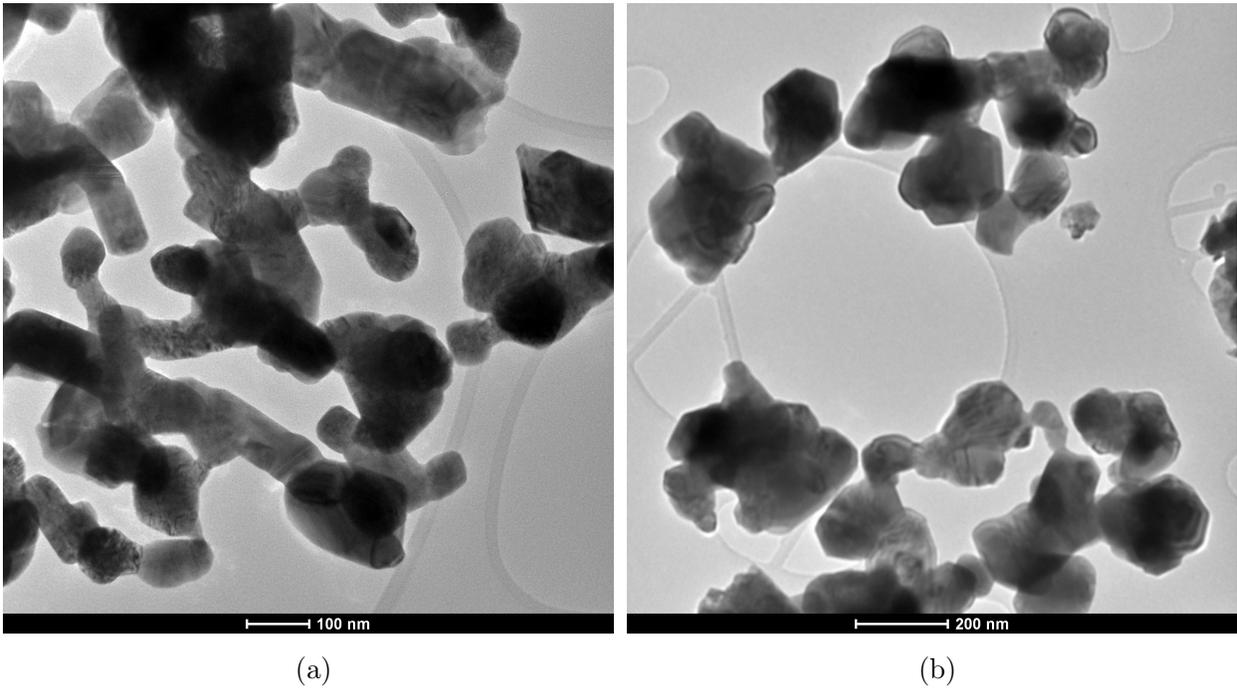


Figura 4.8: Imágenes generadas con microscopio electrónico de transmisión para polvos calcinados a $900\text{ }[^{\circ}C]$ por 5 horas. Fuente: Elaboración propia

4.3. Fabricación de muestras

4.3.1. Densificación

La generación de muestras para ensayo considera los polvos calcinados a $900\text{ }[^{\circ}C]$ y sintetizados con 30 gramos de NaOH. Los polvos se agregan al interior de una matriz cilíndrica para luego ser compactados a $90\text{ }[MPa]$ de presión durante $60\text{ }[s]$. Los discos o pellets fabricados son de 12 y $25\text{ }[mm]$ de diámetro. Un disco de $12\text{ }[mm]$ es sinterizado a $1.300\text{ }[^{\circ}C]$ por 2 horas. El resto de las muestras es sinterizada a $1.400\text{ }[^{\circ}C]$ por 5 horas.

Utilizando la densidad teórica, se calcula la densidad real y el porcentaje de porosidad en dos de los discos posterior al sinterizado mediante método geométrico. Para la muestra sinterizada a $1.300\text{ }[^{\circ}C]$ la porosidad alcanza el $25,06\%$, mientras que para la muestra sinterizada a $1.400\text{ }[^{\circ}C]$ es un 8% . Estos valores de porosidad podrían no ser los exactos ya que la densidad no se midió utilizando el principio de Arquímedes

4.3.2. Difracción de muestras

Los discos fabricados pasan por un proceso de pulido en seco antes de ser llevados a difracción de rayos X. El pulido sirve también para los ensayos de microdureza, tenacidad a la fractura y análisis de superficie. Los resultados obtenidos mediante difracción se presentan

en la figura 4.9. Es posible apreciar que ya no existe presencia de picos característicos de óxido de lantano en ninguna de las muestras analizadas. A modo de comparación, se agrega el patrón de difracción de los polvos calcinados a 900 [°C]. Aunque no existe diferencia entre ambas condiciones de sinterizado, se prefiere continuar con la configuración 1.400 [°C/5h] ya que se presenta menor porosidad que a 1.300 [°C/2h].

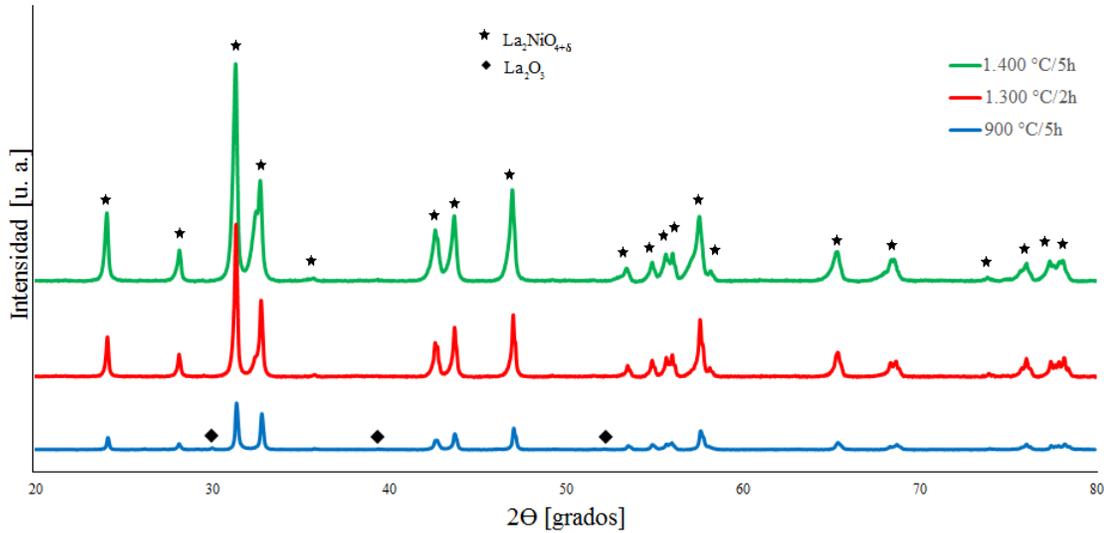


Figura 4.9: Difractograma de discos sinterizados a diferentes temperaturas. Fuente: Elaboración propia

Al igual que a los nanopulvos calcinados, se realiza refinamiento al patrón de difracción de uno de los discos sinterizados a 1.400 [°C/5h]. Del refinamiento se obtienen la figura 4.10 y la tabla 4.2 con los parámetros más importantes. Se utiliza de igual manera la estructura ortorrómbica como principal. En la tabla 4.2 también se agregan los valores obtenidos para los polvos calcinados.

Como se puede apreciar en la tabla 4.2, los parámetros de celda son en ambos casos de igual magnitud y similares en valor a los planteados por otras investigaciones. El tamaño de cristales es consistente ya que se presenta un crecimiento al comparar los polvos con la muestra sinterizada. Por otro lado, el refinamiento concuerda con lo antes mencionado, no existe impureza en la estructura. En cuanto a los indicadores de la calidad del refinamiento, el más importante es el G.O.F. Este se encuentra cercano a 1 en el caso de los nanopulvos, por lo que los datos simulados se ajustan de buena manera a los experimentales. El mismo indicador en el caso de la muestra sinterizada, a pesar de no ser sumamente elevado, es mayor debido a que la difracción se realizó a una muestra compacta y no a polvos, por lo que es coherente que el G.O.F. sea alto.

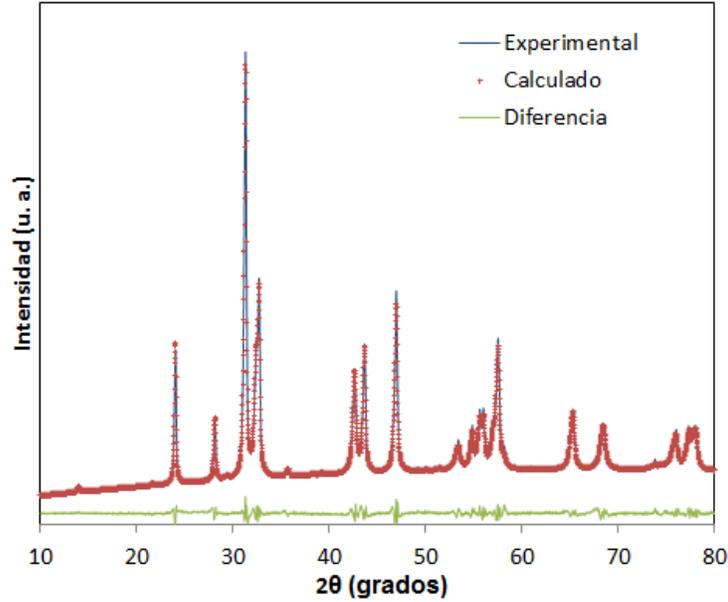


Figura 4.10: Refinamiento con método de Rietveld obtenido mediante *Topas* para una muestra sinterizada a 1.400 [°C/5h]. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.2: Parámetros obtenidos mediante refinamiento Rietveld para nanopulvos y muestra sinterizada.

| | 900 [°C/5h] | 1.400 [°C/5h] |
|-----------------------|-------------------------------------|---------------|
| a [Å] | 5,4603 | 5,4836 |
| b [Å] | 5,4671 | 5,4795 |
| c [Å] | 12,7005 | 12,7022 |
| ρ [gcm^{-3}] | 7,21 | 7,16 |
| T. cristales [nm] | 83 | 170 |
| R (Bragg) | 0,556 | 0,230 |
| Impurezas [%]p. | La ₂ O ₃ ~1,7 | - |
| R_{exp} [%] | 3,66 | 1,51 |
| R_{wp} [%] | 4,88 | 3,24 |
| R_p [%] | 3,64 | 2,49 |
| G.O.F. | 1,33 | 2,14 |

Fuente: Elaboración propia.

4.3.3. Análisis de superficie

Para poder analizar la superficie de las muestras sinterizadas mediante SEM, se selecciona la configuración 1.400 [°C/5h]. Además, se seleccionaron 2 condiciones de calentamiento y enfriamiento: la primera es de 3,4 [°C/min] para ambas rampas, la segunda es 1 [°C/min] para calentamiento y 0,5 [°C/min] para enfriamiento.

El objetivo de utilizar diferentes velocidades, es para analizar la generación de microgrietas debido a la velocidad de enfriamiento o calentamiento en el sinterizado.

Luego del sinterizado las muestras se pulen en seco para mejorar la calidad de la superficie y son indentadas para aprovechar la instancia y medir propiedades mecánicas derivadas de la indentación. En la figura 4.11 se muestran dos micrografías correspondientes a dos discos distintos.

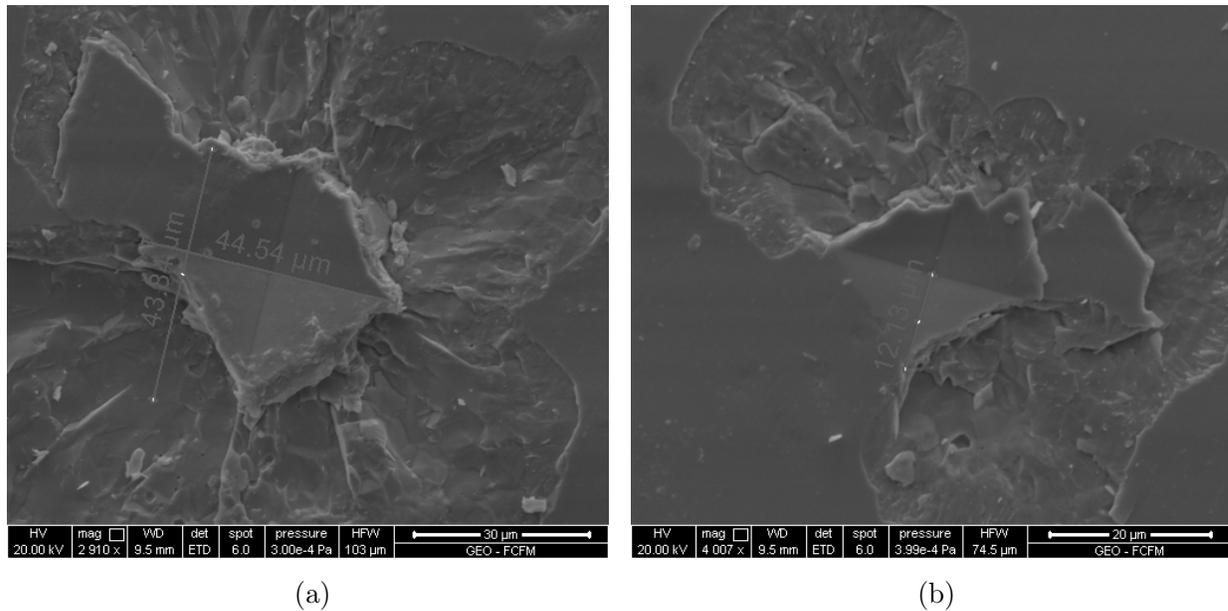


Figura 4.11: Imágenes generadas con microscopio electrónico de barrido para discos sinterizados a $1.400 [^{\circ}C]$ por 5 horas sin tratamiento térmico. Fuente: Elaboración propia.

Como se puede apreciar en ambas imágenes de la figura 4.11, la superficie se desprende luego de aplicar el indentador, provocando pérdida de información relevante sobre la superficie. La causa de este problema vendría dada por el pulido, ya que se produce microdeformación dejando tensiones residuales en la superficie. Para aliviar o eliminar las tensiones, se realiza un tratamiento térmico de recocido a $1.300 [^{\circ}C/30min]$.

Se pulen nuevamente las muestras y se realiza el tratamiento térmico y nuevamente indentación. Las imágenes obtenidas se muestran en las figuras 4.12 y 4.13. Como es posible apreciar en las 4 imágenes de la figura 4.12 y la imagen (a) de la figura 4.13, se encuentran grietas posiblemente preexistentes indicadas con las flechas de color azul. Su carácter de pre-existentes podría deberse a que no existe unión entre estas grietas y las generadas por la indentación, como es el caso de las 4 imágenes de la figura 4.12, pero al existir una indentación previa no es posible asegurar su existencia en esa posición antes de generar la marca. En el caso de la imagen de la figura 4.13(a), no existía indentación alguna en las proximidades de las microgrietas indicadas y las grietas se encuentran en la interfase entre granos, por lo que estas se produce por la anisotropía del material.

Estas microgrietas se generaron por las altas velocidades de calentamiento y enfriamiento y el comportamiento anisotrópico del material. Los problemas que causan estas microgrietas se relacionan directamente con la medición de propiedades mecánicas, específicamente la tenacidad a la fractura, pues las grietas generadas por la indentación se ven potenciadas por las microgrietas que aparecen en el camino, obteniéndose finalmente un falso valor de esta propiedad.

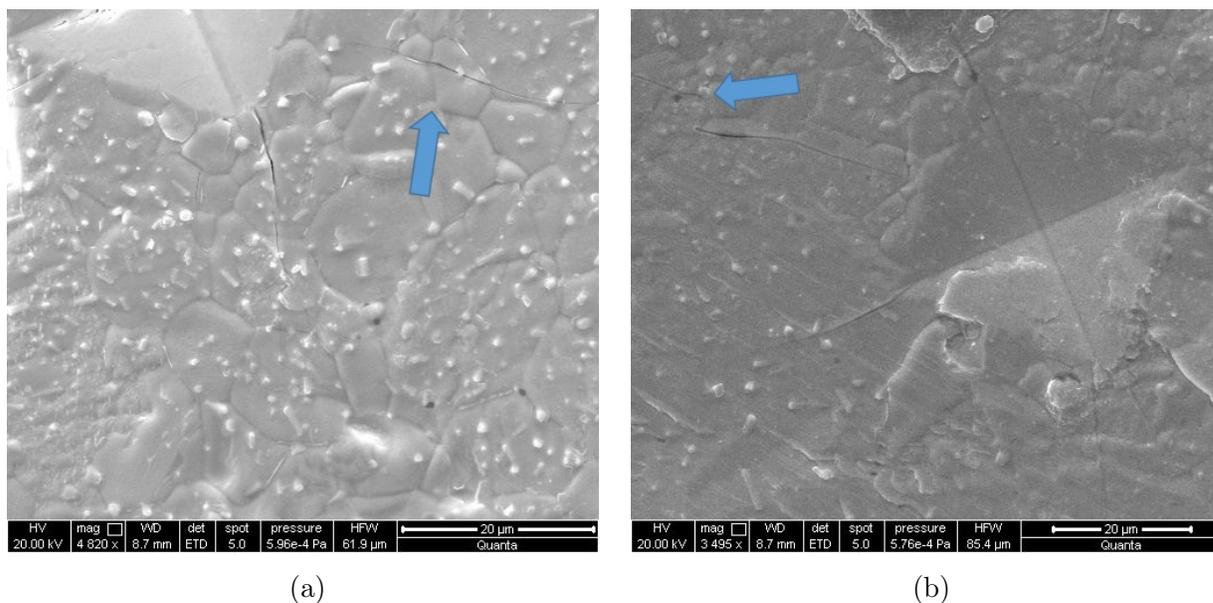


Figura 4.12: Imágenes generadas con microscopio electrónico de barrido para discos sinterizados a $1.400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas con tratamiento térmico. Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, se presentan líneas en los granos de las imágenes de la figura 4.13 que podrían deberse al crecimiento natural de los granos de materiales con estructura perovskita pero también podrían pertenecer a dominios ferroelásticos. Estas líneas tienen directa relación con el comportamiento ferroelástico en los materiales, lo cual implicaría el mismo comportamiento en el LNO. La verificación de esta característica puede realizarse midiendo la deformación en compresión del material, pero esto ya escapa de los alcances de este trabajo.

4.3.4. Tamaño de granos

Utilizando microscopía SEM es posible estudiar el tamaño de grano del material. Se consideran los granos medidos sólo de los disco sinterizados a bajas velocidades de aumento y descenso de temperatura. La figura 4.14 presenta dos micrografías tomadas a los discos y las cuales son utilizadas para la medición del tamaño de grano.

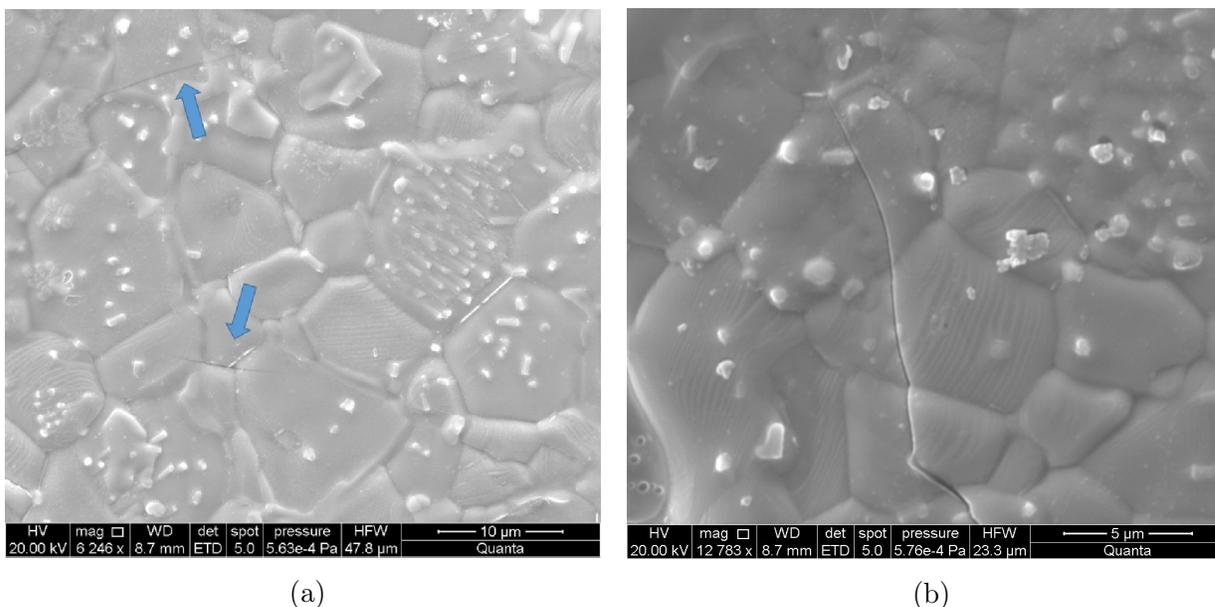


Figura 4.13: Micrografías SEM de microgrietas y líneas de dominios ferroelásticos en los granos de discos sinterizados a $1.400 [^{\circ}C/5h]$. Fuente: Elaboración propia.

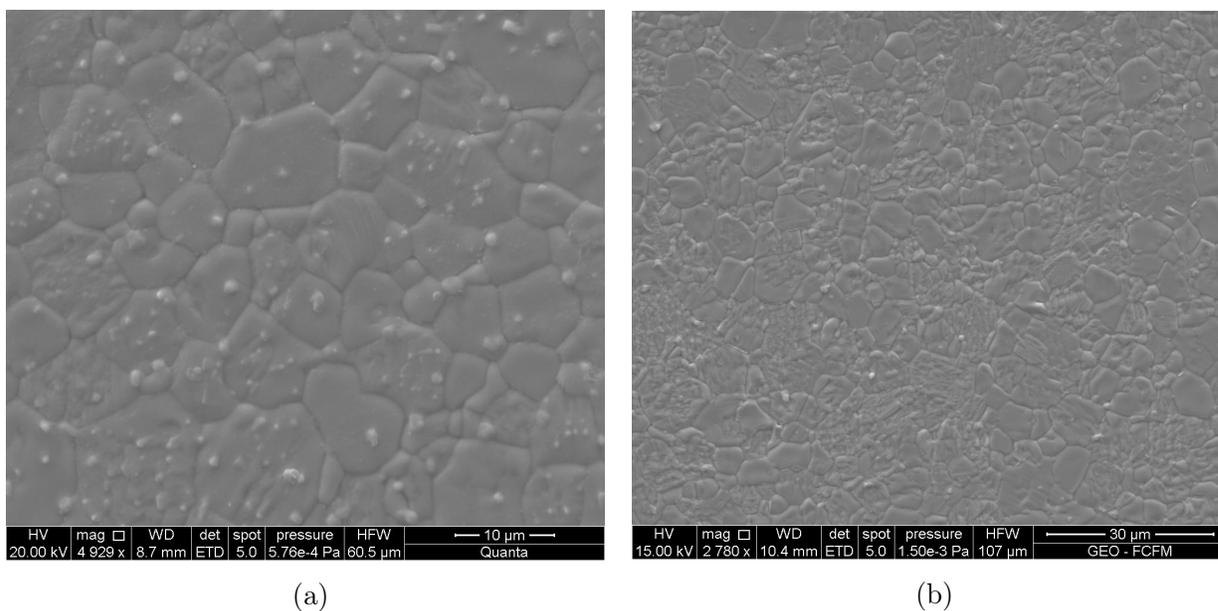


Figura 4.14: Micrografías de superficie obtenidas mediante SEM de los granos de los discos sinterizados a $1.400 [^{\circ}C/5h]$. Fuente: Elaboración propia.

Como se puede ver en la figura 4.14, los granos son forma regular y no hay presencia de microgrietas. Se miden un total de 553 granos para poder tener un valor preciso del tamaño. La figura 4.15 muestra el histograma normalizado del tamaño de grano. Además, se presenta la distribución log-normal que se ajusta perfectamente al histograma con un valor de $R = 0,94$. Se obtiene un tamaño de grano promedio de $4,2 [\mu m]$, lo cual es consistente con lo expuesto por otras investigaciones y que también se encuentra en los antecedentes de

este trabajo, indicando que el crecimiento de granos se da normalmente durante el sinterizado.

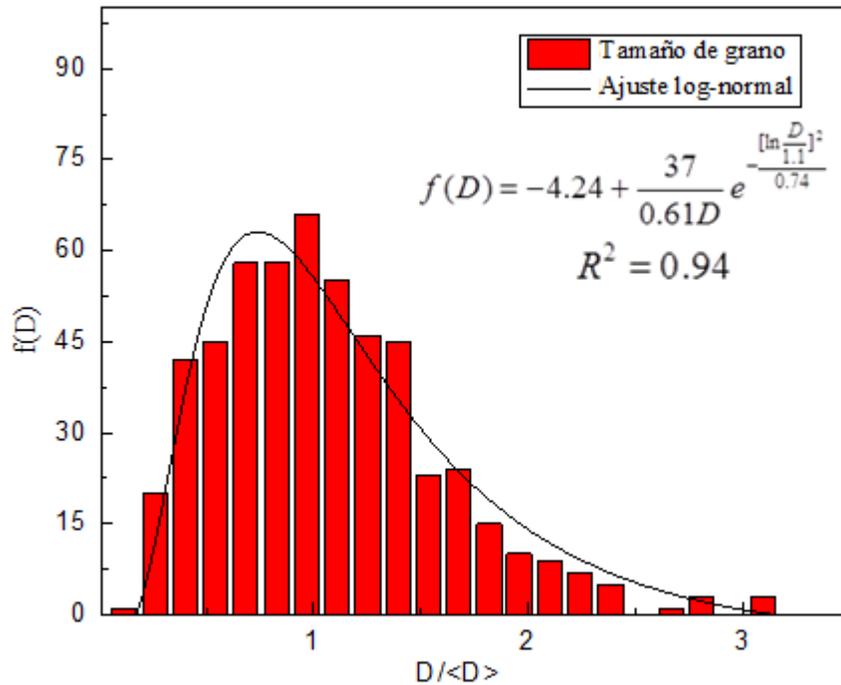


Figura 4.15: Distribución del tamaño de grano y ajuste log-normal de discos sinterizados a $1.400 [^{\circ}C/5h]$. Fuente: Elaboración propia.

4.4. Caracterización mecánica

4.4.1. Módulo elástico

El módulo de Young se mide utilizando uno de los discos de $25 [mm]$ sinterizado a $1.400 [^{\circ}C/5h]$. La muestra se ubica sobre un algodón suave simulando una condición de borde libre-libre y luego se golpea la muestra repetidas veces mientras los datos se registran con el programa *Data Acquisition and Analysis* para luego procesarlos mediante un código en el programa *MatLab*. El código promedia las frecuencias de resonancia de cada uno de los golpes. La figura 4.16 muestra el espectro obtenido luego de los promedios donde es posible apreciar 3 frecuencias naturales.

Los datos experimentales y calculados se encuentran en la tabla 4.3, para los cuales se consideró la densidad obtenida por el refinamiento del patrón de difracción de los polvos calcinados y $\nu = 0,3$.

El módulo elástico del LNO no ha sido medido antes mediante este método y por lo mismo difiere del encontrado en la literatura en aproximadamente $40 [GPa]$. Esta diferencia podría

deber a cualquiera de los dos métodos utilizados. Con respecto al método de impulso, los errores asociados podrían deberse a la medición de la densidad real, ya que se utilizó el volumen medido geoméricamente, o el mismo modelo para el cálculo del módulo de Young teórico.

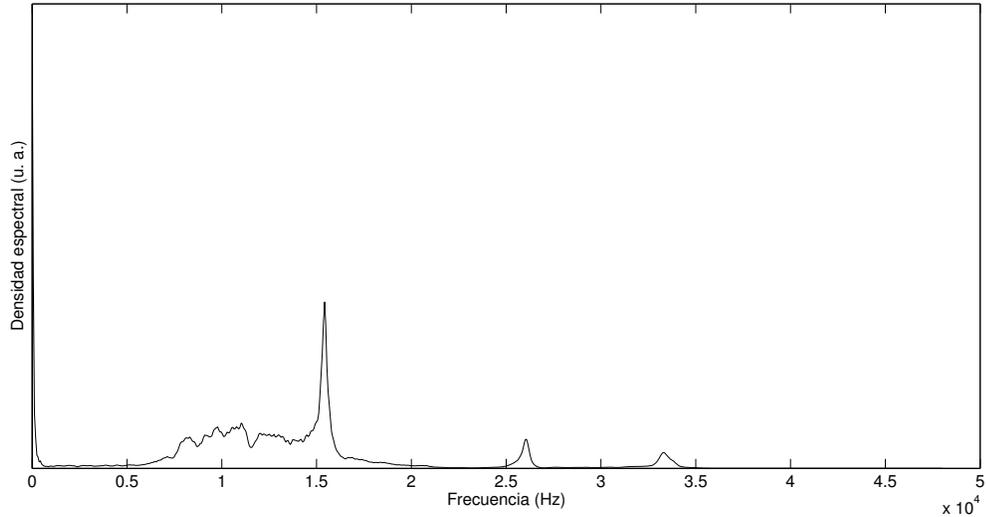


Figura 4.16: Espectro de frecuencias obtenidas mediante el método de impulso. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.3: Frecuencias naturales y módulos elásticos obtenidos mediante test de impulso.

| $f_{20} \times 10^4$ [Hz] | $f_{01} \times 10^4$ [Hz] | Densidad medida [gcm ⁻³] | Densidad relativa [%] | E [GPa] | E _o [GPa] |
|------------------------------|------------------------------|---|--------------------------|------------|-------------------------|
| 1,5422 | 2,6385 | 6,62 | 92 | 137,9 | 193,6 |

Fuente: Elaboración propia.

4.4.2. Indentación

Las indentaciones se realizan con 2 cargas distintas: 4,903 [N] (HV - 0,5) y 9,807 [N] (HV - 1), todas por un período de aplicación de carga de 10 [s] y utilizando un microindentador Vickers. Las medición de las diagonales de cada una de las marcas se realiza con el microscopio de barrido. Se indentan 4 discos sinterizados a 1.400 [°C/5h] y termicamente tratados, a los cuales se les realiza un total de 15 indentaciones por carga aplicada.

La figura 4.17 muestra 4 micrografías obtenidas con SEM de dos de las indentaciones realizadas. También se muestran las grietas generadas por la indentación de cada una de las marcas mencionadas. La tabla 4.4 muestra los resultados obtenidos.

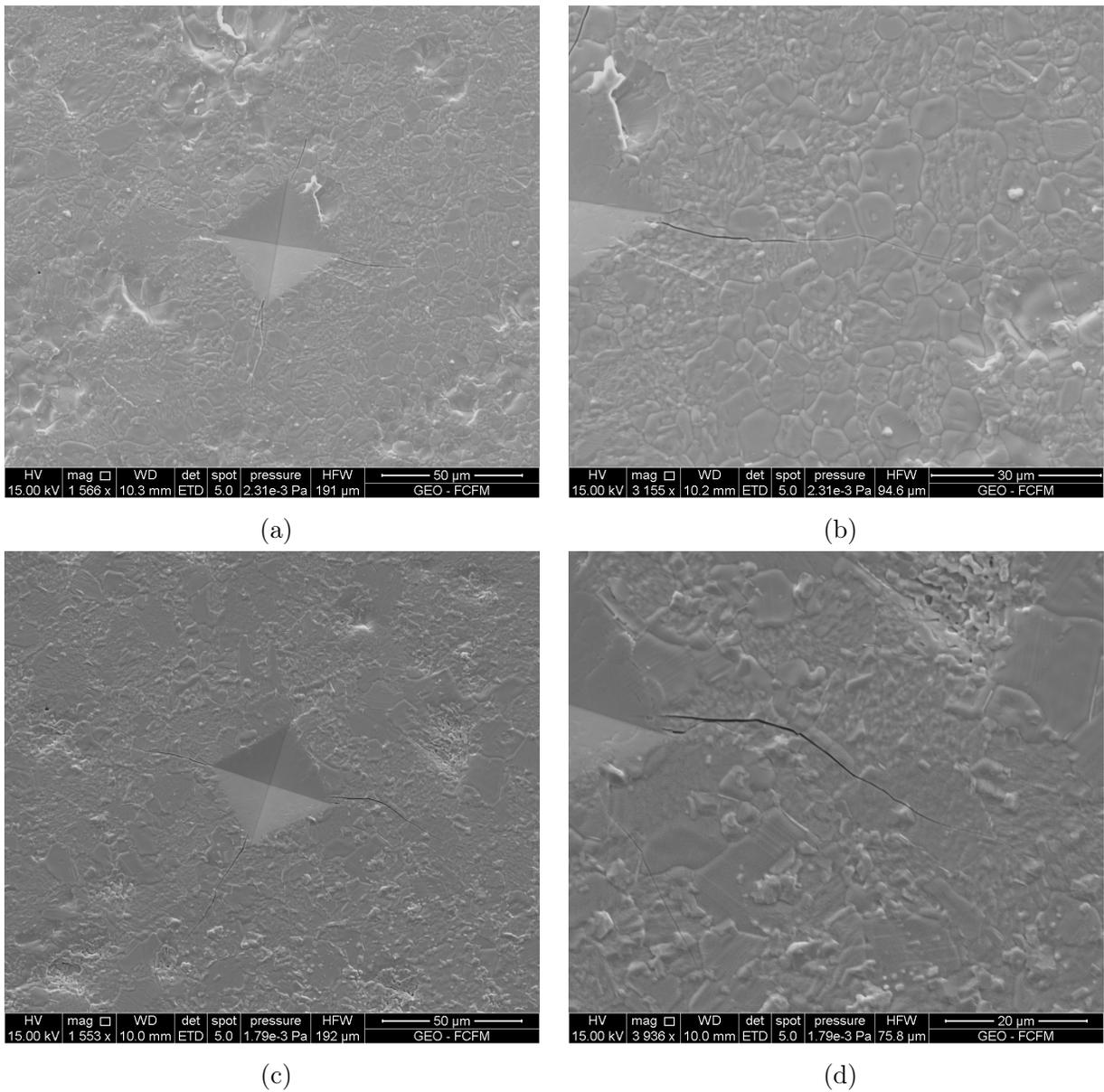


Figura 4.17: Imágenes de indentación generadas con SEM para discos sinterizados a 1.400 [°C] por 5 horas. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.4: Microdureza y tenacidad a la fractura calculadas para un disco sinterizado a 1.400 [°C] por 5 horas.

| Carga aplicada [N] | Microdureza [GPa] | $K_{IC} Anstis$ [MPam ^{0,5}] | $K_{IC} Niihara$ [MPam ^{0,5}] |
|-----------------------|----------------------|---|--|
| 4,903 | 8,39 ± 0,46 | 1,22 ± 0,42 | 1,65 ± 0,36 |
| 9,807 | 8,83 ± 0,49 | 1,22 ± 0,36 | 1,83 ± 0,31 |

Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con los valores de microdureza calculados para ambas cargas y presentados en la tabla 4.4, concuerdan con lo expuesto en los antecedentes de este trabajo para el mismo tamaño promedio de grano pero diferente carga aplicada. Así también ocurre con los valores de tenacidad a la fractura para ambas correlaciones utilizadas. La baja tenacidad a la fractura de las muestras de LNO utilizadas se debe principalmente a que aún existen esfuerzos residuales generados en el enfriamiento debido a la estructura anisotrópica de los cristales de LNO.

4.5. Caracterización eléctrica

Para caracterizar eléctricamente, se realizó voltametría cíclica a uno de los discos sinterizados. Se utiliza como base el método de van der Pauw, por lo que se conectan con pasta de plata 4 alambres de platino en el borde del disco equidistantes entre sí. El otro extremo de los alambres se conecta con el equipo de medición mediante alambres de cobre y cables de conexión. El alambre de cobre se utiliza para no dañar excesivamente los alambres de platino.

La figura 4.18 presenta el gráfico de conductividad versus temperatura para la muestra estudiada. La rampa de aumento de temperatura en el horno es de $5 [^{\circ}\text{C}/\text{min}]$ y se mantuvo en cada temperatura 20 minutos.

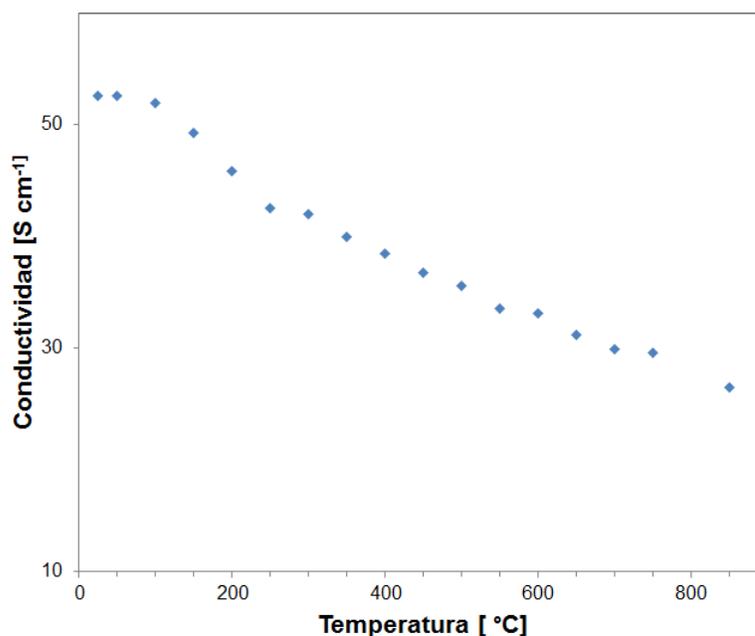


Figura 4.18: Gráfico de conductividad eléctrica versus temperatura medidas mediante el método de 4 puntos en un disco sinterizado de LNO. Fuente: Elaboración propia.

Como es posible observar del gráfico la conductividad disminuye a medida que aumenta a temperatura, lo cual es un comportamiento anormal según lo estudiado por otros trabajos que indican un aumento hasta aproximadamente los 400 [°C] para luego descender. Las causas posibles de esta diferencia en los resultados podría deberse a grietas que se generaron en el disco a medida que se aumentaba la temperatura como se ve en la fotografía de la figura 4.19, poros de tamaño considerable o alguna impureza en el interior de la estructura, o simplemente un problema de conexión, pues el método es altamente sensible en cuanto al área ocupada y a la cantidad de pasta utilizada en la conexión.

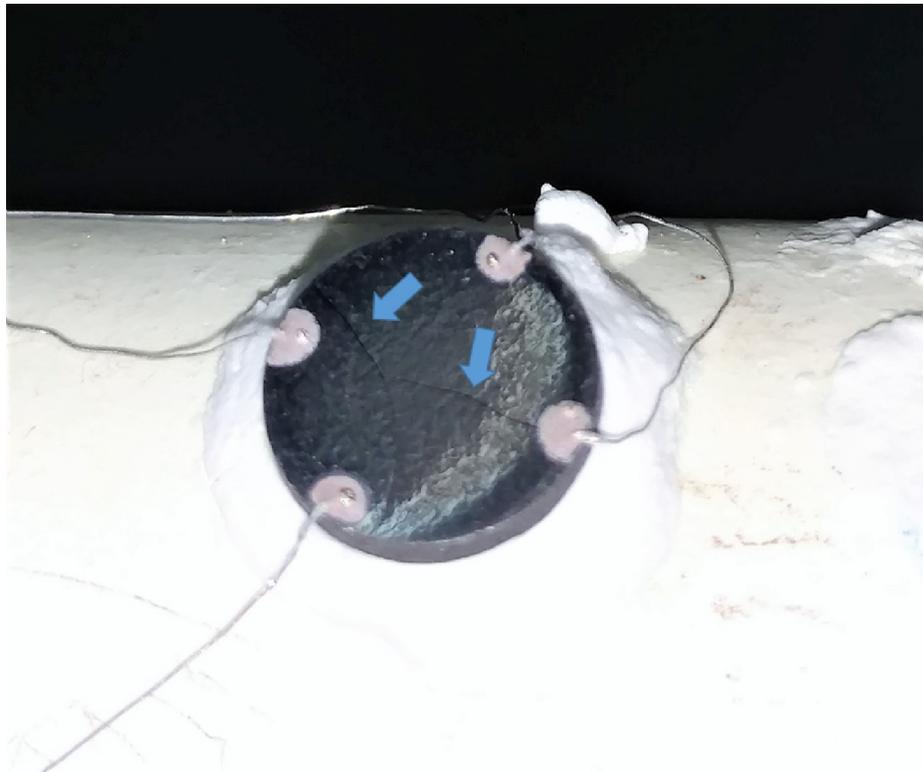


Figura 4.19: Fotografía del montaje del disco tomada posterior a la realización de la prueba de conductividad. Fuente: Elaboración propia.

Si bien en la literatura, se estudió esta propiedad mediante métodos de 4 puntos, no hablan de las condiciones de conexión ni el modelo matemático utilizado para el procesamiento de datos.

Capítulo 5

Conclusiones

En primer lugar, se tiene que la cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio a utilizar no es suficiente para llevar a cabo el completo proceso de síntesis, por lo que se debe elevar esta cantidad. La falta de hidróxido generaría material sin reaccionar y también formación de otras fases al aumentar la temperatura.

Por otro lado, analizando los difractogramas para las diferentes combinaciones de temperatura y tiempo de calcinación, se puede decir que la mejor opción es calcinar a 900 [°C] durante 5 horas, ya que a pesar de tener un tamaño de partículas mayor a los polvos calcinados a 800 [°C] por 2 horas, se asegura tener una baja cantidad de óxido de lantano.

Con respecto a las muestras fabricadas, la temperatura y presión de compactación que presentó menor porosidad fue la de 90 [MPa] y 1.400 [°C/5h]. El difractograma de las muestras no se observan picos de otra fase más que LNO.

En cuanto al refinamiento a partir de los datos de difracción, se puede decir que no existe gran variación respecto a los parámetros de celda entre los polvos y las muestras fabricadas. La densidad obtenida en ambos casos es consistente con lo expuesto en los antecedentes y se logra un material sinterizado de LNO puro de estructura ortorrómbica.

Debido al comportamiento anisotrópico del material, los discos para ensayo se deben sintetizar a bajas velocidades de calentamiento y enfriamiento (0,5 [°C/min]) para evitar la generación de microgrietas.

El módulo elástico $E = 137,9$ [GPa] está dentro de los valores reportados por otros investigadores por lo que las diferencias deberían ser netamente por el porcentaje de porosidad en la muestra y el cómo se midió la densidad del disco.

Las marcas de indentación revelan que es necesario realizar un tratamiento térmico de recocido para eliminar tensiones residuales ocasionadas por la microdeformación del pulido.

La dureza para una carga de 9,807 [N] aplicada es de $8,83 \pm 0,49$ [GPa] y las grietas provocadas por la indentación proporcionan un valor de $K_{IC} = 1,83 \pm 0,31$ [MPa $m^{0,5}$] para la misma carga. El valor de dureza es similar a la literatura pero para una menor carga, pero la tenacidad es menor posiblemente por la presencia de esfuerzos residuales aún presentes en la muestra.

Se obtiene de las micrografías granos de forma regular y tamaño promedio de 4,2 [μm] que distribuyen de forma log-normal, lo cual indica un crecimiento normal de los granos durante el sinterizado.

La conductividad resultó ser menor y de diferente comportamiento en función de la temperatura en comparación a lo planteado en otras investigaciones, presentando un máximo a temperatura ambiente. Las causas podrían ser las grietas que se generaron en la superficie debido a la rampa térmica, malas conexiones o el mismo método utilizado debido a su sensibilidad a diversos factores.

Se espera que para futuros trabajos se analicen propiedades electroquímicas y el probable comportamiento ferroelástico, además de estudiar la variación de las propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas al agregar pequeñas cantidades de elemento dopantes.

Finalmente, se logra obtener los parámetros de síntesis, obteniéndose un material nanocristalino y muestras fabricadas en base a los nanopulvos puramente de LNO con propiedades mecánicas y eléctricas comparables con la literatura.

Bibliografía

- [1] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*. Marcel Dekker, Inc., 2nd ed., 2003.
- [2] R. German, *Powder Metallurgy Science*. The Pennsylvania State University, 2nd ed., 1994.
- [3] K. Suslick, *Comprehensive Coordination Chemistry II*. Elsevier, 3rd ed., 2003.
- [4] R. K. Sharma, M. Burriel, L. Dessemond, V. Martin, J. Bassat, and E. Djurado, *An innovative architectural design to enhance the electrochemical performance of $La_2NiO_{4+\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cell applications*. Journal of Power Sources, 2016.
- [5] K. K. S. C. Singhal, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier Advanced Technology, 2003.
- [6] N. Q. Minh and M. B. Mogensen, *Reversible Solid Oxide Fuel Cell Technology for Green Fuel and Power Production*. The Electrochemical Society Interface, 2013.
- [7] C. Wendel and R. B. P. Kazempoor and, *Novel electrical energy storage system based on reversible solid oxide cells: System design and operating conditions*. Journal of Power Sources 276, 2005.
- [8] J. Irvine and P. Connor, *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures. Past, Present and Future Perspectives for SOFC Technologies*. Springer-Verlag, 2013.
- [9] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 1984.
- [10] Y. S. Chou, J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, and L. R. Pederson, *Mechanical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ mixed-conducting perovskites made by the combustion synthesis technique*. Journal of American Ceramic Society, 2000.
- [11] L. W. Tai, *Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ Part 1, the system $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$* . Solid State Ionics, 1995.
- [12] B. X. Huang, J. Malzbender, and R. W. Steinbrech, *Thermo-mechanical properties of*

- $La_2NiO_{4+\delta}$. Journal of Material Science, 2011.
- [13] Z. Lou, X. Hao, J. Peng, Z. Wang, D. Rooney, and K. Sun, *Preparation of $La_2NiO_{4+\delta}$ powders as a cathode material for SOFC via a PVP-assisted hydrothermal route*. Journal of Solid State Electrochemical, 2015.
- [14] D. Huang, Q. Xu, W. Chen, F. Zhang, and H. Liu, *Sintering, microstructure and conductivity of $La_2NiO_{4+\delta}$ ceramic*. Ceramic International, 2008.
- [15] X. Chen, M. Einarsrud, and T. Grande, *Aqueous tape casting and mechanical properties of $La_2NiO_{4+\delta}$ dense membranes*. Journal of European Ceramic Society, 2015.
- [16] S. J. Skinner, *Characterisation of $La_2NiO_{4+\delta}$ using in-situ high temperature neutron power diffracton*. Solid State Sciences, 2003.
- [17] A. Aguadero, M. Pérez, J. A. Alonso, and L. Daza, *Neutron powder diffraction study of the influence of high oxygen pressure treatments on $La_2NiO_{4+\delta}$ and structural analysis of $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$)*. Journal of Power Sources, 2005.
- [18] W. Paulus, A. Cousson, G. Dhahlenme, J. Berthon, A. Revcolevschi, S. Hosoya, W. Treutmann, G. Heger, and R. L. Toquin, *Neutron diffraction studies of stoichiometric and oxygen intercalated La_2NiO_4 single crystals*. Solid State Sciences, 2002.
- [19] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. International Thomson Editores, 3rd ed., 1998.
- [20] M. L. R. García, *Introducción al Método de Rietveld*. Centro de Investigación en Energía, UNAM, 2007.
- [21] P. J. Haines, *Principles of Thermal Analysis & Calorimetry*. Royal Society of Chemistry, 2nd ed., 2002.
- [22] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An introduction to TEM, SEM; and AEM*. Springer, 2nd ed., 2006.
- [23] A. Hernández-Ramírez and I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. Springer, 1st ed., 2015.
- [24] A. Akbari-Fakhrabadi, V. Meruane, M. Jamshidijam, M. A. Gracia-Pinilla, and R. Mangalajaja, *Effect of rare earth dopants on structural and mechanical properties of nanoceramics synthesized by combustion method*. Material Science & Engineering, 2016.
- [25] L. Meirovitch, *Analytical methods in vibration*. Macmillan, 1967.
- [26] K. Fu, Y. Tang, and L. Chang, *Toughness Assessment and Fracture Mechanism of Brittle*

Thin Films Under Nano-Indentation. Intechopen, 2016.

- [27] K. Niihara, *A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics*. Journal of Materials Science Letters, 1983.
- [28] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements*. Journal of the American Ceramic Society, 1981.
- [29] L. J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Research Reports, 1958.
- [30] A. Aguadero, M. J. Escudero, M. Pérez, J. A. Alonso, V. Pomjakushin, and L. Daza, *Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$)*. The Royal Society of Chemistry, 2006.