



Curso 2016/2017

Grado en ingeniería de materiales

Facultad de Física

Universidad de Sevilla

Trabajo Fin de Grado:

**Viabilidad de la síntesis mecanoquímica para
obtener $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ con estructura
perovskita**

Autor: Yunqing Tang

Tutores:

José Manuel Córdoba Gallego

María Jesús Sayagués de Vega

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mis padres por apoyarme, aguantarme en todos los momentos y darme todo lo que pueden.

Agradezco al tutor Dr. D. José Manuel Córdoba Gallego y la tutora Dra. D^a María Jesús Sayagués de Vega por explicarme los conocimientos, resolverme las dudas y corregirme el trabajo.

Agradezco a los/as amigos/as por acompañarme siempre, tanto en los momentos tristes como en los momentos felices.

Finalmente, estoy agradecida a toda la gente que me ha ayudado.

Índice

1. Abstract/ Resumen.....	3
2. Objetivo.....	5
3. Introducción.....	6
3.1 Solución sólida.....	7
3.2 Estructura perovskita.....	8
3.3 Mecanoquímica.....	10
4. Metodología y materiales.....	13
4.1 Materiales.....	13
4.2 Molienda y tratamiento térmico.....	14
4.3 Difracción de rayos X.....	16
4.4 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	18
4.5 Análisis de imagen.....	19
5. Resultados y discusión.....	20
5.1 Resultados y discusión de difracción de rayos X.....	20
5.2 Resultados de SEM.....	34
6. Conclusiones.....	39
7. Bibliografía.....	40

1. Abstract

This work is about studying the viability of mechanochemistry synthesis for obtaining $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ with perovskite structure. The samples of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ with $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5 have been obtained by mechanical milling using a planetary milling device and the samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The powder samples obtained by milling form a solid solution $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ up to $x = 0.3$, with perovskite structure and pseudo-cubic symmetry $Pm-3m$. The rest of the samples ($x > 0.3$) were composed of a phase blend, in addition to the perovskite phase a secondary phase of composition $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ appeared. After heat treatment at $800\text{ }^\circ\text{C}$, the solid solution of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ system is only maintained up to $x = 0.1$, with perovskite structure and orthorhombic $Pbnm$ symmetry. For $x > 0.1$ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ appears together with $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ and for $x = 0.5$ LaSrGaO_4 appears in addition. When the temperature of the heat treatment is increased to $1100\text{ }^\circ\text{C}$ only the sample with $x = 0$ (LaGaO_3) is kept single-phase. As the value of x and the treatment temperature increases, the percentage of the secondary phases increases. The heat treatment favored the growth of the crystalline domains.

1. Resumen

En este trabajo de fin de grado se ha llevado a cabo el estudio de la viabilidad de la síntesis mecanoquímica para obtener $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ con estructura perovskita. Se han obtenido varias muestras del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5) por molienda mecánica usando un molino planetario y las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las muestras en polvo obtenidas por molienda presentaban estructura perovskita y simetría pseudo-cúbica $Pm-3m$, formando una solución sólida $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ hasta $x=0.3$. El resto de las muestras ($x>0.3$) estaban formadas por dos fases, además de la fase perovskita aparecía una fase secundaria de composición $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Después del tratamiento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$, la solución sólida del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ solamente se mantenía hasta $x=0.1$, con estructura perovskita y simetría ortorrómbica $Pbnm$. Para $x>0.1$ aparece $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ junto con $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ y para $x=0.5$ aparece además LaSrGaO_4 . Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ solamente la muestra con $x=0$ (LaGaO_3) se mantenía monofásica. A medida que aumentaba el valor de x y la temperatura del tratamiento térmico aumentaba el porcentaje de las fases secundarias. El tratamiento térmico favoreció el crecimiento de los dominios cristalinos.

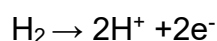
2. Objetivo

El objetivo de este trabajo fin de grado es el estudio de la viabilidad de la síntesis mecanoquímica para obtener los compuestos de la solución sólida $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5) con estructura perovskita, que se utiliza como electrolito en pilas cerámicas de combustible, y estudiar hasta que valor de x se mantiene dicha solución sólida. Una vez se lleva a cabo la síntesis, las muestras obtenidas se someten a un tratamiento térmico (800 y 1100 °C) para aumentar su dominio cristalino y realizar un estudio más detallado de su estructura mediante difracción de rayos X. Su morfología se analizará mediante microscopía electrónica de barrido.

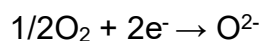
3. Introducción

Las pilas cerámicas de combustible (SOFC de “Solid Oxide Fuel Cell”) son dispositivos que convierten la energía química producida en reacciones redox en energía eléctrica. El término “Pila de Combustible” fue utilizado por primera vez en 1889 cuando L. Mond y C. Langer intentaron construir un dispositivo que utilizaba como fuentes de combustible aire y gas de hulla industrial. Las pilas de combustible cerámicas se desarrollaron mucho más tarde y comenzaron con el descubrimiento de Nernst, en 1899, de los electrolitos de óxido sólido. Sin embargo, la primera operación de una pila de combustible cerámica, a 1000 °C se produjo en 1937¹ y su desarrollo a gran escala no se produjo hasta principios del siglo XXI. Con respecto a las técnicas convencionales, los combustibles que se utilizan en la SOFC pueden ser hidrógeno o metano que son renovables y flexibles; la otra ventaja importante es que en la SOFC el producto de la conversión de la energía es agua. Además, la SOFC tiene una alta eficiencia, alrededor de 50%-60%, estabilidad a lo largo del tiempo, y su coste es relativamente bajo.

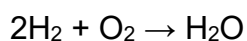
La SOFC está formada por tres partes: ánodo, cátodo y electrolito (figura 1). En el ánodo, se produce una reacción de oxidación del combustible:



Al mismo tiempo, tiene lugar una reacción de reducción en el cátodo de la pila:



La reacción global en la pila es:



Los iones óxidos producidos en la reacción de reducción pasan del cátodo al ánodo a través del electrolito, y los electrones producidos en la reacción de oxidación pasan del ánodo al cátodo a través del circuito externo, así que se genera la corriente eléctrica.

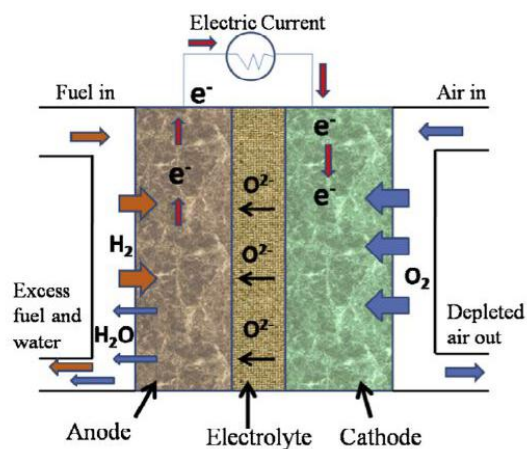


Figura 1: Esquema de pila cerámica combustible (SOFC)².

En este trabajo fin de grado se estudia la síntesis mecanoquímica de seis muestras del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5) con estructura perovskita, el Sr^{2+} sustituye el La^{3+} creando vacantes aniónicas de oxígeno para mantener la electroneutralidad.

Estas vacantes facilitarían el paso de los iones oxígeno producidos en la reacción de reducción, favoreciendo la conductividad iónica. Por lo tanto, el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ podría utilizarse como electrolito en una SOFC. El sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ se puede considerar como una solución sólida donde en la estructura de LaGaO_3 vamos sustituyendo parte de los iones La^{3+} por iones Sr^{2+} y la solución sólida se mantiene mientras se mantenga la estructura original y se forme una sola fase.

3.1. Solución sólida

Una solución sólida se considera como una mezcla homogénea de dos o más componentes en estado sólido. Existen dos tipos principales de solución sólida:

- Solución sólida por sustitución: unos átomos de la estructura huésped sólida son sustituidos por los átomos dopantes.

- Solución sólida intersticial: los átomos dopantes se agregan a la estructura huésped y ocupan los intersticios de la estructura huésped.

En este trabajo, el dopante es Sr^{2+} , el compuesto LaGaO_3 se puede considerar como estructura huésped o disolvente, donde uno de los iones de lantano La^{3+} es sustituido por un ion de estroncio Sr^{2+} , manteniéndose la electroneutralidad, creando vacantes aniónicas mediante defectos de oxígeno.

3.2. Estructura perovskita

Los compuestos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ poseen una estructura cristalina denominada perovskita. La fórmula general de los compuestos que poseen la estructura perovskita es ABO_3 , donde el catión A está ocupado por átomos del grupo de los elementos alcalinotérreos como Ca, Sr o Ba y tierras raras como La, Nd o Pr, y el catión B puede estar ocupado por átomos de los elementos de transición, como por ejemplo, Ti, Cr, Fe, Mn o Ga. La estructura perovskita se puede representar de dos formas diferentes dependiendo de donde se coloca el origen de coordenadas.

La primera forma de presentación de la estructura perovskita se muestra en la figura 2 (izquierda), los átomos A (en nuestro caso, La o Sr) están en los vértices del cubo (0,0,0), los átomos B (Ga) están en el centro del cubo (1/2,1/2,1/2) y los oxígenos están en los centros de las caras (1/2,1/2,0) del cubo formando un octaedro con el átomo de la posición B. La segunda forma de la presentación se observa en la figura 2 (derecha), los átomos A (La o Sr) están en el centro del cubo, los átomos B (Ga) están en los vértices del cubo mientras que los átomos oxígeno están en las aristas del cubo. En ambos casos, el catión A está en el centro del cubo y está rodeado por 12 átomos de oxígeno; y el catión B está en el centro del octaedro estando rodeado por 6 átomos de oxígeno. El La^{3+} tiene un radio 1.36 Å y el Sr^{2+} de 1.44 Å. El Sr^{2+} es un poco mayor que el La^{3+} , por lo que al sustituir La^{3+} por el Sr^{2+} , se producirá una distorsión de la estructura perovskita.

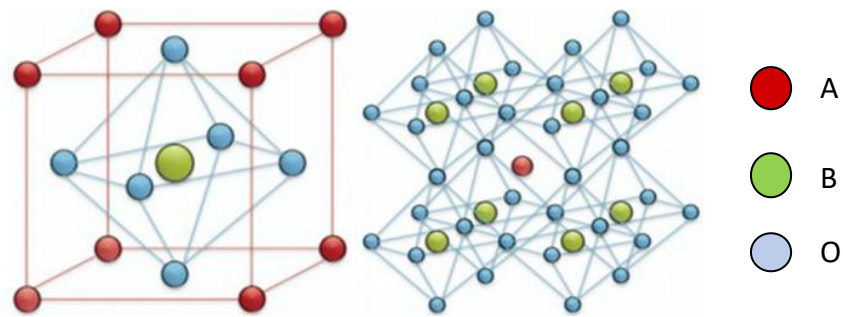


Figura 2. Representaciones de la estructura perovskita situando el origen en el átomo A (izda.) o en el átomo B (dcha.)³.

La estructura perovskita es una estructura versátil, puede presentar diversas propiedades dependiendo de la composición, por ejemplo propiedades magnéticas, eléctricas, termoeléctricas, iónicas, catalíticas, etc.

Según los datos bibliográficos, la síntesis de los compuestos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ se ha abordado por diferentes métodos entre los que cabe destacar⁵⁻¹²:

- Síntesis convencional por reacción en estado sólido: consiste en mezclar los reactivos en estado sólido, y posteriormente se somete la mezcla a un tratamiento térmico de temperatura elevada.
- Síntesis por reacción en solución líquida: se mezclan los materiales reactivos en una solución, una vez homogeneizada, se somete a un tratamiento térmico. Los precursores son caros y la velocidad de reacción es baja.
- Síntesis por vía de precipitación con tratamiento hidrotermal: A partir de los reactivos en disolución se produce una reacción de precipitación que tras un proceso de filtrado se somete a un tratamiento hidrotermal. En este proceso, se requiere una serie de tratamientos térmicos para la cristalización y el polvo resultante se ve afectado por la presión y la temperatura.

Sin embargo hay muy poca información sobre reacciones en estado sólido mediante procesos mecanoquímicos para obtener estos compuestos con estructura

perovskita, por lo que en este trabajo fin de grado se ha abordado la preparación de varias muestras del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ por vía mecanoquímica.

3.3. Mecanoquímica

La síntesis mecanoquímica consiste en transmitir la energía mecánica necesaria a los reactivos para que reaccionen, a través de un proceso de molienda. Con esa energía transmitida, se puede llevar a cabo una reacción química.

Este proceso consiste en cargar un jarro y bolas del material apropiado con los reactivos correspondientes en forma de polvo. Al iniciar el dispositivo la energía necesaria para la reacción se transmite al polvo como energía mecánica por efecto de colisiones y rozamiento entre las bolas y las bolas y la pared interior del jarro. Una vez superada la energía de activación tiene lugar la reacción química, llevándose a cabo la síntesis.

Existen diversos tipos de molinos que podrían ser usados para realizar reacciones mecanoquímicas, los cuales son:

- Molino planetario: formados por dos jarros enfrentados que se mueven simultáneamente alrededor un punto central. La figura 3 ilustra el movimiento de las bolas dentro del jarro.
- Molino vibratorio: se basa en las vibraciones del jarro.
- Molino centrífugo: el jarro dispone en un plato, se hace la rotación del plato y la molienda se basa en la fuerza centrífuga.
- Molino de atrición: en el interior del jarro encontramos unos álabes, los cuales al rotar transmiten energía a las bolas y éstas a la muestra en polvo.

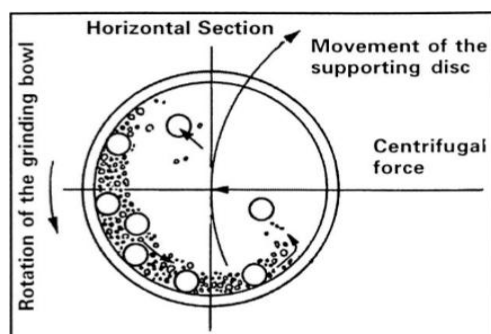


Figura 3. Esquema del movimiento de las bolas dentro del contenedor en molienda mecánica¹³.

La molienda se puede realizar tanto en medio húmedo como en seco. En medio húmedo se utilizan sustancias como etanol, alcohol etc. teniendo en cuenta que no deben reaccionar con los reactivos, ni con las bolas, ni la pared del jarro. En este proceso las muestras en polvo se encuentran dispersadas en la solución, favoreciendo el contacto entre las partículas. Sin embargo, la molienda en medio húmedo, introduce una enorme contaminación de los materiales que conforman las bolas y el jarro, debido al desgaste de los mismos, y a que no se genera una capa protectora del polvo que los recubra. En la molienda en medio seco, parte del material en polvo se pegará a las bolas, protegiendo de la posible contaminación, pero provocando una pérdida del producto final de la reacción.

Los factores que influyen en el producto final sintetizado por molienda mecánica son¹³:

- Tipo de molienda: dependiendo de los distintos tipos de molienda, la cantidad de energía transmitida es diferente.
- Material del jarro: Debido a los impactos entre las bolas y la pared interior del jarro, si el material usado en el jarro no es suficientemente duro o estable, puede contaminar el producto.
- Tamaño de bolas: Con bolas grandes se puede transferir gran cantidad de energía de impacto a la muestra, pero provoca mayor pérdida de reactivos.
- Velocidad de molienda: la alta velocidad de molienda produce alta energía de impacto, aumentando puntualmente la temperatura en el choque.
- Tiempo de molienda: si el tiempo de molienda es muy corto puede que no se

produzca la reacción y si es bastante largo, se puede producir contaminación en el producto de la reacción. El tiempo de molienda depende del tipo y la cantidad de reactivos.

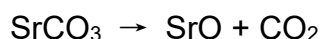
- **Atmósfera de molienda:** la molienda puede llevarse a cabo en atmósfera de aire o gas dependiendo del producto que se quiere obtener.

4. Materiales y metodología

4.1. Materiales

Los reactivos de partida fueron: óxido de lantano (La_2O_3) en polvo (99.98% pureza) de la marca Sigma-Aldrich, óxido de galio (Ga_2O_3) en polvo (99.998% pureza) de la compañía Strem Chemicals y carbonato de estroncio (SrCO_3) en polvo (97.17% pureza) de la marca Panreac.

Los reactivos se calcinaron en un horno mufla a 1100 °C durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, para realizar la deshidratación del La_2O_3 y Ga_2O_3 y la descomposición del SrCO_3 en óxido de estroncio, según la ecuación:



En la Tabla I se muestran las cantidades necesarias de los reactivos para el sistema estudiado. Las cantidades se calcularon a partir de la reacción estequiométrica descrita a continuación, con el fin de obtener 3 gramos de muestra:

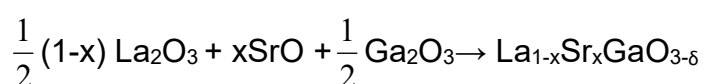


Tabla I. Cantidad de los reactivos necesaria

x	Muestra	La_2O_3	Ga_2O_3 (g)	SrO (g)	SrCO_3 (g)
0	LaGaO_3	1.9048	1.0956	0	0
0.1	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_{2.95}$	1.7492	1.1180	0.1272	0.1812
0.2	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{GaO}_{2.9}$	1.5872	1.1413	0.2597	0.3700
0.3	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{GaO}_{2.85}$	1.4184	1.1655	0.3978	0.5668
0.4	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{GaO}_{2.8}$	1.2421	1.1908	0.5420	0.7721
0.5	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{GaO}_{2.75}$	1.0581	1.2173	0.6925	0.9865

Posteriormente a la molienda se tomaron porciones de las muestras obtenidas en polvo y se realizaron tratamientos térmicos a 800 °C y 1100 °C.

En la Tabla II se recogen los códigos usados para nombrar las muestras, tras la molienda y tras el tratamiento térmico a 800 °C y 1100 °C.

Tabla II. Nombres de las muestras tras la molienda y tras el tratamiento térmico a 800 °C y 1100 °C

	x=0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.5
Molida	M0	M1	M2	M3	M4	M5
800 °C	M08	M1C8	M2C8	M3C8	M4C8	M5C8
1100 °C	M0C11	M1C11	M2C11	M3C11	M4C11	M5C11

4.2. Molienda y tratamiento térmico

La síntesis se llevó a cabo en un molino planetario de bolas de alta energía modelo P7 de Pulverisette (figura 4), con dos posiciones de síntesis.



Figura 4. Molino Pulverisette P7.

En cada posición de molienda se colocó un jarro de acero templado (figura 5), el cual contenía 7 bolas de carburo de wolframio conjuntamente con la cantidad de reactivos en polvo apropiada para llevar a cabo la síntesis de 3 gramos de producto según la tabla I.



Figura 5. Jarros utilizados para la molienda.

Una vez los jarros contrapesados fueron colocados en sus posiciones en el molino, se llevó a cabo el proceso de síntesis configurando las condiciones del molino a 600 revoluciones por minuto y 1 hora para todas las muestras estudiadas.

El tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno tipo mufla (Hobersal, 1500 °C) como el que se muestra en la figura 6.



Figura 6. Horno tipo mufla empleado para los tratamientos térmicos.

4.3. Difracción de rayos X.

Los rayos X son ondas electromagnéticas cuya longitud de onda está comprendida entre 10^{-8} - 10^{12} m¹⁴. El tubo de rayos X dispone de un cátodo (filamento incandescente, normalmente wolframio) y un ánodo (normalmente Cu ó Mo), sobre los cuales se aplica una diferencia de potencial que produce una corriente de electrones libres del cátodo y van a chocar al ánodo. Al chocar contra el ánodo, los electrones ceden energía al material que permite la emisión de rayos X. Los rayos X salen al exterior a través de unas ventanas.

El fenómeno de difracción de rayos X que es un fenómeno de interacción de materia cristalina-radiación, fue descubierto en el año 1912 por von Laue y sus colaboradores Wfriedrich y Pknipping¹⁴.

La difracción de rayos X ocurre cuando una radiación de rayos X, de una determinada longitud de onda, incide sobre la materia cristalina. Ésta es dispersada coherentemente por la materia, interfiriendo constructivamente en algunas direcciones. La figura 7 ilustra el esquema de este fenómeno.

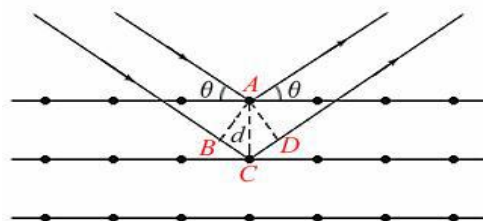


Figura 7. Representación de la Difracción de rayos X sobre una muestra cristalina.

Cuando el ángulo entre el haz incidente y la materia es igual al ángulo entre el haz difractado y la materia, y además, la diferencia de recorrido es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda, se puede calcular la distancia interplanar con la ley de Bragg¹⁴:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \rightarrow d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

Donde n es el orden de reflexión, es un número entero, λ corresponde a la longitud de onda y θ es el ángulo formado entre el haz de rayos X incidente y la materia, también corresponde al ángulo formado entre el haz difractado y la materia.

En un difractograma de rayos X, el eje horizontal representa la posición de los picos expresada en 2θ , mientras que el eje vertical representa la intensidad del plano difractado.

Del análisis de los difractogramas, se puede conocer la estructura cristalina de la muestra, es decir, la disposición de átomos o moléculas en la red cristalina, igualmente se puede estudiar las fases cristalinas existentes, las impurezas, el tamaño del dominio coherente de difracción, la simetría estructural y los parámetros de la red cristalina etc.

El tamaño del dominio coherente de difracción es calculado mediante la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_B}$$

K es una constante, λ es la longitud de onda de radiación de rayos X, B es la anchura correspondiente de la media altura del pico, θ_B es el ángulo de Bragg y t corresponde al tamaño del dominio coherente de difracción.

La difracción de rayos X se lleva a cabo con un difractómetro modelo Philips X'Pert Pro con geometría de Bragg-Brentano (Figura 8), y detector X'Celerator. Se barrió un rango de 2θ de 10° a 80° , con un paso de 0.05° y un tiempo de paso de 0.05 segundos.

Los difractogramas fueron analizados con el programa X'Pert High Score Plus.



Figura 8. Difractómetro X'Pert Pro.

4.4. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El equipo SEM utilizado en este trabajo fue un modelo Hitachi S4800 SEM-FEG (figura 9). Posee un cañón de cátodo frío cuyo voltaje está comprendido entre 0.5 y 30 kV. Con este equipo, se pueden obtener imágenes de la morfología de las muestras con una resolución de 1 nm a 15 kV. Con un detector EDX de rayos X se analizaron los aspectos composicionales de las muestras.



Figura 9. Microscopio electrónico de barrido (SEM) del modelo Hitachi S4800 SEM-FEG utilizado para caracterizar las muestras.

4.5. Análisis de imagen

La distribución del tamaño de partícula de las muestras estudiadas se llevó a cabo con el programa de análisis de imagen "Image J". Dicho análisis de imagen se complementó con la representación de los histogramas de los datos de forma gráfica con el software de procesamiento de datos Origin Pro 8.0.

5. Resultados y discusión

5.1. Resultados y discusión de difracción de rayos X

Los diagramas de DRX de las muestras obtenidas por el proceso de molienda mecánica se recogen en la figura 10. Se observa que después de una hora de molienda mecánica se ha formado una fase con estructura perovskita y simetría pseudo-cúbica (marcada con * en la figura 10) con grupo espacial $Pm-3m$ (221). Es decir, se ha conseguido formar el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ por vía mecanoquímica.

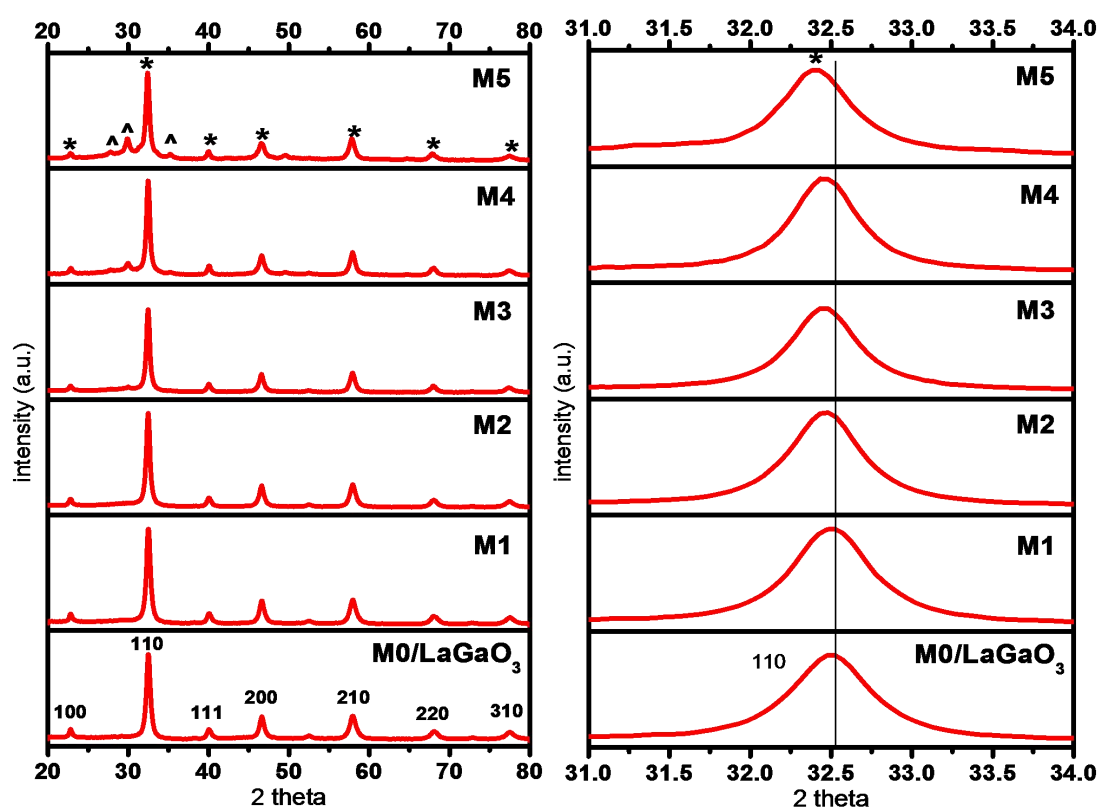


Figura 10. (a) Difractogramas de las muestras sintetizadas tras una hora de molienda. (b). Ampliación del pico más intenso (110) mostrándose el desplazamiento de los picos al aumentar el valor de x . Las fases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ (*) y $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ (^) están marcadas.

En las muestras para $x=0, 0.1, 0.2$ y 0.3 , se aprecia una única fase correspondiente al sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2$ y 0.3); mientras que a partir de $x=0.4$, además de la fase pseudo-cúbica de perovskita, empieza a aparecer una nueva fase tetragonal de fórmula $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Este fenómeno puede explicarse teniendo en cuenta que a partir de $x=0.4$ aparece una fase que compite en términos

de estabilidad con la estructura perovskita. Algunos de los iones Sr^{2+} introducidos sustituyen iones La^{3+} en la estructura perovskita y otros iones Sr^{2+} forman la fase secundaria $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ con los iones La^{3+} , Ga^{2+} y O^{2-} .

En la figura 10(b) se aprecia un desplazamiento en la posición del pico (110) a un ángulo 2θ aproximado de 32.5° hacia un valor de 2θ menor a medida que aumentamos la cantidad de Sr. Este desplazamiento puede deberse a la diferencia del radio iónico entre La^{3+} (1.36 Å) y Sr^{2+} (1.44 Å), de forma que al sustituir La^{3+} por el Sr^{2+} en la estructura perovskita, se generó un cambio hacia un aumento del parámetro de red de la estructura pseudo-cúbica.

Los difractogramas de las muestras tratadas térmicamente a 800°C se presentan en la figura 11(a) y en la 11(b) una ampliación de la zona entre 27 y 36 grados para observar mejor la aparición de nuevos picos. Se observan los difractogramas correspondientes a las muestras calentadas a 800°C . Al aumentar la cristalinidad la anchura de los picos de difracción ha disminuido. Como en la figura se comparan todos los difractogramas no se puede observar bien la aparición de nuevos picos en la estructura perovskita por ello se presenta en la figura 12 una ampliación del difractograma para la muestra **M0C8** donde se han marcado todos los máximos de difracción de la estructura real de la muestra que presenta simetría ortorrómbica con grupo espacial *Pbnm* (62).

Además, se observa que tras el tratamiento térmico a 800°C , las muestras **M0C8** y **M1C8**, son las únicas que se mantienen monofásicas; en la muestra **M2C8** empieza a aparecer la fase secundaria tetragonal $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. A medida que aumenta el valor de x, aparecen con más intensidad los picos de la fase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, que implica que aumenta el porcentaje de dicha fase.

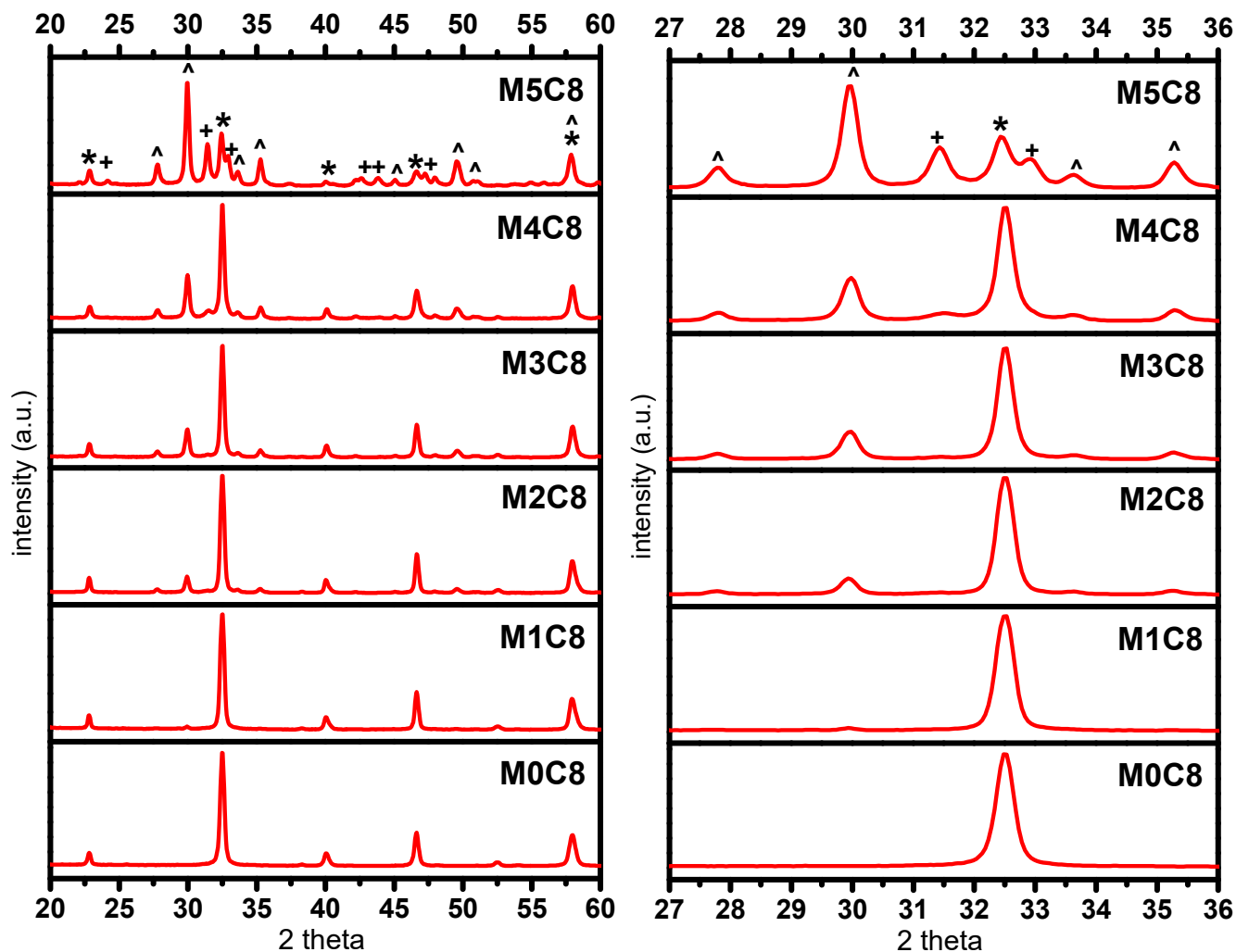


Figura 11. (a) Difractogramas de las muestras tratadas térmicamente a 800 °C, (b) ampliación de 27° a 36° en 2 θ . Las fases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3.5}$ (*); $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ (^) y LaSrGaO_4 (+) están marcadas.

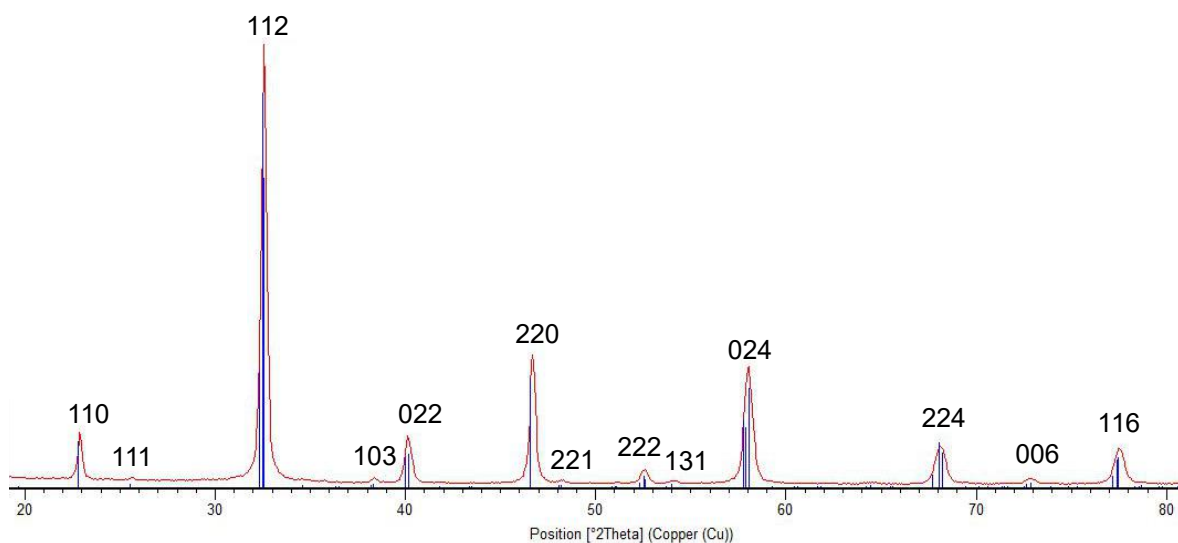


Figura 12. Difractograma de la muestra M0C8, se marcan todos los planos de la simetría ortorrómbica Pbnm.

Este fenómeno se observa de forma clara en la figura 11(b). Cabe destacar que en la muestra **M5C8**, además de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ y $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, apareció una pequeña cantidad de la fase tetragonal de fórmula LaSrGaO_4 . Por lo tanto, se puede concluir que a 800 °C, la solución sólida del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ se mantiene solamente hasta el valor de x igual a 0.1.

Los difractogramas de las muestras tratadas térmicamente a 1100 °C se presentan en la figura 13. Se observa que los difractogramas presentan máximos de difracción muy definidos que se asigna a la simetría ortorrómbica $Pbnm(62)$, como ocurría tras el tratamiento térmico a 800 °C. La muestra **M0C11** es la única que se mantiene monofásica; empieza a aparecer la fase secundaria $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ en la muestra **M1C11** y la otra fase secundaria minoritaria LaSrGaO_4 empieza a aparecer en la muestra **M4C11**. Al aumentar el valor de x el porcentaje de las fases secundarias va en aumento.

En la figura 13(b) se aprecia perfectamente que en las muestras **M2C11** y **M3C11**, el pico del plano (112) de la fase perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ se ensancha con respecto a lo de la muestra **M1C11**, en la muestra **M4C11**, al lado derecho de ese pico, aparece un nuevo pico de la fase secundaria LaSrGaO_4 . Este fenómeno es debido a la convolución de los picos, el pico de la fase perovskita y el pico de la fase LaSrGaO_4 están convolucionados a un ángulo 2θ aproximado de 32.5°. Al aumentar el valor de x a 0.4, aumenta el porcentaje de la fase LaSrGaO_4 separándose el pico de la fase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ y apareciendo un nuevo pico de la fase minoritaria LaSrGaO_4 .

Por tanto, después del tratamiento térmico a 1100 °C, desaparece la solución sólida, ya que sólo se mantiene la fase perovskita para el término $x=0$. Al aumentar el valor de x a partir de $x=0.1$, cada vez hay menor porcentaje de fase perovskita y mayor de las fases secundarias. Este hecho implica que el aumento del contenido de estroncio estabiliza las fases secundarias.

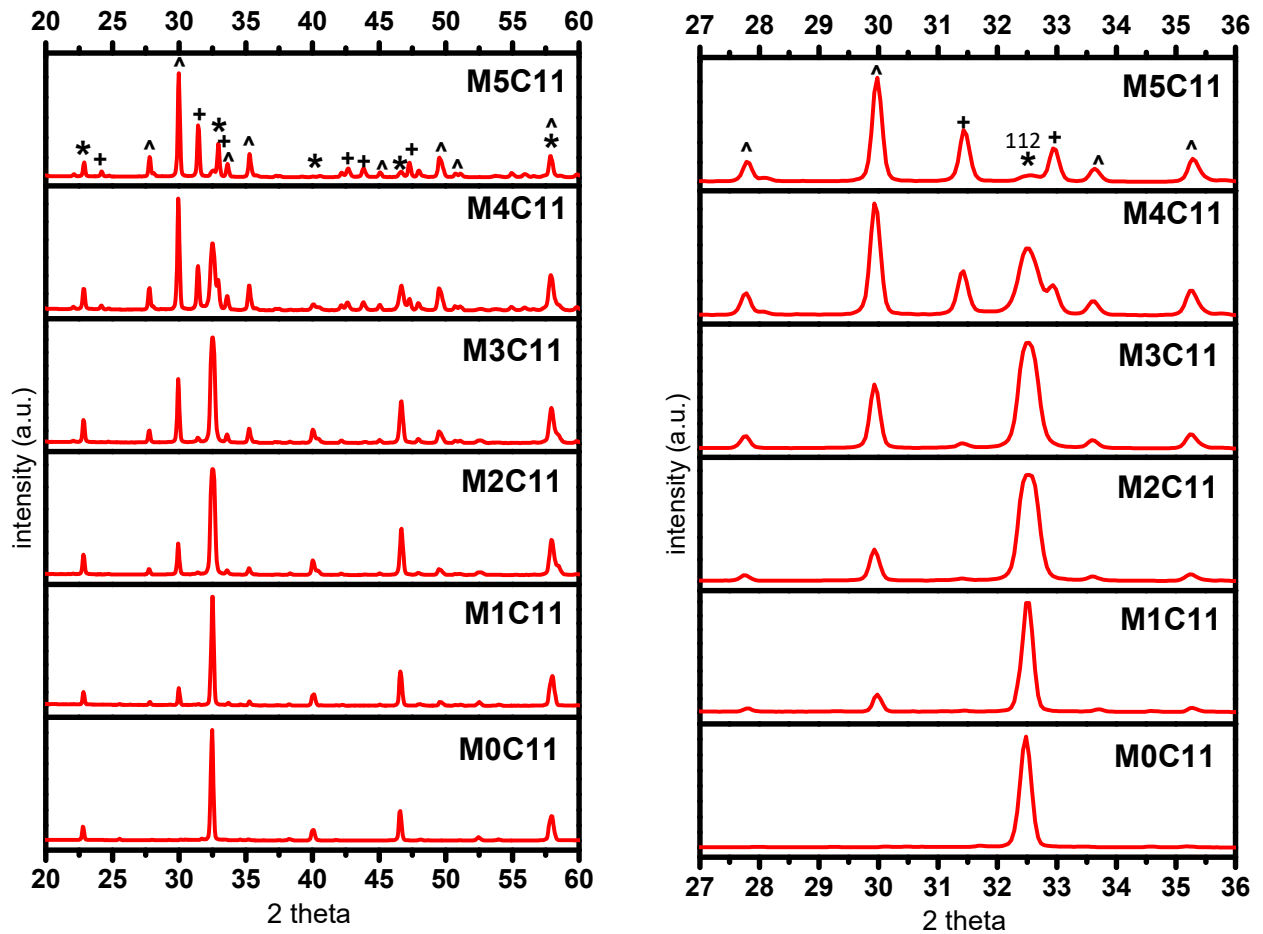


Figura 13. (a) Difractogramas de las muestras tratadas térmicamente a 1100 °C, (b) ampliación de 27° a 36° en 2θ. Las fases La_{1-x}Sr_xGaO_{3-δ} (*); LaSrGa₃O₇ (^) y LaSrGaO₄ (+) están marcadas.

En las figuras 14, 15 y 16 se comparan los diagramas de DRX de las muestras Mx; MxC8 y MxC11. En todas las muestras Mx se observa una simetría pseudo-cúbica debido a su pequeño dominio cristalino pero al aumentar estos dominios con los tratamientos térmicos (800 y 1100 °C) ya se observa la simetría real de la muestra que es ortorrómbica (*Pbnm*).

La figura 14(a) correspondiente a la muestra x=0, es decir, sin el dopaje de Sr²⁺, la monofase cristalina es la fase LaGaO₃. Se observa el estrechamiento de los picos

debido a los tratamientos térmicos, cuanto mayor es la temperatura, más estrechos son los picos. Este mismo hecho se aprecia en las muestras para los otros valores de x (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5) y se debe al crecimiento del dominio cristalino por el tratamiento térmico.

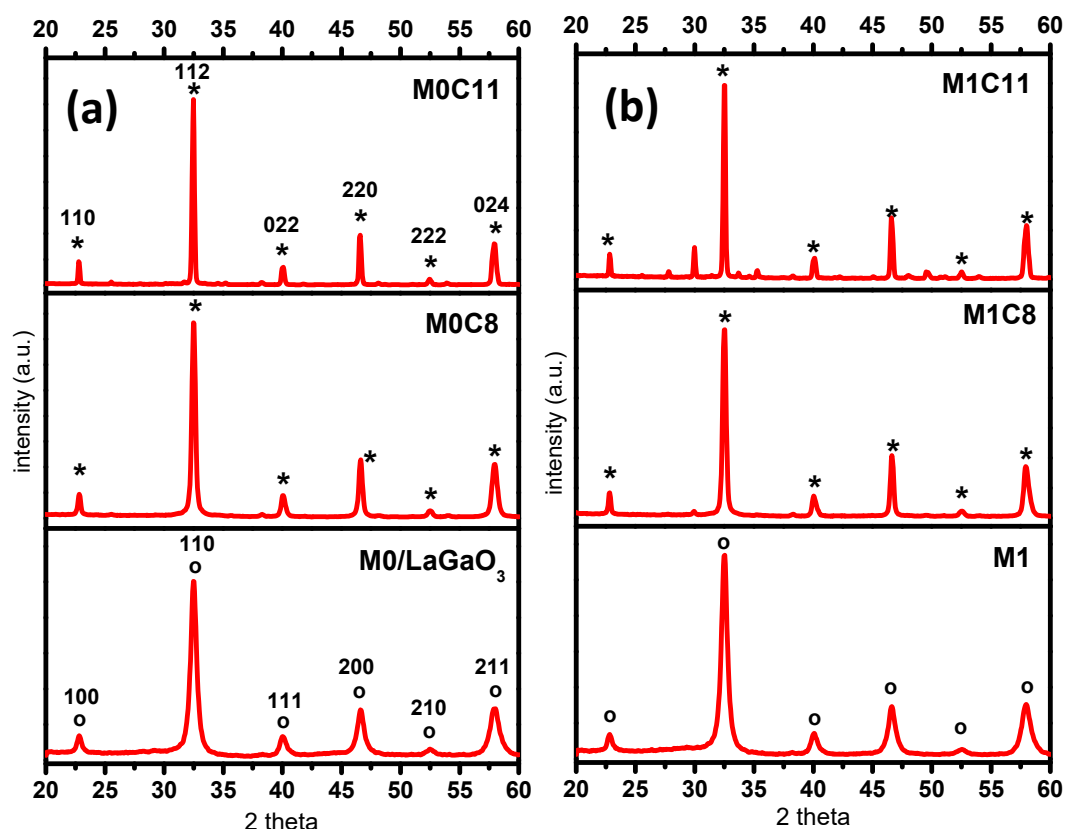


Figura 14. Diagramas de DRX de las muestras $x=0$ y $x=0.1$, comparando los productos obtenidos por molienda y tras los tratamientos térmicos a 800 °C y 1100 °C. Las fases perovskita con estructura pseudo-cúbica (°) y ortorrómbica $Pbnm$ (62) (*) están marcadas. Las fases secundarias ya descritas anteriormente no se han marcado.

En la figura 14(b) se observa que las muestras **M1** y **M1C8** presentan una única fase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ con estructura perovskita, mientras que en la muestra **M1C11** aparece un pequeño porcentaje de la fase secundaria $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$.

En la figura 15 se observa que las muestras molidas **M2** y **M3** presentan una única fase perovskita del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$. Después del tratamiento térmico a 800 °C y a 1100 °C, aparece la fase secundaria $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. En las muestras **M3C8** y **M3C11** se observan más picos de difracción de las fases secundarias que en las muestras **M2C8** y **M2C11**.

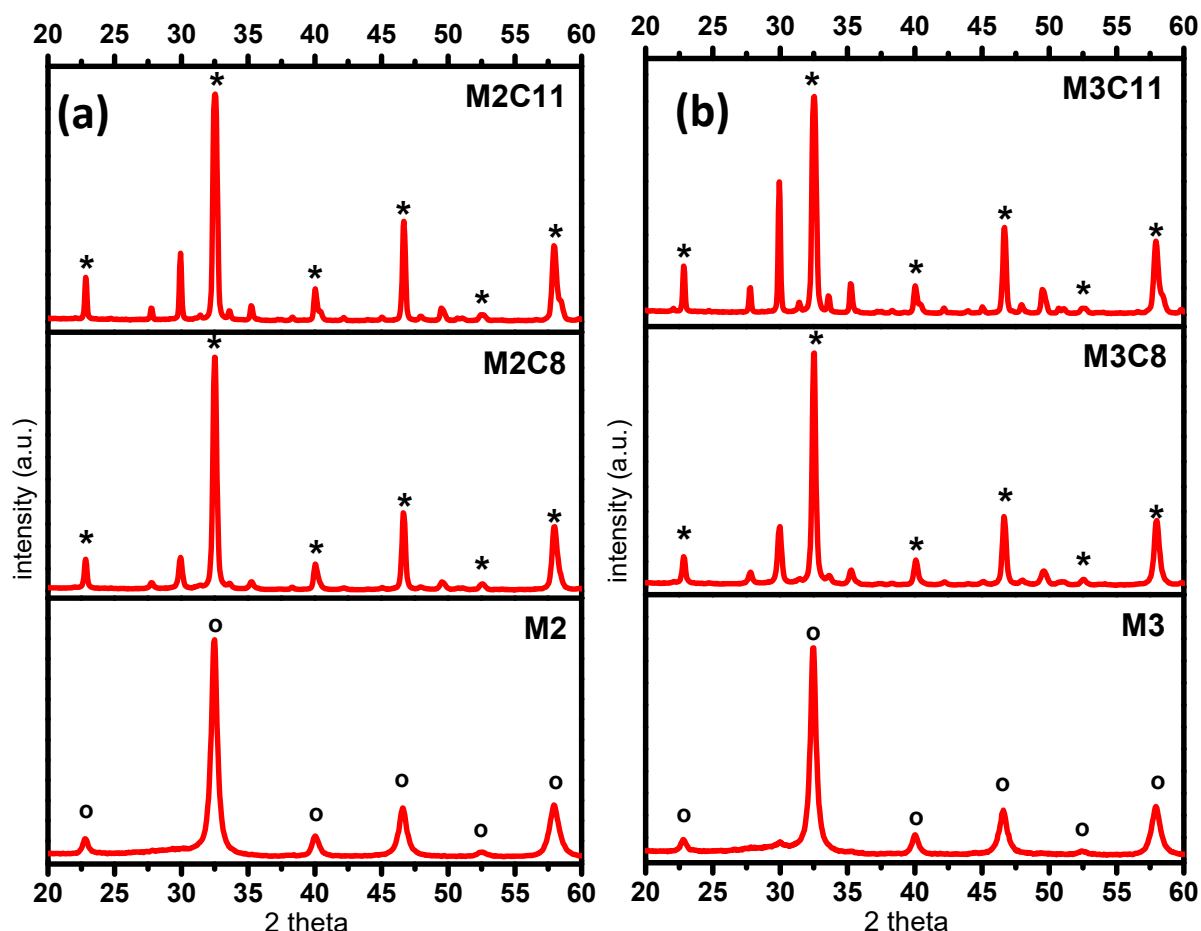


Figura 15. Diagramas de DRX de las muestras $x=0.2$ y $x=0.3$, comparando los productos obtenidos por molienda y tras los tratamientos térmicos a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las fases perovskita con estructura pseudo-cúbica (°) y ortorrómbica $Pbnm$ (62) (*) están marcadas. Las fases secundarias ya descritas anteriormente no se han marcado.

En la figura 16(a), se observa que las muestras **M4** y **M4C8** presentan la fase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ que posee una estructura perovskita y la fase secundaria $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Tras el tratamiento térmico a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, además de las fases mencionadas arriba, aparece la fase secundaria LaSrGaO_4 .

En la figura 16(b) se observa que la muestra **M5** presenta la fase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ con estructura perovskita y la fase secundaria $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Después de los tratamientos térmicos, en las muestras **M5C8** y **M5C11**, además de las dos fases anteriores, se encuentra la fase LaSrGaO_4 .

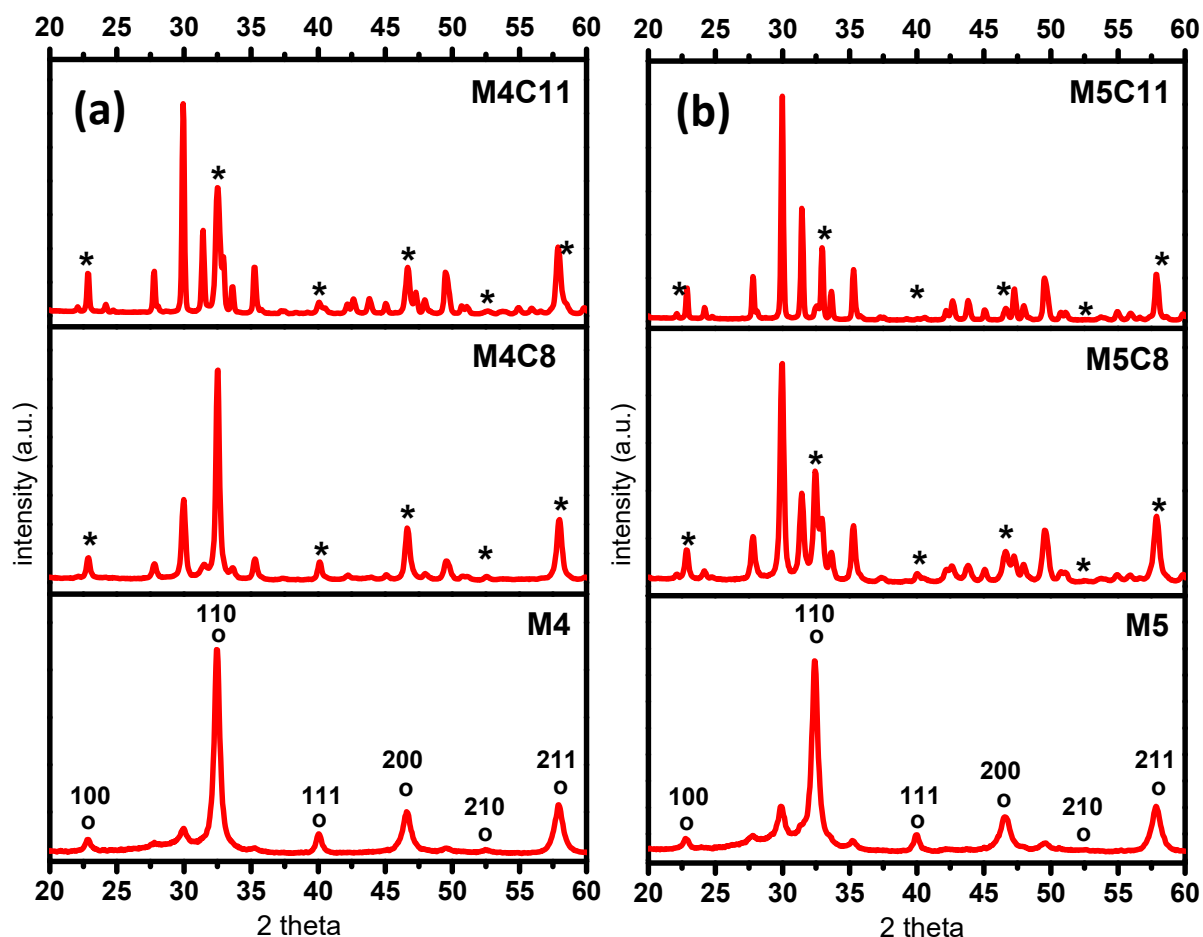


Figura 16. Diagramas de DRX de las muestras $x=0.4$ y $x=0.5$, comparando los productos obtenidos por molienda y tras los tratamientos térmicos a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las fases perovskita con estructura pseudo-cúbica (°) y ortorrómbica $Pbnm$ (62) (*) están marcadas. Las fases secundarias ya descritas anteriormente no se han marcado.

En la tabla III se recogen los porcentajes aproximados de las fases presentes (fase perovskita y fases secundarias) en las muestras molidas y tratadas térmicamente. Los porcentajes fueron calculados usando el programa X`Pert. Para ello se determinó el área del pico más intenso de cada fase y se usó la ecuación siguiente,

$$\%Fase = \frac{I_1}{\sum_n I_n} * 100$$

Donde I_1 , es el área del pico más intenso de la fase 1, y I_n , representa las áreas de los picos más intensos de cada fase presente.

Tabla III: Porcentajes aproximados de las fases presentes en las muestras obtenidas a lo largo de la investigación.

Muestra	% de fase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$	% de fase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$	% de fase LaSrGaO_4
M0	100	0	0
M0C8	100	0	0
M0C11	100	0	0
M1	100	0	0
M1C8	100	0	0
M1C11	89.9	10.1	0
M2	100	0	0
M2C8	89.1	10.9	0
M2C11	86.8	13.2	0
M3	100	0	0
M3C8	80	20	0
M3C11	75.4	24.6	0
M4	91.6	8.4	0
M4C8	73.6	26.4	0
M4C11	47.7	37.0	15.3
M5	82.1	17.9	0
M5C8	12.8	58.6	28.6
M5C11	5.8	51.9	42.3

Es interesante indicar que en las muestras **M5C8** y **M5C11**, la fase dominante en cantidad ya no es la fase perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$, sino la fase secundaria $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Estos resultados parecen indicar que la presencia y el porcentaje de las fases secundarias en los productos obtenidos por síntesis mecanoquímica dependen de la concentración del Sr^{2+} y del tratamiento térmico.

En la tabla IV se recogen los índices de Miller de los planos de la estructura perovskita con simetría ortorrómbica y grupo espacial *Pbnm* que producen difracción de rayos X obtenidos de la ficha ASTM 81-2302, también se incluyen los espaciados interplanares correspondientes a los valores de 2θ .

Tabla IV. Valores de 2θ , los planos, los valores de espaciado interplanar $2d$ y los picos más intensos de los difractogramas de la estructura perovskita con simetría ortorrómbica y grupo espacial Pbnm.

2θ	h	k	l	pico más intenso	d
22.797	1	1	0	(110)	3.89766
25.538	1	1	1	(111)	3.48525
32.355	2	0	0	(112)	2.76475
32.482	1	1	2		2.75423
32.564	0	2	0		2.74745
38.199	2	1	1	(103)	2.35412
38.283	1	0	3		2.34917
39.966	2	0	2	(022)	2.25404
40.141	0	2	2		2.24463
46.565	2	2	0	(220)	1.94883
52.311	3	1	0	(222)	1.74748
52.512	2	2	2		1.74124
52.594	1	3	0		1.73872
53.994	1	3	1	(131)	1.69692
57.788	3	1	2	(024)	1.59420
57.896	2	0	4		1.59147
58.053	0	2	4		1.58754
67.729	4	0	0	(224)	1.38238
68.023	2	2	4		1.37712
68.213	0	4	0		1.37373
72.502	4	0	2	(006)	1.30267
72.657	3	1	4		1.30027
72.893	0	0	6		1.29665
77.187	4	2	0	(116)	1.23487
77.372	3	3	2		1.23238
77.469	1	1	6		1.23108

En los difractogramas de las muestras calentadas a 800 °C y a 1100 °C, existe la convolución de picos, es decir, varios picos de los diagramas de DRX están solapados. De esta forma, los índices de Miller de los planos correspondientes a los ángulos 2θ están recogidos en la tabla IV, en esa misma tabla también se incluyen

los espaciados interplanares. Para observar físicamente la deconvolución de los picos, habría que aumentar la cristalinidad de la muestra y realizar experimentos de difracción de rayos X de alta resolución, con mayor tiempo de adquisición y menor tamaño de paso.

En la tabla V se recogen los parámetros de red y el tamaño del dominio cristalino de las muestras después de la molienda y los tratamientos térmicos. Los resultados han puesto en manifiesto que la sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} modifica ligeramente los parámetros de red. Al aumentar el valor de x , aumentan los parámetros de red de la estructura pseudo-cúbica. Este fenómeno es debido a la diferencia del radio iónico del La^{3+} (1.36 Å) y del Sr^{2+} (1.44 Å), que se ha mencionado al principio de este apartado. El tamaño del Sr^{2+} es más grande que el La^{3+} , por lo cual al sustituir La^{3+} por Sr^{2+} , la estructura se expande aumentando los parámetros de red.

El tratamiento térmico produce una pequeña variación en los parámetros de red y promueve el crecimiento del dominio cristalino. Para un determinado valor de x , en la muestra calentada a 1100 °C, se observa un crecimiento apreciable del dominio cristalino. Al comparar las muestras molidas y las muestras tratadas térmicamente a 800 °C y a 1100 °C, la simetría estructural de la muestra es la misma aunque en el caso de las muestras molidas, el tamaño de los dominios cristalinos es tan pequeño que da lugar a unos diagramas de DRX que no nos permiten observar la ortorrómbica, por ello las denominamos pseudo-cúbicas. Sin embargo después de los tratamientos térmicos los diagramas de DRX están más definidos y permiten ver pequeños picos de difracción debidos a la ortorrómbica de la estructura. Aunque es una estructura perovskita con simetría ortorrómbica, el parámetro **a** es casi igual que el parámetro **b**, de ahí que la estructura se parece bastante a una estructura tetragonal.

Los resultados en la Tabla V son consistentes con los datos recogidos en la bibliografía¹⁵, en la cual el tamaño del dominio cristalino de las muestras después de

molienda mecánica es del orden 20 nm, el tamaño del dominio cristalino depende fuertemente del método de síntesis. La síntesis mecanoquímica es un método muy energético y rápido, que conlleva un enorme refinamiento de la estructura tendiendo a obtenerse productos con dominios cristalinos del orden de pocas decenas de nanómetros.

Tabla V. Parámetros de red y tamaño del dominio cristalino (D) de la fase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ de las muestras después de la molienda mecánica y de los tratamientos térmicos a 800 °C y 1100 °C.

Muestra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	D (nm)
M0	3.895			21
M0C8	5.509	5.506	7.801	48
M0C11	5.513	5.516	7.809	160
M1	3.896			21
M1C8	5.509	5.497	7.794	69
M1C11	5.507	5.509	7.787	134
M2	3.898			20
M2C8	5.510	5.490	7.790	69
M2C11	5.521	5.485	7.788	105
M3	3.899			19
M3C8	5.509	5.510	7.798	52
M3C11	5.519	5.488	7.789	97
M4	3.893			19
M4C8	5.509	5.514	7.785	37
M4C11	5.513	5.487	7.786	88
M5	3.908			18
M5C8	5.520	5.515	7.777	35
M5C11	5.512	5.489	7.786	102

En cuanto a la fase secundaria mayoritaria, vale la pena comentar que Yu-Chuan Wu et al.⁸ indicaron que el $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ es un aislante que podría bajar la conductividad global del material. Sin embargo, Lorenzo Malavasi et al¹⁶. han estudiado el uso del $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ como electrolito en SOFC, Indicaron que el $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ exhibe una conductividad eléctrica relativamente baja, pero al aumentar

el coeficiente La/Sr, es decir, $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$, la conductividad eléctrica puede ser elevada con un valor de transporte iónico aproximado a 0.95. Teniendo en cuenta este desacuerdo, sería necesario llevar a cabo más estudios para determinar la conductividad de la fase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Cabe destacar que la fase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ presenta una estructura tipo “melilite” donde se comparten octaedros y tetraedros como se puede ver en la figura 17, un poco diferente a la estructura perovskita que solamente comparte octaedros.

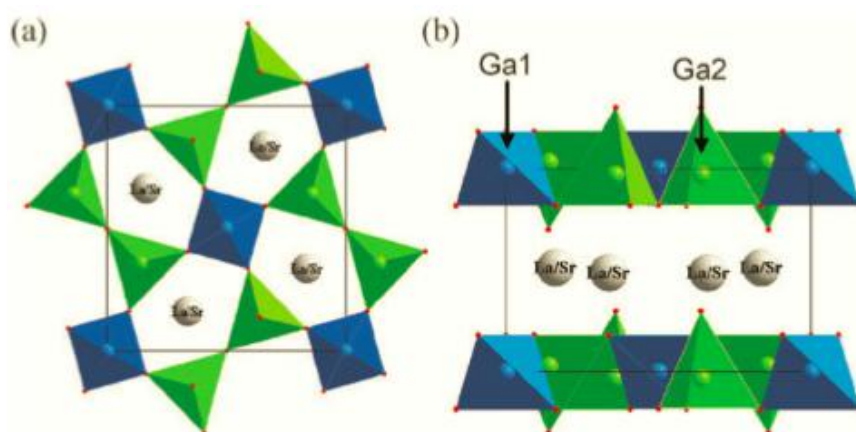


Figura 17: Estructura del $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ (a) Vista a lo largo del eje c, la simetría de la estructura “melilite” del $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ es tetragonal, el Ga está dentro de los tetraedros formados por los oxígenos, los tetraedros GaO_4 forman un anillo pentagonal por compartición de los vértices de los tetraedros. (b) Vista a lo largo del eje b. A lo largo de la dirección del eje c, entre dos capas de los anillos pentagonales, se sitúan los átomos La y Sr que están alineados con el centro de los anillos pentagonales.¹⁶

En cuanto a la fase secundaria minoritaria LaSrGaO_4 cuya simetría estructural es $I4/mmm$, Naoto Kitamura et al.¹⁷ demostraron que la conductividad del LaSrGaO_4 es relativamente baja con respecto al material basado en LaGaO_3 .

En la bibliografía^{1,5,8,9,10,11} se demuestra que en la formación de perovskita, la formación de las fases secundarias $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ y LaSrGaO_4 es un problema frecuente. M. Morales et al.⁸ indicaron que la pureza de fases depende de factores, tales como el método de síntesis, la temperatura del tratamiento térmico. Jingfeng Xue et al.⁵ indicó que la aparición de las fases secundarias no sólo depende del

método de síntesis, sino de la composición y la concentración del dopaje, que es consistente con la conclusión obtenida a partir de los resultados en la tabla III.

En la figura 18 se muestra una fotografía óptica, donde se observan los diferentes colores obtenidos para todas las muestras. El color de las muestras viene determinado por la composición de las mismas, por las estructuras que se forma y por el tamaño de grano. En las muestras molidas la sustitución de La por Sr produce una disminución del negro intenso en **M0** hasta el marrón en la muestra **M5**. En cuanto a la variación del color con la temperatura para $x=0$ y 0.1 se observa también que el aumento de la cristalinidad (i.e. dominio cristalino) hace que las muestras sean más claras pasando de nuevo del negro al marrón. En el resto de las muestras al estar formadas por mezcla de fases es difícil establecer algún tipo de tendencia.

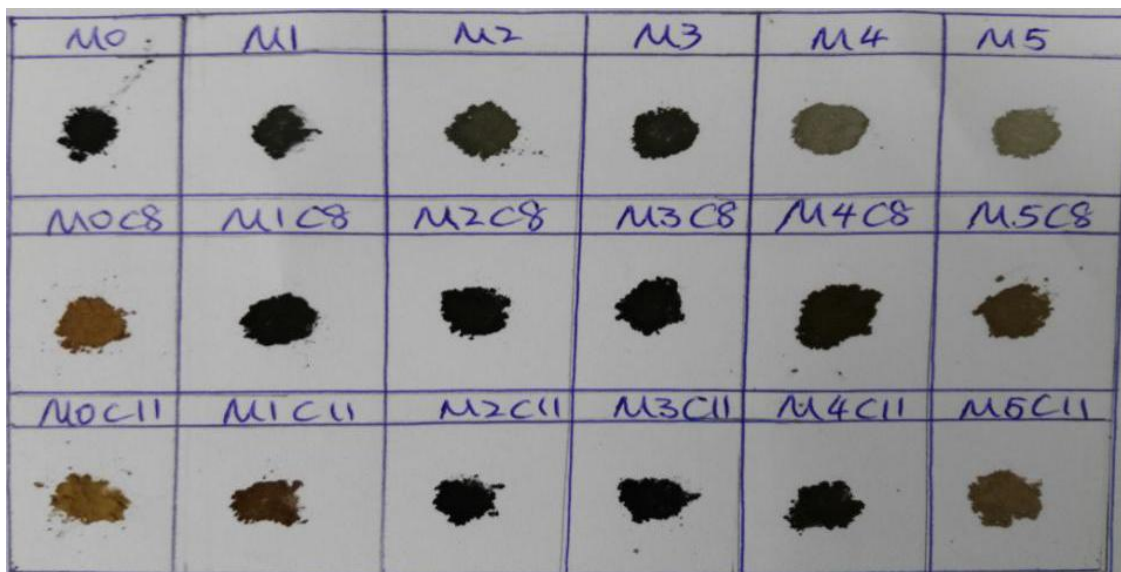


Figura 18. Todas las muestras obtenidas a lo largo de la investigación. Cada columna representa las muestras con el mismo valor de x después de los diferentes tratamientos (molienda mecánica, tratamiento térmico a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$); cada fila representa las muestras con varios valores de x después del mismo tratamiento.

5.2. Resultados de SEM

En la figura 19 se muestran tres micrograffías SEM características de los productos obtenidos tras la molienda (**M0**, **M3** y **M5**). Se puede apreciar la típica morfología de partículas de tamaño sub-micrométrico agrupadas en clusters mayores, que a su vez forman aglomerados de varias micras de tamaño. Independientemente de la composición, se observó una morfología similar para todas las muestras.

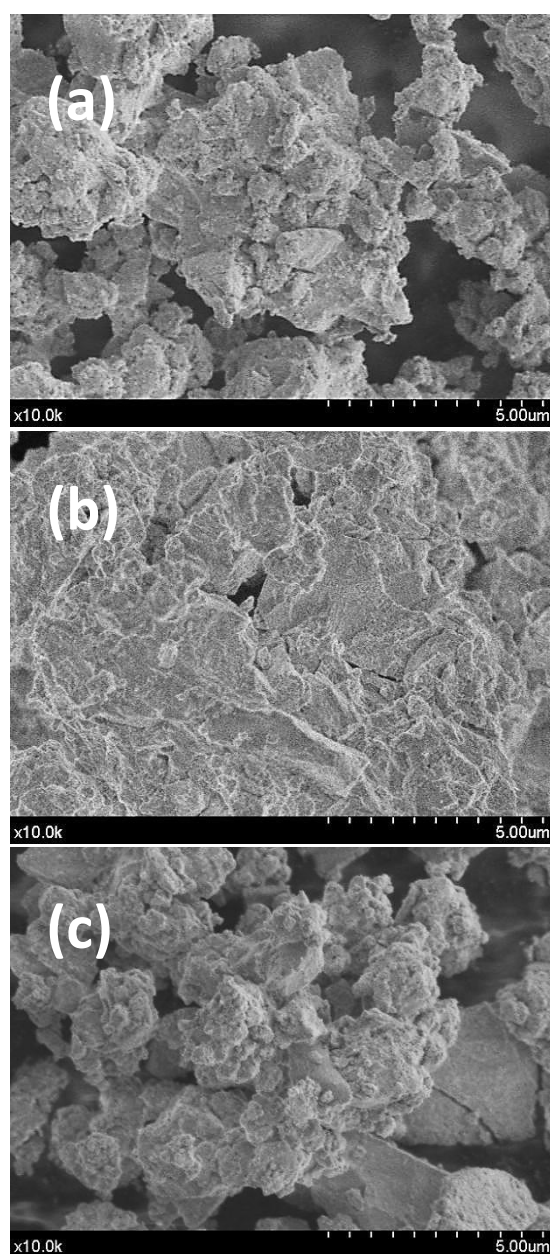


Figura 19. Micrograffías de SEM correspondientes a las muestras (a) M0 (b) M3 y (c) M5.

La morfología de las muestras después del tratamiento térmico a 800 °C se puede observar en la figura 20 donde se muestran tres micrografías de SEM que son representativas del conjunto de resultados obtenidos (**M0C8**, **M3C8** y **M5C8**). A esta temperatura se observa una apariencia de producto parcialmente sinterizado, apreciándose un aumento del tamaño de partícula para todas las composiciones estudiadas.

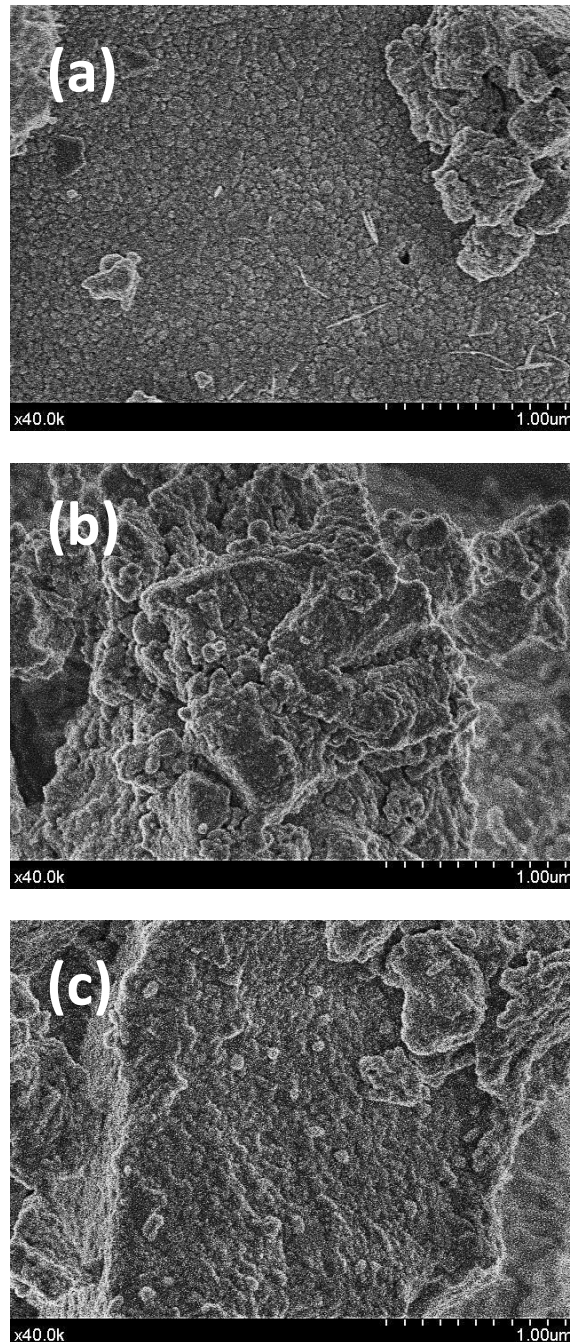


Figura 20. Micrografías de SEM correspondientes a las muestras (a) M0C8 (b) M3C8 y (c) M5C8.

Por último, presentamos las micrografías SEM características de las muestras calentadas a 1100 °C en la figura 21 correspondientes a las muestras **M0C11** **M3C11** **M5C11**. Para esta temperatura se observa un claro proceso de sinterización en estado sólido, como un aumento del tamaño de partícula. También se aprecia claramente, la aparición de facetas en las partículas, un indicativo del aumento de la cristalinidad.

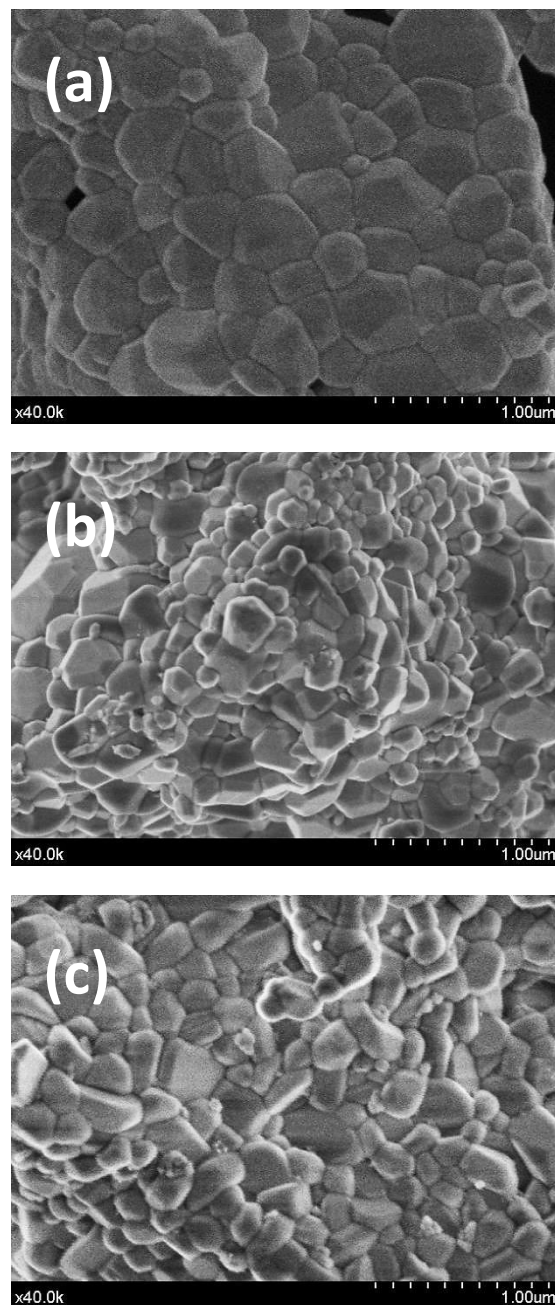


Figura 21. Micrografías de SEM correspondientes a las muestras (a) M0C11 (b) M3C11 y (c) M5C11.

En la figura 22 (a) y (b) se presentan los espectros obtenidos mediante el análisis por espectroscopía de emisión de rayos X (EDX) de las muestras **M1** y **M5**, respectivamente. Se aprecian los picos característicos de los elementos que componen la muestra (La, Sr y Ga), así como un pequeño pico de Fe procedente de la contaminación del medio de molienda. El proceso de choque y fricción produce el desprendimiento de una pequeña cantidad de hierro, que no se detecta por difracción de rayos X, bien porque no es cristalino o porque la cantidad está por debajo del límite de detección, pero si es apreciable mediante análisis EDX. Se observa como la relación de intensidades La/Sr es mucho mayor en la muestra M1, hecho que está en buen acuerdo con el valor de x, que indica la cantidad de La sustituida por Sr en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$.

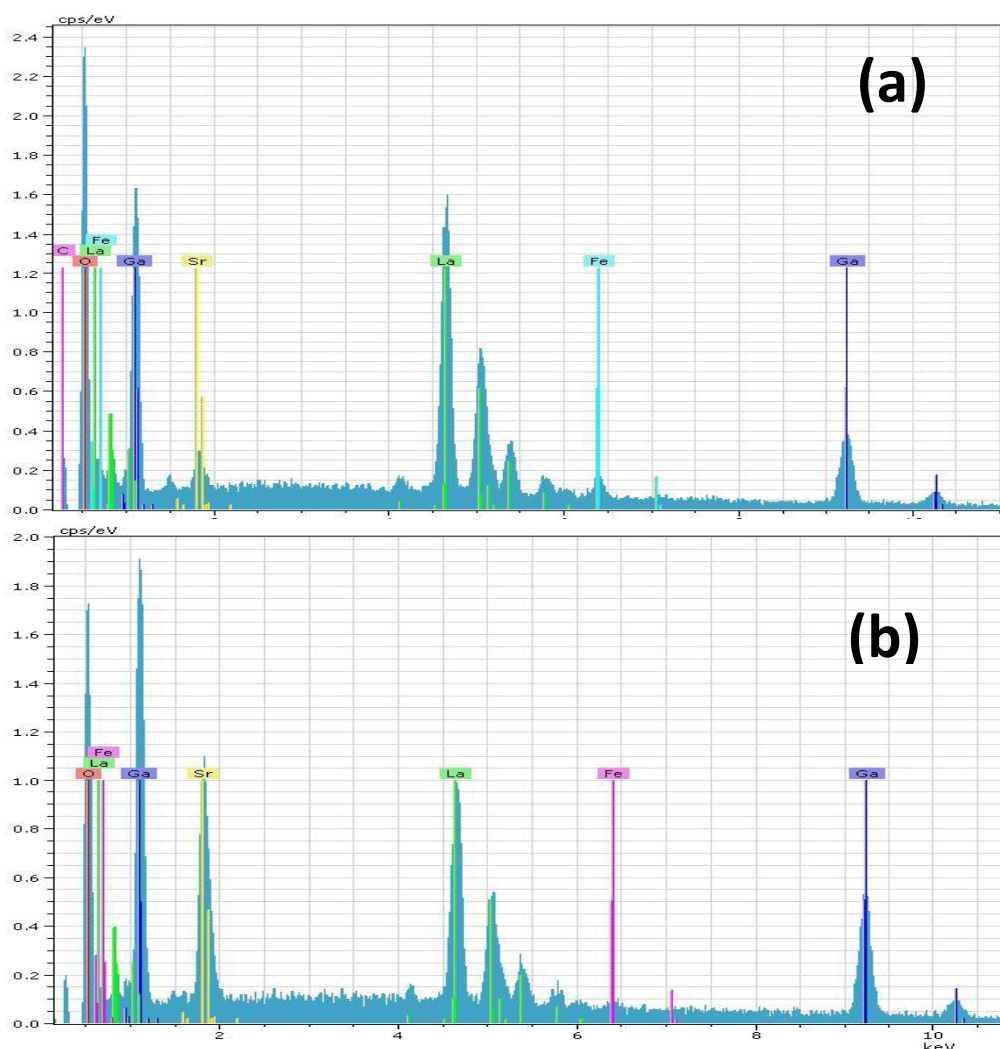


Figura 22. Espectros EDX correspondientes las muestras M1 (a) y M5(b).

Se analizó la distribución de tamaños de partícula de las muestras obtenidas en el trabajo mediante análisis de imagen, después de la molienda mecánica, del tratamiento térmico a 800 °C y a 1100 °C. Los resultados obtenidos fueron similares para los diferentes valores de x , se presenta a modo de ejemplo en la figura 23 los obtenidos para la muestra con $x=0.3$. Tras la molienda el tamaño de partícula medio es de aproximadamente 50 nm, observándose un pequeño crecimiento a 800 °C, hasta alcanzar los 57 nm, y una variación considerable cuando se calentó a 1100 °C, incrementándose el tamaño de partícula medio hasta los 200 nm. Como se puede observar en la figura la molienda mecánica generó una distribución del tamaño de partícula más homogénea que los tratamientos térmicos.

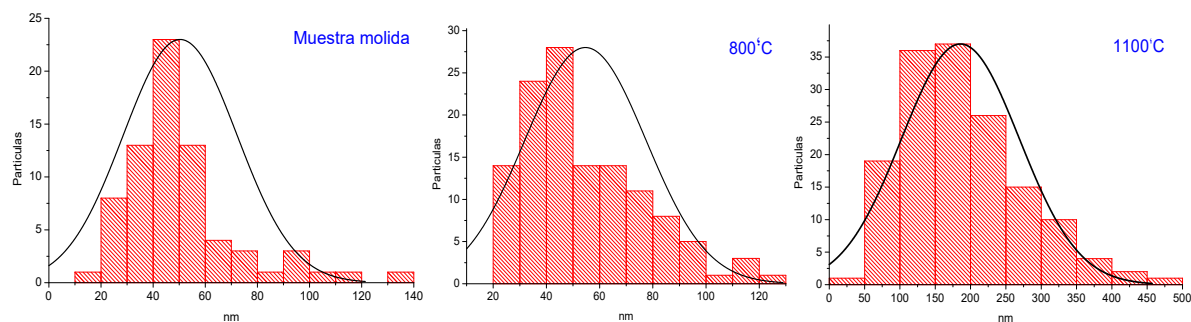


Figura 23. Distribución de tamaños de partícula para la muestra $x=0.3$ tras la molienda y tras los tratamientos térmicos a 800 °C y 1100 °C.

6. Conclusiones

A partir del análisis de los resultados de difracción de rayos X, se puede concluir que la síntesis mecanoquímica es una técnica económica, sencilla y reproducible para obtener $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ con estructura perovskita.

El sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ se mantiene hasta $x=0.3$ después de una hora de molienda, encontrándose una única fase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ con estructura perovskita y simetría pseudo-cúbica $Pm-3m$, cuando $x \geq 0.4$ además de la fase perovskita aparece una fase secundaria de composición $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, estructura tipo “melilite” y simetría tetragonal. Después del tratamiento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ la solución sólida $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ con estructura perovskita y simetría ortorrómbica ($Pbnm$) solo se mantiene hasta $x \leq 0.1$. Las muestras con $x=0.2, 0.3$ y 0.4 son bifásicas, encontrando la fase perovskita y la fase tetragonal $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ y en la muestra con $x=0.5$ se observa también una tercera fase de composición LaSrGaO_4 y simetría tetragonal. El tratamiento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ da lugar a una muestra monofásica solo para $x=0$ (LaGaO_3), el resto de las muestras son bifásicas o trifásicas ya que la estructura perovskita se vuelve inestable y empiezan a aparecer las dos fases secundarias, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ y LaSrGaO_4 .

La sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} modifica los parámetros de red, debido a que el radio iónico del Sr^{2+} ($1,44\text{ \AA}$) es mayor que el radio iónico del La^{3+} ($1,36\text{ \AA}$). Además dicha sustitución genera vacantes oxígeno en la estructura para compensar la diferencia de carga positiva del ión La y el ión Sr; por lo que al aumentar el valor de x disminuye la estabilidad de la estructura perovskita debido a la necesidad de crear mayor número de vacantes oxígeno. Este hecho explica la aparición de las dos fases secundarias

Con el estudio de las micrografías de SEM, se puede concluir que las partículas de las muestras después de la molienda mecánica son de orden nanométrico y el tratamiento térmico favorece el crecimiento cristalino.

7. Bibliografia

1. E. Baur and H. Preis, Z. Elektrochem., 43 727. (1937)
2. Neelima Mahato, Amitava Banerjee, Alka Gupta, Shobit Omar, Kantesh Balani, "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review" Progress in materials Science 72, 141-337(2015)
3. Tianguo Deng, Yun Gao, XiaoHong Xia, Zhongbing Huang, "Investigation on preparation of perovskite layer and electron-transport materials for perovskite solar cells" Hans J. of Nanotech. Vol.05, No.01 (2015).
4. Tatsumi Ishihara, Hideaki Matsuda, Yusaku Takita, "Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor" J.Am.Chem.Soc. 116, 3801. (1994).
5. Tatsumi Ishihara, Junichi Tabuchi, Shinji Ishikawa, "Recent progress in LaGaO₃ based solid electrolyte for intermediate temperature SOFCs" Solid State Ionics 177, 1949-1953 (2006).
6. Jingfeng Xue, Yu Shen, Qingjun Zhou, Tianmin He, Yanhong Han "Combustion synthesis and properties of highly phase-pure perovskite electrolyte Co-doped La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} for IT-SOFCs" Int. J . hydro. Ener. 35, 294-300(2010).
7. Ramesh Chandra Biswal, Koushik Biswas "Synthesis and characterization of Sr²⁺ and Mg²⁺ doped LaGaO₃ by co-precipitation method followed by hydrothermal treatment for solid oxide fuel cell application" J. of the European Ceramic Society 33, 3053-3058 (2013).
8. Yu-Chuan Wu, Ming-Ze Lee, "Properties and microstructural analysis of La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ} solid electrolyte ceramic" Ceramic International 39, 9331-9341 (2013).
9. M. Morales, J.M. Pérez-Falcón, A. Moure, etc. "Performance and degradation of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-δ} electrolyte-supported cells in single-chamber configuration" Int. J . hydro. Ener. 39, 5451-5459 (2014).
10. S.L. Reis, E.N.S. Muccillo, "Phase composition, densification and electrical

- conductivity of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ consolidated by the two-stage sintering method” *Ceramic International* 41, 14299-14305 (2015).
11. Yu-Chuan Wu, Ming-Jin Lee, Xiang Li, “Analysis of the microstructure and physical properties of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.825}$ and $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ composite electrolytes used in solid oxide fuel cells” *J. Eur. Cer. Soc.* 35, 4485-4495 (2015).
 12. S.L. Reis, E.N.S. Muccillo, “Microstructure and electrical conductivity of fast fired Sr- and Mg- doped lanthanum gallate” *Ceramic International* 42, 7270-7277 (2016).
 13. C. Suryanarayana “Mechanical alloying and milling” *Prog. Mat. Sci.* 46, 1 (2001).
 14. Christopher Hammond. *The basics of crystallography and diffraction*. 3rd edition. Oxford science publications (2012).
 15. M.J. Sayagués, J.M. Córdoba, F.J. Gotor, “Room temperature mechanosynthesis of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) system and microstructurady” *J. of Solid State Chem* 188, 11-16(2012)
 16. Lorenzo Malavasi, Craig A. J. Fisher, M. Saiful Islam. “Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features” *Chem. Soc. Reviews* 39, 4370-4387(2010).
 17. Naoto KITAMURA, Naoki HAMAOKA, Sven C. VOGEL, Yasushi IDEMOTO, “oxide-ion conduction, average and local structures of $\text{LaSrGa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{4-\delta}$ with layered perovskite structure” *Electrochemistry*, 81(6), 448-453 (2013).