



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

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  PARA  
CELDA SÓLIDAS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

JOAQUÍN ESTEBAN RODRÍGUEZ TOMASONI

PROFESOR GUÍA:  
ALI AKBARIFAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
MELANIE COLET LAGRILLE  
RODRIGO PALMA HILLERNS

SANTIAGO DE CHILE  
2018

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO  
POR: JOAQUÍN ESTEBAN RODRÍGUEZ TOMASONI  
FECHA: ABRIL 2018  
PROF. GUÍA: ALI AKBARIFAKHRABADI

## FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ PARA CELDA SÓLIDAS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

Ante la búsqueda de alternativas a los recursos energéticos basados en la combustión de combustibles fósiles globalmente se ha aumentado la investigación para implementar el uso de energías renovables no convencionales que sean limpias y no contaminantes.

Es por esto que surge la alternativa de las celdas sólidas de conversión de energía, que convierten la energía química de un combustible gaseoso en electricidad realizando una serie de reacciones electroquímicas sin hacer combustión. Debido a esto, las celdas sólidas de conversión de energía no se rigen por el ciclo de Carnot, por lo que las celdas sólidas de conversión de energía poseen mayores eficiencias que las tecnologías tradicionales que si utilizan la combustión. Pero las aplicaciones comerciales de las celdas están limitadas por los altos costos de los materiales que las componen, es por esto que la investigación se enfoca en la reducción de los costos de los materiales a utilizar.

El objetivo general de este tema de memoria es la fabricación y caracterización de una aleación de  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  como material de electrolitos para celdas sólidas de conversión de energía. En particular se estudiará la estructura cristalina y morfología de nanopulvos de LSBGM, se fabricaran discos densificados de LSBGM y se estudiará la conductividad iónica del compuesto, comparando sus propiedades con los materiales de la literatura y con una aleación de  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Los alcances del trabajo contemplan la fabricación de LSGM y LSBGM, mediante método sonoquímico y sol-gel para la posterior fabricación de discos densificados para estudiar su conductividad iónica, no se considera la fabricación de una celda sólida de conversión de energía, si no el estudio de materiales que pueden formar un electrolito para estas celdas.

Dentro de los resultados obtenidos, se tiene un tamaño de partículas de aproximadamente 271 nm para LSBGM y 465 nm para LSGM, y se obtienen conductividades iónicas de  $\sigma = 0,038$  [S/cm] para LSBGM a 600°C y  $\sigma = 0,037$  [S/cm] para LSGM a 600°C.

Finalmente se logra fabricar una aleación de  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  mediante el método sol-gel, con propiedades eléctricas similares a las reportadas en la literatura.

*Dedicado al Rey Arturo Erasmo Vidal*

# Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a todos los que aportaron de cierta forma a la realización de esta memoria, al profe Ali, a Melanie, a Isaac, a mis amigos que me ayudaron durante los experimentos y me apañaron al lab, en particular, Piña, Lukas, Tomy, Cossy y Javier, que además me ayudaron cuando me sentía agobiado por la memoria.

Quiero agradecer también a mi familia por su apoyo incondicional constante durante toda la carrera. Me ayudaron siempre a resolver los problemas que surgieron.

Agradecer a mis amigos del colegio, Arturo, Camila, Rolo, Pipo, Nico, Gutty, Jota y Coni, que de cierto modo, estuvieron a mi lado, cuando me quería despejar de la U y conversar un rato.

El apañe de los distintos grupos que se fueron formando, tropikalísimos, los de plan común(luchin, manu, chalo, loco y mauro), y MiercolesyJueves, siempre serán recordadas con cariño esas noches de estudio de máquinas y las pizzas. En particular quiero agradecer a Guillen, al Miguel, a Cubano, al carpa, al Goza y a Mazamorra, por esos pasteos constantes en la U.

Agradecer al CEIMEC 2016 y 2017, que gracias a la participación y buena onda en la salita surgieron grandes amistades. La Cossy, el Lukas, el Alvaro, el Juanmi, la Cami, el Joaco Leng y todos los que pasamos un buen rato en el ceimec.

A los cabros de Magic, Sibona, Ivo, Nachito, Manuel, el Seba, Paroy, Rolo, Claudio, Leo, Camilo y Emilio, que fueron parte de mis tiempos libres durante gran parte de la duración de mi carrera.

Al juanito y el perro, por cuidarme el auto siempre, aguantando que me fuera a cualquier hora y dándome confianza.

Finalmente agradecer a Mauricio Toro por su ayuda durante el momento más difícil de mi carrera.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes Generales . . . . .	1
1.2. Motivación . . . . .	2
1.3. Objetivo General . . . . .	2
1.4. Objetivos Específicos . . . . .	2
1.5. Alcances . . . . .	2
<b>2. Antecedentes específicos</b>	<b>4</b>
2.1. Celdas sólidas de conversión de energía . . . . .	4
2.1.1. Electrolitos de celdas de óxido sólido . . . . .	6
2.2. Síntesis de nanopulvos . . . . .	8
2.2.1. Método sol-gel . . . . .	8
2.2.2. Método Sonoquímico . . . . .	9
2.3. Fabricación de discos . . . . .	9
2.4. Ensayos para caracterización . . . . .	10
2.4.1. Termogravimetría . . . . .	10
2.4.2. Difracción de rayos X . . . . .	10
2.4.3. Microscopio electrónico de transmisión . . . . .	11
2.4.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica . . . . .	11
<b>3. Metodología</b>	<b>14</b>
<b>4. Procedimiento Experimental</b>	<b>16</b>
4.1. Método sol-gel . . . . .	16
4.2. Método sonoquímico . . . . .	18
4.3. Fabricación de discos . . . . .	19
4.4. Ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica . . . . .	19
<b>5. Resultados</b>	<b>22</b>
5.1. Termogravimetría . . . . .	22
5.2. Síntesis de nanopulvos . . . . .	23
5.3. Fabricación de discos . . . . .	27
5.4. Difracción de rayos X . . . . .	29
5.5. Microscopio electrónico de transmisión . . . . .	32
5.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica . . . . .	34
<b>Conclusión</b>	<b>41</b>



# Índice de Tablas

5.1. Cantidades estequiométricas de material . . . . .	24
5.2. Pesos moleculares de los materiales precursores . . . . .	24
5.3. Masa y espesores de los discos densificados . . . . .	28
5.4. Tabla resumen de conductividades iónicas . . . . .	41

# Índice de Ilustraciones

2.1. Celda sólida de conversión de energía. . . . .	5
2.2. Conductividad en función de la temperatura. . . . .	7
2.3. Procedimiento general de caracterización usando EIS. . . . .	12
3.1. Metodología . . . . .	14
4.1. Procedimiento para método sol-gel. . . . .	17
4.2. Procedimiento para método sonoquímico. . . . .	18
4.3. Procedimiento para la fabricación de discos. . . . .	19
4.4. Procedimiento de preparación de muestras para EIS. . . . .	20
5.1. Análisis Termogravimétrico de nitrato de lantano. . . . .	22
5.2. Análisis Termogravimétrico de nitrato de galio. . . . .	23
5.3. Formación de Gel. . . . .	24
5.4. Gel obtenido. . . . .	25
5.5. Cenizas luego de combustión. . . . .	25
5.6. Molienda de polvos en mortero. . . . .	26
5.7. Polvos Calcinados. . . . .	26
5.8. Polvos método Sonoquímico. . . . .	27
5.9. Molienda por bolas. . . . .	27
5.10. Disco de LSBGM sinterizado por 8h a 1.400°C. . . . .	28
5.11. Discos de LSBGM compactados para sinterizar. . . . .	28
5.12. Disco de LSGM con grietas. . . . .	28
5.13. Difracción de rayos X para LSBGM sinterizado mediante Sol-Gel. . . . .	29
5.14. Difracción de rayos X de polvos de LSBGM calcinados por métodos Sol-Gel y Sonoquímico. . . . .	30
5.15. Difracción de rayos X para discos densificados de LSBGM sintetizados por método Sol-Gel y Sonoquímico. . . . .	31
5.16. Difracción de rayos X para discos densificados de LSBGM y LSGM. . . . .	32
5.17. TEM de LSBGM . . . . .	33
5.18. TEM de LSGM . . . . .	33
5.19. Circuito de referencia. . . . .	34
5.20. Resultados espectroscopia LSBGM a 400°C. . . . .	35
5.21. Resultados espectroscopia LSBGM a 500°C. . . . .	36
5.22. Resultados espectroscopia LSBGM a 600°C. . . . .	37
5.23. Resultados espectroscopia LSGM a 400°C. . . . .	38
5.24. Resultados espectroscopia LSGM a 500°C. . . . .	38

5.25. Resultados espectroscopía LSGM a 600°C. . . . .	39
5.26. Gráfico de Arrhenius para conductividad de borde de grano. . . . .	39
5.27. Gráfico de Arrhenius para la conductividad total. . . . .	40

# Capítulo 1

## Introducción

Durante las últimas décadas el mundo ha buscado implementar un sistema energético basado en el uso de energías renovables no convencionales, por esto surge la tecnología de celdas de óxido sólido reversible (RSOC), que son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química de un combustible en energía eléctrica y térmica. Para el desarrollo de esta tecnología es de importancia la creación y el estudio de materiales útiles para su fabricación y que además reduzcan sus costos.

Las celdas de óxido sólidos están conformadas por un ánodo, un electrolito y un cátodo, debido a su funcionamiento a altas temperaturas y distintas concentraciones de oxígeno en el ánodo y cátodo se necesitan materiales especiales para cada electrodo.

En particular los materiales correspondientes a los electrolitos deben poseer buena conductividad iónica, conductividad eléctrica nula, una estructura densa y estabilidad mecánica.

En esta memoria se analizará una aleación de  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  para su aplicación como electrolito para celdas sólidas de conversión de energía.

### 1.1. Antecedentes Generales

Para las celdas sólidas de conversión de energía, se utilizan principalmente materiales cerámicos, debido a su capacidad de operar en altas temperaturas.

La fabricación de los materiales cerámicos comienza con materiales precursores, en este caso nitratos de cada uno de los materiales que se requieren en la aleación que se deben combinar químicamente, para generar nanopulvos con alto grado de sinterabilidad y así poder fabricar el cerámico. Esta combinación de los materiales se puede realizar por diversos métodos, entre otros, el método de polyol, el proceso de precipitación hidrotérmica, la coprecipitación de carbonos, el método sol-gel y el método sonoquímico.

Para sintetizar los materiales cerámicos utilizados en las celdas sólidas de conversión de

energía, se suele utilizar la compactación y sinterización de nanopulvos de material cerámico previamente fabricados.

El estudio de la conductividad iónica de un material se realiza mediante la simulación de una celda en el ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica, que al simular un cátodo y un ánodo para el electrolito en este caso, se puede representar una celda y al modelar el comportamiento de esta celda con un circuito teórico se puede obtener la conductividad iónica del material.

## 1.2. Motivación

La presente memoria tiene como motivación estudiar la factibilidad de la fabricación y caracterización de una aleación de LSBGM con propiedades mecánicas potenciadas para aportar al desarrollo de las tecnologías de las celdas sólidas de generación de energía, así intentar disminuir los costos de las celdas y aportar al desarrollo de tecnologías accesibles para generación de energía limpia.

## 1.3. Objetivo General

Fabricar y caracterizar una aleación de  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  como material de electrolitos para celdas sólidas de conversión de energía.

## 1.4. Objetivos Específicos

- Estudiar la estructura cristalina y morfología de nanopulvos de LSBGM fabricado por método sol-gel y sonoquímico mediante ensayos de XRD y TEM.
- Fabricar discos densificados de LSGM y LSBGM mediante técnicas de compresión y sinterizado.
- Estudiar la conductividad iónica del compuesto por medio de la medición de su impedancia.

## 1.5. Alcances

Los alcances de esta memoria consisten en la fabricación de LSGM y LSBGM, sintetizando los nanopulvos para la caracterización de su estructura cristalina y la posterior fabricación de discos del compuesto cerámico para su caracterización eléctrica, no se considera específicamente la fabricación de una celda sólida de conversión de energía, si no el estudio del comportamiento de los materiales que forman un electrolito para estas celdas. Se espera

comparar los resultados con otros materiales para electrolitos estudiados en la literatura y comparar las propiedades entre LSGM y LSBGM.

# Capítulo 2

## Antecedentes específicos

### 2.1. Celdas sólidas de conversión de energía

Las celdas combustibles de óxido sólido o SOFC por su sigla en inglés (solid oxide fuel cell) son artefactos de conversión de energía que convierten la energía química de un combustible gaseoso en electricidad por medio de una serie de reacciones electroquímicas, sin que exista un proceso de combustión. Debido a esto, la eficiencia de las SOFC no están limitadas por el ciclo de Carnot, ya que el trabajo eléctrico es directamente convertido desde una fracción de la entalpía asociada con la oxidación electroquímica del combustible en agua y/o dióxido de carbono. Por esto, las SOFC pueden funcionar a mayores eficiencias de conversión eléctrica comparadas con las tecnologías tradicionales basadas en motores de combustión interna[1].

Además de poseer una gran eficiencia, las SOFC, cuando se comparan con otras celdas combustibles, tienen 2 ventajas particulares, debido a su alta temperatura de operación, en primer lugar, las SOFC permiten el uso de una gran variedad de combustibles, como hidrógeno, CO e hidrocarburos, y en segundo lugar, una SOFC produce una gran cantidad de calor, que puede ser usado en un sistema combinado de calor y potencia (CHP). Además, es silencioso, no posee vibraciones y tienen muy bajas emisiones de  $SO_x$  y  $NO_x$  debido a no tener combustión[1]. Pero las aplicaciones comerciales de las SOFCs están limitadas por los altos costos de los materiales que las componen, es por esto que se deben reducir los costos para hacerlas económicamente viables [2]. Además, se deben mejorar las propiedades mecánicas que permiten que los materiales operen a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo sin sufrir daños.

Las celdas de óxido sólido consisten principalmente en 2 electrodos porosos, separados por un electrolito denso capaz de conducir iones. En la figura 2.1 se muestra el principio de operación de una SOFC, que consiste en que las moléculas de oxígeno en el cátodo reaccionan con electrones que provienen del circuito externo, formando iones de oxígeno, los cuales migran a través del electrolito al ánodo. En el ánodo, los iones de oxígeno reaccionan con el combustible, en este caso  $H_2$  y  $CO$ , para formar  $H_2O$  y  $CO_2$ , liberando electrones, que pasan

desde el ánodo al cátodo por medio de un circuito externo, de este modo produciendo electricidad. Alimentando combustible y oxígeno constantemente, las reacciones electroquímicas continuas pueden generar energía ininterrumpidamente[1].

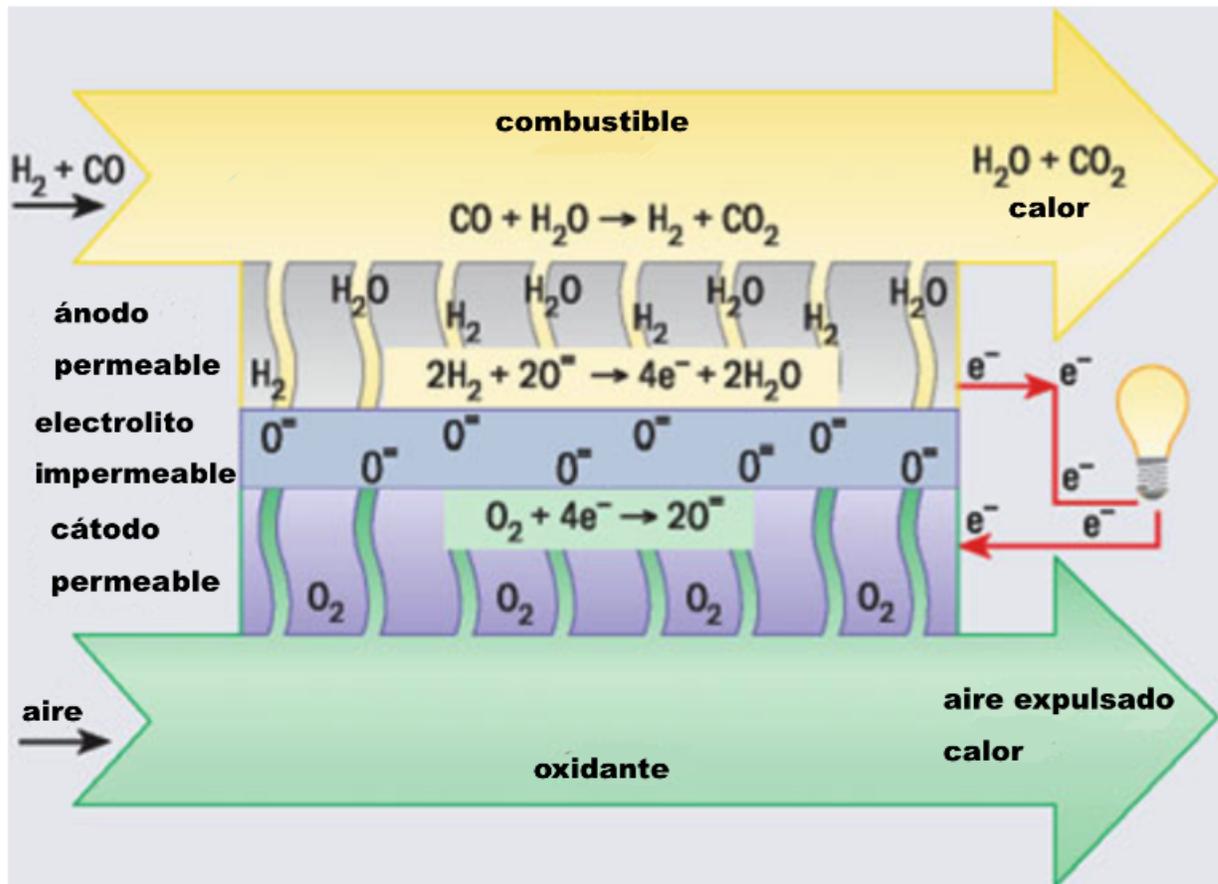


Figura 2.1: Celda sólida de conversión de energía. Fuente: [1]

La investigación de los materiales para SOFCs está motivada para mejorar la estabilidad de las SOFC y reducir pérdidas debido a polarización de los materiales. Inicialmente, las SOFCs fueron desarrolladas para operar en el rango de 900-1.000 °C para superar la gran pérdida ohmica producida por electrolitos muy gruesos. Pero reducir la temperatura en 200°C o más, permite el uso de una mayor cantidad de materiales, es menos demandante para los sellos y los componentes generales, simplifica el tratamiento térmico, ayuda a una partida y enfriamiento más rápidos y produce menor degradación en los componentes de la celda. Debido a estas ventajas, el desarrollo de SOFCs capaces de operar en el rango intermedio de temperaturas (IT), entre 600 °C y 850 °C, ha aumentado durante los últimos años. En el rango intermedio de temperaturas se requiere de materiales innovadores y procesamientos avanzados para lograr una menor pérdida ohmica[1].

### 2.1.1. Electrolitos de celdas de óxido sólido

En una celda de óxido sólido, el electrolito está expuesto a atmósferas de oxidación y reducción en altas temperaturas, por esto, un electrolito de una SOFC debe tener:

- **Conductividad iónica suficiente:** Debe tener un número de transferencia iónica cercano a 1, esto es, la conductividad electrónica debe ser lo suficientemente baja para tener una alta eficiencia de conversión de energía, además la conductividad de iones de oxígeno debe ser alta para minimizar las pérdidas ohmicas[1].
- **Estructura densa:** Para maximizar el desempeño de las reacciones electroquímicas, el electrolito debe ser impermeable a los gases[1].
- **Estabilidad:** Como el electrolito está expuesto tanto al aire como al combustible en temperaturas elevadas, debe ser químicamente estable, además los coeficientes de expansión térmicas se deben parecer a los de los electrodos[1].

Normalmente los electrolitos de SOFC son óxidos con elementos dopantes de baja valencia, que crean vacancias de oxígeno debido a la compensación de carga. El itrio estabilizado con zirconio (YSZ) es el material más comúnmente utilizado para SOFC, también se utilizan  $\text{CeO}_2$  dopada o perovskitas. En la figura 2.2 se observa un gráfico de la conductividad iónica en función de la temperatura para los materiales de SOFC más comunes, a pesar de que YSZ posee la menor conductividad iónica, es el material más utilizado en la actualidad debido a que es el único que ha demostrado poseer estabilidad a largo plazo bajo las condiciones de operación de una celda durante 80.000 [h] a  $1.000^\circ\text{C}$ . Para intentar usarla en temperaturas intermedias, se debe reducir el grosor de los electrolitos de YSZ, reduciendo sus pérdidas ohmicas, pero también su estabilidad [1].

Los materiales de  $\text{CeO}_2$  dopada son candidatos para electrolitos a temperaturas menores de  $600^\circ\text{C}$ , dada su mayor conductividad iónica en este rango de temperaturas, el problema de la ceria dopada es que presenta conductividad electrónica en condiciones de reducción a temperaturas mayores que  $650^\circ\text{C}$ , por lo que se reduce el voltaje generado por la celda y esto reduce la potencia producida, además de una baja estabilidad mecánica en estas temperaturas, por lo que es necesaria una temperatura de operación de la celda menor a  $600^\circ\text{C}$  para asegurar su operación a largo plazo[1].

$\text{LaGaO}_3$  es un candidato prometedor para las SOFC de temperatura intermedia.  $\text{LaGaO}_3$  puro es una perovskita que tiene una estructura ortorrómbica a baja temperatura y se transforma en una estructura romboédrica a temperaturas mayores a  $900^\circ\text{C}$  [3]. Añadir  $\text{Sr}^{2+}$  al Lantano y  $\text{Mg}^{2+}$  al lugar del Galio requiere baja energía de solución y favorece la formación de vacancias de oxígeno, aumentando la conductividad iónica del material. Además el LSGM es estable en el rango de  $600\text{-}1.000^\circ\text{C}$ , y también es estable en presiones parciales de oxígeno bajas ( $10^{-20}$  atm), pero la fabricación de LSGM de fase pura es su mayor complicación, debido a la formación de fases secundarias como  $\text{LaSrGaO}_4$ ,  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ ,  $\text{SrGaO}_3$  o  $\text{La}_4\text{SrO}_7$ , esto sucede por que a pesar de que al añadir  $\text{Sr}^{2+}$  se aumenta el número de vacancias de oxígeno, la solubilidad sólida de  $\text{Sr}^{2+}$  en los sitios de Lantano del  $\text{LaGaO}_3$  es limitada, pero al añadir  $\text{Mg}^{2+}$  al Galio aumenta la solubilidad de  $\text{Sr}^{2+}$  y se reducen las fases secundarias[4]. Las fases secundarias presentes en el LSGM tienen bajo impacto en la conductividad iónica, pero le

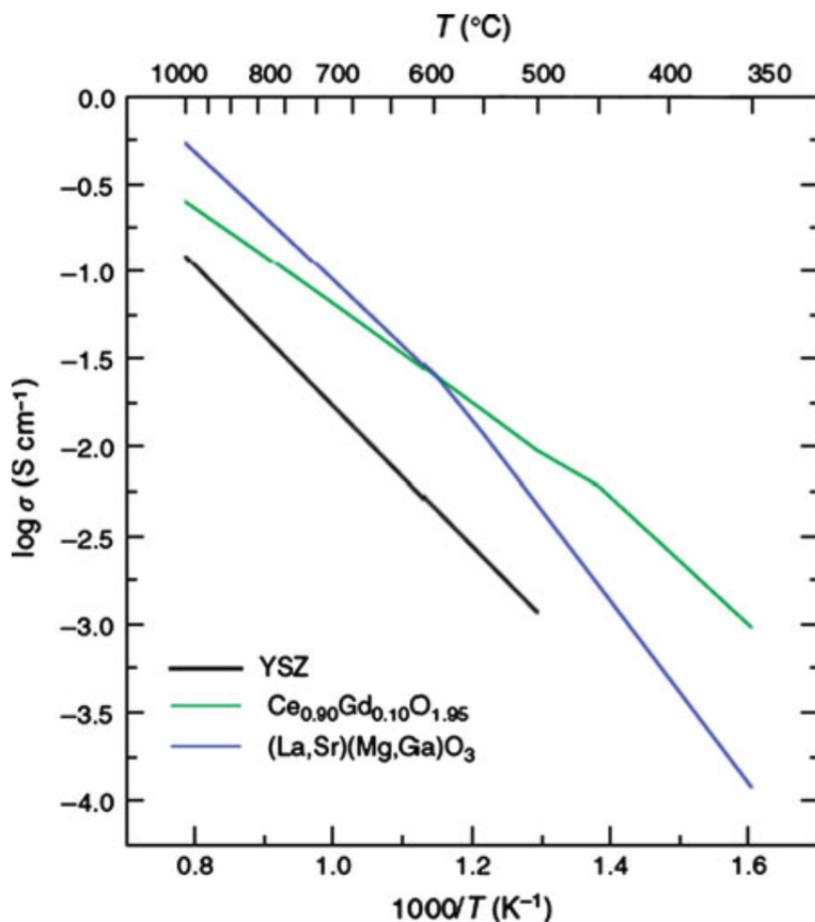


Figura 2.2: Conductividad en función de la temperatura. Fuente: [1]

otorgan una baja resistencia mecánica[5].

Los electrolitos basados en  $\text{LaGaO}_3$  tiene problemas relacionados con la volatilización de óxido de galio y formación de fases de reacción al procesarse con los materiales para electrodos típicos, con la estabilidad a largo plazo con algunos de los combustibles utilizados, y el posible creep mayor a los electrolitos de YSZ. Su mayor ventaja es la alta compatibilidad con materiales de ánodo y cátodo, debido a que tienen similares coeficientes de expansión térmica [3].

Las mayores conductividades iónicas reportadas en la literatura para LSGM son de 0,017 [S/cm] a 600°C en el estudio de Moure et al. [6]. Para las propiedades mecánicas, se ha reportado que el módulo elástico de LSGM esta en el rango de 175-195 GPa y la resistencia a la flexión es esta entre 120-180 MPa para distintas composiciones de LSGM. La dureza esta en el rango de 7-8,2 GPa y la resistencia a la fractura de 2,0-2,2 MPa  $\sqrt{m}$  [7].

También se ha estudiado el añadir  $\text{Ba}^{2+}$  en el sitio de Lantano en vez de  $\text{Sr}^{2+}$ , generando LBGm. Del mismo modo que LSGM se observan algunas fases secundarias como  $\text{BaLaGa}_3$ ,  $\text{BaLaGaO}_4$ , y además se ha observado que al añadir más de un 10 % de Ba al Lantano aumenta las probabilidades de formación de fases secundarias.[8]

Por esto considerando el factor de tolerancia, radio iónico y volumen libre, es una buena idea modificar la composición estequiométrica del LSGM añadiendo parcialmente  $\text{Ba}^{2+}$  al  $\text{Sr}^{2+}$  para maximizar la conductividad iónica y facilitar la fabricación del material puro [9].

Al utilizar el método sol-gel para la síntesis de nanopulvos de LSBGM, y utilizando diversas composiciones estequiométricas de LSBGM, Biswal et al. [9] observa que al co-dopar con  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  en el sitio del Lantano hace que la estructura de LSGM sea más estable y elimina complejidades las técnicas de procesamiento, generando menos fases secundarias. También al añadir la cantidad óptima de Bario ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ), se obtiene una mayor conductividad iónica que la obtenida con LSGM (0.046 S/cm a 600 °C).[9]

## 2.2. Síntesis de nanopulvos

Para la síntesis de nanopulvos de un material cerámico se pueden utilizar diversos métodos, que pueden ser clasificados en 2 tipos, los métodos de estado sólido, que mezclan materiales precursores sólidos y los métodos de solución que consisten en disolver los materiales precursores en un solvente.

Uno de los requisitos para la aplicación de electrolitos de SOFC es alta sinterabilidad. El grado de sinterización de un material depende de la forma en que se sintetiza. Los métodos de estado sólido resultan en aglomerados duros y granos ásperos, los cuales inhiben la sinterización reduciendo la capacidad de obtener materiales densos para electrolitos. Además la molienda por bolas (ball milling) de los aglomerados duros pueden causar contaminación producida por la molienda y el medio en que se realiza [10].

En cambio las técnicas de solución, proveen homogeneidad a nivel molecular y está se mantiene durante todo el procesamiento, permitiendo la síntesis de los electrolitos a una menor temperatura y por lo tanto una mayor densificación. Además, debido a que las técnicas de solución dan como resultados aglomerados blandos, se puede realizar molienda de bolas sin causar contaminación. El agua es un buen solvente y preferible para las síntesis a gran escala [10].

### 2.2.1. Método sol-gel

El término sol-gel es usado generalmente para describir la preparación de materiales cerámicos mediante un proceso que involucra la preparación de un sol, la gelificación de un sol y la eliminación del líquido. Un sol es una suspensión de partículas coloidales en un líquido o en una solución de moléculas de polímero. El término gel se refiere a una masa semi-rígida constituida cuando las partículas coloidales están unidas formando una cadena [11] .

En cualquier síntesis mediante sol-gel, la pureza y la densidad del producto sinterizado depende de las condiciones del gel [10]. Los materiales resultantes obtenidos por este método

exhiben un tamaño de partículas considerablemente menor y alta porosidad, comparándolos con otros sinterizados con el método cerámico o de estado sólido. También el método sol-gel provee un mejor control de la estequiometría [12].

En el caso del método utilizado en esta memoria, se comienza por la mezcla estequiométrica de las materias primas, disolviéndolas en agua y mezclándolas con un mezclador magnético. Para formar un compuesto del metal con el citrato, se le añade ácido cítrico y etilenglicol a la solución, mezclándolas constantemente [9].

La solución obtenida se calienta hasta reducir la cantidad de agua e iniciar la polimerización de las materias primas. El gel se forma lentamente con el escape de algunos gases. Luego el gel debe ser combustionado para producir cenizas amorfas. Estas cenizas se muelen y recolectan, para ser calcinadas removiendo los materiales orgánicos residuales [9].

### 2.2.2. Método Sonoquímico

El método sonoquímico es uno de las técnicas más prometedoras para la fabricación de materiales nanocristalinos cerámicos y metálicos. Consiste en la disolución de cantidades estequiométricas de los reactivos a utilizar (precursores) en agua destilada. Además se debe preparar una solución de hidróxido de sodio (NaOH) y agua destilada en paralelo, con la función de mantener el pH durante la síntesis del material, debido a que la disociación del hidróxido en  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$  produce una solución fuertemente básica debido a los iones de  $\text{OH}^-$  [13].

Luego, se pasa la solución con los reactivos químicos iniciales a un baño de sonicado, donde se le aplica ultrasonido de baja frecuencia, y es agitado, agregándole la solución de hidróxido de sodio de forma lenta. Los iones de sodio se unen con los nitratos que acompañan a los materiales precursores, evitando su posterior unión [13].

La mezcla acuosa obtenida se lava y filtra para reducir el pH de la solución, para de este modo llegar a uno neutro, eliminando el agua y el nitrato de sodio. El material luego se seca y se procede a moler para obtener un polvo homogéneo. Finalmente este polvo es calcinado, eliminando todo material orgánico no deseado y obteniendo los nanopulvos deseados [13].

## 2.3. Fabricación de discos

Para la fabricación de los discos densificados desde los nanopulvos se utiliza la técnica de prensado y sinterizado.

La técnica de sinterizado a altas temperaturas de polvos compactados se utiliza para la producción de vidrios y cerámicos policristalinos. Incluye la consolidación de una masa de partículas finas (polvo), para formar una forma compacta y porosa de polvo, que luego es calentado para producir un producto denso [11].

Durante el sinterizado, el sistema es calentado a una temperatura de entre 0.5-0.75 veces la temperatura de fusión de los materiales, con esto el polvo no se derrite, si no que se juntan las partículas y se reduce la porosidad del cuerpo mediante difusión de estado sólido. Este proceso es llamado sinterizado de estado sólido y es uno de los casos más sencillos de sinterizado [11].

La principal fuerza impulsora para el sinterizado es la reducción de la energía libre de superficie de las partículas de la masa consolidada. La reducción en energía se logra con los procesos de difusión atómica, que llevan al material a densificarse (mediante el transporte de materia desde los granos a los poros) o engrosamiento de la microestructura (mediante la reorganización de la materia entre las diferentes partes de las superficies de los poros, sin reducir el volumen de los poros). El mayor problema que se tiene para alcanzar materiales de altas densidades durante el sinterizado es que el engrosamiento de la microestructura reduce la energía libre de superficie, por lo que se dice que durante el sinterizado compiten la densificación y el engrosamiento de la microestructura. Para lograr una mejor densificación normalmente se requiere de altas temperaturas de sinterización y partículas pequeñas [11].

## **2.4. Ensayos para caracterización**

La caracterización estructural del material a fabricar se realiza usando diversos análisis que entregan información sobre la composición, estructura cristalina, tamaño de las partículas.

La caracterización eléctrica del material se realiza para medir propiedades útiles para el uso del material, y su comparación con otros materiales similares. En este caso mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.

### **2.4.1. Termogravimetría**

La termogravimetría o análisis termogravimétrico (TGA), consiste en la medición de la variación de la masa de una muestra cuando se somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o ganancia de masa.

Este análisis entrega información sobre el contenido de agua del material a analizar, permitiendo obtener su masa molecular y en casos en que no se conoce la fórmula real de las materias primas, calcular su contenido de agua.

### **2.4.2. Difracción de rayos X**

Para conocer la estructura cristalina de los polvos y los discos densificados, se utiliza la difracción de rayos X o XRD por su sigla en inglés (X-Ray Diffraction).

La dispersión coherente de rayos X sobre materiales cristalinos produce difracción. Desde

su descubrimiento en 1912, la difracción de rayos X ha provisto de información sobre la estructura y la composición química de materiales cristalinos. Es la única técnica analítica capaz de proveer información cualitativa y cuantitativa respecto de las fases de un compuesto cristalino sólido [11].

Con el uso de programas computacionales, se ha reducido el trabajo para realizar el análisis de XRD. El análisis estructural involucra la medición de las dimensiones de la celda unitaria y el modelo estructural del material [11].

El análisis de la composición del material se basa en el hecho de que los patrones de difracción de rayos X son únicos para cada material cristalino. Es decir, si se puede encontrar una coincidencia exacta entre el patrón del material desconocido y una muestra auténtica, la identidad química se puede asumir. Por esto el Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD-JCPDS) publica una base de datos que contiene los patrones de difracción de rayos X para miles de materiales. Con lo que es posible identificar un material desconocido buscando un patrón coincidente en la base de datos [11].

### **2.4.3. Microscopio electrónico de transmisión**

El microscopio electrónico de transmisión es otro método para la caracterización microestructural de los materiales.

Los microscopios electrónicos se utilizan para tomar imágenes de la intensidad de los electrones que emergen del material luego de ser disparados sobre el mismo. Este ensayo se utiliza principalmente para medir el tamaño de los nanopolvos de material y para observar su microestructura cristalina consolidada.

### **2.4.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica**

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es un método poderoso para caracterizar propiedades eléctricas de materiales y sus interfaces con electrodos conductores electrónicos. Puede ser usada para investigar la dinámica de la carga tanto móvil como estática en las regiones internas o las regiones interfaciales de cualquier tipo de materiales sólidos o líquidos. Se puede estudiar materiales iónicos, semiconductores, conductividad electrónica-ionica mezclada, e incluso materiales aislantes o dieléctricos [14].

Las mediciones eléctricas para evaluar el comportamiento electroquímico de un electrodo o materiales para electrolitos son usualmente realizadas con celdas que tienen 2 electrodos idénticos puestos en las caras de una muestra cilíndrica. Se suele usar una atmósfera de vacío, argón o una atmósfera oxidante. Generalmente se aplica un estímulo eléctrico (un voltaje o corriente conocida) a los electrodos y se observa la respuesta (corriente o voltaje resultante). Se asume virtualmente que siempre se cumple que las propiedades de los materiales no varían en el tiempo y uno de los propósitos básicos de la espectroscopia de impedancia es determinar las propiedades del electrodo, sus interrelaciones y su dependencia en variables controlables

como la temperatura, presión parcial de oxígeno, presión hidrostática aplicada y voltaje o corriente aplicados [14].

Una gran variedad de procesos microscópicos ocurren durante la estimulación eléctrica de la celda y conducen a la respuesta eléctrica general del material. Entre otros existe el transporte de electrones a través de los conductores electrónicos, la transferencia de electrones en las interfaces de electrodo-electrolito (reacciones de oxidación o reducción) y el flujo de átomos cargados por medio de los defectos en el electrolito. El flujo de las partículas cargadas (corriente) depende de la resistencia ohmica de los electrodos, del electrolito y de las tasas de reacción de las interfaces de electrodo-electrolito. Se suele asumir que las interfaces entre electrodo-electrolito son perfectamente suaves con orientaciones cristalográficas simples. En la realidad las interfaces son irregulares, con muchos defectos estructurales, circuitos eléctricos abiertos y cortos, y suelen contener otras especies químicas que influyen el campo eléctrico local [14].

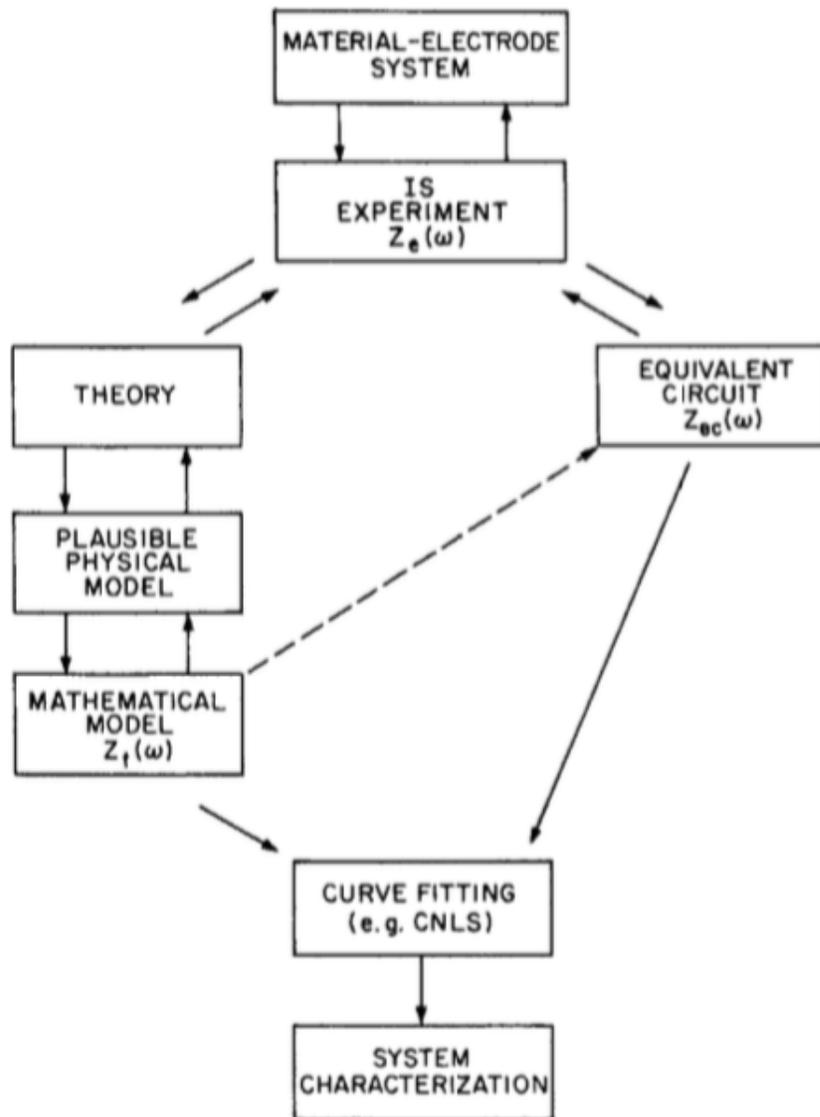


Figura 2.3: Procedimiento general de caracterización usando EIS. Fuente: [14]

En la figura 2.3 se muestra un diagrama del procedimiento general para la caracterización de un material usando EIS. Los datos experimentales de impedancia obtenidos de un sistema dado pueden ser analizados utilizando un modelo matemático exacto basado en la teoría física que predice una impedancia teórica  $Z_t(\omega)$  o mediante un circuito equivalente empírico cuyas predicciones de impedancia pueden ser denotadas como  $Z_{ec}(\omega)$ . En cualquiera de los casos, los parámetros pueden ser estimados y los datos experimentales pueden ser comparados con cualquiera de las impedancias [14].

Las principales desventajas de la espectroscopia de impedancia están asociadas a las posibles ambigüedades en la interpretación de los resultados. Una complicación importante de los análisis basados en circuitos equivalentes es que los elementos comunes de los circuitos representan propiedades ideales y constantes. Inevitablemente, todas las celdas electrolíticas poseen propiedades distribuidas en el espacio, lo que hace que sus propiedades no sean ideales. Bajo estas condiciones, los elementos de circuitos ideales pueden ser inadecuados para describir la respuesta eléctrica [14].

# Capítulo 3

## Metodología

La metodología de este trabajo de título consiste principalmente en las etapas necesarias para realizar la fabricación y posterior caracterización de LSGM y LSBGM. En el diagrama de la figura 3.1 se puede observar cada una de las etapas del trabajo.

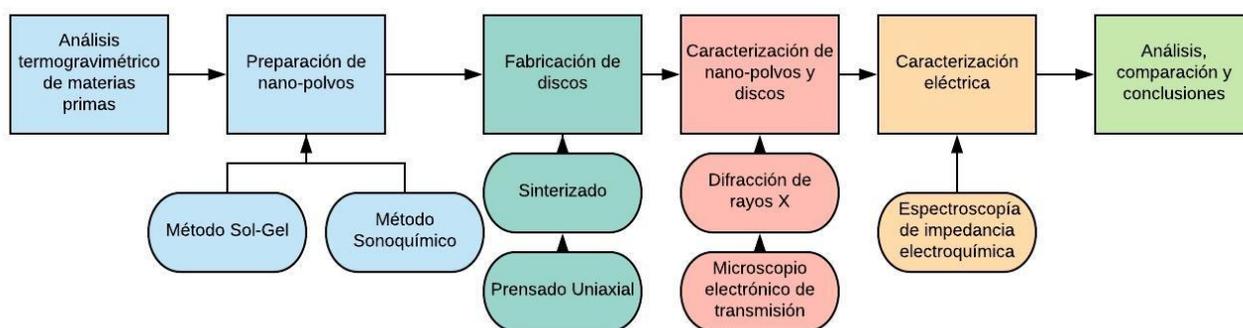


Figura 3.1: Metodología. Fuente: Elaboración propia

En primer lugar, se realiza la síntesis de nanopolvos de compuesto, partiendo por el análisis mediante termogravimetría de algunos precursores para conocer su peso molecular. Para la síntesis se utilizan los métodos de sol-gel y sonoquímico.

Los nanopolvos de material obtenidos se analizan mediante difracción de rayos X y microscopio electrónico de transmisión. Luego se procede a la preparación de discos densificados de material mediante prensado uniaxial y sinterizado.

Luego a los discos densificados se les realiza un pulido superficial y limpieza para realizar difracción de rayos X y un ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica para la caracterización eléctrica de los materiales.

Finalmente se realiza un análisis de los resultados obtenidos durante este proceso y se realizan comparaciones entre los materiales a estudiar con los materiales para electrolitos existentes en la bibliografía.

Durante la experimentación y el análisis se requieren tres tipos de recursos, que son, reactivos químicos para la síntesis del material, equipamiento necesario para el desarrollo del trabajo y conexiones eléctricas para el ensayo de impedancia. A continuación se detallan los recursos utilizados durante el trabajo.

### **Reactivos**

- Nitrato de Estroncio.  $\text{N}_2\text{O}_6\text{Sr}$  (Sigma-aldrich)
- Nitrato de Bario.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-aldrich)
- Hidrato de nitrato de Galio.  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-aldrich)
- Hexahidrato de nitrato de Magnesio.  $\text{MgN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-aldrich)
- Hidrato de nitrato de Lantano.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-aldrich)
- Agua destilada.
- Ácido Cítrico. (Sigma-aldrich)
- Etilenglicol. (Sigma-aldrich)
- Hidroxido de sodio.  $\text{NaOH}$  (Sigma-aldrich)

### **Equipamiento**

- Balanza, agitadores y bomba de vacío. Laboratorio de materiales avanzados.
- Baño de sonicado. Laboratorio de materiales avanzados.
- Hornos. Laboratorio de materiales avanzados.
- Difractómetro. Departamento de Física.
- Microscopio electrónico de transmisión. Departamento de Geología.
- Termogravímetro. Departamento de Ing. Química.
- Máquina par tracción-compresión. Laboratorio de mecánica.
- Pulidora. Laboratorio de Ciencias de los materiales.
- Potenciostato. Laboratorio de electroquímica.

### **Conexiones eléctricas**

- Mallas de plata.
- Cables de plata.
- Pintura de plata.
- Tubos de alúmina.

# Capítulo 4

## Procedimiento Experimental

En esta sección se dan a conocer los distintos procedimientos que se utilizaron durante cada una de las etapas de la fabricación y caracterización de los materiales fabricados. Los procedimientos de TGA, TEM y XRD son realizados por externos, por lo que se resumen los realizados por el estudiante.

El procedimiento utilizado para el método Sol-Gel se basa en el utilizado por Biswal et al. [9] para sintetizar LSBGM y para el método sonoquímico el utilizado por Canales et al. [13] para sintetizar  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

Tanto para el método sol-gel como para el método sonoquímico se comienza con el cálculo de cantidades estequiométricas de los materiales precursores a utilizar para preparar el material deseado.

Debido a que algunos de los materiales disponibles no cuentan con sus contenidos de agua en sus especificaciones ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) se realiza el ensayo de TGA para conocer sus fórmulas y poder realizar el cálculo de cantidades estequiométricas.

Con las cantidades estequiométricas de material a utilizar se comienza con cada uno de los métodos.

### 4.1. Método sol-gel

El caso del método sol-gel se resume en la figura 4.1: se disuelven los materiales por separado en aproximadamente 100 ml de agua destilada, esto se realiza mediante agitadores magnéticos para mantener una mezcla homogénea, luego se juntan los materiales precursores en 1 recipiente.

Se le añade ácido cítrico a la mezcla, 1 mol por cada mol de nitrato que existe en las materias primas y también se le añade etilenglicol (1/3 de los moles de ácido cítrico), para generar el gel combustible.

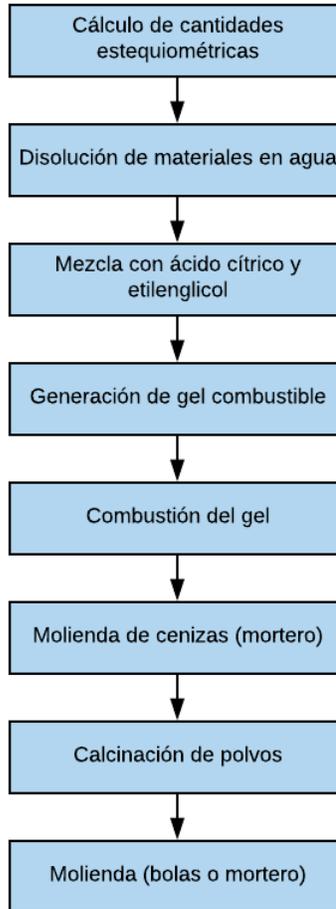


Figura 4.1: Procedimiento para método sol-gel.

Esta solución es calentada hasta  $100^{\circ}\text{C}$  en un mezclador magnético constantemente mezclando. Se espera hasta la evaporación del agua y generación del gel deseado en aproximadamente 5h.

Luego, se traspasa el contenedor del gel a un horno donde se hace combustión del gel a  $400^{\circ}\text{C}$  por 1 hora.

Se obtienen cenizas amorfas que son molidas en un mortero para tener un polvo homogéneo y se realiza el calcinado del polvo a  $1.000^{\circ}\text{C}$  por 5h, con una rampa de calentamiento de  $200^{\circ}\text{C}$  por hora.

Los polvos calcinados son molidos mediante mortero nuevamente para obtener un polvo homogéneo. Se realiza un sintetizado utilizando para esta etapa molienda por bolas durante 14h en atmósfera de aire y 2h en atmósfera de etanol. Esto se realiza en un recipiente que se deja en un torno durante los tiempos mencionado.

## 4.2. Método sonoquímico

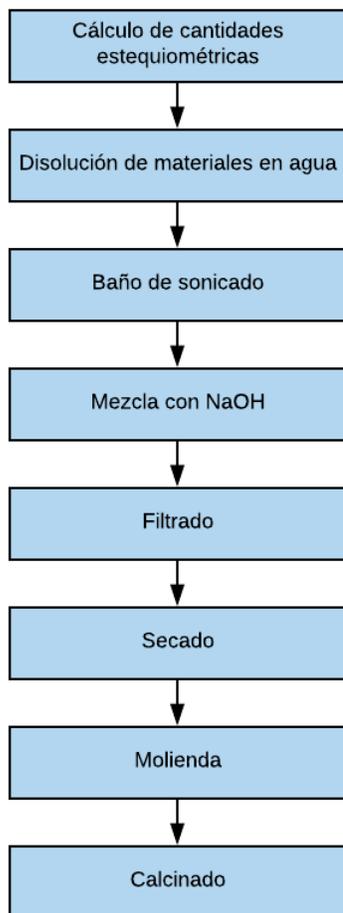


Figura 4.2: Procedimiento para método sonoquímico.

El método sonoquímico se resume en la figura 4.2. En primer lugar se realiza la disolución de materiales precursores en 100 ml de agua destilada mediante agitadores magnéticos. Para luego traspasar la solución a un baño de sonicado por 1 hora a aproximadamente 50 Hz, mientras la solución está en el baño de sonicado, se mezcla constantemente y se le agregan lentamente 30 g de NaOH disueltos en 50 ml de agua destilada.

La mezcla obtenida se filtra con ayuda de un filtro y una bomba de vacío hasta reducir su pH a 7.

Una vez filtrada la solución se procede a secarla a 120°C durante 1h. El material obtenido se muele en un mortero para tener polvo homogéneo y se calcina a 1000°C por 5 horas, con una curva de temperatura de 200°C por hora tanto para el calentamiento como el enfriamiento.

### 4.3. Fabricación de discos

La fabricación de discos se resume en la figura 4.3, en primer lugar se realiza prensado del material, se fabricaron discos prensados a 100 MPa y a 90 MPa. El molde que se utiliza para la fabricación de los discos es de 12 mm de diámetro, de acero inoxidable.



Figura 4.3: Procedimiento para la fabricación de discos.

Una vez prensados los discos, se obtienen discos compactos porosos de material que se les realiza un posterior sinterizado.

Para el proceso de sinterizado se utilizan 3 diferentes curvas de temperatura. Sinterizado a 1.400°C por 8 horas con curva de temperatura de 60°C por hora para subida y bajada de temperatura. Sinterizado a 1.400°C por 36 horas con curva de subida y bajada de temperatura de 100°C por hora y sinterizado a 1.400°C con curva de subida de temperatura de 100°C por hora y bajada de temperatura a 30°C por hora.

Luego de obtener los discos densificados de material se realiza un pulido en seco con una pulidora de discos giratorios, para de este modo obtener un disco uniforme, sin defectos superficiales considerables. Esto se realiza utilizando lijas de entre 320 y 3.000 granos de norma americana y utilizando velocidades angulares de entre 0 y 500 rpm. Luego se limpia la superficie lijada en una tina de ultrasonido, para retirar los polvos depositados durante el pulido.

### 4.4. Ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica

Para el ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica se utiliza un procedimiento similar al realizado por Biswal et al. [9] para el estudio de LSBGM. El procedimiento de

preparación de las muestras se resume en la figura 4.4.

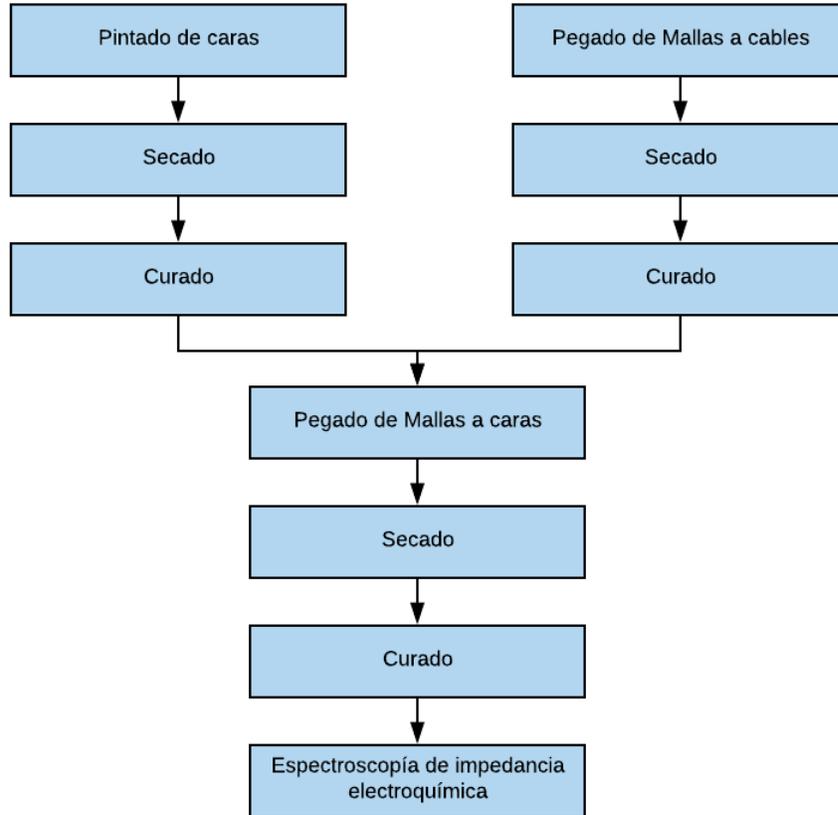


Figura 4.4: Procedimiento de preparación de muestras para EIS.

Se deben preparar los discos simulando una celda combustible, es por esto, que se le debe añadir plata a las caras para simular el cátodo y el ánodo de las celdas.

Para esto, en primer lugar se pintan las caras del disco con pintura de plata, y se procede a secar la pintura a  $105^{\circ}\text{C}$  por 1 hora, luego se realiza el proceso de curado de la pintura a  $800^{\circ}\text{C}$  por 1h, con una curva de calentamiento y enfriamiento de  $60^{\circ}$  por hora.

En paralelo, se tienen 4 cables de plata y 2 mallas de plata de diámetro similar a los discos fabricados, 2 cables se pegan a cada malla con pintura de plata y se realiza el mismo proceso de secado y curado de la pintura.

Luego de tener los discos con pintura de plata en las caras, se realiza el pegado de las mallas de plata a cada una de las caras, simulando el cátodo y el ánodo de la celda y permitiendo las mediciones electroquímicas. El pegado se realiza con pintura de plata, realizando el mismo procedimiento anterior para el secado y curado de la pintura.

Una vez pegadas las mallas al disco, se procede a realizar el experimento de espectroscopía de impedancia electroquímica, esto se realiza en un horno tubular y con la ayuda de un potencióstato. Se inserta en el horno el tubo de ensayo, conteniendo el disco a analizar y

se le inyecta aire para simular las condiciones de operación del material. El flujo de aire se regula mediante un flujómetro electrónico. Además se inserta en el horno una termocupla para tener una referencia de la temperatura dentro del horno. Se tapan las caras del horno con lana mineral para evitar la salida del calor del horno y se conectan los 4 cables al potenciostato.

Se realizan mediciones de impedancia en un rango de entre 300°C y 600°C cada 100°C, con ayuda de un programa computacional que controla al potenciostato. Se utiliza un rango de frecuencias de entre 0,01 Hz y 100.000 Hz, y un voltaje de activación de 70mV. Se obtienen los resultados en forma de diagramas de Bode y Nyquist que luego son analizados.

# Capítulo 5

## Resultados

### 5.1. Termogravimetría

El ensayo de termogravimetría se realiza para encontrar el contenido de agua del nitrato de galio y el nitrato de lantano que no están especificados por el fabricante de los materiales.

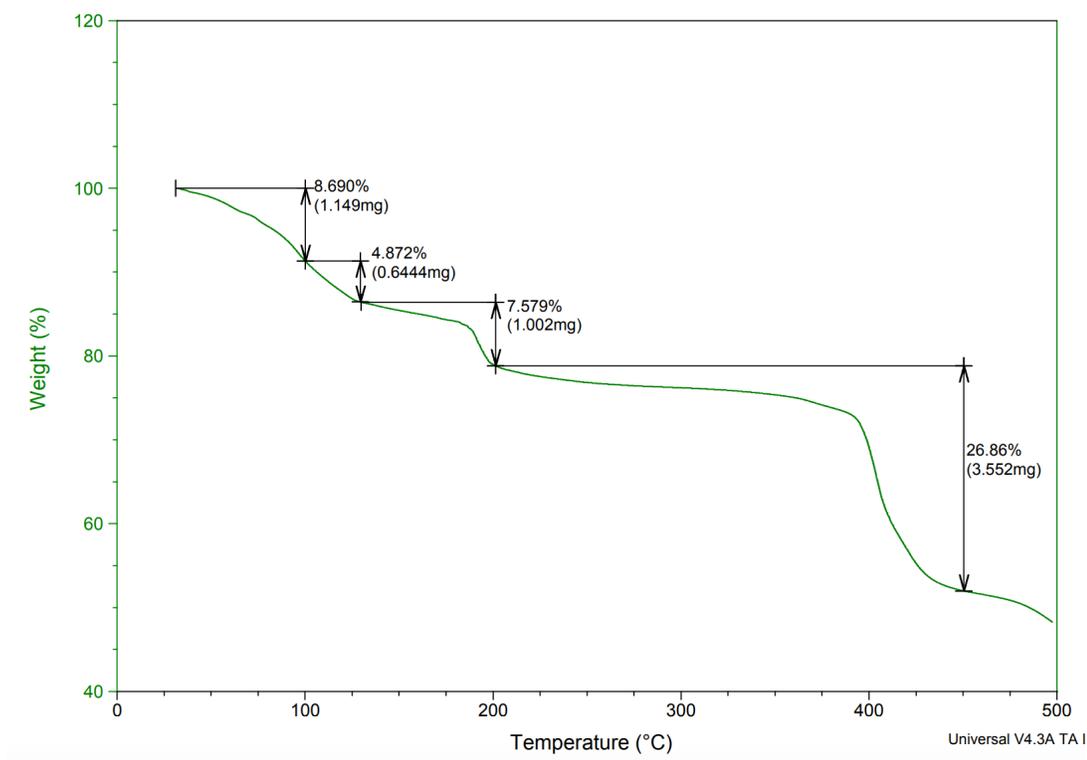


Figura 5.1: Análisis Termogravimétrico de nitrato de lantano.

Para el caso del nitrato de lantano ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) se observa en la figura 5.1 que un total de 6,347 [mg] de los 13,226 [mg] analizados salen del material al calentarlo hasta 500[°C] con una tasa de 5 [°C/min], lo que corresponde a un  $x=4,821$ , lo que se aproxima a  $x=5$  y se

obtiene un peso molecular total para el nitrato de Lantanio de  $M_w=414,9966$  [g/mol].

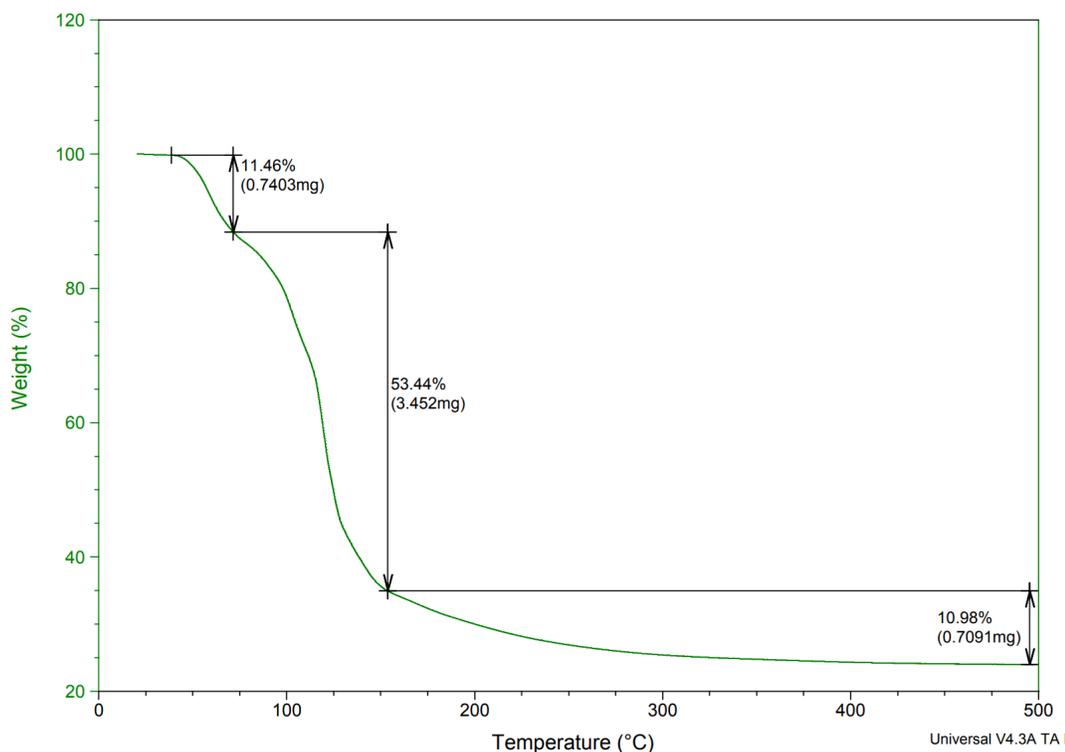


Figura 5.2: Análisis Termogravimétrico de nitrato de galio.

Para el caso del nitrato de galio ( $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) se observa en la figura 5.2 que un total de 4,9014 [mg] de los 6,459 [mg] analizados salen del material al calentarlo hasta 500[°C] con una tasa de calentamiento de 5[°C/min], lo que corresponde a un  $x=4$ , obteniendo un peso molecular de  $M_w=327,8012$  [g/mol].

Con estos resultados y los datos del fabricante, se pueden calcular las cantidades estequiométricas de materias primas necesarias para fabricar los nanopolvos deseados.

## 5.2. Síntesis de nanopolvos

Se realiza el cálculo de las cantidades estequiométricas para la fabricación de cada uno de los materiales mediante los métodos sol-gel y sonoquímico, y se multiplican por un factor para reducir las cantidades de materia prima y obtener una cantidad de polvos suficiente para fabricar los discos deseados, debido a que si se utilizara la masa sin reducirla con el factor, se obtendrían cantidades muy grandes de polvos. Se utiliza la siguiente fórmula para calcular cada una de las masas necesarias para fabricar los materiales:

$$\text{Masa} = M_w * m * f \quad (5.1)$$

Con  $m$  los moles del material en la fórmula (por ejemplo para  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,

en el caso de La  $m = 0,8$ ),  $f$  el factor para reducir la masa y  $Mw$  la masa molecular de la materia prima. Se obtienen las siguientes cantidades estequiométricas para cada uno de los casos:

Tabla 5.1: Cantidades estequiométricas de material

<b>Materiales</b>	<b>La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,15</sub>Ba<sub>0,05</sub>Ga<sub>0,8</sub>Mg<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	<b>La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>Mg<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub></b>
<b>La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</b>	6,639 [g]	9,959 [g]
<b>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Sr</b>	0,635 [g]	1,270 [g]
<b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	0,261 [g]	0 [g]
<b>Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	5,245 [g]	7,867 [g]
<b>MgN<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>	1,026 [g]	1,539 [g]

En el caso de LSBGM se utilizó un  $f=0,02$  y en el caso de LSGM un  $f=0,03$ . Las cantidades estequiométricas se calcularon utilizando los siguientes pesos moleculares:

Tabla 5.2: Pesos moleculares de los materiales precursores

<b>Materiales</b>	<b>Mw [g/mol]</b>
<b>La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</b>	414,99
<b>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Sr</b>	211,63
<b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	261,34
<b>Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	327,80
<b>MgN<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>	256,41

Para el caso de la fabricación mediante el método sol-gel, además se deben calcular las cantidades de ácido cítrico y etilenglicol que se deben añadir a la mezcla. Para esto en el caso de los moles de ácido cítrico se requiere 1 mol por mol de nitrato, de las ecuaciones se obtiene que hay 5,6 moles de nitrato en ambos casos, utilizando un peso molecular  $Mw = 192,12[g/mol]$  se requiere 21,517[g] de ácido cítrico en el caso del LSBGM y 32,276[g] en el caso de LSGM. La cantidad de etilenglicol necesaria corresponde a 1/3 de los moles de nitrato en cada caso, utilizando un  $Mw = 62,07[g/mol]$ , se requieren 2,317 [g] de etilenglicol en el caso de LSBGM y 3,476 [g] en el caso de LSGM.



Figura 5.3: Formación de Gel.

En la primera fabricación de materiales, se utiliza el método sol-gel para fabricar una muestra de LSBGM, en la figura 5.3 se muestra la solución de las materias en agua destilada, siendo agitada y calentada para la formación del gel deseado. En la figura 5.4 se observa el gel obtenido luego de la evaporación del agua. Luego se procede a la combustión del gel, obteniendo las cenizas que se muestran en la figura 5.5. Con este proceso, se obtienen polvos luego de una etapa de molienda en mortero, en la figura 5.6 se observa la molienda de las cenizas. Finalmente estos polvos se calcinan, obteniendo los polvos de la figura 5.7.

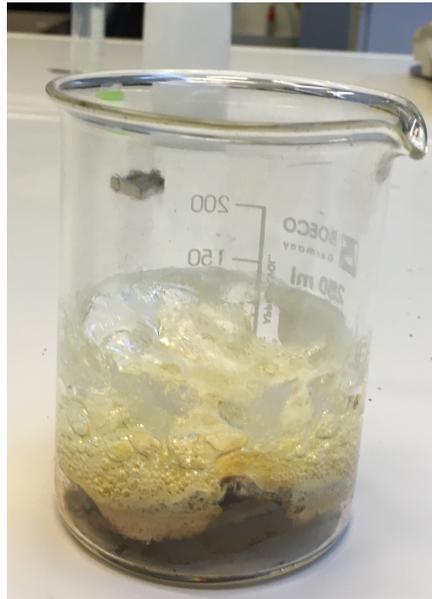


Figura 5.4: Gel obtenido.



Figura 5.5: Cenizas luego de combustión.



Figura 5.6: Molienda de polvos en mortero.



Figura 5.7: Polvos Calcinados.

Luego de pasar por los diferentes procedimientos, de los 13,806 [g] utilizados de materias primas, se obtienen 4,507 [g] de nanopulvos de LSBGM, esto debido a que se utilizan solo los moles de materia prima que corresponden a los materiales correspondientes (se eliminan los nitratos) y además existen pequeñas pérdidas durante cada uno de los procedimientos realizados.

Después se realiza una síntesis de nanopulvos de LSBGM mediante el método sonoquímico. Se vuelve a realizar la mezcla de materias primas, esta vez agregando hidróxido de sodio para la síntesis del material. Luego de filtrar la mezcla 7 veces, se obtienen polvos con pH neutro y se proceden a secar, el material resultante se muele y se obtienen los polvos que se observan en la figura 5.8, son de color blanco, a diferencia de los obtenidos mediante el método sol-gel, debido a que en este proceso no existe combustión de los polvos. En este caso de los 13,806 [g] de materias primas utilizados, se obtienen 3,243 [g] de nanopulvos de LSBGM, este proceso tiene mayores pérdidas que el método Sol-Gel debido a los procesos de filtrado.



Figura 5.8: Polvos método Sonoquímico.

Finalmente, se repite el proceso del método sol-gel, con las cantidades de materiales precursores calculadas para sintetizar LSGM, la diferencia con el caso anterior, es que en este caso se realiza el procedimiento de molienda por bolas de parte de los polvos luego de el calcinado, en la figura 5.9 se observa la molienda por bolas realizada. En este caso se obtienen un total de 5,943 [g] de 20,636 [g] de materiales precursores, esto debido a pérdidas similares a las del procedimiento en el caso de LSBGM sumado con pérdidas durante procedimiento de molienda por bolas, debido al secado del etanol.



Figura 5.9: Molienda por bolas.

### 5.3. Fabricación de discos

Para la fabricación o densificación de los discos, se utiliza el procedimiento descrito en la sección de procedimiento experimental, se obtuvieron discos densificados mediante los 3 procesos descritos, en particular para LSBGM se obtuvieron 2 discos, uno con la curva de

1.400°C por 8h y uno con la curva de 1.400°C por 36h, en ambos casos se obtuvieron discos densificados sin mayores grietas superficiales. En el caso del LSGM se hicieron 4 síntesis antes de obtener el disco densificado sin problemas de grietas o sin dobles fases. En la tabla 5.3 se observan los resultados de los espesores y pesos de los discos obtenidos. Además en la figura 5.10 se observa el disco de LSBGM sinterizado por 8h a 1.400°C sin pulir, en la figura 5.11 se observan 2 discos de LSBGM compactados antes de sinterizar y en la figura 5.12 se observa un disco de LSGM con grietas presentes luego de ser sinterizado y pulido.

Durante la fabricación de LSGM se puede apreciar claramente que existen problemas para obtener discos densificados sin problemas superficiales ni de grietas, al contrario, los discos de LSBGM se obtienen bien densificados y sin grandes grietas ni fases intermedias, tal como se espera según la investigación de Biswal et al.[9]. Con esto se puede decir que el añadir bario en conjunto al estroncio en sitio del lantano disminuye las complejidades de fabricación de LSGM.

Tabla 5.3: Masa y espesores de los discos densificados

Material	Método y tiempo	Masa	Espesor
LSBGM	Sol-gel 8h	1,5 g	2,24 mm
LSBGM	Sol-Gel 36h	0,7 g	0,83 mm
LSGM	Sol-Gel 36h	1,0 g	1,74 mm



Figura 5.10: Disco de LSBGM sinterizado por 8h a 1.400°C.



Figura 5.11: Discos de LSBGM compactados para sinterizar.



Figura 5.12: Disco de LSGM con grietas.

## 5.4. Difracción de rayos X

Se realiza difracción de rayos X a cada una de las muestras fabricadas, tanto a los polvos sintetizados como a los discos densificados, los polvos sintetizados corresponden a LSBGM calcinado a 1.000°C por 5h para método Sol-Gel y método sonoquímico. Para polvos de LSGM no se realiza difracción de rayos X debido a los resultados obtenidos para los casos anteriores, que muestran que no se forman las fases deseadas con la calcinación de los nanopolvos, sino que es necesario el sinterizado. Los discos densificados que son analizados en difracción de rayos X corresponden a LSBGM sinterizado a 1.400°C por 5h para método Sol-Gel, LSBGM sinterizado a 1.400°C por 36h para método Sol-Gel, LSBGM sinterizado a 1.400°C por 36h para método sonoquímico y LSGM sinterizado a 1.400°C por 36h para método Sol-Gel, con polvos molidos mediante molienda de bolas, se realiza la molienda de bolas para este caso para probar si existe una reducción en la cantidad de impurezas.

A continuación se muestran comparaciones de las diversas difracciones de rayos X realizadas, los resultados de estos ensayos son analizados mediante el programa X-Pert HighScore Plus, comparando los picos observados con la base de datos del Centro Internacional de Datos para Difracción. Además se comparan los resultados obtenidos con diversos papers estudiados en la bibliografía. Los diagramas muestran la intensidad de los picos en unidades arbitrarias y el doble del ángulo de incidencia para la difracción.

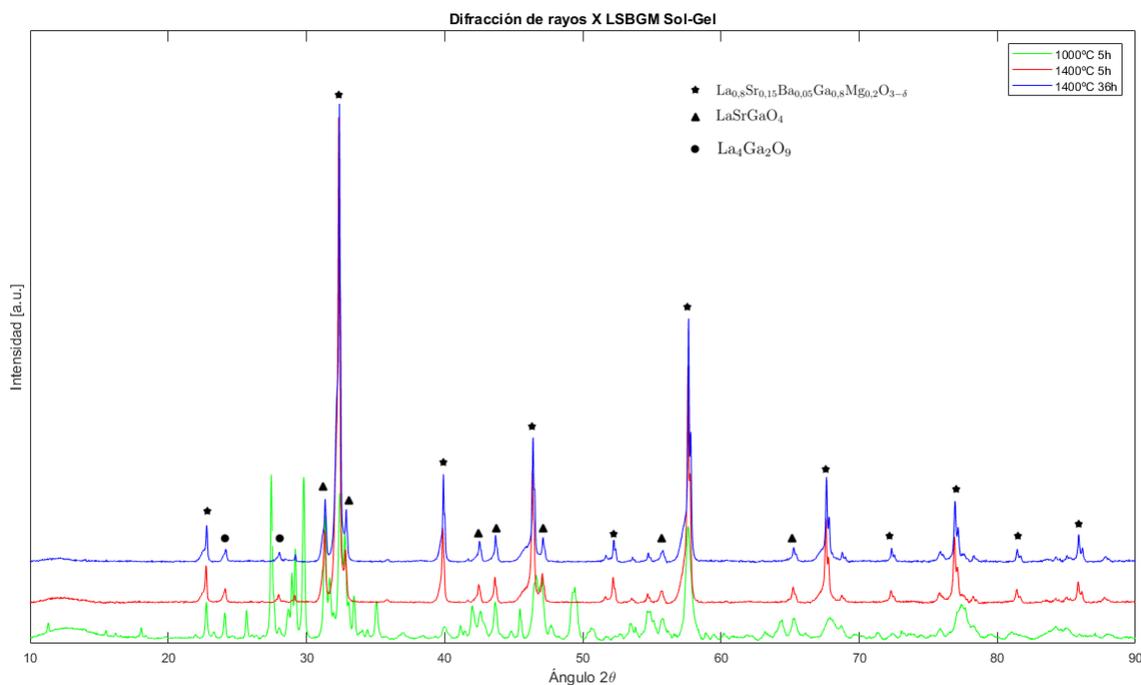


Figura 5.13: Difracción de rayos X para LSBGM sinterizado mediante Sol-Gel.

Inicialmente, en la figura 5.13 se comparan los difractogramas de los polvos de LSBGM sintetizados mediante sol-gel (verde), y los discos de LSBGM sinterizados a partir de esos

polvos durante 5h (rojo) y durante 36h (azul). A partir del difractograma de los polvos calcinados, se puede observar que existe una gran cantidad de picos, esto significa que al calcinar los polvos no se alcanza a sintetizar completamente el material esperado, por lo que se debe analizar los discos sinterizados para encontrar el material requerido. Para las difracciones de los discos densificados se observa el  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  marcado con estrellas, estos picos se obtienen del estudio realizado por Biswal et al. [9], las impurezas encontradas corresponden a  $\text{LaSrGaO}_4$ , comparadas con los picos observados en el estudio realizado por Cho et al. [15], y  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ , comparados con los picos observados en el estudio realizado por Traina et al. [16].

En los artículos mencionados anteriormente se indica que para evitar la generación de estas impurezas es necesario aumentar el tiempo de sinterizado, además al aumentar el tiempo de sinterizado, se mejora la densificación del disco, por lo que luego de analizar la difracción de rayos X del disco de LSBGM sinterizado durante 5 horas, se decide aumentar el tiempo a 36h. Según los análisis del programa X'Pert HighScore para el caso de 36h se obtiene una mayor coincidencia de los picos con los datos conocidos de  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  pero existen las mismas impurezas anteriormente obtenidas.

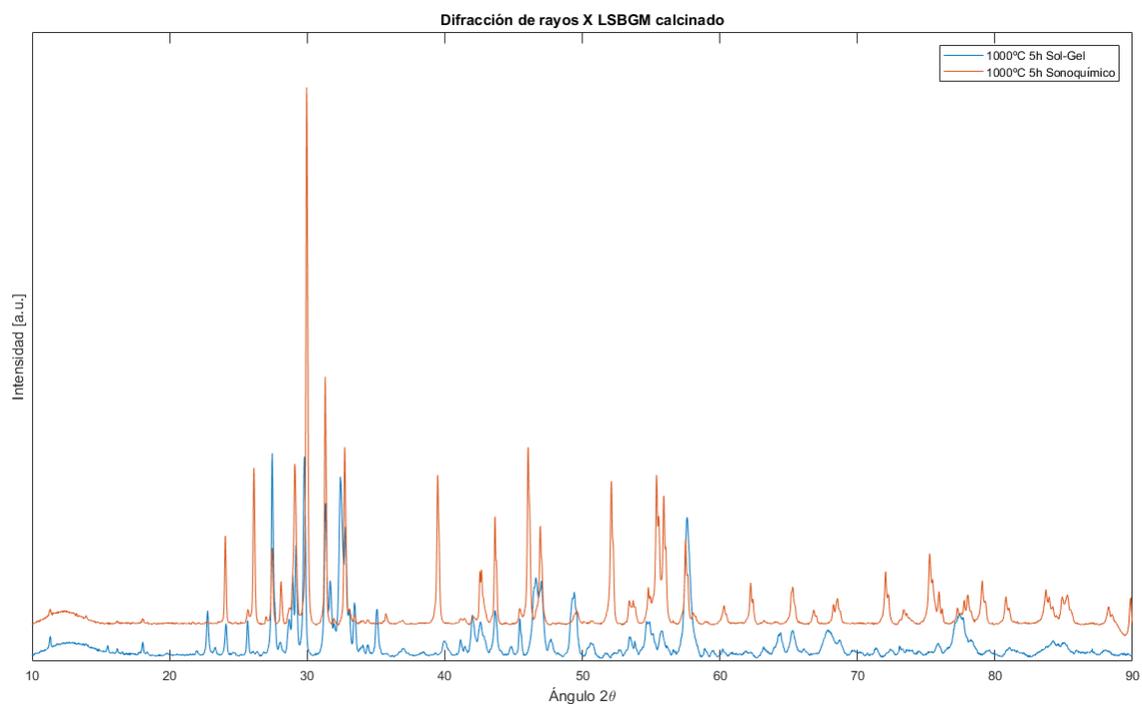


Figura 5.14: Difracción de rayos X de polvos de LSBGM calcinados por métodos Sol-Gel y Sonoquímico.

En la figura 5.14 se observan los difractogramas de los polvos calcinados, sintetizados tanto por método Sol-Gel (azul) como por método sonoquímico (naranja), en este diagrama no se marcan los picos ya que no se alcanzan a formar los materiales por completo, esto quiere decir que mediante la calcinación a 1.000°C no se alcanza la energía necesaria para la síntesis de los materiales, por lo que sirve principalmente para comparar los picos de el

mismo material sintetizado mediante 2 métodos distintos, se aprecia claramente que existen amplias diferencias entre los picos de cada método, lo que nos dice que mediante el método sonoquímico no se sintetizó el mismo material que para el método sol-gel, por lo que se decide que las siguientes síntesis de materiales se realizan mediante el método sol-gel y no se considera el método sonoquímico. Esto debido a que los difractogramas de la figura 5.13 muestran que cuando se sinterizan los discos si se obtiene el material deseado, con impurezas.

Mediante el método sol-gel se obtienen fases de LSBGM y LSGM debido a que mediante los métodos de combustión si se alcanzan las reacciones de alta energía para generar el material, en cambio mediante el método sonoquímico no se alcanza la energía necesaria para la formación del material deseado. Según los estudios reportados en la literatura, se utilizan normalmente métodos de combustión para la sintetización de este material.

En la figura 5.15 se muestra la comparación de la difracción de rayos X de un disco densificado de LSBGM sintetizado mediante Sol-Gel (azul) y uno mediante el método sonoquímico (naranja), aquí se muestra con estrellas el  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , el material sintetizado mediante el método sonoquímico es claramente distinto al sintetizado mediante el método sol-gel, solo existen algunos picos coincidentes y son principalmente los correspondientes a algunas de las impurezas y la mayoría de los picos característicos del  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  no están presentes en este caso.

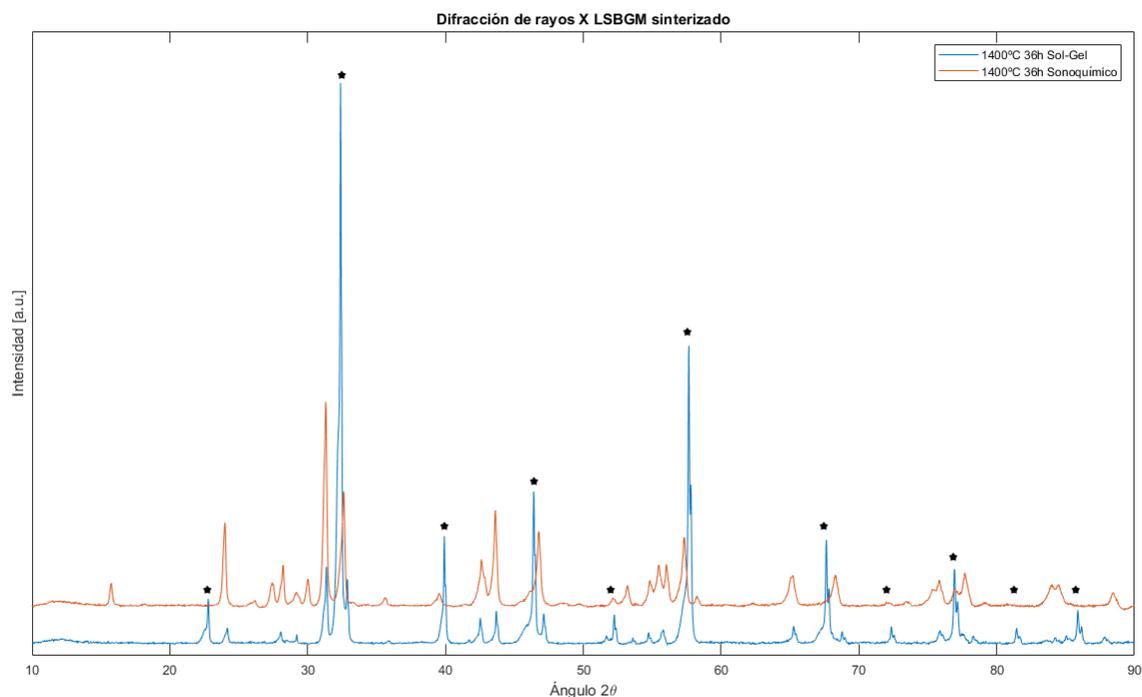


Figura 5.15: Difracción de rayos X para discos de densificados de LSBGM sintetizados por método Sol-Gel y Sonoquímico.

En la figura 5.16 se observa la comparación entre los difractogramas de LSBGM (azul) y LSGM (naranja) en el caso del LSGM se realizó molienda de bolas para observar si existía

una menor cantidad de impurezas al momento de sinterizar el material, en la figura 5.16 se puede observar que los materiales son similares y las impurezas no se reducen, y se mantienen, por lo que las impurezas pueden provenir del proceso de fabricación de los polvos mediante sol-gel y el método de molienda de bolas de los polvos calcinados no reduce la cantidad de impurezas del material sinterizado. Además se observan 2 perfiles bastante similares, esto es debido a que el dopaje con bario es bajo en comparación al estroncio, por lo que el material es similar cristalográficamente.

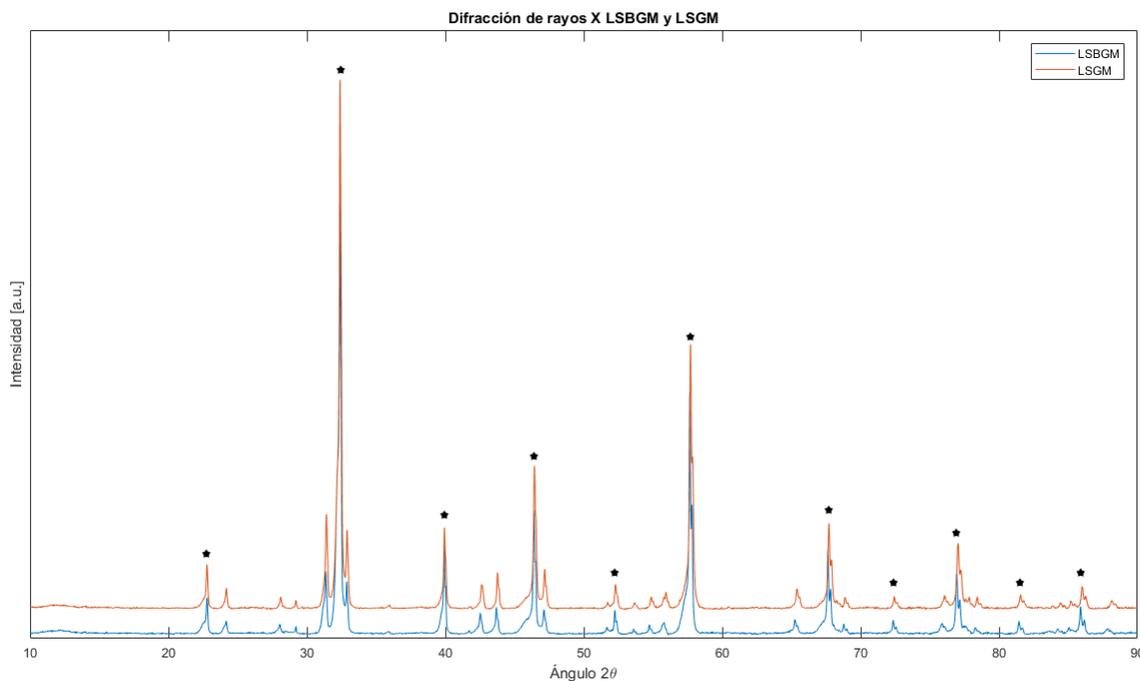


Figura 5.16: Difracción de rayos X para discos densificados de LSBGM y LSGM.

## 5.5. Microscopio electrónico de transmisión

A los nanopolvos de LSBGM y LSGM se les realiza un análisis con el microscopio electrónico de transmisión principalmente para conocer el tamaño de las partículas. Se utilizan los polvos calcinados de LSBGM obtenidos mediante método sol-gel y los polvos calcinados y molidos mediante molino de bolas para el LSGM. En el caso del LSBGM se obtiene un tamaño promedio aproximado de 271 nm y para el caso de LSGM de 465 nm. Estos tamaños fueron obtenidos analizando las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión mediante el programa Image J.

En las figuras 5.17 y 5.18 se observan algunas de las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de transmisión para ambos materiales, además de una difracción de electrones que indica que ambos materiales están cristalizados. En ambos casos se observan partículas o nanopolvos con bordes irregulares, lo que permite una buena densificación al ser sinterizados.

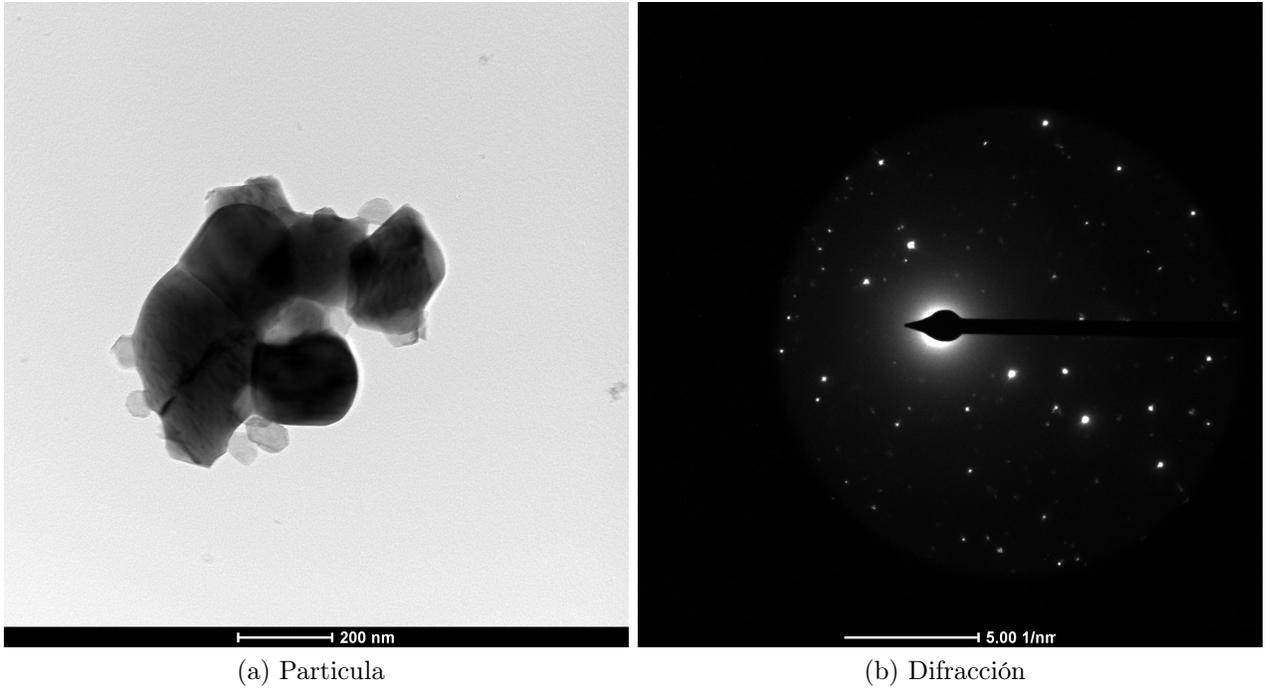


Figura 5.17: TEM de LSBGM

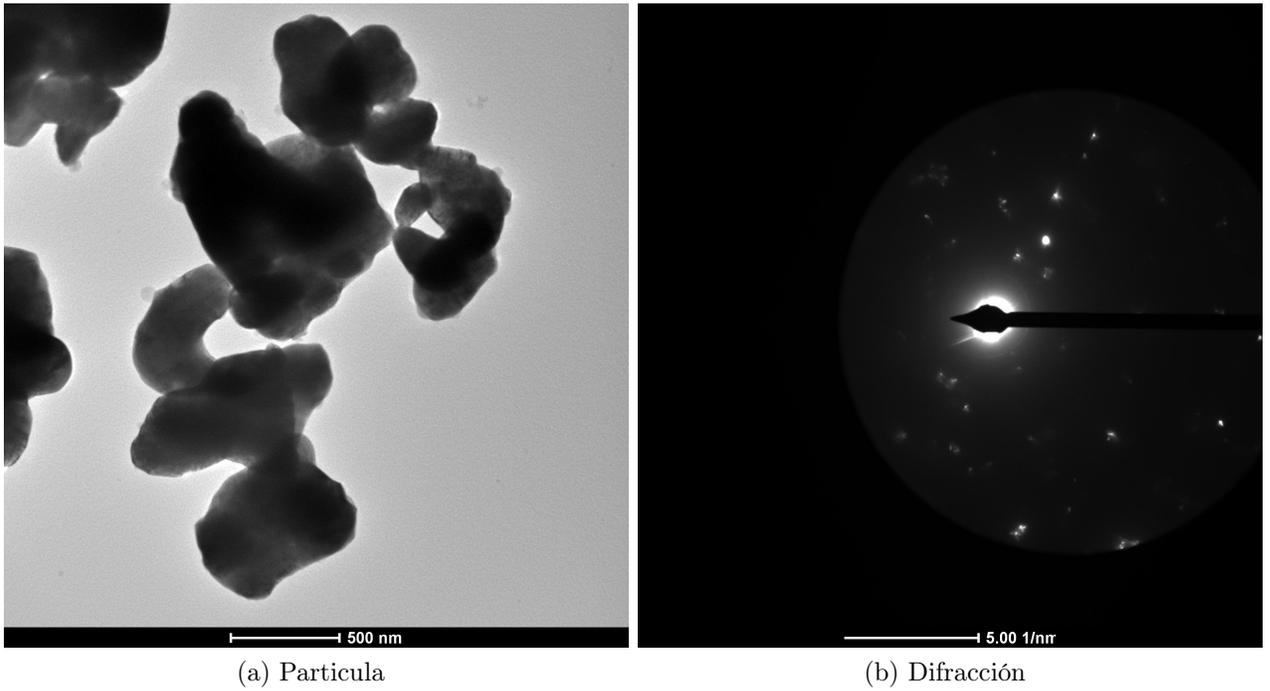


Figura 5.18: TEM de LSGM

## 5.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Los resultados obtenidos de espectroscopia de impedancia electroquímica mediante el procedimiento descrito en la sección anterior, se muestran en diagramas de Nyquist y Bode para cada una de las temperaturas de medición en cada disco medido. Estos diagramas relacionan la impedancia del circuito, las frecuencias utilizadas y las fases. Utilizando los diagramas se realiza una parametrización de las curvas utilizando un circuito teórico. En la figura 5.19 se observa el circuito utilizado, se decide utilizar este circuito en base al utilizado por Biswal et al. [9]. El ensayo a 300°C en ambos casos da resultados malos debido a la baja conductividad del material a esa temperatura, por lo que se decide que no se analizaran y se comienza desde los 400°C.

Los diagramas de Nyquist contienen 2 arcos semicirculares que representan la conductividad iónica del grano y la conductividad iónica del borde del grano [9]. La primera parte del circuito de referencia (5.19) se puede aproximar como la conductividad iónica del borde de grano del material y la segunda parte del circuito como la conductividad iónica del grano o el disco en sí. Para calcular la conductividad iónica en cada caso se utiliza la siguiente ecuación.

$$\sigma_{g/gb} = L/AR_{g/gb} \quad (5.2)$$

Con  $\sigma$  la conductividad iónica, L el espesor de los discos (2,24mm para LSBGM y 1,74mm para LSGM) y R la resistencia obtenida en cada caso según el circuito teórico. En ambos casos los materiales fueron sintetizados mediante sol-gel, se utiliza el disco sinterizado por 8h para el LSBGM y el sinterizado por 36h para el caso del LSGM.



Figura 5.19: Circuito de referencia. Fuente: Elaboración propia

Los elementos de fase constante o CPE (por su sigla en inglés) tienen parámetros que dependen de la aspereza superficial, el espesor del disco, la composición del disco y la distribución de corriente no uniforme en la cara del disco, por lo que se aproxima mejor mediante

estos elementos que mediante condensadores que solo tienen como parámetro la capacitancia de la cara o el disco.

Las resistencias representan una ruta de conductividad, y esto puede dar cuenta de la conductividad del interior del grano del material, por lo que se puede asociar a la conductividad iónica.

En el caso de la resistencia, se puede asociar a la difusión y conducción de iones de  $O^{2-}$  dentro del electrolito, en cambio los parámetros de los CPE, dan cuenta de las dispersiones de capacitancia que se producen en el material debido a las distribuciones no uniformes de corriente que se forman debido a las características particulares del disco.

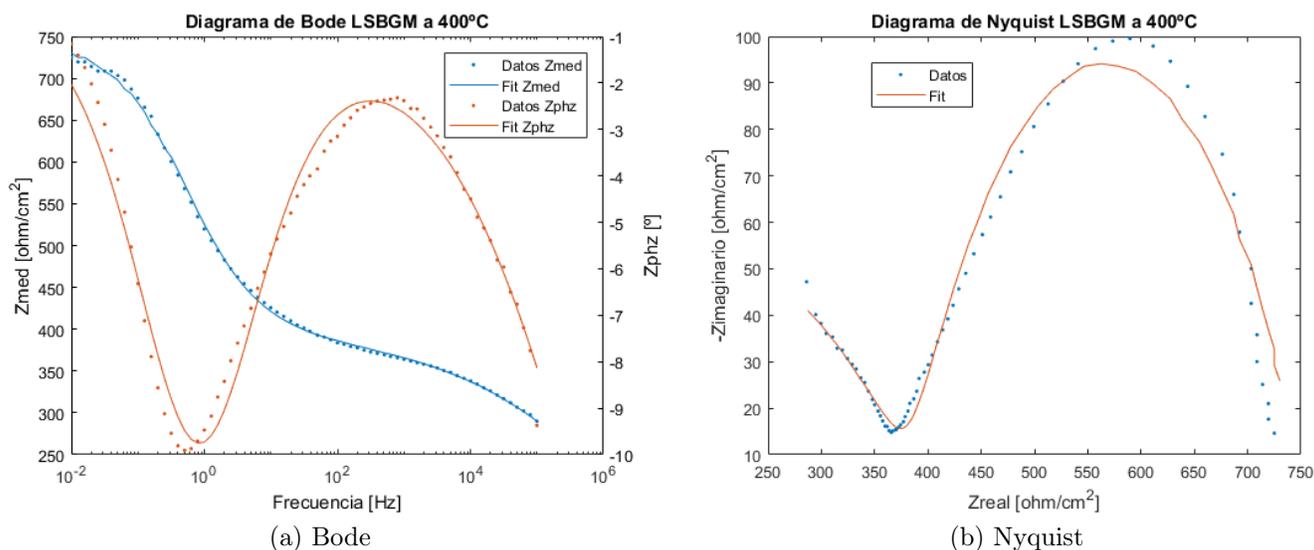


Figura 5.20: Resultados espectroscopia LSBGM a 400°C.

Los diagramas obtenidos del ensayo en el caso de LSBGM a 400°C se pueden observar en la figura 5.20 y como se observa, los resultados experimentales obtenidos se asemejan bastante al modelo utilizado, en este caso se obtiene un error respecto al modelo según chi-cuadrado de  $112,4 \times 10^{-6}$ , una conductividad iónica de borde de grano  $\sigma_{gb}=0,00062$  [S/cm], conductividad iónica de grano  $\sigma_g=0,00058$  [S/cm] resultando una conductividad iónica total de  $\sigma=0,00120$  [S/cm]. Esta conductividad es baja, pero esto es esperable para esta temperatura de operación, además se puede observar que la conductividad de borde de grano es similar a la conductividad del grano. Lo cual puede decir que la energía de activación tanto para el borde de grano como para el grano son similares a baja temperatura, por lo que las conductividades también lo son.

Para el caso de LSBGM a 500°C se pueden observar en la figura 5.21 y al igual que en el caso anterior, los resultados experimentales obtenidos se parecen al modelo utilizado, en este caso se obtiene un error respecto al modelo según chi-cuadrado de  $114 \times 10^{-6}$ , un error similar al caso anterior, se obtiene una conductividad iónica de borde de grano  $\sigma_{gb}=0,00354$  [S/cm], conductividad iónica de grano  $\sigma_g=0,00607$  [S/cm] resultando una conductividad iónica total de  $\sigma=0,00961$  [S/cm]. Se puede observar que aumenta la conductividad iónica total, a pesar de

que sigue siendo baja. En este caso la conductividad de borde de grano es aproximadamente la mitad de la conductividad del grano en si. Con esto se puede ir notando una disminución de la energía de activación del grano, por lo que se aumenta la conductividad respecto a la de borde de grano.

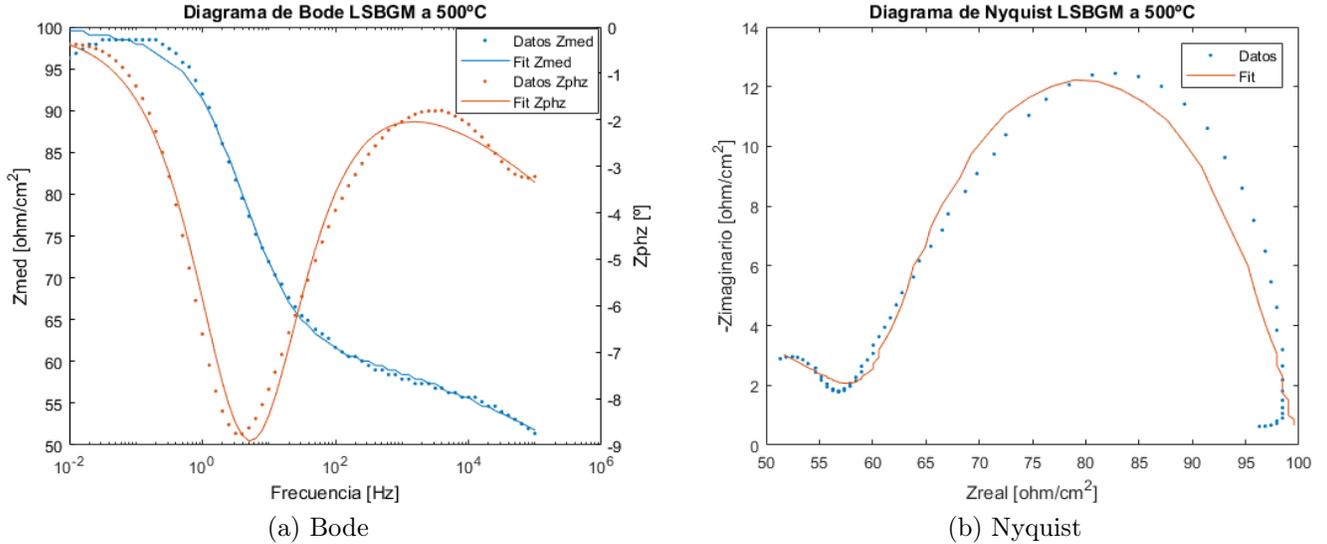


Figura 5.21: Resultados espectroscopia LSBGM a 500°C.

En el caso de LSBGM a 600°C como se observa en la figura 5.22 los resultados experimentales son similares a los del modelo teórico, aunque se tiene un error mayor según chi-cuadrado de  $259,9 \times 10^{-6}$ , una conductividad iónica de borde de grano  $\sigma_{gb}=0,01435$  [S/cm], conductividad iónica de grano  $\sigma_g=0,02382$  [S/cm] resultando una conductividad iónica total de  $\sigma=0,03817$  [S/cm]. Al igual que en el caso anterior se obtiene una conductividad iónica de borde de grano menor que la conductividad de grano, en este caso la conductividad total es similar a la estudiada por Biswal et al.[9] en el cual se obtiene una conductividad total de 0.046 [S/cm]. En el diagrama de Nyquist aparece un error para altas frecuencias, esto se debe a problemas en las conexiones y errores asociados a los cables durante el experimento. Esto afecta a la conductividad total, por esto se obtiene una menor conductividad.

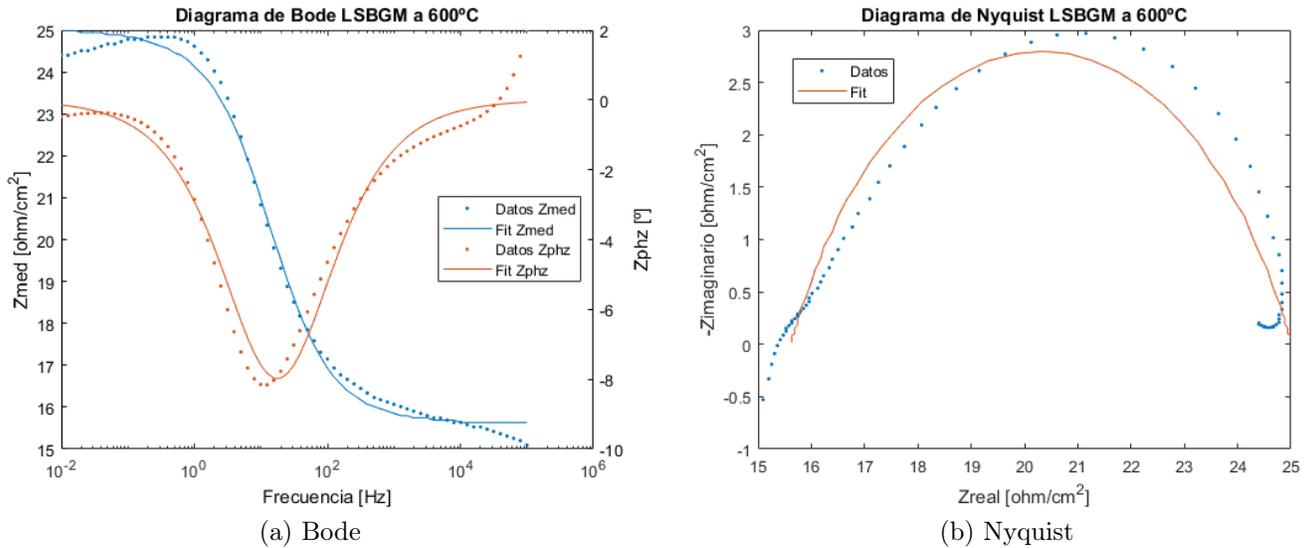


Figura 5.22: Resultados espectroscopia LSBGM a 600°C.

Los diagramas obtenidos del ensayo en el caso de LSGM a 400°C se pueden observar en la figura 5.23, en este caso se obtiene un error respecto al modelo según chi-cuadrado de  $21,16 \times 10^{-3}$ , bastante mayor al caso del LSBGM, esto se observa claramente en los gráficos ya que la curva del modelo tiene varias secciones en las que se aleja de la curva de los resultados, sobre todo en las zonas de baja frecuencia, se obtiene una conductividad iónica de borde de grano  $\sigma_{gb}=0,00129$  [S/cm], conductividad iónica de grano  $\sigma_g=0,00055$  [S/cm] resultando una conductividad iónica total de  $\sigma=0,00184$  [S/cm]. Esta conductividad es levemente mayor a la de la misma temperatura para LSBGM, pero esto se puede explicar por los problemas de aproximación del modelo teórico, de hecho en la sección de la conductividad iónica de grano, que es donde la curva mas se parece a la del circuito referencial, se obtienen conductividades similares respecto al LSBGM ( $0,00055$ [S/cm] vs  $0,00058$ [S/cm]). Lo cual es esperable debido a las bajas conductividades a 400°C, la conductividad de LSBGM debiera ser mayor, pero los resultados del modelo de LSGM no son confiables, debido al alto error en la zona de bajas frecuencias.

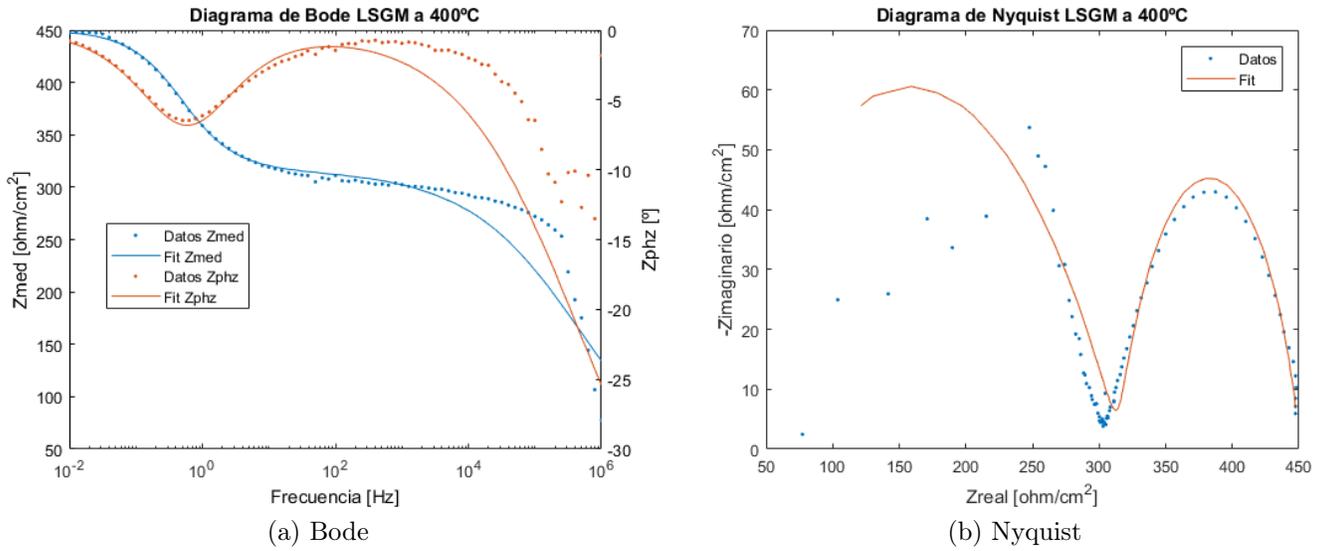


Figura 5.23: Resultados espectroscopia LSGM a 400°C.

En el caso de LSGM a 500°C se pueden observar los resultados en la figura 5.24 y como se puede observar también tiene un mayor error respecto al caso de LSBGM, el error disminuye respecto al caso de 400[°C], en este caso se obtiene un error respecto al modelo según chi-cuadrado de  $4,711 \times 10^{-3}$ , se obtiene una conductividad iónica de borde de grano  $\sigma_{gb}=0,00472$  [S/cm], conductividad iónica de grano  $\sigma_g=0,00454$  [S/cm] resultando una conductividad iónica total de  $\sigma=0,00925$  [S/cm]. Los resultados no son confiables, debido al alto error en el ajuste del modelo para el caso del LSGM.

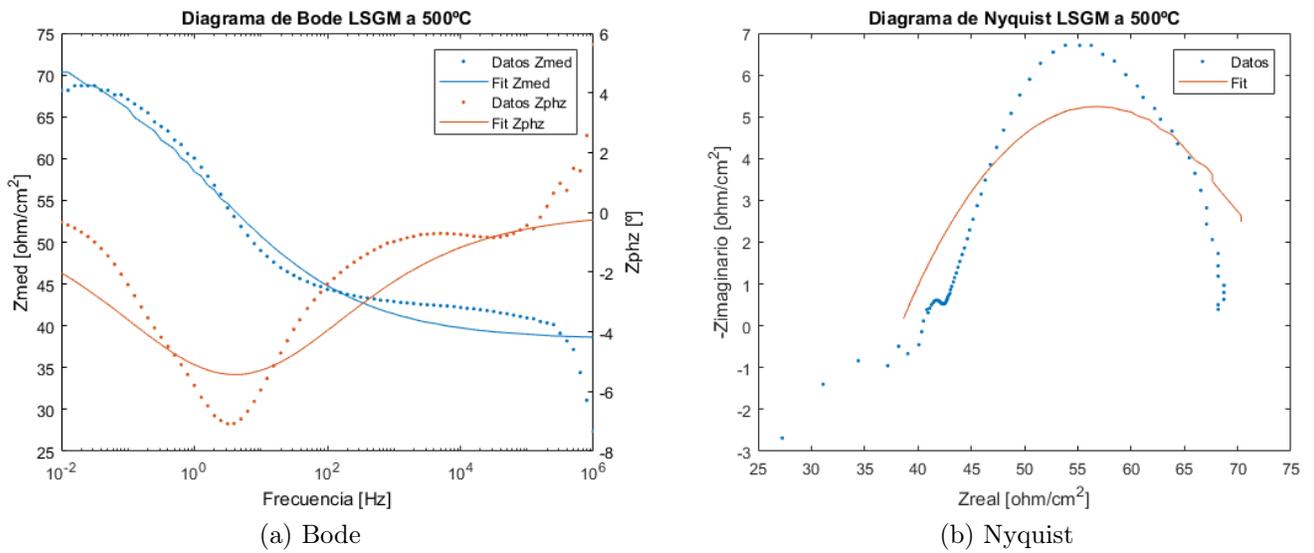


Figura 5.24: Resultados espectroscopia LSGM a 500°C.

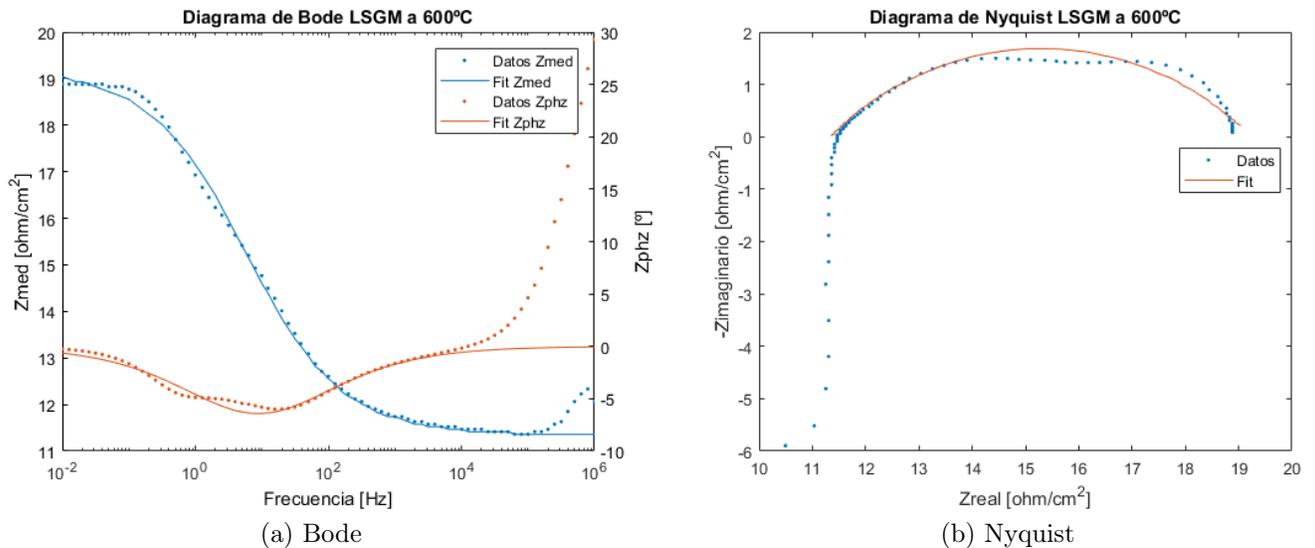


Figura 5.25: Resultados espectroscopía LSGM a 600°C.

Los diagramas obtenidos del ensayo de LSGM a 600°C se pueden observar en la figura 5.25 y tiene un error en el mismo orden de magnitud que los 2 anteriores, en este caso se obtiene un error respecto al modelo según chi-cuadrado de  $12,28 \times 10^{-3}$ , una conductividad iónica de borde de grano  $\sigma_{gb} = 0,01534$  [S/cm], conductividad iónica de grano  $\sigma_g = 0,02203$  [S/cm] resultando una conductividad iónica total de  $\sigma = 0,03727$  [S/cm]. La conductividad iónica total es menor a la del caso de LSBGM, pero mayor a la estudiada por Biswal et al. [9], que corresponde a 0,032 [S/cm], esto principalmente se debe a la diferencia del modelo con los resultados experimentales, y a los errores que se observan para la sección inicial del diagrama de Nyquist, que se deben a problemas con las conexiones a la 600°C, tal como ocurre con la prueba de 600°C para LSBGM.

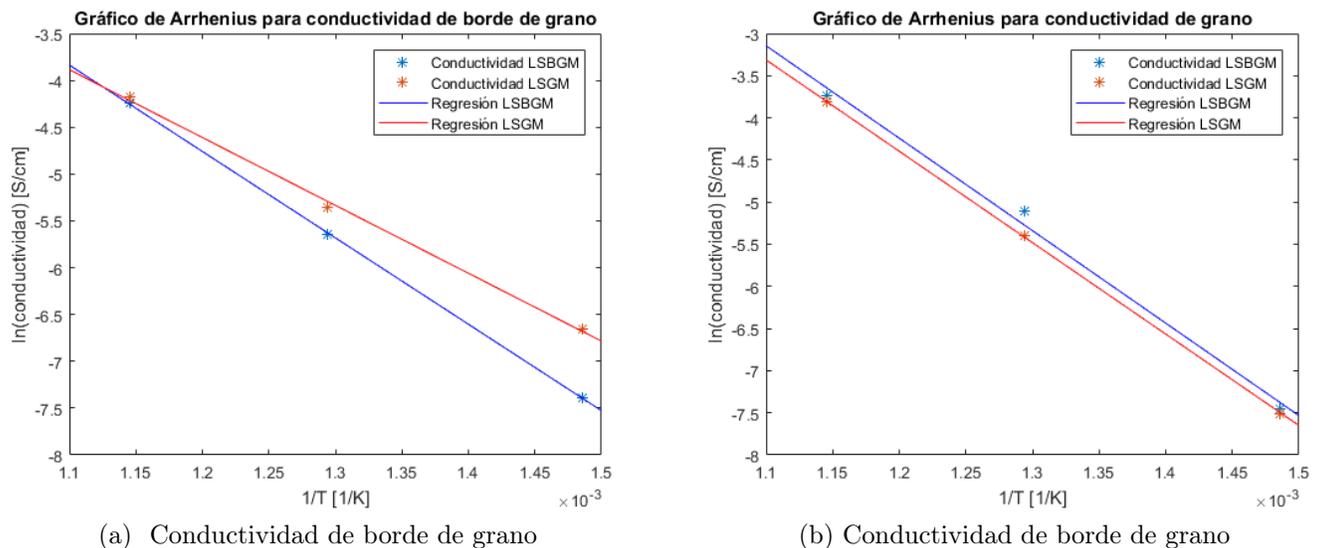


Figura 5.26: Gráfico de Arrhenius para conductividad de borde de grano.

Finalmente para calcular la energía de activación según la ecuación de Arrhenius se utilizan gráficos que relacionan la conductividad iónica y la temperatura de cada medición, mediante una regresión lineal de cada gráfico se obtienen las energías de activación. A continuación se muestra la ecuación de Arrhenius utilizada, con R la constante universal de los gases.

$$E_a = -R \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial (1/T)} \right] \quad (5.3)$$

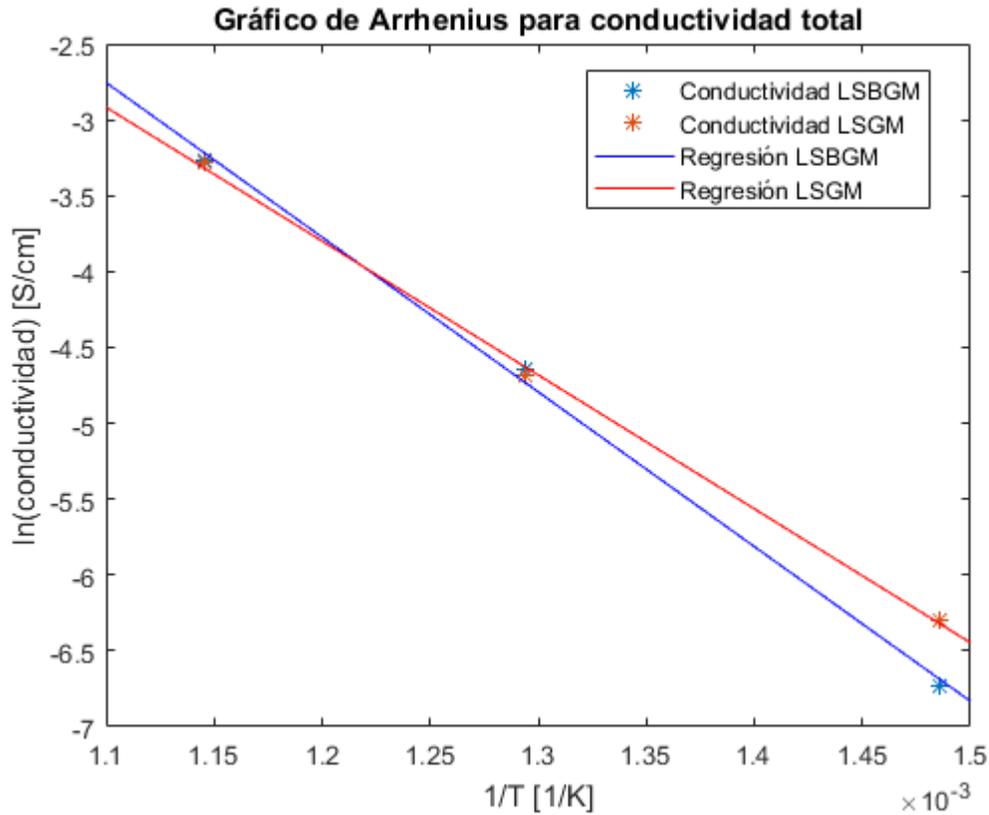


Figura 5.27: Gráfico de Arrhenius para la conductividad total.

Las energías de activación en electron-volt obtenidas de estos gráficos fueron para LSBGM  $E_{agb}=0,77$  [eV]  $E_{ag}=0,91$  [eV]  $E_{atotal}=0,85$  [eV] y para LSGM  $E_{agb}=0,60$  [eV]  $E_{ag}=0,90$  [eV]  $E_{atotal}=0,73$  [eV]. Estas energías de activación se encuentran en orden de magnitud similar a las estudiadas por Biswal et al.[9], pero pueden diferir debido a los problemas del ensayo.

En resumen las conductividades iónicas obtenidas se presentan en la tabla 5.4. Y al compararlas con los datos mencionados en el artículo de Morales et al.[7] se encuentran en el rango de magnitud y los valores del LSBGM superan a varias de las composiciones de LSGM fabricadas estudiadas en la literatura. Los valores de LSGM no son confiables.

Se observa que las conductividades a 600°C son mucho mayores a las conductividades a 400°C y 500°C, esto debido a que se alcanza la energía de activación y se realiza un

mayor traspaso de iones de oxígeno de un lado a otro del electrolito, obteniéndose una mayor conductividad total.

Tabla 5.4: Tabla resumen de conductividades iónicas

<b>Material y temperatura</b>	$\sigma_{gb}$ [S/cm]	$\sigma_g$ [S/cm]	$\sigma_{total}$ [S/cm]
<b>LSBGM 400°C</b>	0,001	0,001	0,002
<b>LSBGM 500°C</b>	0,004	0,006	0,010
<b>LSBGM 600°C</b>	0,014	0,024	0,038
<b>LSGM 400°C</b>	0,001	0,001	0,002
<b>LSGM 500°C</b>	0,005	0,004	0,009
<b>LSGM 600°C</b>	0,015	0,022	0,037

Las conductividades de borde de grano en ambos casos son similares para bajas temperaturas, y luego mayores para el grano que para el borde de grano, esto, debido a que tienen energías de activación similares a bajas temperaturas, pero a altas temperaturas, requiere menos energía transportar los iones por el grano que por el borde de grano, por lo que se obtienen mayores conductividades de grano, además, la conductividad de borde de grano está limitada por la forma de los granos, con lo que se pueden generar bloqueos para el paso de iones debido a irregularidades en la forma de los granos. Debido a que la conductividad de borde de grano depende de la forma y tamaño de los granos, se podría mejorar esta conductividad aumentando el tamaño de los granos, es decir, aumentando los tiempos de sinterizado.

Para el caso del LSGM, los resultados son poco confiables, principalmente debido a la formación de fases secundarias dentro del disco, que producen el bloqueo del paso de iones y además distorsiones en las frecuencias medidas durante el ensayo, además la baja confiabilidad de los resultados del LSGM se puede deber a problemas con las conexiones realizadas y los cables utilizados, es por esto que no se puede concluir con estos resultados. Además no es bueno comparar los resultados obtenidos de LSBGM con los de LSGM, debido a que se utilizan discos con distintos tiempos de sinterizado y distintas presiones para su fabricación, lo que genera discos con distintas densidades que pueden afectar a sus conductividades.

# Conclusión

Se logra fabricar una aleación de  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , a partir de nanopulvos sintetizados por método sol-gel, estudiando sus características morfológicas y cristalinas. También se fabrican discos densificados de LSBGM y LSGM. Además se logra estudiar la conductividad iónica del material.

Se calculan los pesos moleculares no especificados por el fabricante de los materiales precursores para la síntesis de LSBGM y LSGM mediante el ensayo de termogravimetría, con esto se calculan las cantidades estequiométricas necesarias para realizar la síntesis de los materiales deseados.

Se realizan 3 síntesis de materiales, 2 mediante el método sol-gel y 1 mediante el método sonoquímico, los resultados de las difracciones de rayos X permiten concluir que con ninguno de los métodos se logra fabricar nanopulvos de LSBGM o LSGM puro, debido a que se requieren de mayores temperaturas para su formación, además al comparar la síntesis mediante método sonoquímico con la del método sol-gel, se concluye que con el método sonoquímico no se logra producir el mismo material que en el método sol-gel, además posee más impurezas, esto debido a que no se alcanza la energía necesaria para la formación del material mediante este método y tiene mayores pérdidas de material debido a las filtraciones, por lo que si se desea obtener LSGM o LSBGM es preferible utilizar el método sol-gel.

Se fabrican 7 discos densificados mediante el proceso de compresión uniaxial y sinterizado. Los discos de LSBGM se fabrican con mayor facilidad y menos grietas e imperfecciones superficiales que los discos de LSGM, por lo que se concluye que al dopar el lantano con una combinación de bario y estroncio facilita la fabricación del material.

Se analiza mediante difracción de rayos X los discos densificados de cada material, se obtiene  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Ba}_{0,05}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  con impurezas, principalmente  $\text{LaSrGaO}_4$  y  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ . Además se realizan moliendas de los polvos calcinados mediante mortero y molino de bolas, y al comparar los difractogramas, no se encuentra una diferencia en la cantidad de impurezas obtenidas.

Mediante el microscopio electrónico de transmisión se mide el tamaño de los nanopulvos, tanto para LSBGM como para LSGM sintetizados mediante Sol-Gel y molidos por mortero y molino de bolas, se obtienen partículas de tamaños del orden de 271 nm para LSBGM y 465 nm para LSGM, en ambos casos se observan polvos de bordes irregulares, que permiten una buena sinterización y además se observa, mediante la difracción de electrones, que ambos materiales están correctamente cristalizados.

Finalmente, por medio de la espectroscopia de impedancia electroquímica, se obtienen las conductividades iónicas de LSBGM y LSGM, se obtiene un valor de  $\sigma=0,038$  [S/cm] para LSBGM a 600°C, y de  $\sigma=0,037$  [S/cm] para LSBGM a 600°C, que son similares a las reportadas en la bibliografía, pero debido a los resultados poco confiables del LSGM, no se puede concluir si al añadir bario se aumenta la conductividad iónica del compuesto.

Para futuros trabajos se espera que se analicen las propiedades mecánicas del material. Además se puede mejorar el estudio de las propiedades eléctricas aumentando la cantidad de mediciones. Para mejorar las mediciones de LSGM se podría fabricar nuevos discos, hasta lograr una menor cantidad de fases secundarias en el disco, para luego realizar el ensayo y comparar discos de LSBGM y LSGM fabricados bajo las mismas condiciones. También, se puede agregar al análisis de la espectroscopia de impedancia electroquímica, los electrodos de la celda, para tener un mejor modelamiento del circuito y añadir al modelo las resistencias asociadas a los cables y componentes externos del sistema.

# Bibliografía

- [1] J.T.S. Irvine and P. Connor. *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures: Past Present and Future Perspectives for SOFC Technologies*. Green Energy and Technology. Springer London, 2012.
- [2] V. Gitis and G. Rothenberg. *Ceramic Membranes: New Opportunities and Practical Applications*. Wiley Germany, 2016.
- [3] Rajendra N. Basu. *Materials for Solid Oxide Fuel Cells*, pages 286–331. Springer New York, New York, NY, 2007.
- [4] T. Ishihara. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Fuel Cells and Hydrogen Energy. Springer US, 2009.
- [5] John Drennan, Viktor Zelizko, David Hay, Fabio T. Ciacchi, S Rajendran, and Sukhvinder Badwal. Characterisation, conductivity and mechanical properties of the oxygen ion conductor  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ . *Journal of Materials Chemistry - J MATER CHEM*, 7:79–83, 01 1997.
- [6] A. Moure, A. Castro, J. Tartaj, and C. Moure. Single-phase ceramics with  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  composition from precursors obtained by mechanosynthesis. *Journal of Power Sources*, 188(2):489 – 497, 2009.
- [7] M. Morales, J.J. Roa, J. Tartaj, and M. Segarra. A review of doped lanthanum gallates as electrolytes for intermediate temperature solid oxides fuel cells: From materials processing to electrical and thermo-mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(1):1 – 16, 2016.
- [8] Shin Kim, Ki Tae Lee, and Hong Lim Lee. Phase relationship of barium and magnesium doped  $\text{LaGaO}_3$  perovskite oxides. *Materials Letters*, 52(4):342 – 349, 2002.
- [9] Ramesh Chandra Biswal and Koushik Biswas. Novel way of phase stability of LSGM and its conductivity enhancement. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1):509 – 518, 2015.
- [10] B. Rambabu, Samrat Ghosh, Weichang Zhao, and Hrudananda Jena. Innovative processing of dense lsgm electrolytes for it-sofc's. *Journal of Power Sources*, 159(1):21 – 28, 2006.

- [11] M.N. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering*. Materials Engineering. Taylor & Francis US, 2003.
- [12] C.R. Michel, A.S. Gago, H. Guzmán-Colín, E.R. López-Mena, D. Lardizábal, and O.S. Buassi-Monroy. Electrical properties of the perovskite  $\text{Y}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$  prepared by a solution method. *Materials Research Bulletin*, 39(14):2295 – 2302, 2004.
- [13] José Ignacio Canales Lemus. Caracterización de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fabricado mediante síntesis asistida por ultrasonido de baja frecuencia (memoria para optar al título de ingeniero civil mecánico). *Universidad de Chile*, 2017.
- [14] E. Barsoukov and J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley Germany, 2005.
- [15] Pyeong-Seok Cho, Seung-Young Park, Yoon Ho Cho, Sun-Jung Kim, Yun Chan Kang, Toshiyuki Mori, and Jong-Heun Lee. Preparation of LSGM powders for low temperature sintering. *Solid State Ionics*, 180(11):788 – 791, 2009.
- [16] K. Traina, M.C. Steil, J.P. Pirard, C. Henrist, A. Rulmont, R. Cloots, and B. Vertruyen. Synthesis of  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  by successive freeze-drying and self-ignition of a hydroxypropylmethyl cellulose solution. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(12):3469 – 3474, 2007.