

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

PERFORMANCE EVALUATION OF A ANODE SUPPORTED IN THE SOLID OXIDE HYDROGEN FUEL CELL IN A FUNCTION OF ER DOPING IN THE ELECTROLYTE

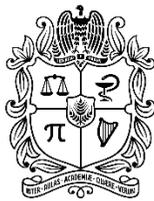
**M.C. Física. HARBY ALEXANDER
MARTÍNEZ RODRÍGUEZ**

Universidad Nacional de Colombia

Ingeniería y Arquitectura

Manizales, Colombia

Junio de 2021



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO DE ÓXIDO SÓLIDO DE ÁNODO SOPORTADO EN FUNCIÓN DEL DOPAJE DE Er EN EL ELECTROLITO

**M.C. Física. HARBY ALEXANDER
MARTÍNEZ RODRÍGUEZ**

Universidad Nacional de Colombia

Ingeniería y Arquitectura

Manizales, Colombia

Junio de 2021

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO DE ÓXIDO SÓLIDO DE ÁNODO SOPORTADO EN FUNCIÓN DEL DOPAJE DE Er EN EL ELECTROLITO

**M.C. Física. HARBY ALEXANDER
MARTÍNEZ RODRÍGUEZ**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:
DOCTOR EN INGENIERÍA

Director (a):

DR. J. FABIAN JURADO

Codirector (a):

DR. ARMANDO REYES ROJAS

Línea de Investigación:

Energías Renovables

Grupo de Investigación:

Propiedades térmicas-dieléctricas de compositos

Universidad Nacional de Colombia

Ingeniería y Arquitectura

Manizales, Colombia

Junio de 2021

Declaración de obra original

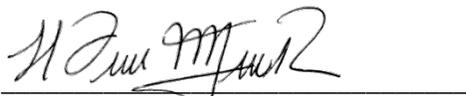
Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



Nombre Harby Alexander Martínez Rodríguez

Fecha 23/03/2021

Prefacio

La ciencia ha avanzado al punto de tener una visión muy clara de múltiples fenómenos existentes en la naturaleza, del planeta tierra y sus alrededores. Esto ha permitido solucionar problemáticas fuertes que han aquejado a nuestra sociedad. Pero ahora el calentamiento global es el mayor reto a solucionar al igual que los métodos para obtener energía de manera eficiente sin que se generen gases de efecto invernadero.

Por tal motivo esta tesis de investigación científica se centra en desarrollar un dispositivo llamado celda de combustible de óxidos sólidos. Sistema capaz de producir energía eficientemente y como subproducto generar agua en forma de vapor.

En este trabajo se emplearon múltiples métodos de caracterización de materiales, para entender su naturaleza y la respuesta que se puede asociar a fenómenos de transporte de energía.

El poder desarrollar y analizar el dispositivo es un evento de agrado personal y académico, ya que esto permitirá a futuras generaciones tener una base de conocimiento, para seguir en la transición de ciencia básica a ciencia aplicada, para que en un futuro cercano, sean las celdas de combustible de hidrógeno, el motor energético en todo el planeta tierra.

Agradecimientos

En primer lugar le doy gracias a Dios por concederme salud, por mi familia, mis amigos y simultáneamente por esta profesión, que me ha permitido conocer personas maravillosas al igual que lugares magníficos.

De igual manera quiero agradecer a mis asesores de tesis el Doctor Armando Reyes Rojas y el Doctor Fabián Jurado, por el apoyo brindado, gracias por sus enseñanzas, paciencia, comprensión y lo más importante su amistad.

Es significativo agradecer al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT en México, por el apoyo de la beca doctoral Convocatoria de Becas Nacionales 2017 segundo periodo. De igual manera, agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología de Colombia MINCIENCIAS (anteriormente COLCIENCIAS) Colombia, por Beca de apoyo Doctorado Nacional – 647. Adicionalmente agradezco a Alianza del Pacífico por la beca de movilidad 2016 (Colombia - México).

A la Dra. Belizza Janet Ruiz Mendoza, también quiero agradecer por su amistad y por sus consejos y apoyo, al igual que por sus gestiones adelantadas las cuales me permitieron llegar a Chihuahua México y al CIMAV.

Es importante agradecer a los integrantes del Laboratorio Nacional de Nanotecnología, liderado por el Dr. Francisco Espinosa Magaña, al igual que a la M.C. Karla campos Venegas, así como al M.C. Carlos Ornelas Gutiérrez, al Dr. César Cutberto Leyva Porras; también al Ing. Ernesto Guerrero Lestarjette, quienes durante este proceso de formación e investigación estuvieron prestos en colaborarme en la medición de múltiples muestras, como en la capacitación en el uso de equipos de microscopia y difracción de rayos x.

Asimismo quiero extender mis agradecimientos a los integrantes del Laboratorio de Corrosión y Protección dirigidos por el Dr. José Guadalupe Chacón Nava, igualmente que al Dr. Víctor Manuel Orozco Carmona y al M.C. Roberto Gómez Batres, quienes constantemente me apoyaron académicamente en el desarrollo de esta tesis, así como en la caracterización de propiedades eléctricas.

Cordialmente quiero agradecer, al grupo de Materiales Magnéticos liderado por el Dr. José Andrés Matutes Aquino y al M. C. Carlos Santillán Rodríguez, quienes colaboraron fuertemente durante este trayecto de investigación.

Resalto también el agradecimiento al Laboratorio de Análisis de Superficies e Interfaces XPS, AES, UPS del Dr. Sergio Alfonso Pérez García y al M. C. Gerardo Silva, quienes muy cordialmente aportaron a la construcción de esta investigación.

Agradecimientos al Dr. Ivanovich Estrada Guel, quien también aportó eficazmente en este proyecto con sus equipos de aleación mecánica.

Extiendo también los agradecimientos al M.C. Miguel Humberto Bocanegra Bernal, quien me permitió trabajar en el laboratorio de Cerámicos durante todo el tiempo del desarrollo de la tesis.

Es valioso agradecer a la Dra. Ziury Karina Ortiz Caballero, así como a la Dra. Martha Teresita Ochoa Lara; como a mis buenos amigos, el M.C. Daniel Lardizábal Gutiérrez, el M.C. Rubén Castañeda Balderas, el M.C. Eduardo Cuadros Lugo, el M.C. Antonio Ramírez de la Cruz, el Dr. Francisco Paraguay Delgado, el Dr. Onyekachi Kalu, el Dr. Isaí Castillo y el Dr. Alonso Concha Balderrama, por su constante colaboración, como sus oportunas opiniones que ayudaron a culminar satisfactoriamente esta tesis doctoral y por sus valiosos consejos de amistad y aportes de vida.

Igualmente agradezco al Instituto de Física de la Universidad de Antioquia, así como al Dr. Oscar Luis Arnache Olmos y a mi amigo el Dr. Johans Restrepo Cárdenas, con quienes realizamos satisfactoriamente el primer artículo científico de mi carrera como investigador.

Extiendo también mis agradecimientos al Dr. Carlos Daniel Acosta, por parte de la Universidad Nacional de Colombia. En este mismo sentido también agradezco al Dr. Alberto Duarte Möller, al Dr. Sion Olive Méndez, el Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal y al Dr. Erasmo Orrantia Borunda, quienes por sus gestiones me permitieron estar en las mejores condiciones en ambas instituciones. Además agradezco, a los jurados de la tesis, a mi amiga la Dra. Elisabeth Restrepo Parra; al Dr. Eduardo A. Cano Plata pertenecientes a la Universidad Nacional de Colombia; así como al Dr. Luis E. Fuentes Cobas uno de los investigadores más admirables de CIMAV, a mi amigo el Dr. Guillermo M. Herrera Pérez y el Dr. Gabriel Rojas George, quienes hicieron importantes aportes en la investigación, la elaboración del documento y la evaluación adecuada de mis resultados de esta tesis doctoral.

Quiero agradecer a mis padres, el Sargento Viceprimero Octaviano Martínez Arias y la Sra. Lilia Inés Rodríguez Guerrero, por su buen ejemplo, temple y gallardía, que me han forjado cada día. Gracias porque en cada momento de la vida me apoyaron tanto emocional como económicamente y este logro es de ustedes.

A mi hermano, el Actor y Lic. Fabián Giovanni Martínez Rodríguez por ser la persona que me ha acompañado, por los consejos y los ánimos de seguir adelante cuando todo era imposible, sabes que mis logros son los tuyos y te admiro por quien eres.

De manera muy especial quiero agradecer a mi Hija María del Mar Martínez Ruiz, por la espera y la distancia, por ser el significado de este momento de mi vida, que espero sea de tu felicidad y de inspiración para tu futuro.

Agradezco a mi Tía María del Carmen Rodríguez Guerrero, por sus oraciones y apoyo emocional que tanto significado y valor tienen.

Asimismo agradezco al ex rector de la Universidad Nacional de Colombia, el Dr. Ignacio Mantilla Prada y al ex director del Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV, el Dr. Juan Méndez Nonell quienes permitieron y facilitaron el convenio de cotutela entre las dos instituciones, para finalizar satisfactoriamente mi tesis doctoral. Al igual agradezco a los miembros de la Universidad Nacional de Colombia y miembros del Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV S.C, de la parte administrativa y de posgrados, por abrirme las puertas de sus instalaciones y permitirme ser parte de su presente y futuro.

Finalmente agradezco a mis colegas, amigos y conocidos quienes han compartido un poco de su vida junto a mí, por la mano extendida, por la sonrisa y el abrazo en los buenos y malos momentos. La vida me ha demostrado que he sido privilegiado al tenerlos a mi lado, afirmando que es real el proverbio que dice “si caminas solo, llegarás más rápido; si caminas acompañado, llegarás más lejos”. Tal vez fue coincidencia, tal vez fue casualidad, pero como decía Albert Einstein “Dios no juega a los dados con el Universo”. Por tal motivo creo que soy muy afortunado al permitirme compartir esta vida con personas tan extraordinarias como lo son ustedes.

Lista de Publicaciones

1. Role of iron in the ferromagnetic-antiferromagnetic boundary of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) manganites, **H.A. Martínez-Rodríguez**^a J.F. Jurado^b J. Restrepo^c O. Arnache^c E. Restrepo-Parra. *Ceramics International*. Volume 42, Issue 11, 15 August 2016, Pages 12606-12612. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216305430>
Nivel Factor de Impacto: 3.83 - Q1
2. Electrical Conductivity Behavior of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ Synthesized by the Solid State Reaction, **HA Martínez-Rodríguez**, JF Jurado, E Restrepo-Parra, *Modern Applied Science*, Noviembre 2018, *Modern Applied Science*. Nivel Q2. <http://www.ccsenet.org/journal/index.php/mas/article/view/0/37477>
3. Enhanced Ionic Transport and Compressive Residual Stress in Er-Doped Bi_2O_3 with Lower Er^{3+} Concentrations, A. Concha-Balderrama, **HA Martínez-Rodríguez**, Gabriel Rojas-George, A. Reyes-Rojas, Junio 2018, *Journal of Electronic Materials*. Nivel Factor de Impacto: 1.67 – Q1. <https://www.springerprofessional.de/en/enhanced-ionic-transport-and-compressive-residual-stress-in-er-d/15859408>
4. Jahn-Teller distortion effects on the transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite NPs, **HA Martínez-Rodríguez**, J. F. Jurado, Guillermo Manuel Herrera Pérez, MH Bocanegra-Bernal, V Orozco-Carmona, J.A Matutes-Aquino, Jose Alberto Duarte-Moller, A Reyes-Rojas, Julio 2019, *Materials Research Express*. Nivel Factor de Impacto: 1.783 – Q1. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab3027>
5. Electronic configuration and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite NPs: The effect of a lower Fe^{3+} concentration, **Harby Alexander Martínez Rodríguez** Onyekachi Kalu, Concha-Balderrama, A. Reyes-Rojas, Septiembre 2019, *Journal of Alloys and Compounds*. Nivel Factor de impacto de 4.65 – Q1. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838819339143>
6. Enhanced optical properties of Cd–Mg-co-doped ZnO nanoparticles induced by low crystal structure distortion, **Harby Alexander Martínez Rodríguez**, Onyekachi Kalu, Maria Rosário Pimenta Correia, Cantarero Andres Cantarero, A. Reyes-Rojas, Mayo 2020, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Nivel Factor de Impacto: 2.048 – Q1. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369720302109>
7. Pelagic Sargassum spp. capture CO_2 and produce calcite, **Harby Alexander Martínez Rodríguez**, Francisco Paraguay-Delgado Caleb Carreño-Gallardo, Ivanovich Estrada-Guel Lardizabal Daniel, Abril 2020, *Environmental Science and Pollution Research*. Nivel Factor de Impacto: 3.056 – Q1. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-08969-w>
8. El siguiente artículo se encuentra en periodo de revisión de correcciones para publicación por parte de la revista: *Journal of Materials Science*, adjunto el correo de notificación de la revista. Con el título: Enhancing $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ perovskite charge-transport by electronic structure modulation, **Harby Alexander Martínez R**, PhD student; J. Fabian Jurado, PhD; G Herrera-Pérez, PhD; F Espinoza-Magana, PhD; A Reyes-Rojas. Nivel Factor de Impacto: 3.442 – Q1.

Presentaciones en Congresos y Seminarios:

- 1- 3rd Zing Hydrogen & Fuel Cells, celebrado en Noviembre 17th- 20th, 2015, presentación Oral: "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ WITH POTENTIALS APPLICATIONS IN SOFC".
- 2- Seminario de posgrado en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV Agosto 17th 2017 Chihuahua, México, Seminario de posgrado en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV Agosto 17th 2017 Chihuahua, México, "Materiales tipo manganitas, posibles aplicaciones y retos de investigación".
- 3- Seminario de energías renovables, "Celdas de Combustible de Hidrógeno" Universidad Tecnológica de Chihuahua Sur, 3 de Julio 2017.
- 4- XXVIII international materials research congress, IMRC, Celebrado en Agosto 18th-23th, 2019. Cancun México, presentación Oral: "MATERIALS WITH POTENTIAL APPLICATION IN FUEL CELLS SOFC".

Resumen

La tecnología de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) ha tomado relevancia internacional según el acuerdo de París celebrado el pasado 22 de abril de 2016 en New York Estados Unidos, esto compromete a los países más industrializados en reducir los gases de efecto invernadero y aumentar la producción de energía renovable, mediante el uso de hidrógeno como combustible.

Esta tesis está basada en un cuidadoso tratamiento experimental para comprender, desarrollar y caracterizar múltiples materiales que posean un alto valor para las celdas SOFC. La caracterización térmica, estructural y el comportamiento de los fenómenos de transporte que se dan en cada sección de la celda, ánodo, electrolito y cátodo, son primordiales para llevar a cabo la formación completa de una celda SOFC y su respectiva caracterización electroquímica.

Se realizó la síntesis de nanopartículas de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x= 0.35; 0.4; 0.45; 0.5$ EDTA $x=0.5$ E-G) y $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.005; 0.01; 0.015$ y 0.02) por el método sol-gel como potenciales cátodos para SOFC, así como nanopartículas de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.92}$ y $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x= 0.15$, y 0.2), usando el mismo método, con el fin de que sean empleados como electrolitos. Se realizaron medidas eléctricas de conductividad hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$, para comprender los mecanismos de movilidad de iónica y electrónica.

Investigaciones desarrolladas por otros autores, enfocadas en la perovskita de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x= 0.35; 0.4; 0.45; 0.5$ EDTA $x=0.5$ E-G) muestran buen comportamiento eléctrico. Sin embargo, es necesario aclarar si el transporte electrónico se origina en la fase cúbica o en la hexagonal. En esta tesis se encontró que éste tipo de nanopartículas presentan una fase tipo perovskita desordenada, con estados de valencia mixta. Se logró incrementar la transición de la fase cúbica usando el método sol-gel con EDTA respecto a lo reportado. Los estudios de conductividad eléctrica demostraron que la fase cúbica con simetría de grupo espacial $Pm\bar{3}m$ incrementa las vacancias de oxígeno, mejorando su conductividad. El origen de este proceso se puede explicar en términos de la transición de los estados de oxidación $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ fomentando saltos de pares electrón/hueco. Los refinamientos Rietveld, análisis HRTEM y XPS permiten determinar que la estructura cúbica mejora la conductividad eléctrica más efectivamente que la fase mixta cúbica/hexagonal. Nuestros resultados sugieren que la energía de activación (E_a) para el transporte de electrones es independiente de la simetría, pero no de la concentración de Pr^{3+} . Las medidas de conductividad a 4 puntas indicaron una conductividad máxima de 183.55 S cm^{-1} a $800\text{ }^\circ\text{C}$, duplicando este valor respecto a trabajos ya publicados anteriormente y un valor de resistencia a la polarización de $0.31\text{ }\Omega\text{ cm}^2$, ratificando el potencial uso de estos materiales como cátodos en celdas SOFC.

Las nanopartículas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.005; 0.01; 0.015$ y 0.02), condujeron a una estructura ortorrómbica tipo perovskita de grupo espacial Pnma, de acuerdo los análisis Rietveld. Un incremento del catión Fe^{3+} en bajas concentraciones provocó la reducción de la distorsión Jahn-Teller; en consecuencia se

indujo un incremento en el factor de tolerancia, que a su vez disminuyó el volumen de la celda unitaria. Los resultados de impedancia indicaron el comportamiento de un semiconductor térmicamente activado entre 143 a 300 K. Se encontró que los valores de energía de activación (E_a) usando el modelo del pequeño salto de polarón, aumentan proporcionalmente a medida que aumentan las concentraciones de Fe^{3+} . Por encima de la temperatura de Curie (T_c), el comportamiento de $\sigma(T)$ se ha explicado con base en el modelo de salto de rango variable (*VRH*), mientras que en un rango de temperatura inferior a (T_c) se observó un comportamiento semiconductor (*SPH*).

Al formar la celda SOFC de Ánodo Ni-GDC | Electrolito GDC | Cátodo ESB 15% + $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_{3-\delta}$, se realizó la medida de densidad de potencia con un valor de 1.2 mW cm^2 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ con un voltaje de la celda a circuito abierto de 0.62 V y un flujo de hidrógeno de 90 cm^3 .

Otro de los resultados relevantes fue el desarrollo de tintas cerámicas de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.92}$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.15$, y 0.2), $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x=0.35$; 0.4 ; 0.45 ; 0.5 EDTA $x=0.5$ E-G), para hacer impresión de capas delgadas mediante serigrafía, este es un método innovador que se está implementando en la industria de las SOFC, obteniendo capas delgadas entre $21 \text{ }\mu\text{m}$ a $27.3 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor.

Palabras clave: SOFC, densidad de potencia, vacancias de oxígeno, perovskitas, Nanopartículas

Abstract

Solid oxide fuel cell (SOFC) technology has been taking international relevance according to the Paris agreement celebrated on April 22, 2016 in New York United States. This commits the most industrialized countries to reduce greenhouse gases and increase the production of renewable energy, through the use of hydrogen as fuel.

This thesis is based on a meticulous experimental procedure in order to understand, develop and characterize multiple materials that have a high value for SOFC cells. The thermal and structural characterization and understanding of the transport phenomena that occur in each section of the cell, anode, electrolyte, and cathode are essential to carry out the complete formation of a SOFC.

Nanoparticles synthesis of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.35; 0.4; 0.45; 0.5$ EDTA $x=0.5$ E-G) and $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.005, 0.01, 0.015$ y 0.02) were carried out by the sol-gel method as potential cathodes for SOFC, as well as, the nanoparticles formation of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.92}$ y $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0.15, y 0.2$) using the same synthesis technique, as electrolytes. The electrical conductivity measurements were done up to 800°C , in order to understand the mobility mechanisms of ions and electrons.

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.005; 0.01; 0.015$ y 0.02) nanoparticles led to a single perovskite-type orthorhombic structure. Rietveld refinement confirms an orthorhombic structure with Pnma space group symmetry. An increase of the Fe^{3+} cation in lower concentrations promotes a reduction of the Jahn-Teller distortion, and consequently, induces an increase in the tolerance factor, therefore, decreasing its unit-cell volume. The complex-plane impedance results indicated a thermally activated semiconductor behavior between 143 and 300 K.

The activation energy (E_h) using a small polaron hopping model was found to increase proportionally to the increase in Fe^{3+} doped concentration. Above (T_c), the $\sigma(T)$ behavior has been explained based on the Variable-range hopping (VRH) model, while in a temperature range below (T_c) using the (SPH) model.

Research by other authors for the $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.35; 0.4; 0.45; 0.5$ EDTA $x=0.5$ E-G) perovskite, show good electrical behavior. However it is necessary to clarify whether electronic transport originates in the cubic or hexagonal phase. This type of nanoparticles have Ba-doped $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x=0.35, 0.4, 0.45$ and 0.5) disordered perovskites with mixed valence states. The cubic-phase transition increases when the EDTA sol-gel synthesis method is used. Electrical conductivity studies demonstrate that cubic $Pm\bar{3}m$ space group symmetry with an increased number of oxygen vacancies enhances conductivity. The origin of this process has been explained in terms of the transition of oxidation states $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ions forming hopping sites for electrons/holes. Rietveld refinement, HRTEM, and XPS clarify that the cubic perovskite structure enhances the electrical conductivity more effectively than their cubic/hexagonal mixture counterparts.

Our results suggest that the activation energy (E_a) for electron transport is independent of symmetry but not of Pr^{3+} concentration. Conductivity measurements at 4 points indicated a maximum conductivity of (183.55 S cm^{-1} to $800 \text{ }^\circ\text{C}$) suggested by previously published research and a value of polarization resistance to $0.31 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$, ratifying its potential application as cathode for SOFC.

When forming the SOFC cell of Ni-GDC Anode | GDC Electrolyte | ESB cathode 15% + $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_{3-\delta}$, the power density measurement was performed with a value of 1.2 mW cm^2 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ with an open circuit cell voltage of 0.62 V and a hydrogen flow of 90 cm^3 .

Other relevant results were the development of ceramic inks of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.92}$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x= 0.15, y$ 0.2), $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x= 0.35; 0.4; 0.45; 0.5$ EDTA $x=0.5$ E-G), to print thin layers by screen printing. This is an innovative method that is being implemented in the SOFC industry, obtaining thin layers between $21 \text{ } \mu\text{m}$ a $27.3 \text{ } \mu\text{m}$ of maximum thickness, which can be compared with the results of the literature using techniques such as magnetron sputtering.

Keywords: SOFC, Nanoparticles, Power density, Oxygen Vacancies, Perovskites

Contenido

Pág.

Resumen.....	XI
Lista de figuras.....	XVII
Lista de tablas.....	XX
1. Introducción	1
2. Estado del Arte.....	3
2.1. Ánodo.....	5
2.1.1. Funcionamiento y Teoría	5
2.1.2. Mecanismo Triple Frontera De Fase (TPB).....	6
2.1.3. Desarrollo de Materiales Anódicos.....	8
2.2. Métodos de Fabricación de Ánodo SOFC	9
2.2.1. Técnica Tape Casting.....	9
2.2.2. Formación de Ánodo Plano.....	14
2.3. Electrolito.....	15
2.4. Cátodo	20
2.5. Eficiencia de la Celda de Combustible	23
3. JUSTIFICACIÓN	25
3.1. HIPÓTESIS.....	25
3.2. OBJETIVO GENERAL	25
3.2.1. Objetivos Específicos.....	26
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
4.1.1. Elaboración de Cinta Anódica usando la técnica Tape Casting.....	28
4.2. Método de Síntesis Sol-Gel.....	30
4.2.1. Ánodo Comercial NI-GDC	30
4.2.2. Síntesis de Nanopartículas de Electrolito $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.92}$	30
4.2.3. Síntesis de Nanopartículas de Electrolito.....	31
4.2.3.1. $(Bi_{1-x}Er_x)_2O_3$ (x= 0.15, y 0.2).....	31
4.2.4. Síntesis de Nanopartículas de $Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$ (0.35; 0.4; 0.45; 0.5 EDTA; x=0.5 E-G).....	31
4.2.5. Síntesis de Nanopartículas de	34
4.2.5.1. $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ (x = 0.005, 0.01, 0.015 y 0.02)	34
4.3. Formación de la celda de combustible SOFC	34
4.3.1. Preparación de Tintas para Impresión GDC	34
4.3.2. Formación de Tintas para Impresión ESB	36
4.3.3. Formación de Tintas para Impresión.....	36
4.3.3.1. ESB + $Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$	36

4.4.	Conformación de la celda de combustible SOFC	36
4.4.1.	Impresión de las Tintas por la Técnica de Serigrafía	36
4.5.	Electrolito GDC Prensado.....	37
4.5.1.	Medida de Resistencia a la Polarización $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x=0.5$ E-G; $x=0.5, 0.55, 0.6, 0.65$ EDTA)	38
4.5.2.	Medida Celda SOFC Soportada por el Electrolito GDC.....	38
4.5.3.	Medición de Densidad de Potencia y Corriente Voltaje para la Celda SOFC	40
4.6.	Medidas de Conductividad Eléctrica para Cátodos de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$	42
4.7.	Caracterización de Materiales	43
5.	Resultados y Discusión	45
5.1.1.	Ánodo de Ni-Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{1.92}	45
5.1.2.	TGA Ánodo Ni-GDC y Electrolito GDC.....	46
5.2.	GDC Electrolito	50
5.2.1.	Análisis Difracción de Rayos X.....	50
5.3.	Electrolito de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0.15, \text{ y } 0.2$)	51
5.3.1.	Análisis por Difracción de Rayos X.....	51
5.4.	Cátodo $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.5$ E-G; $x = 0.5, 0.55, 0.6, 0.65$ EDTA)	52
5.4.1.	Análisis de Difracción de Rayos X	52
5.4.2.	Difracción de Rayos X InSitu	56
5.4.3.	Refinamiento Mediante Método Rietveld.....	58
5.5.	Medidas TEM-EDS $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	61
5.5.1.	Análisis por Microscopio Electrónico de Transmisión TEM.....	61
5.5.2.	Análisis de Mapeo TEM- EDS	63
5.6.	Medidas SEM $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	64
5.6.1.	Análisis Morfológico SEM	64
5.6.2.	Análisis EDS en Función del Porcentaje de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	66
5.7.	Conductividad Eléctrica del $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ $x = 0.5$ E-G y $x = 0.35; 0.40, 0.45; 0.5$ (EDTA)	67
5.8.	Medidas de XPS para el $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	72
5.8.1.	Medidas de XPS.....	72
5.9.	Resistencia a la Polarización.....	76
5.9.1.	Geometría del Electrolito GDC.....	76
5.9.2.	Medidas de Impedancia Compleja - Resistencia a la Polarización (Rp) -Electrolito GDC + Cátodo $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	77
5.9.3.	Micrografías Resistencia a la Polarización después de la Medición.....	79
5.10.	Densidad de Potencia de la Celda SOFC	81
5.10.1.	Morfología de la Celda de Combustible de Óxido Sólido	83
5.11.	Cátodo $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.015$ y 0.02 ; LCMF)	84
5.11.1.	7.3 Análisis de Difracción de Rayos X	84
5.12.	XRD Cátodo $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ con Electrolito TZ-8Y	89
6.	RESUMEN DE RESULTADOS	90
7.	CONCLUSIONES.....	90
8.	REFERENCIAS	93

Lista de figuras

Figura 1	Porcentaje eficiencia de Energías Renovables más representativas al día de hoy [1]	1
Figura 2	Estructura y principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido	4
Figura 3	Modelo del mecanismo de la TPB para una celda de combustible de óxido sólido SOFC	6
Figura 4	Mecanismos de alivio de tensión lateral en función del grado de secado en una cinta, con los cuatro niveles de aumento de tensión [37].	14
Figura 5	Descripción de las posibles deformaciones que se pueden presentar en una cinta de ánodo	15
Figura 6	Micrografía Ánodo NiO-GDC / Electrolito GDC [40]	17
Figura 7	Micrografía de Ánodo – Electrolito, espesor de 19 μm [42].	17
Figura 8	Micrografías SEM de las muestras de GDC (A) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (B) $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ [43].	18
Figura 9	Concepto de bicapa de electrolito con radio de espesor relativo para el control de la presión parcial de oxígeno interfacial (P_{O_2}).	19
Figura 10	Medidas de conductividad eléctrica usando ajuste Arrhenius, para las concentraciones de Er, $x=0.15$ y 0.20, en función de la temperatura desde $800\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $680\text{ }^\circ\text{C}$.	20
Figura 11	diagrama y localización del mecanismo de Triple Frontera de Fase (Siglas en ingles TPB) y la conversión de movilidad iónica y eléctrica para los compuestos (a) LSM y (b) LSM/YSZ usados como cátodo y la unión cátodo más electrolito YSZ [77].	22
Figura 12	Caracterización I-V de una celda de combustible sencilla con una capa de electrolito GDC (línea azul) y electrolito de doble capa GDC ESB a $650\text{ }^\circ\text{C}$ usando un flujo de 90 cm^3 e hidrógeno húmedo [48].	24
Figura 13.	Etapas requeridas para la formación de un ánodo mediante Tape Casting	28
Figura 14	Proceso Tape Casting, A) Proceso emulsión en plataforma con cuchilla doctor blade. B) Barbotina ajustada y en proceso de secado. C) Cinta seca. D) Corte de Ánodos con geometría circular	29
Figura 15	Fotografía de síntesis de cátodo PBMO por la vía de sol-gel.	32
Figura 16	Pasos seguidos en la síntesis del cátodo de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ E-G.	33
Figura 17	Tintas usadas para Serigrafía.	35
Figura 18	A) corte de las cintas para la formación de los ánodos, diámetro 19.5 mm (Antes), B) ajuste de la malla en el sistema de vacío que sujetara al ánodo al momento de hacer la impresión, C) Proceso de Impresión, con la malla encima del ánodo, para dispersar homogéneamente el material, D) fotografía en la cual se observa la impresión de la capa de Interlayer (Después).	37

Figura 19 Configuración del electrolito GDC: a) geometría cilíndrica, con cátodo PBMO impreso por serigrafía. b) geometría de disco formación celda SOFC, Ánodo Ni-GDC Electrolito GDC Cátodo $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_{3-\delta}$.....	39
Figura 20 Configuración instrumental de una celda SOFC para realizar la caracterización electroquímica	40
Figura 21 A) Sistema de medida Celda SOFC, B) Tanque de Hidrógeno, C) Trampa de subproductos “Vapor de Agua”, D) Sistema de humedad para el Hidrógeno, E) Configuración del tubo cerámico, F) Celda unida al tubo cerámico con los electrodos de medición Au, Pt	41
Figura 22 Configuración co-lineal de 4 sondas con electrodos que abarcan el ancho de la muestra.	42
Figura 23 estructura cristalina, fases relacionadas con cada elemento de la celda y mecanismos de movilidad de la celda SOFC construida.....	45
Figura 24. Perfiles Termogravimétricos del Ánodo NI-GDC y del Electrolito GDC + Solución 3:1:2	46
Figura 25. Perfil termo gravimétrico, Cinta Ánodo NI-GDC	47
Figura 26 a) Ciclo de tratamiento térmico Pre-sinterizado 1200 °C por 2 horas, Ánodo + Interlayer + Electrolito GDC. b) con peso cerámico, en forma de espejo	48
Figura 27 Rampa de temperatura de Sinterizado hasta 1425 °C forma de espejo	48
Figura 28 Micrografías SEM del ánodo tratado a 1200 °C. a) morfología a 50 k ampliaciones. b) y c) micrografías a 10.0k aumentos. d) distribución Gauss para obtener el tamaño de partícula de una toma de muestra de 300 partículas.	49
Figura 29 Ajuste Rietveld calculado mediante el Software Gsas, para el material $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$	¡Error! Marcador no definido.
Figura 30 Patrón de difracción de rayos x experimental para el material $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$, (x= 0.20) y (x= 0.15).....	51
Figura 31 Difractograma de los dos compuestos ($\text{Pb}_{0.5160}\text{Ca}_{0.4840}$) TiO_3 Con fase Cúbica y BaMnO_3 Fase Hexagonal, relacionados con las dos fases del material $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$	52
Figura 32 Difractogramas de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ con cambios entre etilenglicol y EDTA, difractograma gris 1300 °C por 6 horas, naranja 1050 °C 6 horas, verde 1300 4 horas, azul 1300 6 horas, violeta 1500 6 horas, azul claro 1500 °C por 6 horas	53
Figura 33 Difractogramas de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ con cambios entre etilenglicol y EDTA, iguales condiciones e igual temperatura de tratamiento térmico durante 2 horas.....	54
Figura 34 Difractogramas de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ con cambios entre etilenglicol y EDTA, cambiando gradualmente la temperatura y los tiempos de tratamiento térmico.	55
Figura 35 Difractogramas de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ con tratamiento térmico a 1175 °C durante 2 horas el recuadro muestra el material obtenido en la referencia [40] donde se evidencia la existencia de la fase cúbica y hexagonal	56
Figura 36 Difractogramas en función del tiempo, para la muestra $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, con T= 650 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1175 °C, en el cual se determina el cambio de temperatura necesario para el tratamiento térmico.	57
Figura 37 Análisis Rietveld se realizaron usando el Software Gsas, para el compuesto $\text{Pr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$, (x=0.5 E-G; X=0.5; 0.55; 0.6; 0.65 EDTA)	60
Figura 38 Parámetros de red del compuesto $\text{Pr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_3$, en función de la concentración.....	61

Figura 39 Resultados del análisis TEM usando el software Gatan, de la orientación aleatoria de policristales de tipo perovskita, los modelos estructurales se obtuvieron por el software Vesta. Figura 39 a-e imágenes de electrones de campo oscuro. Figura 39 b-f Patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) en el eje de la zona [010]. Figura 39 c-g imagen de alta resolución HRTEM. Figura 39 d-h imagen de FFT transformada rápida de Fourier.	62
Figura 40 Muestra de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, ruta Sol – Gel con Etilenglicol, se observan tres tipos de partículas para hacer análisis EDS. Spectrum 1. Spectrum 2. Spectrum 3.....	63
Figura 41 Micrografías mediante SEM para las 5 composiciones de $\text{Pr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_3$, así: $x= 0.5$ E-G y $x=0.5; 0.45, 0.40; 0.35$ EDTA. Distribución de tamaño de partícula para cada muestra	65
Figura 42 Porcentaje Atómico de (Pr, Ba, Mn, O) para los compuestos de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, así: $x= 0.5$ E-G y $x= 0.35; 0.40, 0.45; 0.5$ (EDTA).....	66
Figura 43 Ajuste Arrhenius para el compuesto $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x= 0.5$ E-G y $x= 0.35; 0.40, 0.45; 0.5$ (EDTA))	68
Figura 44 Espectros XPS de las bandas características de Praseodimio Pr, Bario Ba, Manganeso Mn y Oxígeno O	72
Figura 45 Estructura ordenada $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{3+\delta}$ en ambiente de H_2 . Estructura desordenada $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ en ambiente de aire [69].....	75
Figura 46 Resultados de espectroscopia de impedancia en función de la concentración de Ba77	
Figura 47 Circuito equivalente para ajustar los espectros de impedancia [122]	78
Figura 48 Micrografías a) y c) sección superficial cátodo $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_{3-\delta}$. b) Sección transversal cátodo impreso por Serigrafía. d).....	80
Figura 49 Curvas de Corriente-Voltaje y curvas de densidad de potencia en función de la temperatura para una celda Ni-GDC GDC ESB+PBMO, soportada por el electrolito	82
Figura 50 Micrografías transversales celda SOFC completa. a) – b) de abajo hacia arriba: Ánodo Ni-GDC espesor (75.519 μm) Electrolito GDC espesor (28.856 μm) Electrolito ESB GDC espesor (27.275 μm) Cátodo PBMO espesor (41.502 μm). c) Perfil transversal SEM celda SOFC Ánodo Ni-GDC Electrolito GDC Electrolito ESB Cátodo PBMO. d) Intensidad de elementos, regiones de la celda SOFC (O, Mn, Ba, Pr, Er, Bi, Ce, Gd, Ni).	83
Figura 51. Refinamiento Rietveld de nanopartículas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; (a) $x= 0.005$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.015$ and (d) $x= 0.02$ después de un tratamiento recocido a 700°C durante 1 h, mediante el Software Gsas.....	85
Figura 52 Comportamiento del volumen de celda unitaria en función de la concentración de Fe en $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$) con simetría ortorrómbica después de un tratamiento de recocido a 700°C durante 1 h.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 53. Imágenes TEM de las perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02$): a) Patrón SAED en el eje de zona [121], b) Imagen HREM y c) Imagen BF. Las imágenes d), e) y f) representan $x = 0.015$; y g), h) e i) $x = 0.005$. Las regiones de HRTEM están marcadas como círculos blancos, donde: en b) el plano reticular (022) se muestra a partir de la simetría ortorrómbica. Finalmente, se muestran los planos (014) y (114) para el mismo grupo espacial Pnma.....	88
Figura 54 Patrones de difracción para la mezcla de cátodo con electrolito comercial TZ-8Y.89	

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1 Requerimientos de los electrodos en una celda de combustible de óxido sólido	4
Tabla 2 Características importantes de los electrodos en una celda SOFC	8
Tabla 3. Formula usada para la utilización de la técnica Tape casting para el ánodo de Ni-GDC	14
Tabla 4. Características importantes para la fabricación y caracterización de una celda SOFC	27
Tabla 5 Compuestos y las cantidades requeridas en el proceso tape casting	30
Tabla 6 Materiales utilizados para la obtención de 6 gramos de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.92}$	31
Tabla 7 Materiales utilizados para la obtención de 5 gramos de $Bi_{2-x}Er_xO_3$	31
Tabla 8 Concentraciones requeridas para obtener 1 gramo de $Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-\delta}$ mediante E-G33	
Tabla 9 Concentraciones requeridas para obtener 1 gramo de $Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-\delta}$ mediante EDTA	33
Tabla 10 Concentraciones requeridas para obtener 1 gramo de $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$	34
Tabla 11 Características de la solución 3:1:12, características de las tintas 1, 2, 3, 4.....	35
Tabla 12 Características de las muestras usadas para las medidas de conductividad eléctrica a alta temperatura, de $Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$	42
Tabla 13 a) Configuración de la muestra unida con las cuatro puntas, b) horno tubular y multímetro usado para la caracterización, c) Muestra tratada térmicamente para unir los electrodos con la muestra y cemento, d) configuración de unión de electrodos	43
Tabla 14 Características de las cintas de ánodo circular	50
Tabla 15. Valores de los parámetros de red para las fases cúbica del compuesto	51
Tabla 16 Experimentos iniciales del compuesto $Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$, con dos rutas, EDTA y Etilenglicol E-G	53
Tabla 17 Experimentos iniciales del compuesto $Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$, con dos rutas, EDTA y Etilenglicol E-G	55
Tabla 18 valores de los parámetros de red para las fases cúbica (<i>c</i>) y hexagonal (<i>h</i>) del compuesto	59
Tabla 19 Porcentaje atómico de Pr, Ba, Mn, O para la muestra de $Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$, mediante la síntesis de etilenglicol E-G y EDTA.....	64
Tabla 20 Tamaños de partícula de las muestras de $Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$	64
Tabla 21. Valores del Coeficiente de expansión térmica (TEC), valores de conductividad eléctrica y energía de activación.....	69

Tabla 22 Valores de conductividad eléctrica para ánodo, electrolito, cátodo, tomados como referencia de la literatura.....	70
Tabla 23 concentraciones obtenidas por XPS para los elementos Pr, Mn y O_{ads} y O_{latt}	73
Tabla 24 Características Electrolito GDC geometría cilíndrica.....	76
Tabla 25 cátodos de $Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$.....	79
Tabla 26 Resultados cristalográficos por análisis de Rietveld y parámetros de distorsión de los octaedros BO_6 de las nanopartículas $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$.....	86

1. Introducción

Frente a la actual crisis medioambiental debida al incremento del calentamiento global, promovido por los gases de efecto invernadero, se han ampliado los esfuerzos por parte de la comunidad científica, para invertir e investigar en sistemas capaces de producir energía de manera eficiente, permitiendo el menor impacto ambiental.

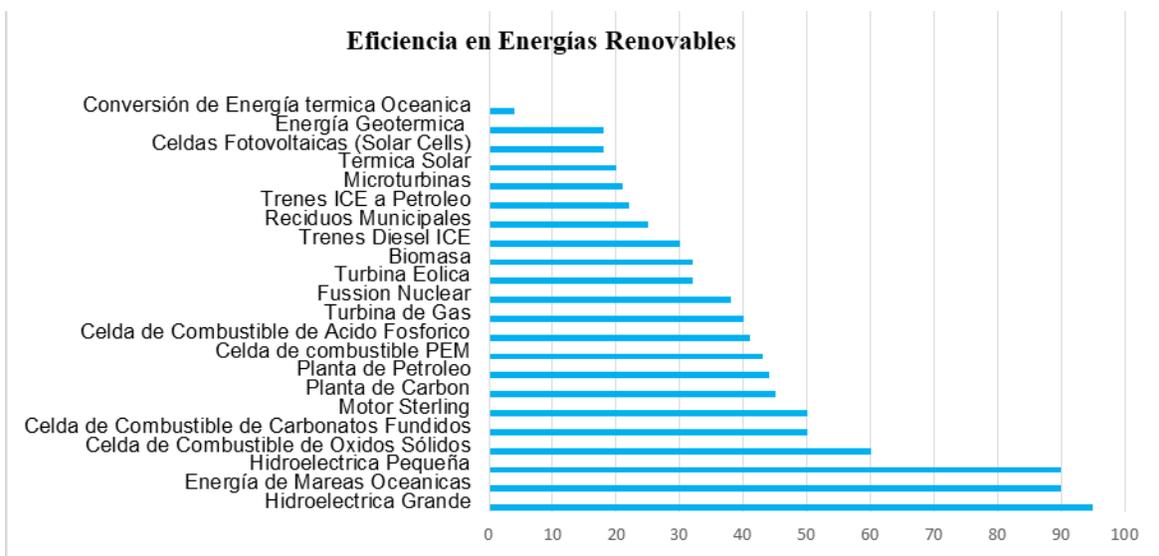


Figura 1. Porcentaje eficiencia de Energías Renovables más representativas al día de hoy [1].

Entre los tipos de energías renovables que han presentado una mayor eficiencia y mayor expectativa, se encuentran las celdas de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cells, con su nombre en inglés) como se muestra en la Figura 1 [1], ubicándose en el primer lugar el sistema de Hidroeléctrica grande, con una eficiencia de 95 %. En segundo puesto esta la tecnología de Energía de mareas Oceánicas con una eficiencia de 90%. A continuación están las hidroeléctricas pequeñas con una eficiencia energética de 90 %. El cuarto puesto es para las Celdas de Combustible de Óxido Sólido SOFC con un 60 % en eficiencia energética. La celda SOFC es un dispositivo que involucra procesos electroquímicos en función del flujo de un combustible en cada electrodo; hidrógeno para el ánodo, oxígeno para el electrolito. El electrolito funciona como una capa de movilidad de iones y electrones; permitiendo obtener energía química y transformarla en energía eléctrica; dejando como subproductos agua en forma de vapor. En el quinto puesto de esta lista se encuentra la Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos con una eficiencia de 50 % en eficiencia energética. La eficiencia de la celda de combustible está limitada por los valores de energía Libre de Gibbs para los reactivos y productos del proceso electroquímico, por lo tanto la eficiencia se puede aproximar a 100% [2].

Entre las diferentes variables presentes en la formación y caracterización de una celda SOFC a temperaturas intermedias, se encontró que la solución sólida de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ puede ser usada como cátodo y ánodo al convertir la perovskita simple en una perovskita doble influenciada por una atmosfera reductora. Sin embargo, este material presenta una fase secundaria *hexagonal*. En presencia de estas dos fases, el cátodo presentará inestabilidad asociada a valores de resistencia altos que impiden la movilidad de los portadores de carga, por lo tanto, esta tesis propone un método para eliminar la fase secundaria y obtener una conductividad eléctrica mayor a lo reportado en la literatura.

Hasta ahora, los reportes de este material muestran buen desempeño; sin embargo, el método forma tamaños de cristal grandes, originando baja área superficial, por lo tanto, baja la reacción de reducción de oxígeno en la triple frontera de fase. Una manera de aumentar dicha área, es disminuyendo el tamaño de cristal y el obtener una sola fase del compuesto, para esto, es necesario emplear métodos de química suave. El método sol-gel puede formar nanopartículas y con esto aumentar el área superficial. Como el cátodo es el elemento que contra la reacción óxido-reducción en una celda SOFC, al eliminar la fase secundaria y aumentar los sitios de reacción, bajará la temperatura de trabajo de la celda, por lo tanto, se requerirá de un electrolito capaz de promover alta movilidad de iones oxígeno a temperaturas iguales o menores a 650 °C.

Con fines de aumentar la densidad de potencia de la celda SOFC, se establece la formación de una doble capa de electrolito, se usará el electrolito GDC el cual formará la cámara reductora en la interacción ánodo-electrolito, por otro lado, una cámara oxidante entre el cátodo-electrolito usando el ESB. Para el caso del electrolito de Cerio dopado con Gadolinio es necesario que sea completamente densa la capa y su porosidad sea menor al 5%. Para el caso del electrolito de Bismuto estabilizado con Erblio se requiere de alta densificación, una temperatura menor a 900 °C para evitar la evaporación del Bismuto, ya que para los dos casos el combustible hidrógeno y oxígeno, se deben disociar, para permitir la movilidad del protón hidrógeno y del ion oxígeno.

Por tal motivo se propone construir una celda SOFC usando un polvo de ánodo comercial, una doble capa de electrolito y 5 tipos de cátodos, mediante el uso de técnicas como Tape Casting o colado de cintas y Screen printing para la impresión de las capas. Que finalmente se espera obtener

2. Estado del Arte

Específicamente las celdas de combustible de óxido sólido; son una tecnología de producción de energía que se ha investigado durante casi 90 años. La investigación sobre SOFC comenzó en la década de 1930, con el trabajo más destacado de Baur y sus colegas, particularmente impulsado por el descubrimiento de una conductividad iónica apreciable de la llamada circonita dopada. Las celdas de combustible de óxido sólido requieren de un largo proceso para la fabricación de dispositivos que permitan la generación de energía. Al comienzo los materiales cerámicos estaban compuestos de 85% de ZrO_2 y 15% de Y_2O_3 YSZ, que en inglés se llamaba "Nernst Mass", fabricado por Walther Nernst, quien dejó la base para el trabajo del material electrolítico de estas celdas de combustible. Más adelante en la década de 1970 se aumentó el interés por el desarrollo de las SOFC. Aparentemente tiene potencial para eficiencias eléctricas entre 55%, 70% y hasta el 90% en configuración híbrida con turbinas de gas y generación combinada de calor y energía (CHP), respectivamente [3, 4, 6]. Sin embargo, el logro de SOFC de alto rendimiento se ve obstaculizado por una resistencia a la polarización óhmica y catódica significativamente mayor, debido a la naturaleza térmicamente activada de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) [7], en la cual el método más efectivo para aumentar dicha actividad requiere de una mayor transferencia de calor o temperatura.

Una celda de combustible de óxido sólido es un sistema construido por un electrolito de óxido que está unido a un ánodo y un cátodo respectivamente. Tanto el ánodo, cátodo y electrolito puede estar compuestos por una capa simple o de múltiples capas con materiales de diversa estequiometría. Las celdas SOFC se configuran en un circuito en serie o en paralelo dependiendo la utilidad que se espera de la misma; otra parte importante de las celdas de combustible son los (interconectores), los cuales colectan la energía producida. La Celda SOFC comprende en su ensamble colectores de gas para los conductos de hidrógeno en el ánodo y conductos de oxígeno en el cátodo; de igual manera se requiere de un sello cerámico para evitar fugas de gas. Las características de construcción de una celda SOFC son la conformación en estado sólido de la misma (cerámica y metal), ya que su funcionamiento requiere de temperaturas entre 600 °C – 1000 °C. La ventaja que posee éste tipo de celdas, que contemplan diversas configuraciones de diseño de la celda (tubular, espiral, monolítica), permite la utilización de distintos combustibles y temperaturas de operación. Pero también se encuentran desafíos que no han permitido encontrar la celda SOFC ideal, como es el caso del control de las interacciones químicas, tanto las que se generan para la celda, como de aquellas que son indeseables; además, las restricciones de operación también se ven involucradas.

En el proceso de fabricación de celdas SOFC existen múltiples pasos para incorporar diversos materiales con el objetivo de obtener la celda deseada. Mientras es producido cada material para la formación del componente de la celda se ven involucrados desajustes que pueden afectar considerablemente el desempeño de la celda, como es el caso del desajuste del coeficiente de expansión térmica o las posibles interacciones químicas entre diferentes materiales de la celda.

La tabla 1 describe los requisitos más importantes para los electrodos que se puedan usar como parte de una celda SOFC. Se debe considerar problemas en la microestructura (estructura porosa de ánodo y cátodo), unión y adherencia entre los componentes, uniformidad en el espesor, fisuras de la celda y forma de la celda. La producción de los polvos para los electrodos requiere de densificación a temperaturas elevadas para estos materiales [8].

Entre algunas de las características más importantes para la fabricación de los electrodos de una SOFC se muestran en la tabla 1, así:

Tabla 1. Requerimientos de los electrodos en una celda de combustible de óxido sólido.

Requisitos	Propiedad requerida	Ánodo, Cátodo
Físico	Forma dimensión, densidad/ porosidad	Forma requerida y dimensiones ajustadas para los componentes de la celda Electrodos suficientemente porosos
Mecánico	Fuerza y tenacidad	Resistencia y dureza adecuadas para el manejo y buena vinculación entre componentes Diseño para ajustar desequilibrios de expansión térmica.
Químico	Estabilidad química	Problemas de interacción química, migración elemental / interdifusión y transformación de fase dentro de la celda durante la fabricación y operación
Eléctrico	Pérdidas óhmicas	Componentes de la celda tan delgados como sea posible
Electroquímico	OCV y perdidas por polarización	Fuga pequeña de gas cruzado Microestructura del electrodo para proporcionar sitios reactivos apropiados y suficientes, proporcionar la rápida difusión del gas.

Por lo tanto, un sistema de SOFC puede alcanzar un nivel de eficiencia de conversión de energía (eficiencia neta eléctrica) del 70 % [9]. Además, las SOFC poseen ventajas de flexibilidad de combustible, operación amigable con el medio ambiente, continua y silenciosa, alta densidad de potencia y aplicación modular. Una SOFC utiliza materiales de estado sólido para todos los componentes y no tiene problemas por envenenamiento.

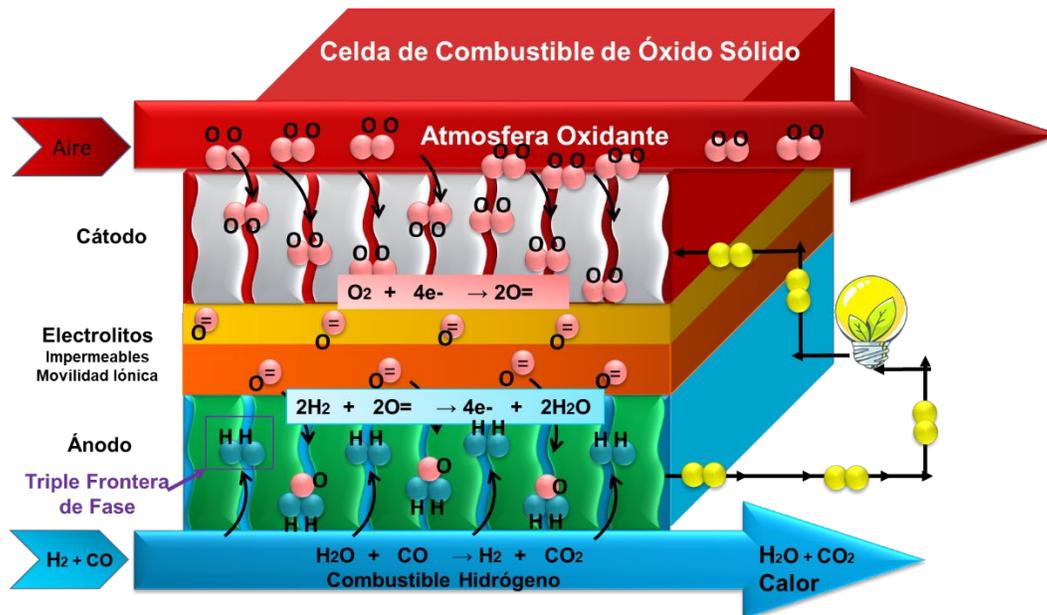
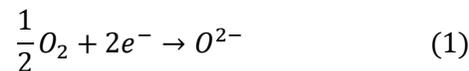


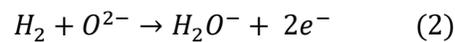
Figura 2. Estructura y principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido.

Una SOFC puede usarse en plantas de cogeneración, motores de trenes y barcos, suministro de energía auxiliar de camiones y automóviles, suministro de energía distribuido, etc. En la Figura 2 se presentan las características principales en el proceso de movilidad de protones de hidrógeno e iones de oxígeno, dentro de la microestructura de una celda SOFC.

Para operar las SOFC, un combustible como hidrógeno, gas natural, biogás o metano se debe introducir en el compartimento anódico y un oxidante, típicamente oxígeno, en el compartimento catódico. La densa capa de electrolito separa el combustible del oxidante y evita la combustión química directa, pero permitirá que los iones migren a través del electrolito. La reducción electroquímica y la oxidación reaccionan a alta temperatura en el sector del cátodo y el sector del ánodo, respectivamente. La reacción electroquímica en el lado del cátodo es



Mientras que la reacción electroquímica en el lado del ánodo depende del tipo de combustible que utiliza. Por ejemplo, la reacción cuando se usa combustible de hidrógeno H_2 , es la siguiente:



En consecuencia, la reacción electroquímica general es



La diferencia del potencial de oxidación y reducción entre el lugar del cátodo y el ánodo permiten la movilidad de los iones de oxígeno para migrar a través de la capa de electrolitos. Cuando la SOFC está funcionando, los electrones y / o huecos se transportan en el circuito externo y la migración iónica de oxígeno en el circuito interno para formar un circuito de corriente continua [10].

2.1. Ánodo

2.1.1. Funcionamiento y Teoría

El requisito básico de un ánodo (es decir, electrodo de oxidación de combustible) en cualquier celda de combustible SOFC es proporcionar suficientes sitios activos para la oxidación del combustible, en condiciones de funcionamiento, como se describe en la ecuación (2). La ecuación describe la necesidad de presentarse tres agentes que al reunirse en determinado lugar, su función produzca un ánodo de trabajo: Fase gaseosa del H_2 , una fase que permita la movilidad de portadores de carga (protones H^+), desde el electrolito y una fase que permita la movilidad de portadores de carga (e^- electrones) en el circuito externo. Este concepto permite entender el mecanismo de funcionamiento de una celda SOFC, por lo cual es necesario que el ánodo sea poroso; además de estar asociado como un material tipo MIEC (Mixed ionic-electronic conduction, su nombre en inglés) material que es capaz de movilizar portadores de carga iones o electrones. La interacción entre las tres fases se llama triple frontera de fase (TPB, con sus siglas en inglés).

2.1.2. Mecanismo Triple Frontera De Fase (TPB)

Las reacciones electroquímicas que utilizan las celdas de combustible para producir electricidad se originan en presencia de estas tres fases. Los límites de la triple fase son por lo tanto, los sitios electroquímicamente activos dentro de los electrodos.

La reacción de reducción de oxígeno que ocurre en el cátodo de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) se describe en la ecuación (1).

Diferentes mecanismos llevan estos reactivos a una TPB, para genera esta reacción [11]. La cinética de esta reacción es uno de los factores limitantes en el rendimiento del dispositivo, lo que conlleva a que, al aumentar la densidad de la TPB, aumente la velocidad de reacción y el rendimiento de la celda SOFC [12]. Del mismo modo, la densidad de la TPB también influirá en la cinética de la reacción de oxidación que ocurre entre los iones de oxígeno y el combustible, en el lado del ánodo de la celda. El transporte hacia y desde cada TPB, también afectará la cinética, por lo que la optimización de las vías para llevar reactivos y productos al área activa también es una consideración importante. Los investigadores que trabajan con celdas de combustible utilizan cada vez más técnicas de imágenes en 3D como FIB-SEM y nanotomography de rayos X para medir la densidad de la TPB como una forma de caracterizar la actividad interna de los electrodos de la celda [13,14]. Recientemente, se ha demostrado que las técnicas de procesamiento como la infiltración aumentan sustancialmente la densidad de la TPB, lo que lleva a una mayor eficiencia de la SOFC, comercialmente más viable [15]. Otra de las investigaciones se centra en explorar aspectos importantes de la TPB, usando microscopía de resolución atómica y simulación de dinámica de reacción, permitiendo definir la estructura del HOR (mecanismo de reacción de oxidación del hidrógeno, por sus siglas en inglés), donde el hidrogeno pasa de un estado gaseoso a un iones que seden electrones, el cual mejora con un tamaño de poro más pequeño.

Este análisis permitió determinar dos procesos de difusión del hidrógeno y un tipo de proceso de migración de oxígeno [16]. La Figura 3 describe detalladamente cómo interactúan las fases en el mecanismo de la TPB.

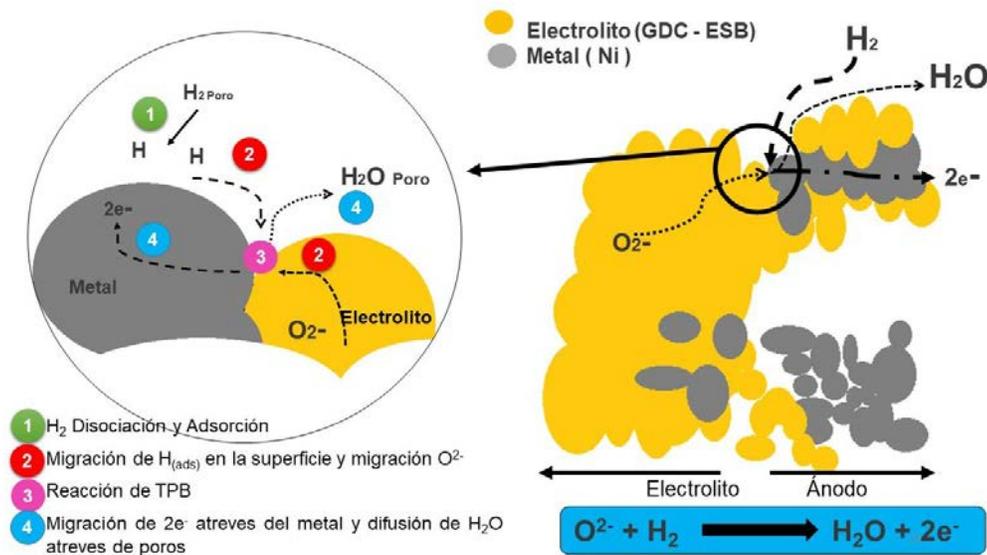


Figura 3. Modelo del mecanismo de la TPB para una celda de combustible de óxido sólido SOFC.

De acuerdo a la figura 3, se observa el mecanismo de TPB o triple frontera de fase, en la sección derecha se observa de color amarillo el electrolito convencionalmente usado (GDC| ESB), en el cual va a realizarse la movilidad de los iones de oxígeno a través de las vacancias del mismo. De color gris se encuentra el metal catalizador (Ni), el cual permite que el proceso de movilidad de los electrones sea mucho más rápido. Para esta región el Hidrogeno se moviliza inicialmente en forma de gas, y al momento de entrar en contacto con el electrolito y el metal catalizador, se produce el TPB.

El semicírculo permite ampliar en detalle la reacción TPB, así:

- 1- El gas de hidrogeno se moviliza en forma de gas con una presión parcial (P_{H_2}), en la capa del ánodo. Al hacer contacto con el material del ánodo se genera la disociación del hidrogeno y por ende la adsorción distribuyéndose por todo el material, gracias a la alta porosidad del ánodo. Proceso que se lleva a la par en la región del cátodo, pero en este caso está involucrado el gas de oxígeno, por su presión parcial (P_{O_2}), que al entrar en contacto con el material de cátodo se genera la disociación del oxígeno y adsorción por toda la superficie permitiendo tener múltiples sitios activos por la alta porosidad del cátodo.
- 2- En esta etapa el hidrogeno se mueve a la región de intercapa entre ánodo (Ni-GDC)| electrolito (GDC). A su vez en la región del cátodo, el oxígeno se va a movilizar entre la red cristalina del cátodo por ejemplo ($LaSrMnO_3$) mediante las vacancias, hasta atravesar todo el cátodo y llegar a la región de intercapa ánodo (Ni-GDC)| electrolito (GDC).
- 3- La región 3 implica la interacción entre ánodo / electrolito / hidrógeno, permitiendo la protonación del hidrogeno que cede $2 e^-$.
- 4- En esta sección los e^- son colectados hacia el circuito externo, mediante los interconectores, que a su vez se une al cátodo. En este proceso final, el oxígeno que migro mediante las vacancias se recombina con el hidrogeno y se produce una molécula de H_2O , el cual se difunde por los poros del ánodo en forma de vapor, ya que todo el proceso anteriormente descrito requiere de una temperatura entre ($400\text{ }^\circ\text{C} - 800\text{ }^\circ\text{C}$).

Las altas temperaturas a las que está sometida una celda SOFC implican el cumplimiento de otros requisitos para obtener la estabilidad del electrodo y así poder garantizar la vida útil de la misma celda. De parte del cátodo su interacción es con el aire, respecto a la presión parcial de oxígeno, la cual cambia en pequeñas concentraciones localmente. Por otro lado, el ánodo experimenta cambios en las presiones parciales de oxígeno (PO_2), en un amplio rango.

Los ánodos generalmente se preparan y se calientan en aire alta presión parcial (PO_2), posteriormente el ánodo se somete en ambiente de atmosfera reductora de hidrógeno a alta temperatura y una baja presión parcial de hidrógeno (PH_2). A continuación, durante el tiempo de funcionamiento de la celda, la presión parcial de oxígeno (PO_2), puede variar en varios órdenes de magnitud. Por lo tanto, los materiales anódicos deben soportar altas temperaturas y presiones parciales de O_2 variables, sin pérdida de rendimiento, cambio de microestructura, o reacciones con otras partes de la celda. Un conjunto general de requisitos para un ánodo SOFC se enumera en la Tabla 3.

Estas condiciones se toman de acuerdo al rendimiento de la celda, su estabilidad y vida útil.

Tabla 2. Características importantes de los electrodos en una celda SOFC.

Requisitos	Parámetros [17]
Conductividad Electrónica	$> 100 \text{ S cm}^{-1}$ [18]
Conductividad Iónica	$> 10 \text{ mS cm}^{-1}$ [19]
Catalizador para reducción de combustible	$< 0.1 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$
Resistencia de los electrodos	$< 0.15 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ [20]
Estabilidad Térmica	De la temperatura de operación, por tiempos largos
Estabilidad Química	De la temperatura de operación en contacto con otros materiales (electrolito, interconectores)
Expansión térmica	La celda experimenta cambios a alta temperatura
Estabilidad Estructural	Debe mantener la misma porosidad a la temperatura de funcionamiento durante mucho tiempo
Estabilidad en la reducción	Se presentan condiciones altamente reductoras, reduciendo el gas a alta temperatura

Entre las características más importantes, se destaca su alta conductividad eléctrica que debe estar siempre presente en el ánodo y debe estar asociada a un valor de resistencia pequeño, $< 0.15 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ [20].

2.1.3. Desarrollo de Materiales Anódicos

En los primeros diseños de una celda SOFC, el ánodo funcionaba sólo como electrodo, como elemento de soporte del electrolito en las celdas planas [21] o el cátodo en el caso de las celdas tubulares Siemens Westinghouse [22]. En estos casos, el ánodo tenía un espesor entre 20 – 30 μm , enfocando su función respecto a la electroquímica de la microestructura para maximizar el área de superficie y la TPB.

Con el tiempo, la tecnología en la fabricación y análisis de celdas SOFC. Se esperaba disminuir las temperaturas a 750 $^{\circ}\text{C}$ o menores, permitiendo el uso de una gama mayor de materiales, como aceros inoxidables ferríticos como interconectores. Este desarrollo implicaba que el espesor del electrolito no podría ser superior a 15 μm , obligando a cambiar el soporte de la celda [23].

Las propiedades mecánicas relativas de los otros materiales de la celda SOFC que en su momento se usaban (Ni-YSZ como ánodo y la perovskita de LaSrMnO_3 para el cátodo) dictaminaron que el ánodo sería la mejor propuesta, como elemento de soporte en una celda plana, por lo cual la celda soportada por el ánodo se convirtió en el diseño con mejores desempeños electroquímicos [24].

2.2. Métodos de Fabricación de Ánodo SOFC

2.2.1. Técnica Tape Casting

Entre los métodos más efectivos para la conformación de los ánodos SOFC, usados como material de soporte de la celda, se encuentra el método de colada de cintas o tape casting.

La técnica de tape casting es una práctica bien establecida para hacer sustratos en microelectrónica. Se puede emplear como soporte de una membrana o como capa homogénea de la misma. El tape casting tiene la ventaja de poder moldear una pieza grande de soporte plano o membrana, pero tiene el inconveniente potencial de no poder controlar el tiempo de contacto entre la suspensión de deposición y el soporte de la membrana. Se sabe que esta técnica fabrica películas del orden de 0,01 a 1 mm de espesor.

El control del tamaño de partícula, dispersantes, aglutinantes y plastificantes a menudo requiere de molienda mediante un molino de bolas para aumentar la dispersión de las partículas. Esto es seguido por una desaireación de la solución. El deslizamiento de la solución se extiende sobre un sustrato (generalmente una lámina de plástico) en una rueda móvil, usando un filo de una cuchilla o (Doctor blade por su nombre en inglés). El grosor de la membrana en verde se controla ajustando la altura de las cuchillas dosificadoras. El aglutinante por ejemplo (polivinil butiral, metilcelulosa o acrílico) ayuda a mantener la cinta unida cuando se seca, [25] el plastificante (p. Ej., Polietilenglicol u óxido de polietileno), está diseñado para hacer que la cinta seca sea flexible para facilitar la eliminación del sustrato, y el dispersante facilita el recubrimiento del aglutinante en las partículas sólidas constituyentes. La velocidad de secado puede ser crítica para hacer una membrana libre de grietas. Por un lado, el secado debe ser lo suficientemente rápido para evitar que las partículas constituyentes se sedimenten y, en consecuencia, se segreguen. Por otro lado, si el secado es demasiado rápido, se producen grietas.

Después del secado al aire, la película se separa del sustrato y se corta a la forma y dimensiones deseadas. Esto es seguido por eliminación de la materia orgánica a una temperatura aproximada entre, 400 °C - 500 °C, y luego sinterizar a una temperatura mucho más alta, el contenido sólido cercano al 70% y un exceso de aglutinantes (por ejemplo, 20% en peso) para aumentar la porosidad de dicha membrana (ánodo). El ciclo de tratamiento térmico requerido para hacer las membranas finales consta de múltiples etapas con diferentes velocidades de calentamiento. Se ha descubierto que la alúmina, pero no la titania o la zirconia, se pueden moldear con cinta adhesiva en membranas sin grietas en soportes porosos y cualquier defecto en la superficie del soporte (por ejemplo, una protuberancia o cavidad) puede producir una capa del depósito que puede estar expuesta o agrietada [26]. Las membranas se han moldeado en forma de cinta sobre los sustratos de alúmina. Las membranas de vidrio de borosilicato, pero no sílice, también se han moldeado en forma de cinta [27].

El trabajo desarrollado por el grupo de W. Schiifer, muestra uno de los primeros ensayos experimentales usando la técnica de tape casting en el año de 1996, en el cual se describe la formación de la cinta de electrolito de CeO, como conductor mixto de en atmosfera reductora, Ni-ZrO₂, / CeO₂, el cual debería lograr pérdidas de polarización más bajas que los electrodos estándar de Ni-ZrO. La resistencia específica del área a 1000 °C fue de aproximadamente 0,8 Ωcm², aproximadamente un tercio causado por pérdidas óhmicas y dos tercios por polarización. Se alcanzaron tiempos de vida aproximadamente de 2 años para celdas individuales y de 0.7 años para stacks de diez celdas [28].

Otro proceso importante, en la técnica de tape casting, es la molienda por molino de bolas (SSR Solid State Reaction, por su nombre en inglés), el cual es un método efectivo para la reducción de la aglomeración de los polvos y mayor viscosidad de la solución; adicionalmente se hace el proceso de sinterización a 1400 °C durante 2 h, ya que se obtuvieron mejores resultados en la cinta producida dopando la Ceria $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, en el cual se utiliza como aglutinante el polyvinylbutyral (PVB), y como plastificante el di-n-butylph- talate (DBP) [29].

Una de las primeras investigaciones en ánodos funcionales se dio con el compuesto $\text{Ni-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (Ni-GDC) para celdas (SOFC) de baja temperatura. Se fabricaron ánodos con diversas composiciones de Ni-GDC (20% 80% en peso de NiO antes de la reducción), se conformaron mediante una técnica de construcción 3D utilizando un sistema de doble haz de iones enfocado (FIB) – acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM). Cada muestra de ánodo funcional se seccionó en 150 rebanadas con intervalos de 60 nm. El soporte anódico de NiO-GDC fue fabricado mediante la técnica de tape casting. La composición del soporte del ánodo fue de 65 a 35% en peso de NiO (Alfa Aesar) a GDC (Rhodia). En un disolvente de etanol, se preparó un sistema aglutinante apropiado con Solsperse, di-n-butyl ftalato (DBP) y polivinil butiral (PVB) como dispersante, plastificante y aglutinante, respectivamente. Para la homogeneidad de la suspensión y la resistencia de fundición de la cinta, el sistema aglutinante se mezcló en un molino de bolas durante 24 h posteriormente se deja un tiempo en vacío (5 min max). Finalmente para fabricar celdas, la cinta seca se perforó en círculos de 32 mm de diámetro y se sinterizó previamente a 900 °C durante 2 h [30].

El GDC (ceria dopada con gadolinio) ha incursionado como un excelente conductor iónico con alto contenido de oxígeno, y es un catalizador para la reacción electroquímica del combustible metano que conduce a la oxidación del carbono (depositado que puede obstruir los poros del ánodo), el cual rompe la microestructura del ánodo. Por otro lado, polvos de nanocompuestos NiO / GDC-GDC se sintetizaron mediante el método Pechini, usados como ánodo, junto con un electrolito GDC y un cátodo LSCF-GDC. Los ánodos, y electrolito fueron fabricados por: tape casting / laminación / cocombustión. El ánodo NiO-GDC y las celdas soportadas por el ánodo NiO / GDC-GDC se evaluaron en términos de densidad de potencia y durabilidad. Como se muestra en la Tabla 3, se prepararon soluciones o emulsiones a base de etanol y tolueno para el ánodo / NiO-GDC, el ánodo NiO / GDC-GDC / y el electrolito GDC utilizando polvos comerciales de NiO (Nickelous Oxide Green, JT Baker, EE. UU.), GDC (Rhodia, Grado ULSA), negro de humo (Raven 430, Columbian Chemical, EE. UU.) Como formador de poros, y EFKA4340 (BASF, Países Bajos) como dispersante. En este estudio, también se optimizó la superficie de la celda, pues puede afectar seriamente el rendimiento, ya que una celda más plana puede conducir una mejor área de contacto para un colector de corriente y una menor resistencia de contacto, así como reducir la posibilidad de fractura de la celda durante el apilamiento.

Como resultado, la celda SOFC con ánodo NiO / GDC-GDC demostró una densidad de potencia mejorada de 0.4 W/cm² a 0.56 W/cm² con combustible H₂ / aire y de 0.3 W/cm² a 0.56 W/cm² con combustible CH₄ / aire a 650 °C. Además, podría funcionar durante más de 500 h, sin degradación de la celda [31].

Por otro lado, se fabricó una celda de combustible de óxido sólido utilizando un compuesto poroso de $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ (SMM) y $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) para el soporte del ánodo. El electrolito consistió en una capa de GDC de 20 μm de espesor, que se depositó mediante un proceso combinado de serigrafía y deposición por Sol - Gel. El polvo $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ se sintetizó usando el método de estado sólido con SrCO_3 ,

MgO y MoO₃ (Alfa Aesar, 99,9% de pureza para cada uno) como materiales precursores. Los polvos se molieron con molino de bolas en etanol y luego se calcinaron a 1000 °C durante 4 h en aire. El polvo se trituró luego durante 4 h y se volvió a calentar a 1200 °C durante 4 h en H₂/ N₂ al 5%. El SMM se mezcló en una relación 50/50 % en volumen con polvo de GDC, el cual se sintetizó mediante un método de coprecipitación-calcinación. La formación SMM / GDC se realizó por tape casting con un formador de poros, también en una proporción de 50:50 % en volumen de formador de poros a sólidos. El formador de poros seleccionado para este proceso fue el almidón de arroz Pencook 30 (área de superficie de 0.8 m²g⁻¹). La solución de tape casting utilizó etanol-xileno y aceite de pescado como disolvente y dispersante, polivinil butiral como aglutinante y ftalato de bencil butilo y polialcalenglicol como plastificantes. Después de moldear la cinta y secar, las capas se apilaron hasta un grosor en verde de 1 mm. La celda se laminó a 40 °C, con presión de 13 MPa y con un tiempo de prensado de 15 min.

El electrolito de GDC se depositó usando una solución de sol-gel compuesto por etanol, H₂O, ácido cítrico, glicerol, gadolinio y cloruro de cerio. Se depositaron múltiples recubrimientos sol-gel utilizando una técnica de recubrimiento por rotación o (spin-coating con su nombre en inglés). Finalmente, se densificó el electrolito a 1100 °C durante 2 h aire.

Se usó una composición porosa de (La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.98} (Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-δ} (LSCF) como el cátodo activo. Las pruebas de voltaje-corriente-potencia (V – I – P) realizaron en H₂ húmedo, y las celdas de combustible mostraron una densidad de potencia máxima de 342 mW cm⁻² y 572 mW cm⁻² a 600 °C y 700 °C, respectivamente, sin el uso de metales impregnados para mejorar los procesos electro catalíticos [32].

Otra de las investigaciones que ha querido aclarar el papel del proceso de molienda en la resistencia a la polarización de los ánodos de Ni / GDC para celdas de combustible de óxido sólido de baja temperatura (LT-SOFC), requirió de molienda estándar (CBM, con sus siglas en ingles) y molienda de bolas de alta energía (con sus siglas en ingles HEBM). Los materiales compuestos del ánodo NiO / GDC20 se fabricaron mediante serigrafía de los polvos molidos. Se preparó un ánodo con la estructura de NiO / Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.8} (NiO / GDC20) mediante dos procesos de molienda diferentes, incluyendo bolas convencionales en el denso sustrato de electrolito GDC sinterizado. Al emplear el análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica, se examinó el efecto de la intensidad del proceso de molienda en el rendimiento del ánodo LT-SOFC utilizando una celda simétrica Ni-GDC20 / GDC20 / Pt soportada por el electrolito a 400-600 °C. Los estudios microestructurales de los polvos compuestos de NiO / GDC mostraron la efectividad del método HEBM en la desintegración de los agregados de CBM.

La solución usada para tape casting se preparó mezclando polvos de GDC con una solución orgánica de α -terpineol y etilcelulosa en la relación en peso de 10: 1. La viscosidad de la solución se controló agregando di-etilenglicol butil éter. La solución orgánica también se usó para preparar soluciones aglutinantes para cátodos y ánodo. El GDC20 calcinado se molió con bolas en etanol durante 24 h. Las cintas en verde se sinterizaron a 1400 °C en aire durante 5 h. La velocidad de molienda y la relación en peso de las bolas a polvo fue de 100 rpm y 4.8:1, respectivamente. El polvo de NiO-GDC usado como ánodo se obtuvo por molienda mecánica durante 2 h. La velocidad de molienda y la relación en peso de las bolas a polvo fue de 500 rpm y 2.8: 1, respectivamente. El ánodo fue obtenido por Serigrafía en una relación en peso de 1: 1 agregando acetato de dihidroterpineol (DHTA) y BYK-103 como dispersantes, seguido de homogeneización y el uso de una malla de tamaño 200 en forma circular con área de 0.5 cm² en el centro del disco de electrolito GDC20. La sinterización se realizó a 1300 °C y también a 1350 °C en aire durante

2 h para lograr una microestructura porosa apropiada con un espesor de 1.5 mm. El polvo de HEBM con un tamaño de partícula mucho más fino mostró cristalitas más pequeños que el polvo de CBM, lo que condujo a una microestructura anódica de Ni / GDC distribuida uniformemente de grano más fino. En comparación con el ánodo preparado con el polvo de CBM; el ánodo de resultante mostró una mayor expansión de la red GDC, menor resistencia a la polarización anódica y también energía de activación disminuida para la reacción de oxidación de hidrógeno. El análisis detallado de la impedancia del ánodo mostró el papel dominante del proceso de transferencia de carga y el paso determinante de la velocidad de disociación / adsorción / difusión en la reacción de oxidación de hidrógeno de ambos ánodos de Ni / GDC. Además, la evaluación de la energía de activación mostró una mejora de los pasos de transferencia de carga y disociación / adsorción / difusión con microestructura de grano más fino. Se encontró que el refinamiento de la microestructura tiene un papel importante en la resistencia a la polarización del ánodo y los procesos electroquímicos relacionados [33].

Se han fabricado exitosamente nuevas celdas de combustible de óxido sólido soportadas por un ánodo de la aleación Ni-Fe, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ con $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ como cátodo y Ce_2O_3 dopado con Gd como electrolito, por el método rentable de tape casting / serigrafía / co-sinterizado. El sustrato poroso Ni-Fe se obtiene por reducción (en H_2 a 650 °C durante 2 h) de NiO-10% en peso de Fe_2O_3 que consiste en NiO y NiFe_2O_4 . La celda se sometió a evaluación en los aspectos de rendimiento electroquímico y capacidad redox a temperaturas entre 500 y 650 °C. El resultado mostró una densidad de potencia máxima de 1.04 W cm^{-2} a 650 °C. Además, el soporte exhibe una excelente tolerancia a los ciclos redox. Se hicieron ciclos redox para comprender el funcionamiento a 600 °C, permitiendo observar una tolerancia a la degradación significativa en el voltaje de circuito abierto y la densidad de potencia.

Para la preparación del sustrato de NiO- Fe_2O_3 (10% en peso) mediante tape casting, se realizó la molienda a temperatura ambiente con NiO (tamaño medio de partícula 1 μm) y el Fe_2O_3 (tamaño medio de partícula 0,5 μm) durante 24 h, junto con un disolvente mixto orgánico que consiste en xileno y etanol con dispersante de aceite de pescado Menhaden (Richard E. Mistler, Inc.) y 5% en peso de almidón de maíz como formador de poro. Luego se agregaron aglutinante orgánico y plastificante (Solutia Inc.), seguido de molienda de bolas durante otras 24 h. Dicha suspensión preparada se desgasificó para formar una cinta en verde flexible con un espesor de ~ 1,2 mm. La cinta en verde se troqueló en discos con un diámetro de 25 mm como soporte de la celda. Se realizó el proceso de impresión por serigrafía. Las capas se secaron al aire a temperatura ambiente durante 2 h, se sinterizó a 1450 °C en aire durante 5h. Posteriormente se adicionó una capa de un cátodo compuesto de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSM-BSCF), el cual se imprimió con una malla sobre el electrolito GDC sinterizado, seguido de sinterización en aire a 1050 °C por 3h. El LSM-BSCF contenía una relación en peso de 50 a 50, que posee los méritos de alta conductividad electrónica e iónica para la reacción de reducción de oxígeno. La celda sinterizada se redujo en H_2 a 650 °C durante 2 h para formar una celda SOFC soportada por el ánodo Ni-Fe poroso con un área activa de 0.5 cm^2 . La porosidad de los sustratos reducidos y sinterizados se obtuvo por el método de Arquímedes [34].

Un electrolito compuesto de $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1} (\text{CeO}_2)_{0.01} (\text{ZrO}_2)_{0.89}$ (ScCeZ) se obtuvo por la técnica de tape casting. Tratado en un ciclo térmico a 1400 °C durante 5 h en aire. Los polvos LaSrTiNi y GDC se prepararon usando reacción en estado sólido SSR. Los óxidos LSTN y GDC se calcinaron a 1300 °C durante 10 h en aire y a 1150 °C durante 2 h, respectivamente. Los polvos de LSTN y GDC calcinados se molieron durante 4h. El método de tape casting uso una solución aglutinante de PVB B76, Tolueno, etanol y dioctil ftalato (Corea). Se laminaron trece capas de cinta para fabricar un electrolito de ~ 300- μm de espesor

después fue sinterizado a 1400 °C durante 5 h en aire. Se usó $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) como capa intermedia para evitar una reacción de interfaz entre el cátodo y el electrolito o entre el ánodo y el electrolito. La solución de GDC para el cátodo como capa intermedia del ánodo se imprimió por Serigrafía sobre el electrolito ScSZ sinterizado a 1400 °C durante 5 h en aire. El grosor de la capa intermedia GDC fue de 2 μm después del tratamiento térmico. Los polvos LSTN y GDC se mezclaron en una proporción 3:7 (peso: peso) mediante molienda durante 4h para producir el ánodo. La solución aglutinante para ánodos de LSTN y LSTN-GDC para impresión fue preparada mediante un método similar al utilizado para obtener la emulsión GDC. Los polvos de NiO y GDC se mezclaron en una proporción de 6: 4 (peso: peso) mediante molienda planetaria durante 4 h para producir el ánodo. La pasta NiO-GDC también se preparó de manera similar para comparación.

El Ni-GDC usado como comparación no empleó una capa intermedia en el ánodo y. Las soluciones de LSTN y LSTN-GDC se imprimieron por serigrafía en la parte superior de la capa intermedia GDC que se revistió previamente con electrolito ScSZ. Los ánodos LSTN y LSTN-GDC se trataron térmicamente en atmosfera de H_2 a 1250 °C durante 2h sobre la capa de electrolito ScSZ. Los ánodos de NiO-GDC se imprimieron por serigrafía en la parte superior del electrolito ScSZ sin usar una capa intermedia de GDC. El ánodo de Ni-GDC se trató térmicamente a 1100 °C durante 2h después de la serigrafía. El compuesto $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ - $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ (LSCF-GDC, Fuel Cell Materials) se utilizó como cátodo para todas las muestras. Se trató térmicamente el ánodo a 1250 °C durante 2h en H_2 húmedo (97% H_2 + 3% H_2O), la solución de cátodo se imprimió por serigrafía en la parte superior de la capa intermedia GDC y se trató en un ciclo de tratamiento térmico a 1040 °C durante 2h en aire [35].

Entre las modificaciones que se le han hecho al método de tape casting, destaca el procedimiento de producir la cinta en base acuosa, en este caso usar el ánodo de $\text{NiO-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (Ni-GDC), como se muestra en la tabla 3. La cinta en verde del ánodo se revistió con una película de electrolito GDC por el método de recubrimiento por pulverización, luego se sinterizó conjuntamente para obtener una capa doble de electrolito / ánodo. El cátodo, hecho de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ -GDC (LSCF-GDC), se imprimió mediante serigrafía sobre la película de electrolito y se sinterizó para formar una celda SOFC completa de ánodo soportado. El rendimiento de la celda se evaluó en una estación de prueba desarrollada internamente entre 500 y 650 °C. el análisis de densidad de potencia alcanzó 909, 623, 335 y 168 mWcm^{-2} a 650, 600, 550 y 500 °C, respectivamente [36].

Tabla 3. Formula usada para la utilización de la técnica Tape casting para el ánodo de Ni-GDC.

Material	Función	% en Peso
NiO	Metal Catalizador	35.75
GDC	Conductor iónico	19.25
PAA, Poli-acrylic acid	Dispersante	1.5
PVA, 88 % Parcialmente hidrolizado Polivinil Alcohol	Aglutinante	4.5
PEG 400, Poly-ethylene glycol	Plastificante	1.35
De-ionized water	Solvente	36.1
2,4,7,9 Tetramethyl-5-decyne-4,7diol ethoxylato	Surfactante	0.1
Octanol	Productor de poros	0.1

2.2.2. Formación de Ánodo Plano

El ánodo plano o cinta plana, se forma ya sea por restricciones mecánicas o por gravedad. Experimenta estrés de nivel 2 como se muestra en la figura 4 y puede o no sufrir el Nivel 4 de "deformación plástica". Nunca se ha visto una cinta que no almacene tensión de tracción residual en la matriz del polímero. La deformación plástica no puede medirse, pero se puede suponer con el deslizamiento sin un plastificante; el cambio del plastificante permite obtener una cinta más plana.

Es importante controlar la formación de grietas y formación de pequeñas tensiones superficiales, la Figura 4 enmarca los niveles de aumento de tensión por estrés, por la ausencia de plastificante.

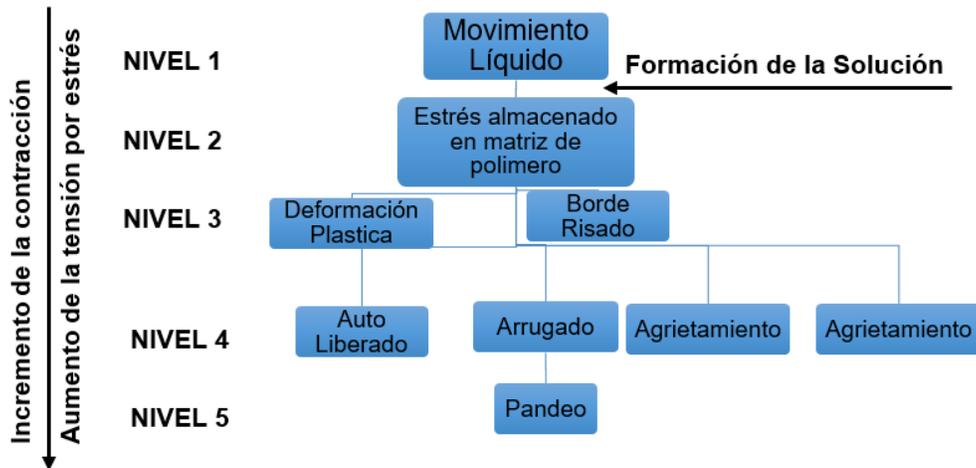


Figura 4. Mecanismos de alivio de tensión lateral en función del grado de secado en una cinta, con los cuatro niveles de aumento de tensión [37].

Otro de los puntos importantes en la fabricación del ánodo, se refiere al secado de la cinta hecha por tape casting y el comportamiento que ella experimenta. Donde la capa superior se contrae más que los bordes como se muestra en la Figura 5.

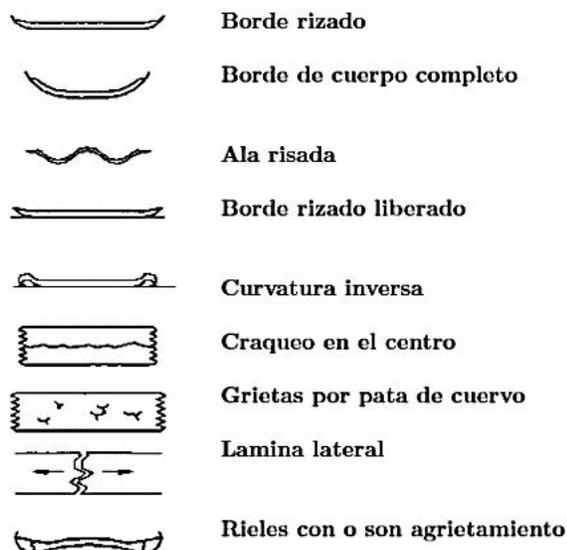


Figura 5. Descripción de las posibles deformaciones que se pueden presentar en una cinta de ánodo.

El borde curvado del cuerpo de la cinta requiere de tres condiciones para existir: alta tensión de contracción en la capa superior, alta cohesión de unión entre partícula a partícula, y alta homogeneidad del aglutinante. Cuando no se libera el estrés de la cinta en el secado lateral, causa que se siga formando el borde curvado, curvando el cuerpo de la cinta completamente.

La diferencia entre el curvado del borde y el borde completo del cuerpo es algo vago, ya que el molde se curvará cada vez más lejos del borde de la cinta hasta que alcanza el equilibrio.

Se ven formas en U muy simétricas en cintas secas, así como cintas que se asemejan a antiguos pergaminos. Este comportamiento se representa en el figura 4 de secado a través de los Niveles 1, 2, 3 y hasta el nivel 4, Al igual que el rizado de bordes, a veces se tolera el rizado de todo el cuerpo en la fabricación, ya que las cintas pueden aplanarse más tarde en el proceso de recocido. Las soluciones disponibles para el rizado completo del cuerpo de la cinta (polvos): incluyen: Plastificante, aire caliente o suavizar el polímero, ralentizado, evaporación del solvente en la superficie, prolongando el nivel del líquido Nivel 1, movimiento de la capa superior y calentamiento de la parte superior de la cinta para evitar la deformación plástica en esta parte de la cinta [37].

2.3. Electrolito

Un electrolito SOFC, es la capa de material intermedio entre el ánodo y el cátodo, el cual permite la movilidad de portadores de carga y en el cual se efectúa todo el proceso electroquímico de la celda. Puede constar de una capa simple o ser un compuesto de dos capas de electrolito que permitan separar la atmosfera reductora, de la atmosfera oxidante, y sólo acceda a la interacción de iones; adicionalmente debe poseer varias características fundamentales. Primero, la estructura química debe ser estable, tanto en entornos reductores como oxidantes y en un amplio rango de temperaturas de operación; además, no debe reaccionar con ninguno de los electrodos a la temperatura de operación. En segundo lugar, las propiedades físicas, como la velocidad de expansión térmica y la resistencia mecánica, deben ser óptimas, evitando así daños en la geometría de la celda durante el funcionamiento a largo plazo a temperaturas elevadas [38].

Uno de los grandes desafíos para los investigadores se centra en la disminución de las temperaturas de operación, al igual que la investigación de nuevos materiales capaces de aumentar la conductividad tanto iónica y electrónica en el proceso electroquímico de producción de energía. En tercer lugar, la conductividad iónica, en el rango de temperatura, intermedia debe ser lo suficientemente alta para garantizar una pérdida óhmica mínima del electrolito. Sin embargo, se requiere una conductividad electrónica insignificante para eludir el corto circuito interno de la celda de combustible. Cuarto, la sinterización y la formación de la película delgada del electrolito, debe ser fácil de densificar para evitar la difusión de los gases de la celda. Otro punto a favor puede ser, un precio bajo para el material electrolítico, haciendo a este material más atractivo industrialmente [38]. El valor absoluto de la corriente iónica en una SOFC ideal es igual al valor absoluto de la corriente electrónica a través de una carga externa.

$$R = \left(\frac{L}{\sigma_0 A} \right) + R_A + R_C \quad (4)$$

En esta ecuación (4), σ_0 representa la conductividad iónica del electrolito, y R_A y R_C representan las respectivas resistencias de ánodo y cátodo, que incluyen polarización y contribuciones óhmicas [39]. Para obtener una salida de potencia favorable de IT-SOFC, la resistencia total de la celda SOFC debe mantenerse a un nivel bajo. Por ejemplo, si el voltaje típico de circuito abierto (OCV) es 1.0 V, se requiere una resistencia específica de área de celda total (ASR) de menos de $\sim 0.25 \Omega \text{ cm}^2$ para una densidad de potencia específica de 1 W cm^{-2} .

Múltiples experimentos y desarrollo teórico han permitido descubrir ciertos postulados, asociando el 60 % de la ASR total de la celda al electrolito ($0,15 \Omega \text{ cm}^2$), con un espesor $\sim 150 \mu\text{m}$ a una temperatura de funcionamiento de 950°C , pero debe reducirse significativamente a menos de $1 \mu\text{m}$ para obtener una resistencia óhmica de $0,15 \Omega \text{ cm}^2$ a 500°C para un electrolito YSZ [40]. Hasta ahora, se han explotado ampliamente dos rutas para reducir la resistencia óhmica del electrolito para LT-SOFC, a saber, la reducción del grosor de la membrana del electrolito y el desarrollo de nuevos materiales electrolíticos con mayor conductividad iónica que YSZ a temperaturas intermedias [38].

La SOFC soportada por el ánodo, fabricada a partir de los polvos del nanocompuesto NiO – GDC coprecipitado, exhibió un mayor rendimiento electroquímico que la SOFC soportada por el ánodo, fabricada a partir de los nanopulvos de NiO – GDC mezclados mecánicamente. Los resultados experimentales mostraron que el uso de los ánodos Ni-GDC con microestructura uniforme puede mejorar efectivamente el rendimiento electroquímico de SOFC con soporte de ánodo.

Entre las características de ensamble y densificación del electrolito se encuentran algunas publicaciones, por ejemplo: Las SOFC soportados por ánodos se fabricaron a partir de los dos tipos de polvos de NiO-GDC: los polvos de nanocompuestos de NiO-GDC coprecipitados y los nanopulvos de NiO-GDC mezclados mecánicamente. Finalmente, las bicapas se co-sinterizaron a 1300°C durante 5 h para formar una película de electrolito GDC densa [41]. Como se observa en la micrografía figura 6, no se elimina por completo la porosidad, pero la intercapa entre ánodo y electrolito están lo suficientemente densos.

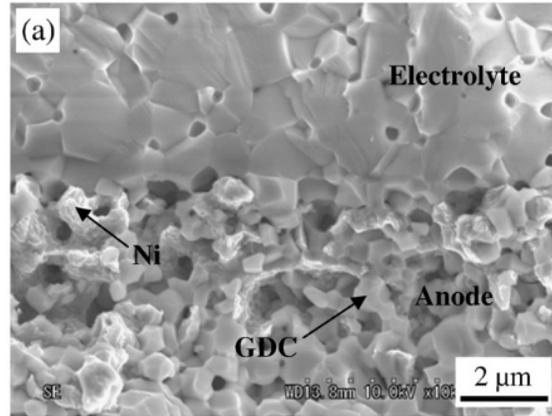


Figura 6 Micrografía Ánodo NiO-GDC / Electrolito GDC [40]

Otro de los reportes aplican la misma estrategia de densificación del electrolito figura 6, así: Las celdas de combustible con soporte de ánodo se fabricaron mediante el método de prensado en seco y recubrimiento por centrifugación (Spin-Coating). El polvo del ánodo NiO-GDC se preparó mediante molienda de bolas (J.T. Baker, EE. UU.), en una relación de 65%: 35% en peso. El grafito (10% en peso del contenido sólido) se usó como formador de poros. La mezcla resultante de NiO-GDC se prensó uniaxialmente a 100 MPa en una matriz de acero de 24 mm de diámetro. Para el proceso de prensado en seco, el polvo de GDC de tamaño nano se dispersó uniformemente sobre el sustrato en verde de NiO-GDC con un prensado parcial que estaba contenido en la matriz. El polvo de GDC y el sustrato del ánodo se presionaron conjuntamente a 200 MPa para formar una bicapa. Posteriormente se sinterizaron conjuntamente a 1350 °C durante 4 h para obtener una película de electrolito densa. El espesor de la película se puede controlar con la cantidad de polvo de GDC. Para el proceso de recubrimiento por rotación, los discos anódicos NiO-GDC se sinterizaron previamente a 1000 °C durante 1 h para engrosar la microestructura y fortalecer la propiedad mecánica de los sustratos anódicos [42]. A pesar que se prensa el ánodo y electrolito a una presión de 200 MPa y el tratamiento térmico a 1350 °C por 4 horas, no fue suficiente para densificar por completo este electrolito, como se observa en la figura 6.

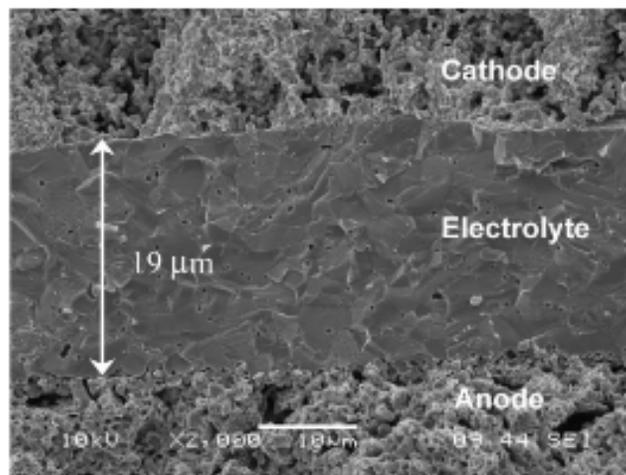


Figura 7 Micrografía de Ánodo – Electrolito, espesor de 19 μm [42].

Este trabajo permitió hallar características de un electrolito denso de la Figura 7 y de un tamaño de grano recomendable. Los polvos de ceria nanocrystalinos, dopados con 10 y 20% en moles de gadolinio ($Ce_{0.9}$

$\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ y $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ se sintetizaron usando nitrato de cerio como oxidante y ácido cítrico como combustible, en donde el citrato es el agente hidroxílico polifuncional complejante (35). Se utilizaron como precursores hexahidrato de nitrato de cerio (III) comercial ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureza del 99% +) y hexahidrato de nitrato de gadolinio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureza del 99.9 %). Se agregaron los nitratos metálicos al agua destilada para obtener la relación estequiométrica requerida, y se mezclaron a temperatura ambiente hasta que se observó la disolución completa. Posteriormente, se añadió monohidrato de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; > 99.0% de pureza) a esta mezcla, en una relación molar de 1: 1 con los nitratos, la solución final se disolvió en una cantidad mínima de agua. La reacción se produjo bajo agitación continua y calentamiento a 80°C durante 2 horas. El gel tal como se preparó, se caracterizó para determinar los tratamientos térmicos adecuados y obtener nanopulvos puros. Para obtener granos de GDC, los nanopulvos se prensaron uniaxialmente a 20 MPa en forma de discos y se sinterizaron a 1500°C durante 3 horas [43].

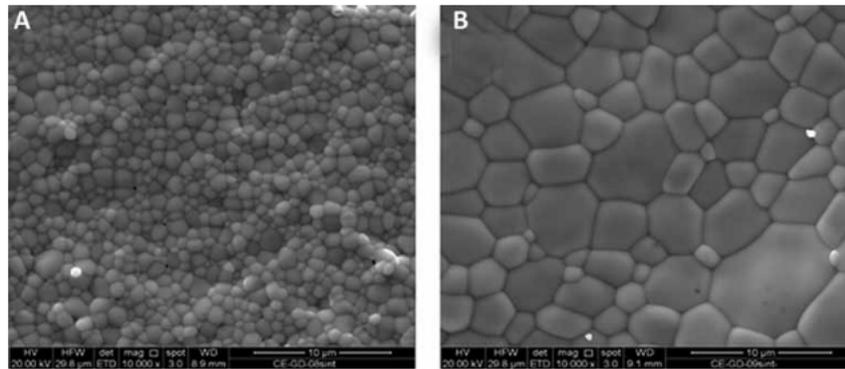


Figura 8 Micrografías SEM de las muestras de GDC (A) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (B) $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ [43].

La figura 8 muestra dos tipos de materiales (A) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ y (B) $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ en el cual, es evidente que el de mayor tamaño es más grande en 10% (B), después de ser tratada la pastilla a 1500°C 3 horas.

Otra de las investigaciones en torno a la formación de electrolitos cerámicos capaces de aumentar la densidad de potencia y disminuir las pérdidas óhmicas, muestra al electrolito $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$, como un candidato importante [44].

Una de las estrategias para el desarrollo de cerámicas de conducción iónica, es la formación de dobles capas de electrolito, que permitan cumplir por separado su función (Ánodo / Electrolito), (Electrolito / Cátodo). Este planteamiento permite que se forme una cámara de ambiente oxidante y en consecuencia una cámara de ambiente reductor, que al realizar las interacciones en la (TPB), permitan la movilidad de iones (O^{2-}) en su red cristalina, gracias a la naturaleza de estas cerámicas que presentan un alto porcentaje de vacancias de oxígeno.

Entre los conductores del ion oxígeno se encuentra el compuesto $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, como uno de los mejores candidatos. Los valores de conductividad iónica a 730°C están alrededor de 1 S cm^{-1} , muy superiores a la conductividad del electrolito comercial YSZ (yttria-stabilized zirconia, con su nombre en inglés) [45]. No obstante, el electrolito de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, sólo presenta una fase estable en altas presiones parciales de oxígeno y rangos de temperatura entre ($630^\circ\text{C} - 830^\circ\text{C}$). En atmósfera de aire y condiciones de reducción este compuesto es inestable [46, 47]. La estabilización de esta fase hasta temperatura ambiente se puede lograr con el uso de dopantes de tierras raras. Por ende, por debajo de 600°C , el compuesto $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, presenta una transición de desorden provocada por la subred de oxígeno asociada a un decaimiento de la conductividad

súbitamente [46]. Para evitar la reducción química de Bi_2O_3 en condiciones reductoras, el grupo de Wachsmann propuso usar un dopante para estabilizar la fase así; Er_2O_3 -estabilizado- Bi_2O_3 ($\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_{3-\delta}$, ESB)) sobre una bicapa de $\text{CeO}_2 / \text{Bi}_2\text{O}_3$ [48].

Teniendo estos conceptos presentes, se ha demostrado que conformar una bicapa de electrolito $\text{Er}_{0.8}\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3$ (ESB) / GDC proporciona una conductividad [49] y un potencial de circuito abierto (OCP) más altos que los electrolitos basados en óxido de cerio CeO_2 [50-51].

Este comportamiento se debe a que la capa de electrolito ESB bloqueará la conducción electrónica a través de la capa GDC [52], y una capa de electrolito GDC suficientemente gruesa evitará la descomposición de ESB [53]. En consecuencia la Presión parcial de oxígeno interfacial (P_{O_2}) se puede controlar variando la relación de espesor de las capas de los componentes Figura 9.

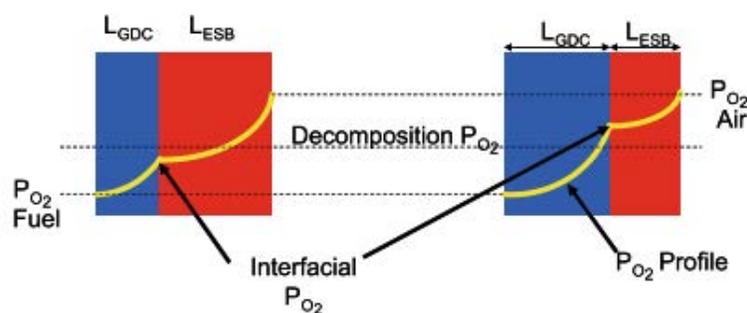


Figura 9. Concepto de bicapa de electrolito con radio de espesor relativo para el control de la presión parcial de oxígeno interfacial (P_{O_2}).

Además, los electrolitos de dos capas pueden reducir aún más la resistencia de área específica de área total (ASR); el mismo cátodo exhibe una resistencia a la polarización (R_p) 26% menor en el electrolito de ESB, que en el electrolito de GDC [48]. Esto puede explicarse por el hecho de que el óxido de bismuto mejora fuertemente la disociación del oxígeno y la tasa de intercambio de oxígeno en la superficie [54, 55, 56, 55, 57].

Uno de las investigaciones interesantes del grupo de Reyes R. [58]; se propuso dos tipos de electrolitos como conductores iónicos, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x= 0.15$, y 0.2), los cuales presentan valores de conductividad interesantes 22.5 S cm^{-1} y 21.8 S cm^{-1} , correspondiente a la Figura 10. Permitiendo estabilizar la fase y aumentar paulatinamente la conductividad iónica a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Finalmente estas concentraciones se tomarán en cuenta para la formación de una celda SOFC de ésta tesis y adicionalmente la respectiva caracterización electroquímica.

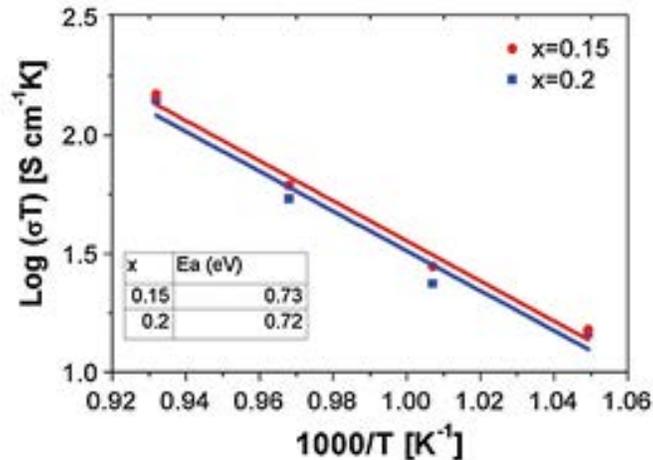


Figura 10. Medidas de conductividad eléctrica usando ajuste Arrhenius, para las concentraciones de Er, $x=0.15$ y 0.20 , en función de la temperatura desde $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $680\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.4. Cátodo

El cátodo es el elemento donde se realiza el proceso de movilidad de iones oxígeno influenciado por una atmosfera oxidante a presión parcial del mismo, la cual induce la movilidad de portadores de carga (iones) por medio de las vacantes de la estructura cristalina entre las capas interfaciales entre cátodo - electrolito, como se pudo describir con el mecanismo de la TPB. Al igual que el ánodo éste material puede tener comportamiento tipo MIEC, por lo cual contiene una alta conductividad eléctrica y cierta movilidad iónica que aumentará al ser un material térmicamente activado.

El estudio de las diversas fases de manganitas ha permitido develar múltiples aplicaciones, ya que sus características de transporte iónico y electrónico han permitido contribuir en el desarrollo de la investigación en ciencia aplicada, enfocada al sector energético.

Muchos investigadores han desarrollado electrolitos y electrodos altamente conductivos con un menor efecto de la polarización. Por lo tanto, es necesario obtener nuevos materiales que puedan usarse en las celdas SOFC. Se han desarrollado dos tendencias para superar este problema. La primera estrategia es sintetizar electrodos compuestos. Entre las características importantes está la alta conductividad electrónica con un conductor altamente iónico. Probable que las propiedades del cátodo se pueden mejorar al aumentar la longitud de la TPB (Triple Phase Boundary) formada en la interfaz electrolito-electrodo. La otra estrategia es encontrar materiales mixtos de conducción iónica y electrónica de oxígeno (MIEC) [59]. La muestra $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ muestra una conductividad electrónica de 1400 S cm^{-1} a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La falta de control en la estequiometría de oxígeno y de sus efectos presenta un enorme desafío alrededor de los fenómenos de transporte iónico y electrónico de los materiales usados como cátodos. Particularmente las manganitas de LaMnO_3 presentan falta de estequiometría en los oxígenos. Los compuestos basados en $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (sitio A catión divalente, como es Sr^{2+} , Ca^{2+} o Fe^{2+} ; “+” presenta exceso de oxígeno, y “-” presenta deficiencia de oxígeno). Mizusaki y col. [60, 61, 62] y Anderson [63, 64] estudiaron en detalle la falta de estequiometría de oxígeno de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ en función de la presión parcial de oxígeno, la temperatura y la composición. Esto ha permitido que se establezcan diferentes modelos para explicar la estructura de defectos de los óxidos de LaMnO_3 dopados [65].

Entre las aplicaciones que se hacen con la manganita de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), es utilizarla como cátodo para celdas SOFC, ya que demuestran alta conductividad electrónica de tipo p. Entre otras investigaciones que han querido comprender el fenómeno de movilidad de este tipo de perovskitas están los materiales de (La, Sr) $\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF), (La, Sr) $\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), (La, Sr) (Fe, Co) $\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), (La, Sr) (Fe, Mn) $\text{O}_{3-\delta}$ (LSMF) y (Sm, Sr) $\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) que forman un gran grupo de materiales usados como cátodos SOFC [65].

El cátodo de LSM presenta conductividad intrínseca tipo p fomentada por los cambios de valencia del Mn ($\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$). Tomando en cuenta la presión parcial del oxígeno (PO_2), en la región de alta presión, tanto el coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica son independientes de la (PO_2) y permanecen sin cambios, mientras que en la región baja presión, la conductividad disminuye por la carencia de $\text{P}(\text{O}_2)$ y el coeficiente Seebeck es inversamente proporcional a (PO_2). Este fenómeno se presenta por la baja movilidad de los huecos en la región de baja (PO_2), provocando que la conductividad para los materiales de LSM también disminuya.

Entre el rango de (1-10) y (10-13) atm, los óxidos de LaMnO_3 y PrMnO_3 mostraron conductividad de tipo p con una dependencia de la (PO_2) de + 1/4 [66]. El efecto de la temperatura en la conductividad de los cátodos de tipo p muestra un comportamiento semiconductor mediante una curva Arrhenius, así: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 150 S m^{-1} , $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ 99 Sm^{-1} , $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 91 Sm^{-1} , $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 48 S m^{-1} , LaCoO_3 10 S m^{-1} , LaMnO_3 32 Sm^{-1} , PrMnO_3 -18 Sm^{-1} , $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 91 Sm^{-1} , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ - 100 Sm^{-1} [66, 67, 68].

Uno de los trabajos en el cual se utiliza el material de PrBaMnO_3 como ánodo para SOFC, se puede observar que las fases asociadas al material PBMO son (Cúbica y Hexagonal), mediante la formación de una perovskita doble en la red cristalina, al tratar en atmosfera reductora de dicho compuesto. Las medidas de conductividad eléctrica arrojaron un valor de 91.5 cm^{-1} en aire y 8.16 cm^{-1} en 5% H_2 . El valor de densidad de potencia del ánodo de PBMO con Co-Fe presenta un valor de densidad de potencia de 1.77, 1.32 y 0.57 Wcm^{-2} a 850°C para H_2 (H_2O 3%) C_3H_8 and CH_4 , respectivamente [69].

De igual manera, se desarrolló un cátodo compuesto de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ y ESB con desorden en el sitio A de la perovskita. Se usó como electrolito desordenado unido a los electrolitos HPLT-SOFC de bicapa de ceria-bismuto. La medición de conductividad revela que $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ tiene una conductividad eléctrica de 97,67 S cm^{-1} a 800°C que puede garantizar una movilidad de electrones suficiente para el cátodo. La celda SOFC obtenida con el cátodo ESB-PBM logró un rendimiento alrededor de 994, 782, 476, 231, 95 y 34 mW cm^2 , y la Resistencia a la polarización (R_p) de 0.027 Ωcm^2 , 0.074 Ωcm^2 , 0.245 Ωcm^2 , 0.91 Ωcm^2 , 3.662 Ωcm^2 y 16.708 Ωcm^2 a 650 °C, 600 °C, 550 °C, 500 °C, 450 °C y 400 °C, respectivamente. La Energía de Activación E_a fue relativamente alta (1,38 eV), y se observó una disminución relativamente rápida de la conductividad iónica atribuida principalmente a la formación de una fase secundaria hexagonal menor en el cátodo, disminuyendo la actividad de ORR a baja temperatura. Aunque el rendimiento está influenciado de alguna manera a temperaturas muy bajas (como 400 °C), el rendimiento electroquímico ascendente (especialmente a temperaturas superiores a 500 °C) puede demostrar que el nuevo cátodo compuesto ESB-PBM es una alternativa para las bicapas de ceria-bismuto. La fase secundaria presente en el cátodo disminuye la actividad de ORR a bajas temperaturas (400 °C) y con temperaturas superiores a 500 °C se puede inferir que este compuesto ESB-PBM representa una excelente alternativa para celda SOFC [70].

El compuesto de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ es el cátodo de alta temperatura para celda SOFC más usado comercialmente, ya que buena actividad electroquímica para la reducción del O_2 mediante el mecanismo (Oxido reducción) a altas temperaturas, con estabilidad química y estructural. Este material presenta alta estabilidad en compañía de uno de los electrolitos más comunes usados actualmente: 8 % mol yttria-zirconia (YSZ) y el (GDC) Cerio dopado con gadolinio [71]. Con una conductividad eléctrica de $\sigma_e \sim 200 \text{ S cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [72], pero conductividad iónica de oxígeno muy baja ($\sim 4 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) y con bajo coeficiente de intercambio de oxígeno superficial [40,73]. Debido a la baja incorporación y difusión de iones de oxígeno dentro del compuesto LSM, la ORR disminuye en la triple frontera de fase (TPB) en la interface (cátodo / electrolito) como se muestra en la figura 11.

Como no se puede esperar que la incorporación y difusión masiva de iones de oxígeno ocurra dentro del cátodo LSM, la ORR se limita a pocas zonas de la TPB en la interfaz electrodo / electrolito (figura 9a). Con el valor limitado de TPB en la interface cátodo/ electrolito la resistencia de área específica (ARS) o resistencia a la polarización (R_p) aumenta $>100 \text{ S cm}^2$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [74].

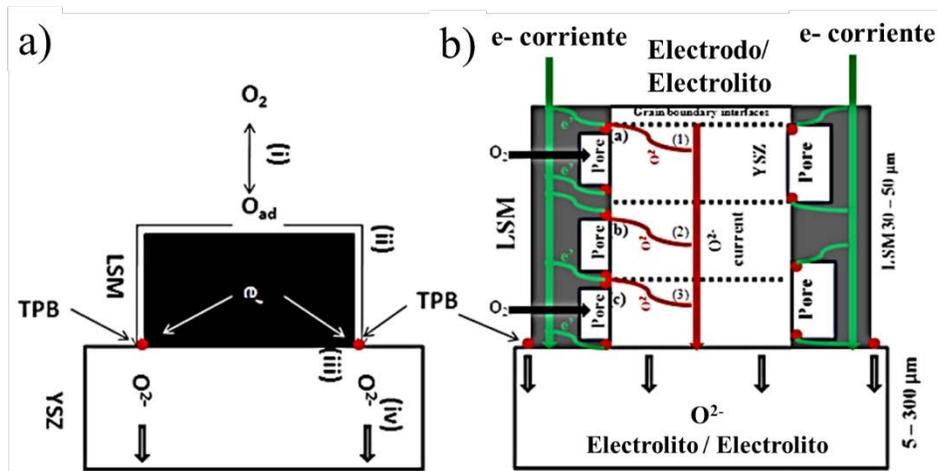


Figura 11. Diagrama y localización del mecanismo de Triple Frontera de Fase (Siglas en inglés TPB) y la conversión de movilidad iónica y eléctrica para los compuestos (a) LSM y (b) LSM/YSZ usados como cátodo y la unión cátodo más electrolito YSZ [75].

Una de las estrategias para mejorar el rendimiento de los cátodos conductores electrónicos puros similares a LSM, es mediante la adición de fases conductoras iónicas como YSZ y GDC [76, 77]. La disminución de la R_p resulta de la extensión de la reacción electroquímica en la mayor parte del electrodo del cátodo y el aumento en el valor de TPB. Se cree que el ORR en el compuesto LSM o LSM / YSZ ocurren a través de los siguientes pasos:

1. Adsorción superficial de O_2 y disociación en LSM (O_{ad}) Oxígeno adsorbido.
2. Difusión superficial de O_{ad} en LSM.
3. Conversión de O_{ad} en ion oxígeno (O^{2-}) por la reacción de transferencia de carga de la electrones (e^-) que fluyen a través del LSM y posterior incorporación de O^{2-} en la red YSZ en TPB y
4. Transporte de O^{2-} en la red YSZ (figura 2) [75].

La conversión de la corriente electrónica (e^-) en corriente iónica (corriente O^{2-}), se produce a través de un fenómeno de varios pasos. En el caso de LSM puro, el O^{2-} formado en la TPB entra directamente en la red del YSZ (figura 9a). Por otro lado, en los cátodos compuestos LSM / YSZ, antes de entrar en el electrolito,

los iones de O^{2-} deben fluir a través de la sub-red YSZ sinterizada a baja temperatura ($\sim 1150^\circ C$) (cátodo –Electrolito) (figura 9b) [75].

Otro de los modelos interesantes para describir el fenómeno de la TPB y la resistencia a la polarización R_p , para una celda de combustible de óxido sólido se centra en la configuración de las siguientes celdas: Ánodo: $NiO-Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}(SDC_{0.2})$ | $(Ni-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}(NiO-BZCY))NiO-BZCY$ | Electrolito $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}(SDC_{0.2})$ | Cátodo: $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta} - Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}(SDC_{0.2})(SSC)-SDC_{0.2}$.

La reducción de oxígeno se puede dividir en varios pasos básicos:

1. La disociación y adsorción de oxígeno en la superficie del cátodo ($O^2 \rightarrow O-O$);
2. Difusores de oxígeno en la superficie del cátodo ($O-O \rightarrow O-O$);
3. El oxígeno se incorpora al electrolito a través del límite de la TPB ($O-O + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$). A continuación, el O^{2-} se transporta a través del electrolito y reacciona con el H_2 en el lado del ánodo para formar agua ($O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$) [78, 79, 80].

Cuando se usa el mismo cátodo, los valores de R_p se reducen en la celda. Pero cuando los electrolitos son diferentes y los cátodos son iguales SSC-SDC, los pasos (1) y (2) contribuyen casi de la misma manera a la resistencia de polarización. Sin embargo, la incorporación de oxígeno en el cátodo-electrolito-gas tiene un gran impacto en los valores de R_p , de acuerdo a lo reportado en [81]. De acuerdo a este estudio, es mayor la capacidad de incorporación de oxígeno del electrolito ESB que la incorporación de oxígeno del electrolito GDC. Esto conduce a una R_p más pequeña para el mismo cátodo, lo que sugiere la importancia de la conductividad del electrolito para mejorar la resistencia de polarización interfacial [82].

2.5. Eficiencia de la Celda de Combustible

Una de las estrategias mejor implementadas para mejorar las condiciones de movilidad iónica y respuesta electroquímica de los electrolitos, ha sido usar una doble capa de ESB/GDC. El efecto en aumento de conductividad iónica, es bastante apreciable. Dicha bicapa de ESB/GDC permite el aumento del voltaje a circuito abierto y disminuye considerablemente la resistencia de área específica de la celda SOFC, respecto al electrolito simple de GDC. El principal inconveniente se ha dado en la fabricación de electrolitos delgados soportados por el ánodo y la reactividad del ESB con los cátodos convencionales.

Se desarrolló un cátodo de $Bi_2Ru_2O_7$ con resistencia de área específica baja, compatible con el ESB, ($Bi_2Ru_2O_7$ | ESB). En el cual la densidad de potencia máxima fue de $1.95 W cm^2$, con una resistencia de área específica de $0.079 \Omega cm^2$ a $650^\circ C$. Este valor de densidad de potencia es uno de los más altos obtenidos experimentalmente y se encuentra en el rango de las celdas SOFC de temperaturas intermedias (IT). El cual aumenta las expectativas de potencia máximas en condiciones operativas de una IT-SOFC.

Para el caso de la celda SOFC con el electrolito solo de GDC de la figura 12, su valor máximo de densidad de potencia es de $1 W cm^2$, el cual es sumamente menor al valor de la doble capa de electrolito, con lo cual se confirman los beneficios de formar dobles capas ESB/GDC, con mejor microestructura y compatibilidad reactiva entre ESB y el cátodo, el cual ayuda a la estabilidad térmica y estructural de la celda, así como a disminuir el valor de resistencia de área específica [48].

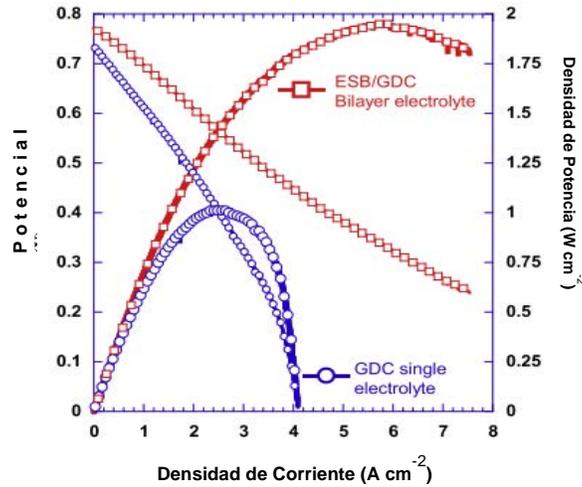


Figura 12. Caracterización I-V de una celda de combustible sencilla con una capa de electrolito GDC (línea azul) y electrolito de doble capa GDC | ESB a 650 °C usando un flujo de 90 cm³ e hidrógeno húmedo [48].

Teniendo presente el anterior estado del arte, se continúa con el desarrollo experimental para obtener la celda SOFC, con todos los desafíos que ellos conllevan, tanto en la parte técnica e instrumental, como en la parte de desarrollo experimental y el uso de teorías que se ajusten mejor para la comprensión de los fenómenos electroquímicos y físicos involucrados en este proceso.

Finalmente este capítulo introductorio relaciona la importancia de la tecnología SOFC, el comportamiento de la celda en cada una de sus regiones, los diversos materiales que se pueden emplear para usarse ya sea, ánodo, electrolito o cátodo; además de las diversas técnicas usadas para fabricar cada sección de la celda y las diversas caracterizaciones electroquímicas que se requieren para determinar el mejor desempeño de una SOFC.

3. Justificación

El propósito de realizar estudios de una celda de combustible de óxido sólido IT-SOFC, se basa en alcanzar temperaturas de trabajo inferiores a 800 °C, con una alta respuesta en densidad de potencia.

Con el objetivo de contribuir al medio ambiente y disminuir los efectos de gases de efecto invernadero, se conformará una celda de ánodo soportado por el método tape casting acuoso, reemplazado el método de tolueno que se usa de manera convencional, permitiendo disminuir el impacto ambiental que implica la construcción de la celda SOFC.

Se espera que esta investigación realizada, ayude como parte de la transición del uso de energías renovables, ya que el gran problema de esta sociedad se basa en el uso de sistemas de producción de energía deficientes y esto requiere de estudios amplios y a detalle del uso de materiales capaces de evitar una mayor contaminación.

Que la sociedad pueda utilizar como combustible al hidrogeno y la tecnología de celdas de combustible, va a permitir cambiar muchos paradigmas sociales y económicos ya que al obtener energía eficiente y económica en un futuro, va a ser un gran logro para nuestra humanidad.

3.1. Hipótesis

El utilizar un método acuoso para la formación de la cinta del ánodo Ni-GDC como de soporte de la celda SOFC, conlleva a mejorar el proceso de impresión de las capas adicionales, ya que la superficie de la cinta induce mayor cohesión entre las capas subsecuentes.

En el cátodo de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, al aumentar sistemáticamente la cantidad de Pr y modificar la ruta de (Etilenglicol) por (EDTA Ácido etilen-diaminotetraacético), provoca la formación de la fase principal (Cúbica) y fomentara la disminución de la fase secundaria (Hexagonal), permitiendo la estabilidad de la fase y mejorando las propiedades mecánicas, térmicas y electroquímicas de la celda SOFC.

3.2. Objetivo General

Conformar una celda prototipo de óxido sólido soportada por el ánodo de multicapas electrolito-cátodo, mediante el cambio sistemático en el cátodo y electrolito de manera que aumente la densidad de potencia.

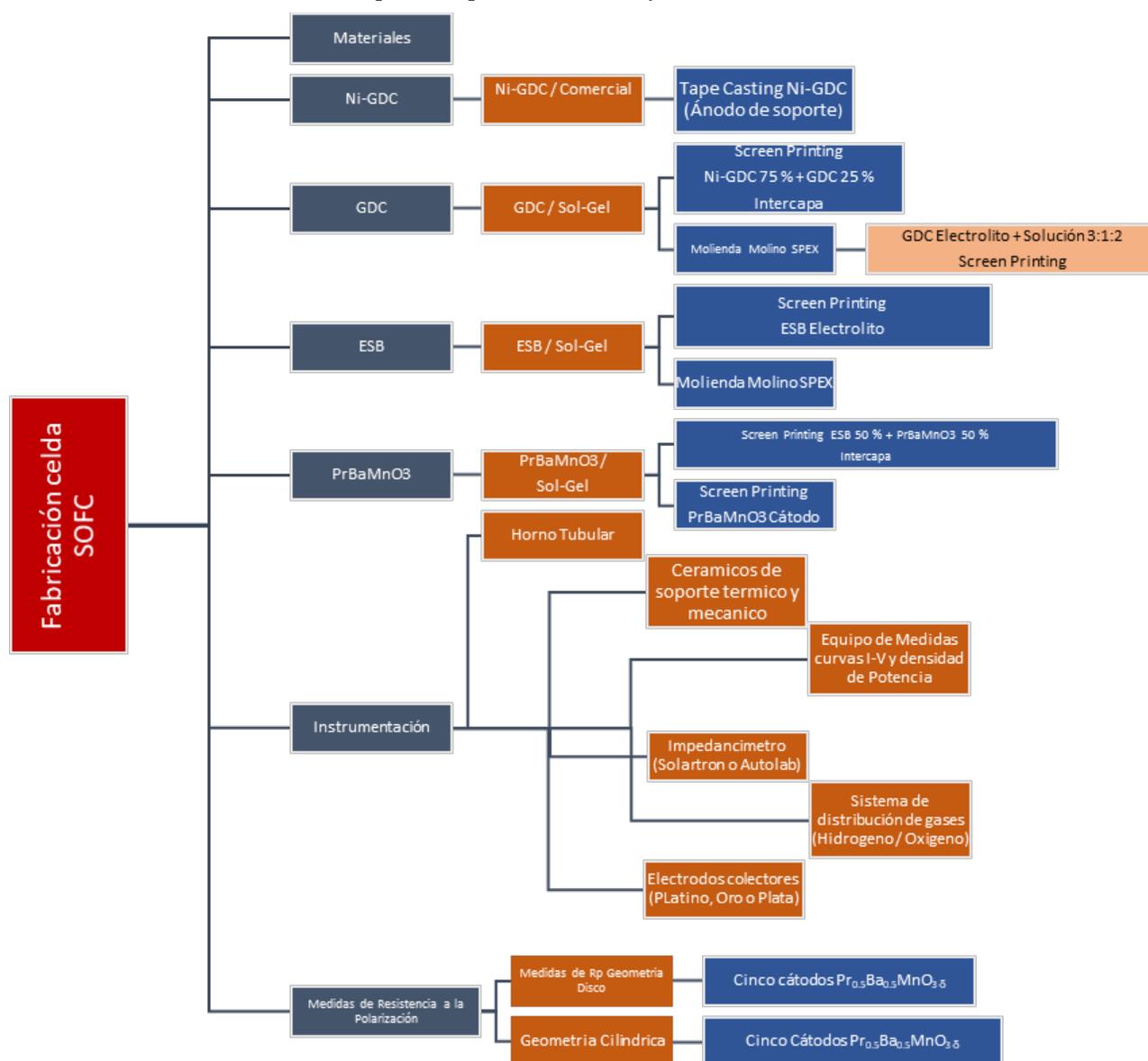
3.2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas por el método sol-gel del compuesto $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.92}$ GDC como electrolito.
- Sintetizar nanopartículas usando el método sol-gel para el compuesto $(Bi_{1-x}Er_x)_2O_3$ ($x=0.15$, y 0.2).
- Sintetizar nanopartículas mediante el método sol-gel para los compuestos $Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$ ($x=0.5$; 0.5 ; 0.55 ; 0.6 ; 0.65), y $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x=0.005$; 0.01 ; 0.015 ; 0.02).
- Caracterizar, analizar e interpretar mediante XRD (Difracción de rayos X), DTA (Análisis Térmico Diferencial), TGA (Análisis Termogravimétrico), SEM (Microscopio Electrónico de Barrido), IS (Espectroscopia de Impedancia Compleja) TEM (Microscopio electrónico de transmisión).
- Realizar la elucidación de los parámetros cristaloquímicos a través de los refinamientos de los patrones XRD por el método de Rietveld.
- Analizar la morfología y composición química de los materiales mediante SEM-EDS (Microscopia Electrónica de Barrido con detector EDS).
- Realizar diagramas de Nyquist, diagramas de Bode y ajustes Arrhenius para obtener los valores de energía de activación, valores de conductividad de los materiales y resistencia de área específica.
- Determinar valores de conductividad eléctrica para el cátodo, así como conductividad iónica en función de la temperatura para los electrolitos todos en atmósfera de hidrógeno y oxígeno respectivamente.
- Analizar mediante XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) el cátodo PBMO.
- Realizar medidas de difracción de Rayos X en área selecta.
- Obtener una cinta cerámica del ánodo mediante la técnica de colada de cintas.
- Obtener una cinta cerámica del ánodo Ni-GDC como soporte de la celda SOFC mediante la técnica de tape casting.
- Imprimir intercapas y electrolito GDC mediante la técnica de Serigrafía.
- Ensamblar un prototipo de celda de combustible.
- Caracterizar el prototipo de las celdas de combustible a partir de sus curvas de polarización y análisis de impedancia de los componentes.
- Correlacionar los resultados estructurales, microestructurales y térmicos de propiedades electroquímicas de los materiales de la celda IT-SOFC.

4. Metodología Experimental

En esta sección, se hará una descripción detallada de cada uno de los procesos experimentales que se llevaron a cabo, en los cuales están involucrados la formación de las nanopartículas de los distintos materiales usados para la conformación de la celda SOFC, al igual que las técnicas utilizadas para estructurar cada sección de la celda y los experimentos correlacionados con caracterización de los materiales. En la tabla 6 se hace un seguimiento detallado de los procesos importantes del desarrollo experimental y así poder comprender los diversos procesos que conlleva la formación de una celda SOFC.

Tabla 4. Características importantes para la fabricación y caracterización de una celda SOFC



4.1.1. Elaboración de Cinta Anódica usando la técnica Tape Casting

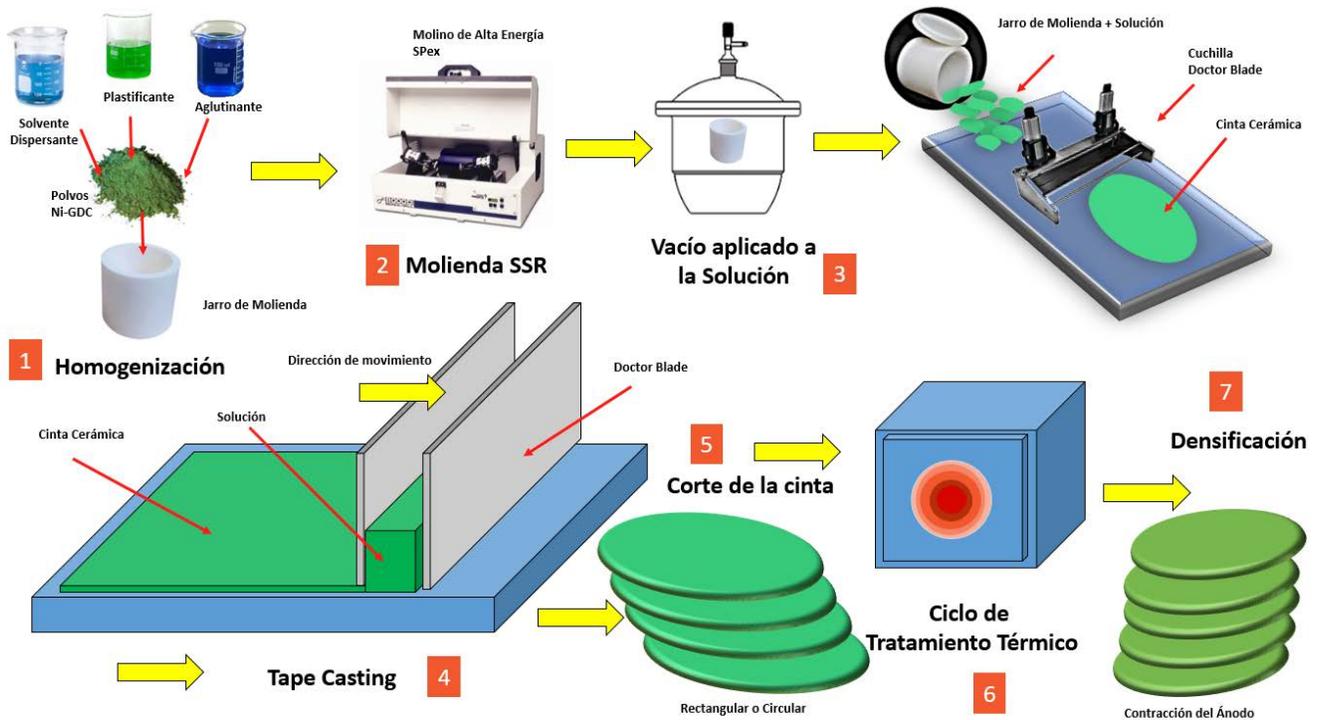


Figura 13. Etapas requeridas para la formación de un ánodo mediante Tape Casting.

La figura 13, describe las etapas requeridas para obtener el ánodo de la celda SOFC.

1- Homogenización:

Para el inicio del proceso de tape casting se tomó el PVA 0.3 g. A continuación se agregaron 2 gotas de PEG y 8 ml de agua destilada (Tabla 7). En un beaker se dispuso en agitación constante en una parrilla a una temperatura de 45 °C, temperatura real (temperatura de la parrilla 80). Este proceso que duró 16 horas, tapado con un vidrio reloj.

Pasadas las 16 horas, se tomó la cantidad de polvo de Ni-GDC (ver tabla 7), seguido de un proceso de homogenización en un mortero de ágata, junto al PAA y al Tetramethy, moliendo constantemente durante 10 min, para homogenizar los polvos involucrados.

2- Molienda por Reacción de Estado Sólido

Posteriormente en un vial de teflón junto con 14 esferas de circonia, de 4 mm de diámetro, se vertieron los polvos anteriormente mezclados junto a la solución de PVA + PEG + Agua destilada. A continuación se agregaron 2 gotas de Octanol y 11 gotas de Hidróxido de Amonio que ajusto el a (pH=12) de toda la emulsión. Posteriormente se llevó al molino SPEX durante 30 minutos.

3- Vacío Aplicado a la Solución

Consecutivamente se hizo un procedimiento de vacío por 2 minutos a la barbotina que se mezcló anteriormente, con el fin de eliminar burbujas y pequeños defectos generados por la combinación de oxígeno con la barbotina.

4- Tape Casting

A continuación se depositó la barbotina en el sistema Doctor Blade, ajustado con un espesor de 3.35 mm y con una velocidad del sistema de 009. Por ende, se dispuso la barbotina al secado durante 5 horas a temperatura ambiente, vigilando que no existieran deformaciones en la cinta. Es de tener presente que los bordes de la cinta requerían ser controlados con un peso, para evitar deformaciones y despegados abruptos con el film de propileno.

5- Corte de la Cinta

Cuando la cinta se secó completamente, se hicieron los cortes de acuerdo a la geometría deseada; para nuestro caso, una geometría circular de 19 mm requirió del uso de un bisturí de punta, sobre un vidrio que ayuda a hacer un corte perfecto. A continuación los bordes fueron lijados manteniendo la geometría circular usando una lija # 400.

Finalmente, sobre la plataforma del Doctor Blade se colocaron los ánodos distribuidos equidistantemente y sobre ellos se dejó un vidrio plano y un peso de 15 kilos para mantener la forma plana de cada ánodo, quedando listos para usarlos posteriormente.

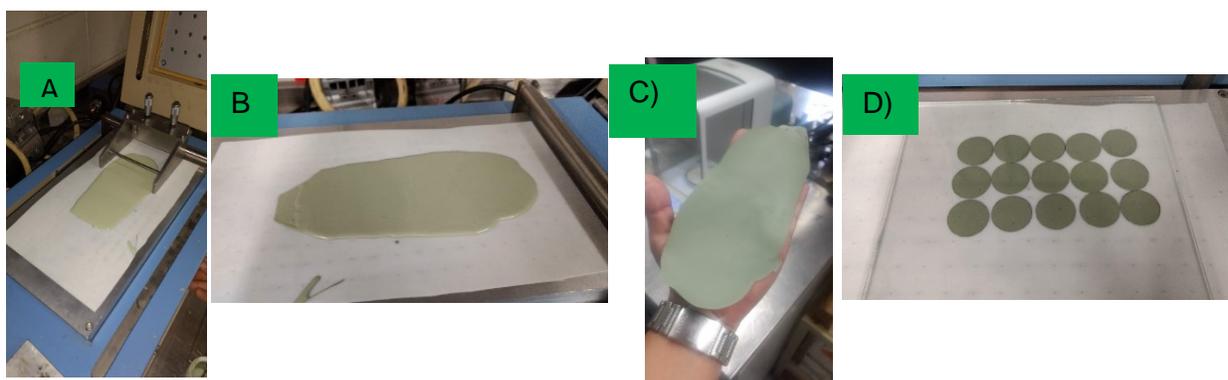


Figura 14. Proceso Tape Casting, A) Proceso emulsión en plataforma con cuchilla doctor blade. B) Barbotina ajustada y en proceso de secado. C) Cinta seca. D) Corte de Ánodos con geometría circular.

La figura 14 muestra imágenes del proceso de tape casting y la geometría de los ánodos SOFC, que se puede comprender mejor en la tabla 5, incluyendo la cantidad de cada compuesto necesario para la formación de estos ánodos, además de la función de cada compuesto.

Tabla 5. Compuestos y las cantidades requeridas en el proceso tape casting.

Compuesto	Wt%	Cantidad	Características
Ni-GDC	55	6 g	Polvos del ánodo
PAA	1.5	0.6544 g	Dispersante
80% PVA	4.5	0.3 g	Ligante
PEG	1.35	0.12 / 2 gotas ml	Plastificante
H ₂ O	36.1	8 ml	Solución
Tetramethy	0.1	0.075g	Dispersante
Octanol	0.1	0.063 / 1 gota ml	Anti espumante
Hidróxido de amonio NH ₄ OH		11 gotas ml pH=12	Regulador de pH Agente precipitante

4.2. Método de Síntesis Sol-Gel

4.2.1. Ánodo Comercial NI-GDC

Los polvos del Ánodo usados para este desarrollo experimental fueron obtenidos comercialmente como: Ni-GDC 60% en peso de NiO y 40% en peso de Gd_{0.10}Ce_{0.90}O_{2-x}, marca (fuelcellmaterials).

4.2.2. Síntesis de Nanopartículas de Electrolito

Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.92}

La ruta utilizada para obtener nanopartículas de GDC (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.92}) se basó en el método Sol-Gel modificado, para el caso específico de obtener 6 gramos de GDC se usaron los cálculos de la tabla 6. En este proceso se utilizaron sales nitrogenadas de Gd(NO₃)₃ con pureza de 0.8933 marca (Alfa Aesar) y Ce(NO₃)₃ con pureza de 0.995 marca (Alfa Aesar).

Las sales se vertieron en un vaso de precipitado junto con agua destilada, acompañada de etilenglicol, el proceso de síntesis requirió agitación constante, con temperatura real 65 °C (temperatura de parrilla 135); en el cual, el vaso de precipitado estaba tapado con un vidrio reloj durante un periodo de dos horas. Posteriormente, se retiró el vidrio reloj y se procedió a usar un ventilador para fomentar el proceso de secado, el cual intervino para la polimerización y gelación; proceso que duró alrededor de 48 horas.

Finalmente, el polvo fue sometido a un aumento de temperatura, usando una chimenea ajustada al diámetro del vaso de precipitado, para controlar el proceso exotérmico o síntesis de auto-propagación a alta temperatura. La manera en cómo se controló esta reacción fue direccionando el gas producido hacia la campana extractora, mediante el ajuste en la parte superior de una chimenea plástica de igual diámetro que el vaso de precipitado y de aprox 1.5 metros de longitud.

A continuación se recuperó el material y se dispuso en un crisol de alúmina para un primer ciclo de tratamiento térmico a 1200 °C durante 10 horas. Posteriormente este polvo se llevó a un horno de alta temperatura para ser tratado térmicamente a 1500 °C 4 horas, quedando disponible para los usos que posteriormente se describirán.

Tabla 6. Materiales utilizados para la obtención de 6 gramos de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.92}$.

Reactivos	Peso (g)	Reactivos	Cantidad (ml)
$Gd(NO_3)_3$	1.332	H_2O	920
$Ce(NO_3)_3$	13.616	Etilenglicol	15
Material obtenido		-----	-----
$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.92}$	6	-----	-----

4.2.3. Síntesis de Nanopartículas de Electrolito ($Bi_{1-x}Er_x)_2O_3$ (x= 0.15, y 0.2)

La obtención de las nanopartículas de $Bi_{2-x}Er_xO_3$, se hizo mediante la técnica Sol-Gel modificado con Etilenglicol, usando un baño térmico VWR. La tabla 7 muestra un ejemplo para obtener 5 gramos del electrolito ESB. Las sales nitrogenadas de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ con pureza 0.999 marca (Alfa Aesar) y $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ con pureza 0.999 marca (ALDRICH), se dispusieron en un vaso de precipitado junto a etilenglicol en un baño térmico a 72 °C durante dos horas completamente tapado con un vidrio reloj. Posteriormente, transcurrido el tiempo se retiró el vidrio reloj para permitir la polimerización y la gelación de la solución; mediante el uso de un ventilador que estimulo dicho proceso que finalizo en el secado de la muestra, el cual tardo 36 horas. Finalmente, se realizó un ciclo de tratamiento térmico a 900 °C por dos horas, para obtener la fase cúbica del electrolito.

Tabla 7. Materiales utilizados para la obtención de 5 gramos de $Bi_{2-x}Er_xO_3$.

Reactivos	Peso (g)	Reactivos	Cantidad (ml)
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	9.0938	Etilenglicol	15
$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	1.468	Material obtenido	
		$(Bi_{1-x}Er_x)_2O_3$	5 g

4.2.4. Síntesis de Nanopartículas de $Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$ (0.35; 0.4; 0.45; 0.5 EDTA; x=0.5 E-G)

La síntesis del compuesto $Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-\delta}$ E-G (PBMO Etilenglicol) se realizó por el método de Sol-Gel modificado, utilizando las sales nitrogenadas de $(Pr(NO_3)_2 \cdot 5H_2O)$ con pureza 0.999 marca (ACROS ORGANICS), $(Ba(NO_3)_2)$ con pureza 0.993 marca (Fisher Chemical) y $(Mn(NO_3)_2)$ con pureza 0.9988 marca (MP Biomedicals). Como un ejemplo la tabla 8, muestra las concentraciones necesarias para obtener 1 gramo de PBMO.

En un primer vaso de precipitado se vertió ácido cítrico junto con el nitrato de Mn y agua destilada, en una parrilla a 65 °C (135 Temperatura parrilla), durante 40 min manteniendo tapado el vaso.

En paralelo se usó un segundo vaso de precipitado para agregar la sal de Ba más agua destilada y etilenglicol, dejándolo tapado con un vidrio reloj, en agitación constante en una parrilla a 65 °C (135 Temperatura parrilla), durante 20 minutos, como se puede ver en la figura 15. Transcurrido dicho periodo de tiempo, se agrega en el segundo vaso de precipitado el nitrato de Pr, dejándolo de nuevo tapado con un vidrio reloj durante 20 minutos siguiendo el procedimiento anterior.

Pasado este tiempo, se tomó la solución del primer vaso de precipitado y se vertió en el segundo vaso de precipitado para mezclar y homogenizar durante 2 horas, siguiendo los pasos anteriores. En este momento se aseguró que el pH de la solución estuviera entre 7-8. En consecuencia, se dispuso a destapar el vaso de precipitado y se situó un ventilador para ayudar al secado de la muestra como se observa en la figura 15, proceso que demora 48 horas.

Después se recuperó el material y fue puesto en un crisol de alúmina para tratarlo térmicamente a 1175 °C durante 2h, para la formación de la fase, como se describe en la figura 16.

La síntesis de $\text{Pr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_3$ EDTA, se realizó mediante el método Sol – Gel modificado con (Ácido etilendiamino tetra acético o EDTA). Para producir 1 gramo de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ EDTA, se utilizaron los reactivos mostrados en la tabla 9. Inicialmente se disolvió en un vaso de precipitado tapado con un vidrio reloj el nitrato de Ba junto al EDTA y el agua destilada durante 20 minutos en una parrilla con agitación constante a 65 °C (135 Temperatura parrilla) adicionalmente se agregó hidróxido de amonio. Posteriormente se incorporó la sal de Mn para su homogenización durante 20 minutos. Finalmente se agregó la sal de Pr y el ácido cítrico para alcanzar un pH entre 4-5. Se dejó la solución tapada durante 2 horas. Transcurrido dicho tiempo se destapó para continuar con la polimerización, la gelación y el secado. Debido a la pureza de la sal de Mn fue necesario agregar un exceso de 0.5% en peso, para alcanzar la estequiometria en las composiciones. Para recuperar el compuesto se calcino el gel a 300 °C durante 30 min. Finalmente los polvos fueron tratados en un ciclo de tratamiento térmico a 1175 °C durante 2 horas.



Figura 15. Fotografía de síntesis de cátodo PBMO por la vía de sol-gel.

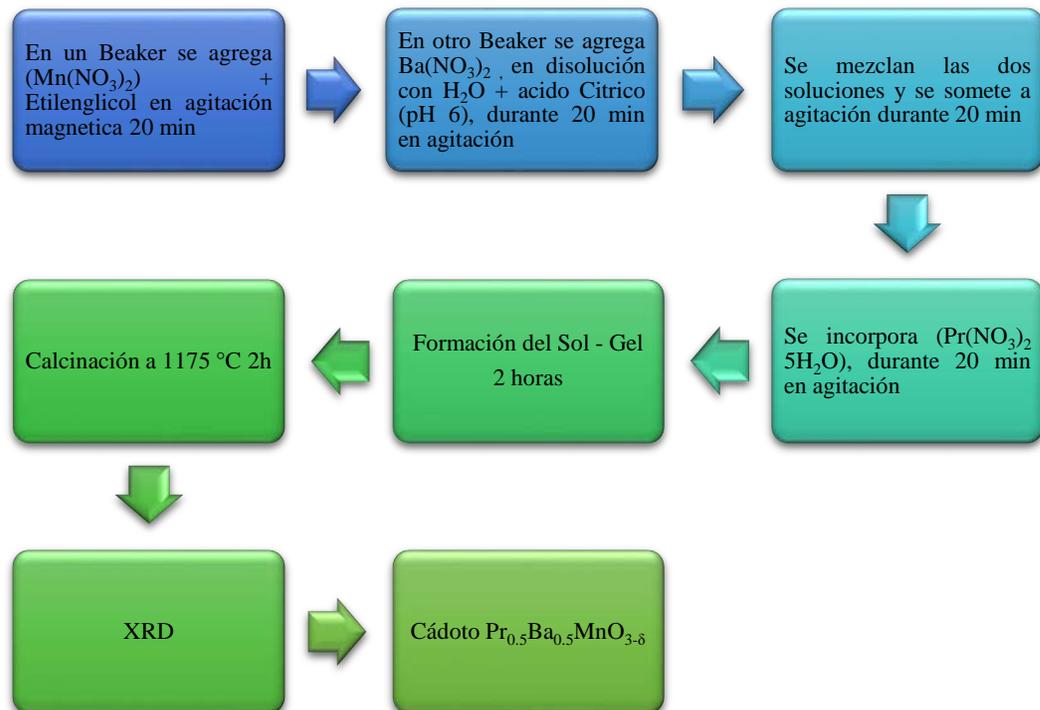


Figura 16. Pasos seguidos en la síntesis del cátodo de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ E-G.

Tabla 8. Concentraciones requeridas para obtener 1 gramo de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ mediante E-G.

Reactivos	Peso (g)	Reactivos	Cantidad (ml)
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.54367418	H_2O	800
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.8622556	Ácido cítrico	36.24 (10%)
$(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2)$	1.0474	-----	-----
Etilenglicol	27.807	-----	-----

Tabla 9. Concentraciones requeridas para obtener 1 gramo de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ mediante EDTA

Reactivos	Peso (g)	Reactivos	Cantidad (ml)
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.54367418	H_2O	800 ml
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.8622556	NH_4OH	3.30 ml
0.5% exceso de Mn	1.04344777	-----	-----
Ácido cítrico	3.0	-----	-----
EDTA	1.20735535	-----	-----

4.2.5. Síntesis de Nanopartículas de

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.005, 0.01, 0.015$ y 0.02)

Se prepararon cinco composiciones estequiométricas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.015$ y 0.02) usando el método Sol - Gel.

Los precursores fueron sales nitrogenadas de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pureza 0.999 marca (Alfa Aesar), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pureza 0.99 marca (SIGMA-ALDRICH), $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2)$ con pureza 0.9988 marca (MP Biomedicals) y $\text{FeN}_3\text{O}_9\text{H}_2\text{O}$ pureza 0.9999 marca (SIGMA-ALDRICH).

Como se muestra en la tabla 10 se tomará como ejemplo el proceso de síntesis de 1 gramo de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$.

En un vaso de precipitado se puso ácido cítrico más el nitrato de Ca, durante 20 minutos en una parrilla a 65°C (135°C Temperatura parrilla), tapado con un vidrio reloj. Al mismo tiempo se usó otro vaso de precipitados para agregar la sal de Mn junto con agua destilada, el cual estuvo tapado con un vidrio reloj, en agitación constante en una parrilla a 65°C (135°C Temperatura parrilla), durante 20 minutos. Transcurrido dicho periodo de tiempo, se agregó en el segundo vaso de precipitado el nitrato de La, dejándolo nuevamente tapado con un vidrio reloj durante 20 minutos como se describió anteriormente.

Pasado este tiempo, se tomó la solución del primer vaso de precipitado con la sal de Ca y se vertió en el segundo vaso de precipitado para mezclar y homogenizar. A continuación se agregó el nitrato de Fe de acuerdo a los pasos anteriores, durante un periodo de tiempo de 2 horas. Con el fin que el pH de esta solución estuviera entre 7-8, se agregó etilenglicol.

Como último proceso de la síntesis, se destapó el vaso de precipitado y se ubicó un ventilador encima del vaso de precipitado, para ayudar al secado de la muestra, proceso que demoró 48 horas.

Al final, el gel se trató térmicamente en dos etapas a 250°C , para recuperar el material del vaso; posteriormente se colocó en un crisol de alúmina para realizar el tratamiento térmico a 700°C durante 1 hora y así se permitió la formación de la fase de perovskita ortorrómbica.

Tabla 10. Concentraciones requeridas para obtener 1 gramo de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$.

Reactivos	Peso (g)	Reactivos	Cantidad (ml)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.337	H_2O	235.776 ml
$(\text{La}(\text{NO}_3)_3)_6\text{H}_2\text{O}$	1.429	Ácido cítrico	22.493 ml
$\text{FeN}_3\text{O}_9\text{H}_2\text{O}$	0.03807	Etilenglicol	35.366 ml
$(\text{MnO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.1708		

4.3. Formación de la celda de combustible SOFC

4.3.1. Preparación de Tintas para Impresión GDC

Durante el proceso de Serigrafía, es necesario realizar la mezcla de una solución, junto al electrolito de GDC ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.92}$), con el fin de obtener una tinta ideal, con una reología definida, la cual permita una impresión uniforme a través de la superficie usada como sustrato, para este caso la superficie de la intercapa de $(\text{Ni-DGC}) + (\text{GDC})$.

Se usaron los polvos de GDC descritos en la sección 5.1.1. A continuación se dispone del polvo necesario para fabricar la tinta, usando una solución denominada solución 3:1:2.

Las características de la solución 3:1:2:

En un recipiente de vidrio sellado, se preparó una solución de Polyvinyl Butyral (PVB) al 10 % wt en alcohol etílico, para esto se agregaron 15.68 g de alcohol en 1.56 g de PVB, a 35 °C en parrilla con agitación magnética durante 20 minutos. A continuación, usando un nuevo recipiente de vidrio se agregó 9 ml de α -Terpineol + 3 ml de Dibutyl Phthalate (DBP), en agitación magnética, durante 20 minutos a 35 °C; posteriormente se agregó 6 ml de la solución PVB al 10 %, a la misma temperatura durante 20 minutos. Finalmente se guardó cerrado y en refrigeración [83].

Para la preparación de la tinta de GDC se realizaron diferentes concentraciones, como se puede observar en la tabla 11. Por ejemplo para la solución 3, se tomaron 2 gramos de GDC más 25 gotas de la solución 3:1:2, más 2 gotas de alcohol etílico y se vertieron en un vial de teflón con un volumen de uso de 67 cm³, más 14 esferas de circonia de 5 mm de diámetro. Posteriormente se molió la solución en un molino SPEX de alta energía, durante 4 horas, en periodos de descanso de 30 minutos.

Tabla 11. Características de la solución 3:1:2, características de las tintas 1, 2, 3, 4.

Tintas	1	2	3	4
Modificaciones de la Solución 3:1:2	Solución Inicial 4.2 g alcohol etílico	Solución ajustada 10 % alcohol etílico	Solución Modificada 10% Alcohol etílico	Solución Modificada 10% Alcohol etílico
Características de cada Tinta	27 gotas de la solución 3:1:2 + 2 g GDC electrolito, 4 horas de molienda SPEX	27 gotas de la solución 3:1:2 + 2 g GDC electrolito, o 4 horas de molienda SPEX	25 gotas de la solución 3:1:2 + 2 gotas de alcohol etílico + 2 g de GDC electrolito, o 4 horas de molienda SPEX	26 gotas de la solución 3:1:2 + 1 gota de alcohol etílico + 2 g de GDC electrolito, o 4 horas de molienda SPEX

En la tabla 13 se presentan las características de cada una de las tintas obtenidas por molienda de alta energía. La figura 17 muestra 4 diferentes tipos de tintas usadas, para las impresiones mediante Serigrafía.

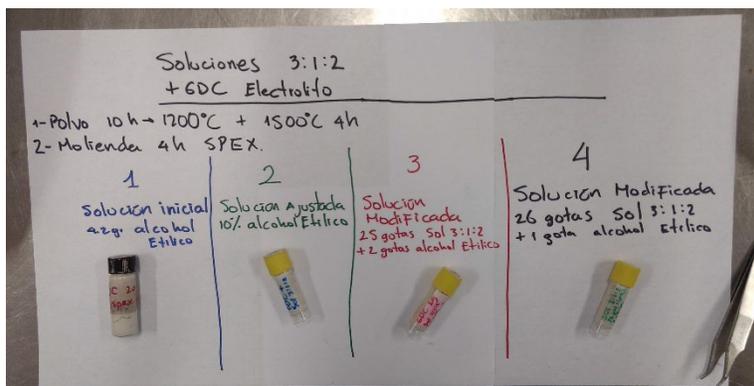


Figura. 17. Tintas usadas para Serigrafía.

4.3.2. Formación de Tintas para Impresión ESB

Para el proceso de Serigrafía del electrolito de ESB $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.15$, y 0.2), se requirió de un proceso de molienda ya que la reología de la tinta debe ser homogénea y fácil de manipular.

Al terminar la síntesis Sol-Gel, los polvos calcinados de ESB a $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2h, se vertieron en un vial de teflón con un volumen de uso de 67 cm^3 , más 14 esferas de circonia de 5 mm de diámetro, para esto se agregaron 1.5 g de ESB + 15 gotas de la solución 3:1:2, continuando con el proceso de molienda usando un molino de alta energía SPEX durante 2 h. Finalmente se recuperó el material en un envase cerrado, para tenerlo en refrigeración.

4.3.3. Formación de Tintas para Impresión

ESB + $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

El último proceso de formación de tintas para la formación de la celda SOFC ocurre con la mezcla del electrolito ESB + el cátodo $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Este proceso requirió de 50 % en peso de ESB más 50 % en peso de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, los polvos se homogenizan en un mortero de ágata; durante 10 minutos. Por ejemplo se vertieron 0.5 gramos de ESB, más 0.5 gramos de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, más 5 gotas de la solución 3:1:2 en un vial de teflón con un volumen de uso de 67 cm^3 , más 14 esferas de circonia de 5 mm de diámetro. Posteriormente se agregó como formador de poro 0.154 g de etilcelulosa seguido de 22 gotas de alcohol etílico. Para completar el proceso se realiza una molienda por 30 min en un molino SPEX.

Finalmente se usa esta tinta para hacer la impresión por serigrafía, colocando así la intercapa (electrolito/Cátodo).

Este mismo procedimiento se hizo para el cátodo sin mezclar de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, el cual se utilizó para la formación de los cátodos para la celda SOFC soportada por el ánodo y la celda SOFC soportada por el electrolito.

4.4. Conformación de la celda de combustible SOFC

Ánodos de 19 mm fueron usados como sustratos para conformar la celda de ánodo soportado.

4.4.1. Impresión de las Tintas por la Técnica de Serigrafía

Con el fin de continuar con el proceso de elaboración de la celda SOFC, fue necesario usar el método Serigrafía. Este método fue requerido para imprimir capas muy delgadas, menores a 0.30 mm o $300\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, y entre las capas de la celda SOFC formadas con esta técnica están: Intercapa, GDC Electrolito, ESB Electrolito y Cátodo.

La figura 18 presenta las etapas que fueron usadas para la impresión de las tintas, A) corte de las cintas para la formación de los ánodos, diámetro 19.5 mm. B) Ajuste de la malla al sistema de vacío que sujeta al ánodo al momento de hacer la impresión. C) Proceso de Impresión, donde se pone la malla encima del ánodo y posteriormente se desliza homogéneamente el material, D) Fotografía de la impresión que se hizo de la capa de interlayer, sobre el ánodo que funciona como soporte o sustrato.



Figura 18. A) Corte de las cintas para la formación de los ánodos, diámetro 19.5 mm (Antes), B) ajuste de la malla en el sistema de vacío que sujetara al ánodo al momento de hacer la impresión, C) Proceso de Impresión, con la malla encima del ánodo, para dispersar homogéneamente el material, D) fotografía en la cual se observa la impresión de la capa de Interlayer (Después).

Una vez impreso el interlayer, se dispone a secar a temperatura ambiente, durante 16 horas. Posteriormente, usando el sistema de vacío, se imprime el electrolito de GDC, y se secó durante 16 horas. A continuación, la muestra se pone entre dos cerámicas de circonia con las caras rectificadas, para evitar deformación de la celda durante el proceso térmico. Posteriormente se lleva la muestra en un horno para ser tratado térmicamente a 1200 °C durante dos horas. Para esto se tomó la siguiente rampa de calentamiento: rampa de 2 °C/min hasta 950 °C manteniendo esta temperatura durante dos horas, rampa de 2 °C/min hasta 1200 °C por 2 horas. Para el enfriamiento se usó la siguiente rampa: rampa 2 °C/ min hasta 950 °C por dos horas, rampa 2 °C/ min hasta temperatura ambiente. El ciclo de sinterización se llevó a cabo en un horno para ser tratado térmicamente a 1350 °C durante 4 horas. Para esto se siguió la siguiente rampa de calentamiento: rampa de 2 °C/min hasta 950 °C manteniendo esta temperatura durante dos horas, rampa de 2 °C/min hasta 1150 °C por 2 horas, rampa de 2 °C/min hasta 1350 °C por 4 horas. Para el enfriamiento se usó la misma rampa de calentamiento.

Mediante el proceso de serigrafía se imprimió el electrolito de ESB sobre la celda. Esta impresión se dejó secando durante 16 horas. A continuación se realizó un tratamiento térmico a 900 °C durante 2 horas, utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 2 °C/min.

Finalmente la tinta del cátodo (ESB más $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$) fue pintado, utilizando una máscara circular de 0.5 cm de diámetro, colocada equidistante en el centro de la celda, retirando el exceso con una navaja para mantener el mismo espesor del cátodo, permitiendo el secado durante 16 horas. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 750 °C durante 2 horas con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 2 °C/min. Estos son los procesos completos de formación de una celda SOFC.

4.5. Electrolito GDC Prensado

Se tomó el polvo tratado a 1200 °C por 10 horas y posteriormente a 1500 °C 4 horas. A continuación, en un jarro de teflón se mezclaron 2 gramos de GDC con 5 ml de agua destilada y 14 esferas de circonia con un diámetro de 5 mm. Se hizo un proceso de molienda mecánica durante 2 horas, posteriormente se secó a 36 °C para retirar el agua destilada.

El polvo de GDC fue utilizado para dos finalidades:

- 1- Prensar cilindros para las mediciones de resistencia a la polarización los cátodos de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Se tomó 1 gramo del GDC descrito anteriormente, y se mezcló con 2 gotas de agua destilada, en un mortero pequeño de ágata, se homogeniza el polvo con el agua durante 5 minutos y se procede al prensado en un

dado de 8 mm de diámetro, con una presión de 2 MPa, durante 1.5 minutos, finalmente se retiró el material prensado, y se procedió al tratamiento térmico a 1475 °C durante 4 horas.

El ciclo del proceso de sinterizado fue: 800 °C a 5°C/ min durante 1 minuto + 1400 °C a 3 °C/ min, durante 4 horas. Las dimensiones de cada cilindro se encuentran más adelante en la Tabla 22.

2- Formar celdas SOFC con el electrolito como soporte.

Como se describió anteriormente en el proceso de prensado del polvo GDC, también se tomó para este caso 1 gramo de GDC, pero se cambió el dado de prensado por un de 20 mm de diámetro y espesor de 0.65 mm.

Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 800 °C 1 min con 5 °C/min y 1400 °C 4 horas con velocidad de 3 °C/min. Al finalizar este proceso, se rectificaron las caras del electrolito prensado para un espesor de 0.5 mm aproximadamente.

4.5.1. Medida de Resistencia a la Polarización Pr₁-

$x\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (x=0.5 E-G; x=0.5, 0.55, 0.6, 0.65 EDTA)

Con el objeto que el electrodo de trabajo y el contra electrodo tuvieran la misma área efectiva, además evitar desfases entre ellos, muestras en forma cilíndrica de GDC con ~0.7 cm de diámetro y ~0.35 cm de espesor fueron usadas en las mediciones de resistencia a la polarización. Los cátodos fueron mezclados como se describió anteriormente en la sección 5.1.2. Las tintas de cátodo obtenidas fueron depositadas por serigrafía sobre los cilindros de GDC sobre las dos caras del cilindro, empleando una malla de 42 hilos por pulgada y tratadas térmicamente a 1200 °C durante 2h 2°C/min. Los cátodos fueron pintados con pintura de plata, la cual contenía etilcelulosa al 30 % en peso, como formador de poro.

Las mediciones de resistencia a la polarización fueron realizadas en un poteciostato/galvanostato Solartron SI 1287 en un rango de frecuencia de 0.1 Hz a 1 MHz.

Las muestras fueron caracterizadas en función de la temperatura desde 550 °C a 800 °C. Se empleó el método convencional de 3 electrodos y una celda con geometría simétrica, en la cual, un electrodo de referencia (RE) de Pt en forma de anillo fue colocado entre el contra electrodo (CE) y el electrodo de trabajo (WE), envolviendo el electrolito [84]. Para esto, se realizó una incisión con un disco de diamante para evitar que el RE se moviera durante la medición. Además se cubrió con cemento de circonia para evitar ruido electrónico. En los electrodos CE y WE se emplearon alambres de plata, así como colectores de corriente de malla de plata. La figura 19a describe la configuración cilíndrica y las medidas de cada deposición de cátodo.

4.5.2. Medida Celda SOFC Soportada por el Electrolito GDC

Al obtener electrolitos prensados con condiciones ideales, espesores menores a 400 μm, permitieron ser una opción adicional a la configuración inicialmente planteada en la tesis.

La construcción de dicha celda se describe a continuación:

- Ánodo: Impresión por Serigrafía
- Electrolito GDC: Prensado, espesor 300 μm
- Electrolito ESB: Impresión por Serigrafía
- Cátodo PrBaMnO_{3-δ}: Impresión Serigrafía

Las tintas usadas para cada impresión fueron las mismas descritas con anterioridad en este mismo capítulo. La figura 19b describe la configuración de la celda soportada por el electrolito GDC.

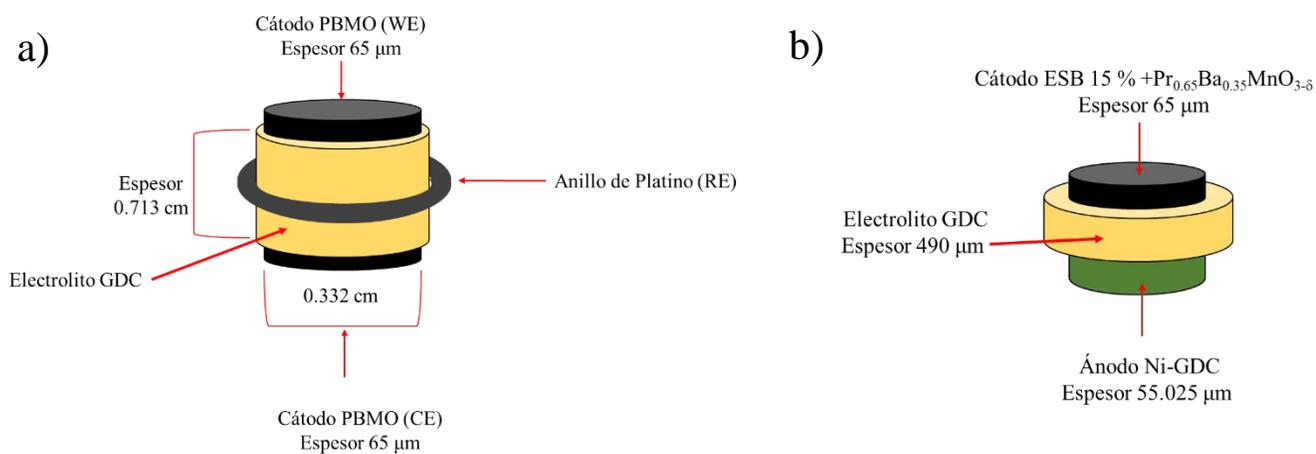


Figura 19. Configuración del electrolito GDC: a) geometría cilíndrica, con cátodo PBMO impreso por serigrafía. b) geometría de disco formación celda SOFC, Ánodo Ni-GDC | Electrolito GDC | Cátodo Pr_{0.65}Ba_{0.35}MnO_{3-δ}.

4.5.3. Medición de Densidad de Potencia y Corriente Voltaje para la Celda SOFC

En la figura 20 se presenta la configuración requerida para hacer las dos tipos de medidas electroquímicas de la celda SOFC: Medida de densidad de potencia y Voltaje – Corriente V-I.

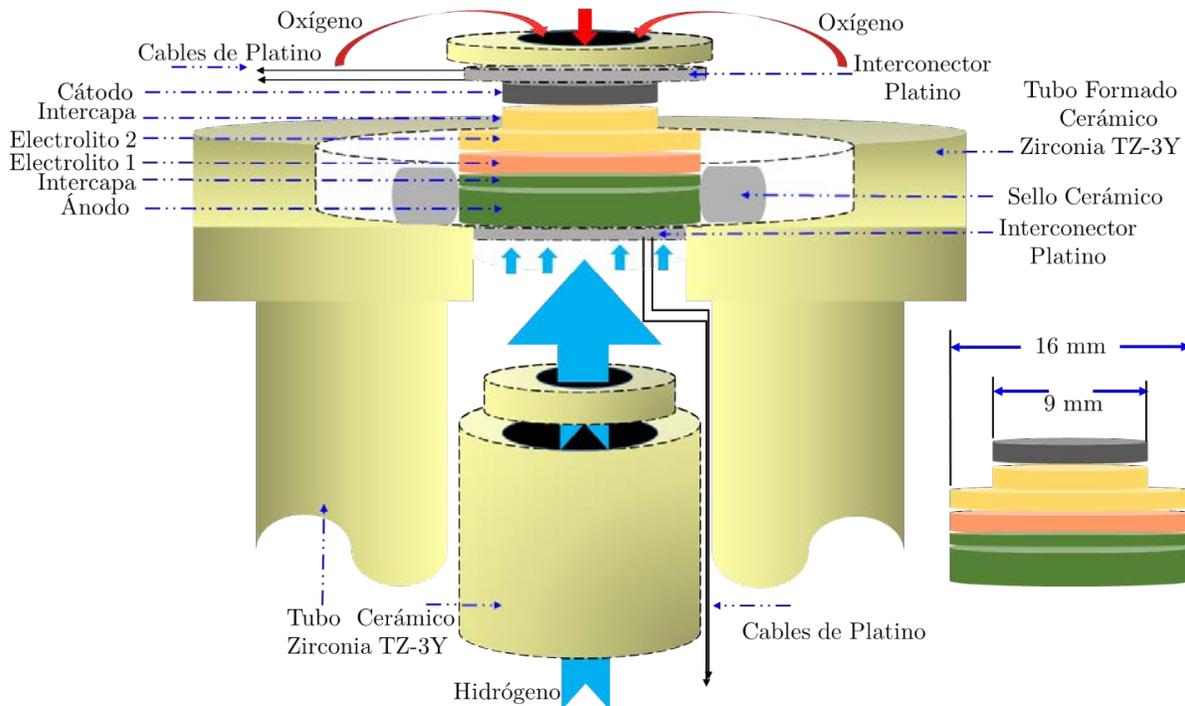


Figura 20. Configuración instrumental de una celda SOFC para realizar la caracterización electroquímica.

El proceso de caracterización de la celda SOFC requiere de 8 etapas importantes, así: 1-Instrumentación, 2- Formación de la celda, 3- Acople de la celda al sistema cerámico, 4- Acople instrumental a la celda, 5- Inspección de seguridad flujo de gases, 6- Control al aumento de temperatura, 7- Caracterización y Control al disminuir de temperatura.

El proceso de caracterización de la celda inició subiendo la temperatura del horno tubular desde temperatura ambiente hasta 650 °C a 1 °C/min, durante 2 horas, para obtener la estabilidad del sistema. A continuación se abrió el tanque de gas mezcla Hidrogeno/Nitrógeno con un flujo de 90 cm³, para formar en la parte inferior una atmosfera reductora. Dicho proceso se monitoreo con un multímetro, para registrar la resistencia eléctrica y potencial a circuito abierto, durante 30 minutos.

Posteriormente se cerró la mezcla de gas, para darle paso al gas de hidrogeno directo con un flujo de 90 cm³ durante 30 minutos, para evacuar la mezcla de Hidrogeno/Nitrógeno. Consecutivamente se midió el

valor de resistencia eléctrica y del potencial a circuito abierto, valor que se tomó de referencia para iniciar la medición electroquímica.

El proceso de caracterización electroquímica se realizó utilizando un poteciostato / galvanostato AutoLab. Los valores que se tomaron para realizar la medición fueron: potencial inicial a circuito abierto 0.62 V, potencial final a circuito abierto 0.2, intervalos de 0.05 V/s, y paso 0.00244. Como el valor de potencial a circuito abierto no varió al momento de disminuir cada temperatura analizada, la medición tomo este mismo valor.

La medición finalizó a 600 °C y se procedió a disminuir la temperatura a 1 °C /min hasta temperatura ambiente. Como último proceso se cerró el gas de Hidrógeno y se monitoreo el flujometro, para evidenciar que ya no existía gas en la recamara anódica.

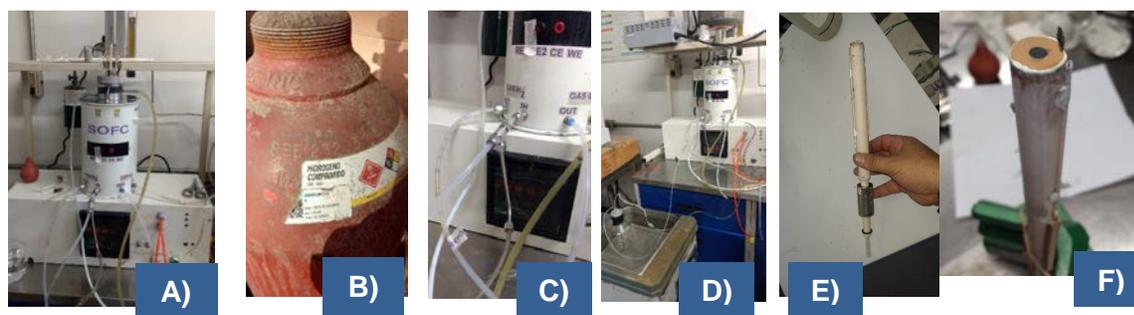


Figura 21. A) Sistema de medida Celda SOFC, B) Tanque de Hidrógeno, C) Trampa de subproductos “Vapor de Agua”, D) Sistema de humedad para el Hidrógeno, E) Configuración del tubo cerámico, F) Celda unida al tubo cerámico con los electrodos de medición Au, Pt.

En la figura 21 se resaltan las secciones importantes para la medición de la celda de combustible SOFC. Entre estas están:

- A) Sistema de medida Celda SOFC: Este sistema esta acoplado con los electrodos de Oro y Platino, junto a un enfriador (wáter chiller), para evitar que la temperatura sea Agresiva con los componentes de medición.
- B) Tanque de Hidrógeno
- C) Trampa de subproductos: Este sistema esta acoplado, a los gases de hidrógeno que alimentan la celda SOFC, al momento de terminar la reacción de Triple Frontera de Fase, se genera vapor de agua, el cual es capturado en este sector del sistema.
- D) Sistema de humedad para el hidrógeno: dicho sistema se requiere, ya que es un método de seguridad para evitar que el hidrogeno llegue con todo su potencial calorífico y la mejor manera es tenerlo humedecido.
- E) Configuración del tubo cerámico: este tubo cerámico de Circonia, requiere ser lo suficientemente resistente a los cambios térmicos que se presentan al hacer la caracterización electroquímica, así como su calibre debe ser lo suficientemente ancho, para tener control de los cambios mecánicos y los coeficientes de expansión térmica.
- F) Celda unida al tubo cerámico con los electrodos de medición Au, Pt.

4.6. Medidas de Conductividad Eléctrica para Cátodos de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$

A continuación en la tabla 12 se hace la descripción experimental de la medida de conductividad mediante cuatro puntas para las 5 muestras de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$.

Tabla 12. Características de las muestras usadas para las medidas de conductividad eléctrica a alta temperatura, de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Características Muestras	
Peso (g)	2
Dimensiones	
Ancho (cm)	0.35
Espesor (cm)	0.23
Espacio entre electrodos (cm)	0.18
I Corriente (A)	0.09999
Temperatura (C)	580 °C – 800 °C

La configuración del experimento se realizó tomando en cuenta los parámetros de E J Zimney [85], como se observa en la figura 20. Teniendo en cuenta que se requieren cuatro ranuras equidistantes y simétricas en la muestra, donde van situados cada uno de los electrodos que permitirán hacer la caracterización de conductividad eléctrica en modo de cuatro puntas.

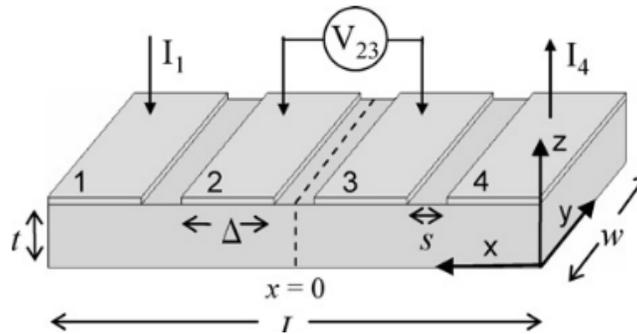


Figura 22. Configuración co-lineal de 4 sondas con electrodos que abarcan el ancho de la muestra.

$$\rho_m = \frac{wt}{s} R_{ij}^{kl} = \frac{wt}{s} \frac{V_{kl}}{I_{ij}} \quad (5)$$

La ecuación (5) describe las secciones de las muestras, donde w es el ancho de la muestra, s es el espacio entre los electrodos y t es el espesor de la muestra. I_{ij} es la corriente aplicada a los electrodos y V_{ij} es potencial medido a través de los electrodos k y l .

Tabla 13. a) Configuración de la muestra unida con las cuatro puntas, b) horno tubular y multímetro usado para la caracterización, c) Muestra tratada térmicamente para unir los electrodos con la muestra y cemento, d) configuración de unión de electrodos.



a) Muestra unida con cemento a las cuatro puntas de platino



b) Configuración completa del multímetro y el horno a 800 °C



c) Muestra de PrBaMnO_3 lista para hacer el curado con el cemento para unir los electrodos.



d) Unión de los alambres de platino, unidos a las puntas del sistema de medida (Corriente - Voltaje)

4.7. Caracterización de Materiales

- La estructura cristalina y la pureza de las nanopartículas descritas anteriormente se obtuvieron por difracción de rayos X (XRD-PANalytical XPert PRO) utilizando una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).
- Por lo tanto, para estudiar la estabilidad de la estructura cristalográfica cúbica-hexagonal del compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ usando la ruta de etilenglicol por el método de sol-gel modificado, se utilizó el polvo sinterizado previamente a 500 °C durante 1 hora. Usando un difractómetro de rayos x PANalytical XPert'PRO equipado con radiación monocromática $\text{Cu K}\alpha$ (1.5405Å), se analizó la estabilización de la estructura cristalina a alta temperatura entre 600 °C a 1300 °C de la composición $x=0.5$, con el fin de comprender las posibles transformaciones de la fase entre cúbica y hexagonal y encontrar la temperatura adecuada de sinterización para la obtención de la fase cúbica que es más estable, usando la geometría Bragg-Brentano en el modo de difracción de rayos x resuelta en el tiempo (TRXRD).
- El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó utilizando un TA Instrument Q600, con una rampa de calentamiento de 3 ° C / min en atmósfera de aire, con un flujo de 50 cm³ / min desde la temperatura ambiente hasta 900 °C, Cinta ánodo NI-GDC + Interlayer Ni-GDC 75 % / GDC 25 % + Electrolito GDC.
- Las propiedades eléctricas se midieron mientras las muestras se calentaron a un rango de temperatura de ~ 143 a 300 K y un intervalo de frecuencia de 10⁻¹ – 10⁶ Hz, utilizando un potencióstato / galvanostato AutoLab.
- Las propiedades de conductividad eléctrica a alta temperatura de los cátodos de PBMO, medidas por el método de cuatro puntas se realizó con el Potencióstato/Galvanostato, SOLARTRON SI 1287, con una temperatura de 580 °C a 800 °C.

- Se hizo uso del laboratorio de NanoTech, con los equipos de SEM y TEM <https://ntch.cimav.edu.mx/>.
- Las micrografías se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo SU3500 Hitachi, trabajando a 15 kV, para adquirir caracterizaciones morfológicas y 20 kV para análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS), utilizando un detector Oxford Aztec.
- La morfología de las nanopartículas y la simetría de la estructura cristalina se midieron utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) JEM-2200FS JEOL. En modo TEM y STEM, para la caracterización de rayos x de área selecta (SAED) equipado con un cañón de emisión de campo (FEG) y un filtro omega; Operado a 200kV. [<https://ntch.cimav.edu.mx/infraestructura/hitachi-ht-7700/>].
- Laboratorio de Análisis de Superficies e Interfaces XPS, AES, UPS, Espectroscopía de área grande y pequeña (LAXPS & SAXPS), Perfiles de concentración XPS de ángulo resuelto (ARXPS).
- PPMS: FC Campo magnetico H constante, bajas temperatura (2k-300k), PPMS: ZFC Campo magnetico H constante, bajas temperatura (2k-300k), PPMS: Medicion de curvas I-V a bajas temperaturas. Hasta un rango de temperatura de 300K a 2K.

5. Resultados y Discusión

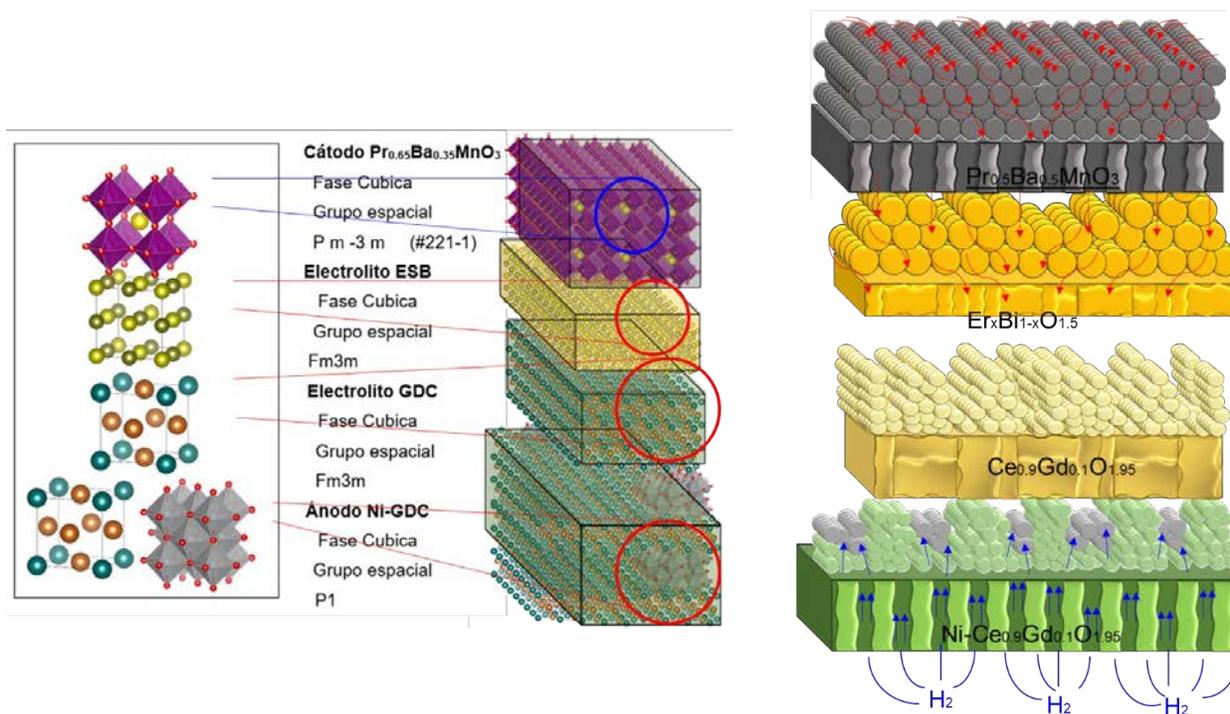


Figura 23. Estructura cristalina, fases relacionadas con cada elemento de la celda y mecanismos de movilidad de la celda SOFC construida.

La figura 23 describe un panorama global respecto a la importancia de cada etapa de la formación de una celda de combustible SOFC. Iniciando en la parte izquierda por la comprensión de los tipos de materiales que se usaron, la estabilidad de cada estructura la cual va a depender de fenómenos térmicos, que implican efectos de transporte de carga (iones, electrones).

En la sección de la derecha se pueden observar los mecanismos de movilidad del gas de hidrógeno, en medio de los poros del ánodo, el cual posteriormente reaccionará al entrar en contacto con el catalizador de Ni y el electrolito, provocando una reacción de oxidación en la triple frontera de fase (TPB). De la misma manera ocurre en el cátodo, donde las trayectorias del gas de oxígeno llevan a una reacción de reducción en la TPB.

A continuación hablaremos en detalle de los resultados alcanzados para cada material obtenido, las caracterizaciones necesarias, para comprender cada fenomenología y los resultados relevantes que conllevan a la formación de la celda SOFC y del análisis electroquímico.

5.1.1. Ánodo de $\text{Ni-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.92}$

Durante el proceso de formación de la cinta, se buscó ajustar los cálculos tomados de la tabla 4, para eficientar las cantidades de los precursores químicos, obteniendo las condiciones óptimas al preparar una cinta de 6 gramos, ya que la cantidad de agua es de 8 ml y aumentar o disminuir esta cantidad afecta notablemente la formación de la cinta.

Posteriormente se cortó la cinta en forma *circular de 19.5 mm de diámetro y un espesor de 0.6 mm*. Ya que esta es la configuración y que se ajusta, tanto la celda como la demás instrumentación para obtener las curvas de densidad de potencia, para realizar las medidas electroquímicas.

5.1.2. TGA Ánodo Ni-GDC y Electrolito GDC

Durante el proceso de fabricación del ánodo (Ni-GDC), es necesario obtener un perfil térmico, el cual indique las temperaturas críticas que derivan de los procesos exotérmicos y endotérmicos, provocados por la liberación de agua y gases de los polímeros involucrados en el proceso de tape casting.

El análisis TGA de la cinta de Ni-GDC (Línea Roja) de la figura 22, indica que durante el aumento de temperatura, se pierde un 18 % en peso, respecto a su peso inicial. El agua es evaporada antes de los 100 °C. La fracción orgánica de los polímeros se descompone de 183.45 °C a 452.26 °C.

La línea roja, muestra las pérdidas de agua y orgánicos: 18.45 °C, 279.44 °C, 422.29 °C, y 452.26 °C. Posterior a la temperatura de 452.26 °C, no se presentan cambios significativos.

Posteriormente, a la fabricación del ánodo, otra de las capas involucradas es el electrolito de GDC; durante el proceso de investigación, se desarrollaron múltiples tintas, como se muestra en la sección 5.2.1. Se hace necesario comprender el perfil térmico mediante TGA, para comprender las temperaturas críticas a las cuales se debe analizar con mayor detenimiento, al momento de realizar los ciclos de procesos térmicos para esta sección de la celda SOFC.

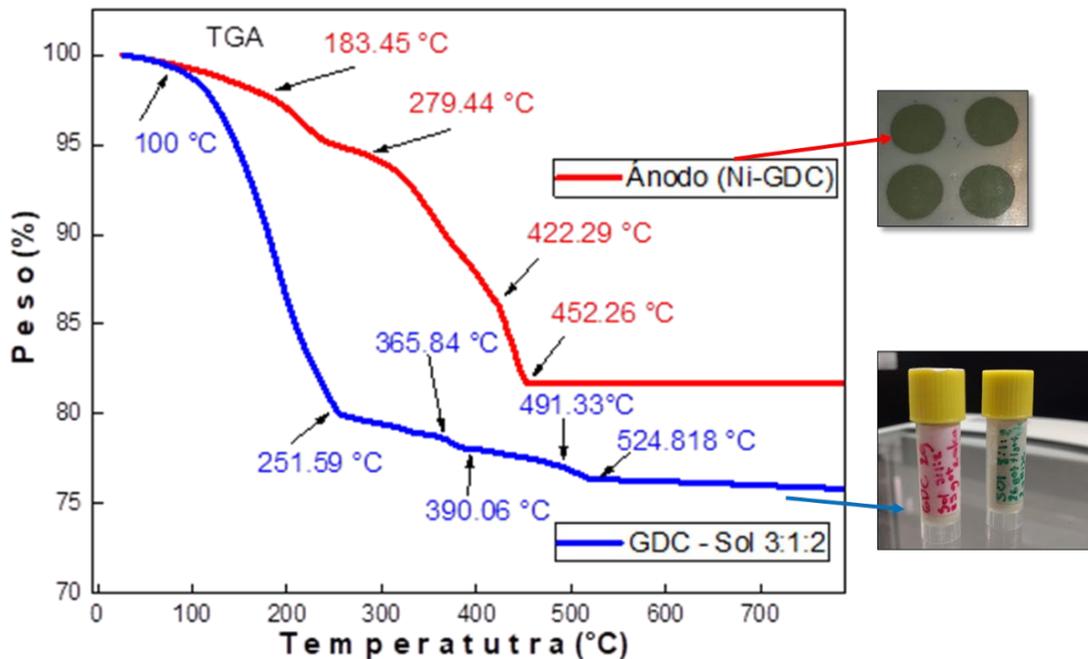


Figura 24. Perfiles Termogravimétricos del Ánodo NI-GDC y del Electrolito GDC + Solución 3:1:2.

De igual manera el análisis TGA de la Solución de electrolito GDC Sol 3:1:2 (Línea Azul), presenta una disminución en peso del 20% de su peso inicial, en su mayoría agua y pequeñas fracciones de polímero. Entre 100 °C hasta 251.59 °C existe la mayor pérdida de peso. A continuación, en las temperaturas de 365.84 °C, 390.06 °C, 491.33 °C y 524.818 °C, se presentan pérdidas asociadas a los polímeros que se van eliminando y provocan la reducción del 5 % en peso. Como consecuencia el electrolito se estabiliza lentamente.

Para el caso del perfil azul del electrolito GDC, al llegar a 110 °C, posiblemente es el punto donde inicia la explosión abrupta la cual se debe controlar, ya que es el punto de inflamación del etilenglicol.

Con el fin de comprender los mecanismos endotérmicos y exotérmicos que afectaban a la cinta y sus posibles transformaciones debido a la pérdida de polímeros al estar influenciado por la temperatura, se realizó la medida por dilatometría figura 24, para poder determinar el patrón de comportamiento de esta cinta y poder definir tanto los tiempos y las temperaturas adecuadas para la pre-sinterización y sinterización de la cinta.

Para realizar las gráficas de caracterización de materiales, se usó el software OriginPro 1018 [<https://www.originlab.com/>].

Se pueden observar tres picos exotérmicos, los cuales son consistentes con las principales pérdidas en peso del TGA mostrado en la figura anterior. En el perfil dilatométrico se puede observar que el último pico es más grande a 400 °C y debe ser controlado para evitar fracturas o degradación de la cinta.

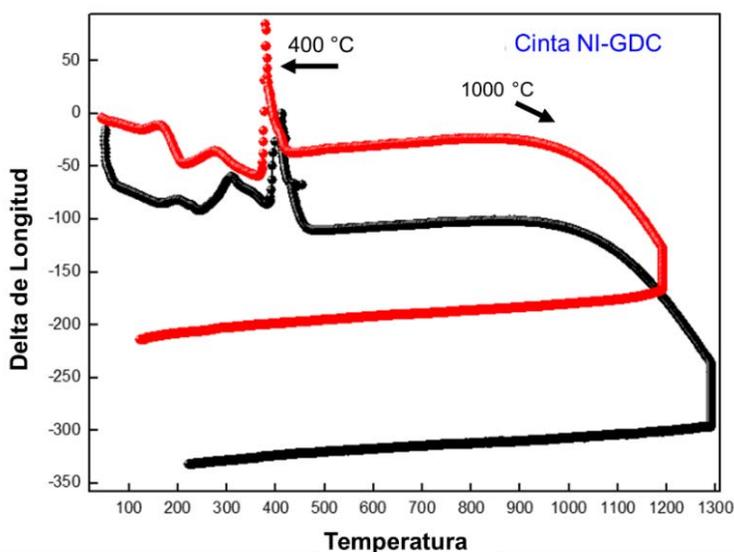


Figura 25. Perfil termo gravimétrico, Cinta Ánodo NI-GDC.

Se puede observar en los perfiles térmicos de la figura 25, el análisis desde temperatura ambiente, hasta 1200 °C y 1300 °C. Se observa, en la región de temperatura ambiente, hasta 450 °C como se presentan efectos de eliminación de los polímeros, como la contracción y dilatación de la cinta. Por tal razón esta es la región donde se presentan cambios más abruptos y obligan a hacer tiempos largos de temperatura y velocidades lentas entre 1°/min a 2°/min. Al continuar el seguimiento de estas temperaturas se puede observar que es constante el comportamiento; pero llegando a la temperatura de 980 °C se observa un cambio de pendiente lo que indica un proceso de contracción de la cinta o deformación plástica.

Debido a esto, se requiere controlar los tiempos de los tratamientos térmicos, los cuales deben ser considerablemente lentos, con el fin de no fracturar las capas y que la temperatura no genere contracciones graves que las degraden.

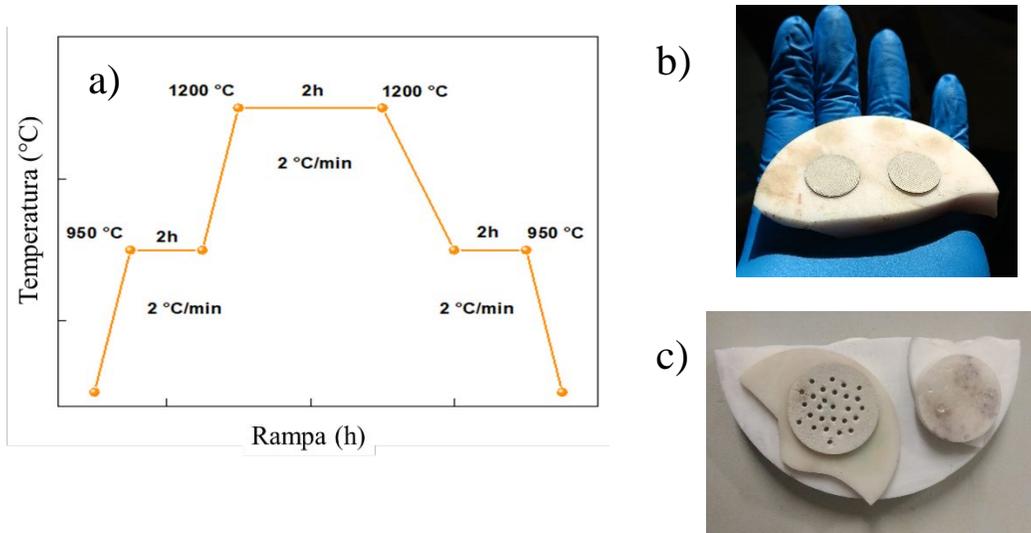


Figura 26 a) Ciclo de tratamiento térmico Pre-sinterizado 1200 °C por 2 horas, Ánodo + Interlayer + Electrolito GDC. b) con peso cerámico, en forma de espejo

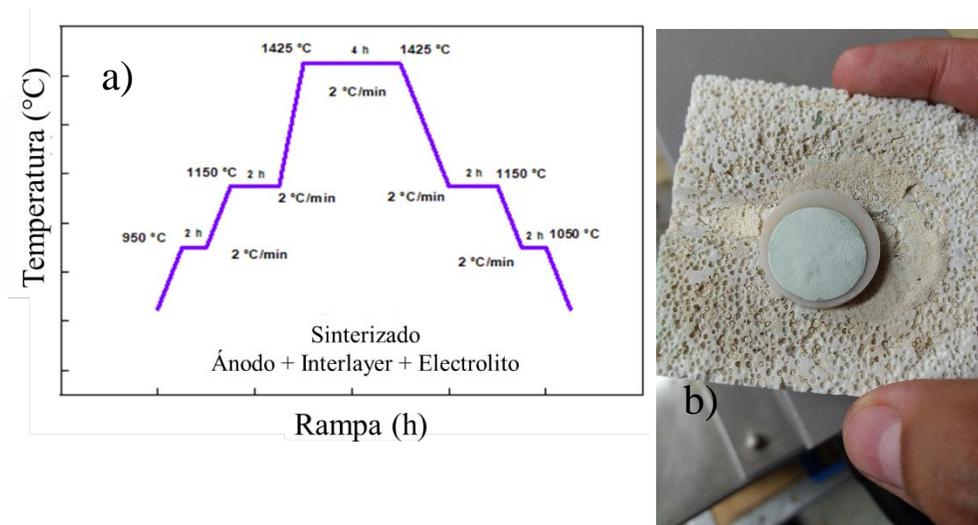


Figura 27. Rampa de temperatura de Sinterizado hasta 1425 °C forma de espejo.

La figura 26a y 27a presentan los perfiles de temperatura obtenidos del perfil dilatométrico. Se muestra el ciclo del tratamiento térmico ~~la~~ teniendo como velocidad de calentamiento para este ciclo de tratamiento térmico de 2°/min, tomando como primera temperatura 950 °C durante 2 horas. La figura 26b) muestra al Ánodo / Electrolito para el proceso de presinterizado. La figura 26c) muestra las cerámicas de 6 gramos, que se requieren usar como peso para controlar la superficie plana de cada muestra en función de la temperatura y permite que se eliminen los polímeros de manera controlada, durante las 26 horas de tratamiento térmico.

Este proceso se realizó para la capa de ánodo Ni-GDC + Intercapa Ni-GDC / GDC + Electrolito GDC, obtenidos por tape casting para el ánodo y screen printing consecutivamente.

Como segunda etapa, se realizó un segundo ciclo de sinterizado, como se observa en la figura 27a), en el cual se hace un ciclo de tratamiento térmico, evitando que las contracciones y las micro tensiones fracturen la cinta durante este proceso, se lleva finalmente a 1425 °C por 4 horas, deseando que las capas se densifiquen lo máximo posible ya que al ser una celda de ánodo soportado, es la que más esfuerzos térmicos, mecánicos presenta y por lo cual debe ser muy resistente. La intercapa ayuda a estabilizar los coeficientes de expansión térmica de las dos capas y las estructuras presentes de las mismas.

El electrolito de la figura 27b) permaneció a esta temperatura, para aumentar el tamaño de grano entre (10 – 20 μm), con el fin de disminuir los límites de grano y aumentar las región de alta conductividad [43, 85].

Tomando la cinta de ánodo ya sinterizada, se realizó medidas de SEM con el fin de observar la morfología de la cinta y obtener un tamaño de partícula, como se muestra en la figura 28.

En las micrografías de la figura 28 se observa la formación de granos con un tamaño aproximado de 376 nm tomando una distribución gaussiana para el conjunto de 300 datos obtenidos. De igual manera se observan una gran diversidad de poros, lo cual es una excelente muestra, ya que estos poros son los encargados de fungir como conductos por donde se movilizará el combustible, en este caso el hidrógeno.

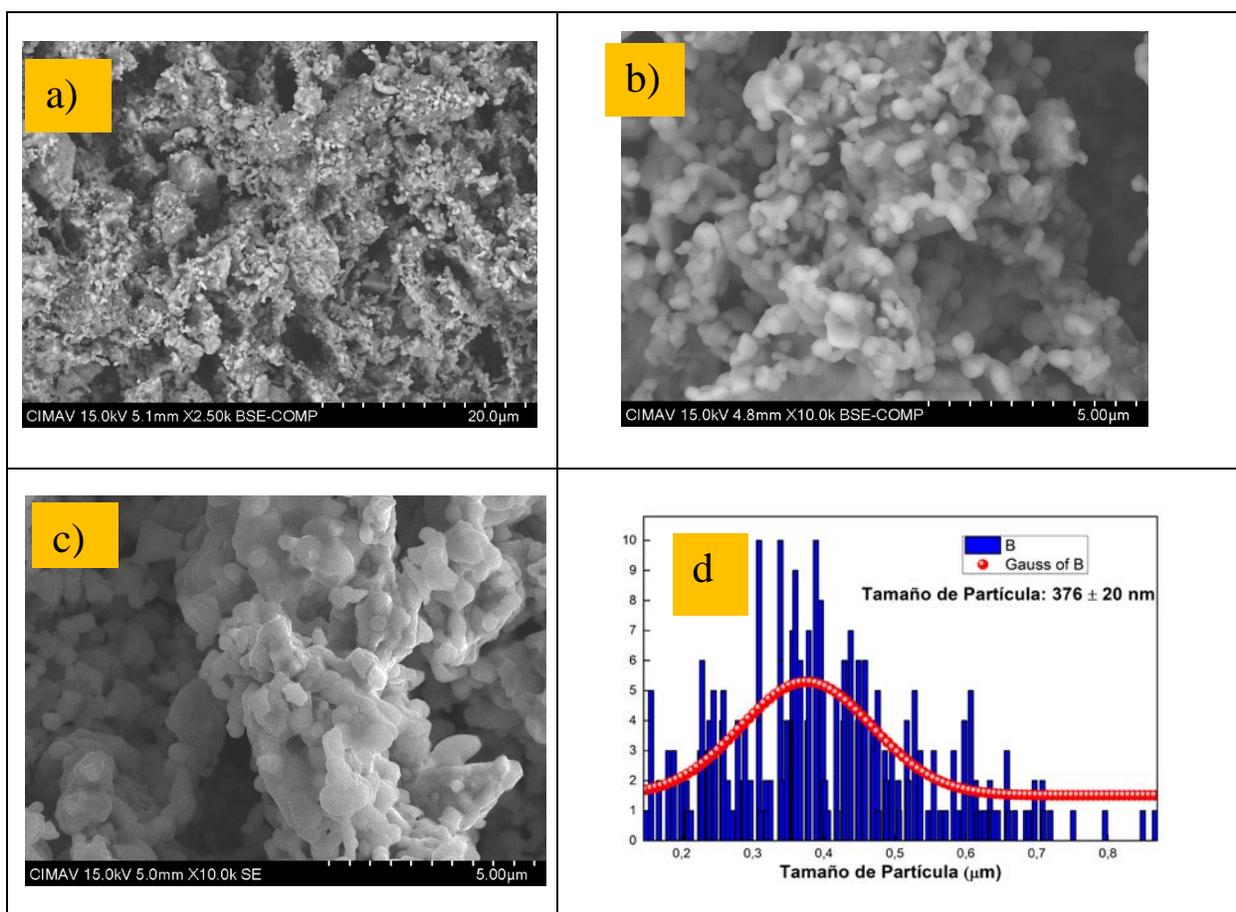


Figura 28 Micrografías SEM del ánodo tratado a 1200 °C. a) morfología a 50 k amplificaciones. b) y c) micrografías a 10.0k aumentos. d) distribución Gauss para obtener el tamaño de partícula de una toma de muestra de 300 partículas, mediante el Software ImageJ.

Finalmente se decidió cambiar la geometría de cuadrada a geometría circular, ya que presentaba mayores ventajas al momento de realizar los procesos térmicos, quedando de 19.5 mm de diámetro, cada cinta de ánodo cortada y lista para soportar las demás capas impresas por Serigrafía.

En la tabla 14 se puede apreciar las dimensiones necesarias para la formación del Ánodo | Electrolito SOFC.

Tabla 14. Características de las cintas de ánodo circular.

Ánodo	Ni-GDC
Peso	0.62 g
Diámetro	19.5 mm
Espesor Ánodo	0.3168 mm / 316.8 μm
Espesor Intercapa	0.019 mm / 19 μm

5.2. GDC Electrolito

Los parámetros para la formación de muestras utilizadas en la variación de los tratamientos térmicos se describen así:

5.2.1. Análisis Difracción de Rayos X

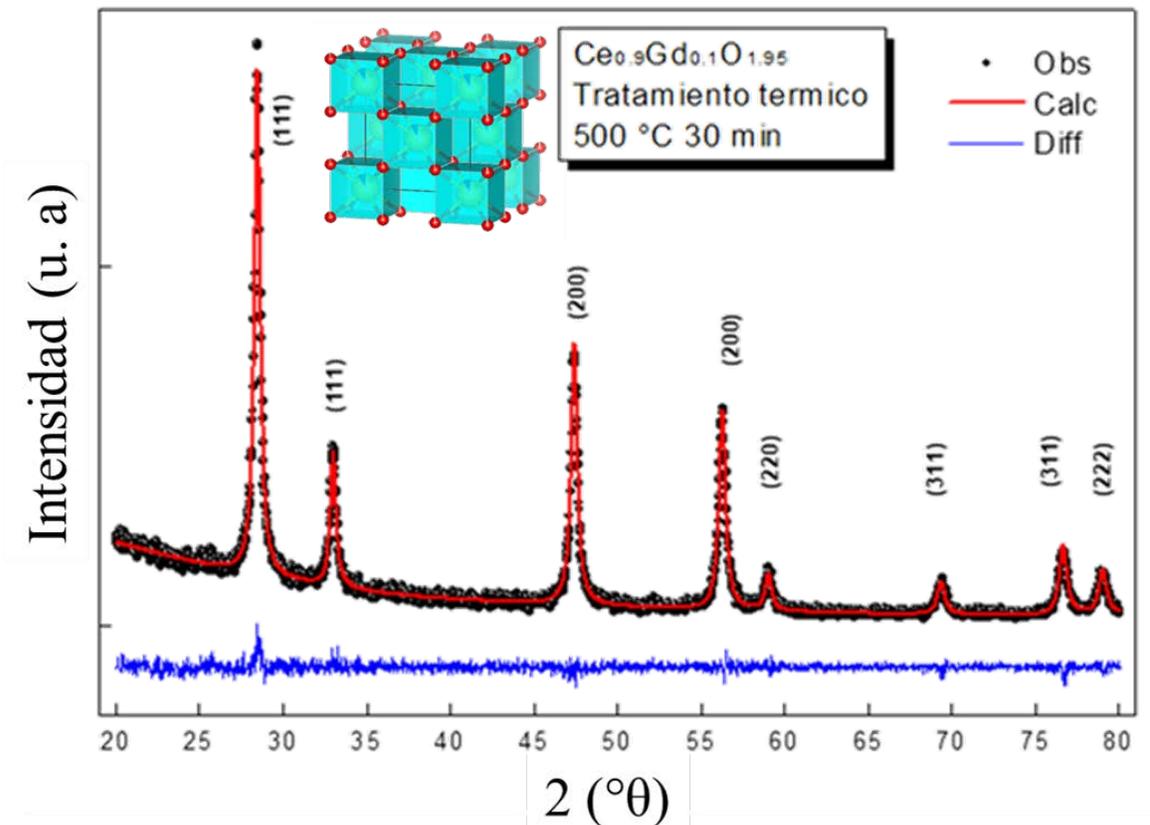


Figura 29. Ajuste Rietveld calculado mediante el Software Gsas, para el material $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

En la Figura 29 se observa el patrón de difracción de rayos x experimental del compuesto $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, obtenido por el método Rietveld mediante el software Gsas, con el cual se pudo calcular: Parámetros de red $a=b=c= 5.418 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$, bondad de ajuste $\chi^2=1.1$, Estructura Cúbica y *Grupo Espacial: Fm-3m* (#225-1). [86, 87].

Se puede ver una sola fase tipo fluorita, la cual se forma después del tratamiento térmico a 500°C durante 30 minutos y los patrones de XRD se vuelven más nítidos con el aumento de la temperatura, lo que indica el crecimiento gradual del tamaño de grano del polvo de GDC como lo indican estas investigaciones. Ya que al ser materiales cerámicos, al estar influenciados por altas temperaturas, vana a generar procesos de nucleación homogénea por la forma inicial de nanopartículas y mayor cristalización [86, 87].

5.3. Electrolito de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x= 0.15$, y 0.2)

5.3.1. Análisis por Difracción de Rayos X

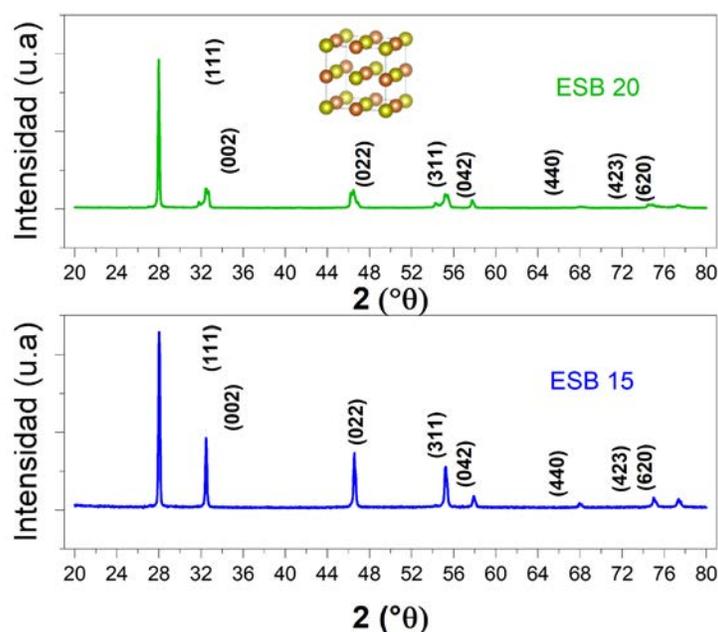


Figura 30. Patrón de difracción de rayos x experimental para el material $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$, ($x= 0.20$) y ($x= 0.15$).

En la Figura 30 se observa el patrón de difracción de rayos x experimental del compuesto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.20$ y 0.15), tomando los datos del artículo realizado por este mismo grupo de investigación, en el cual se calculan datos importantes de difracción de rayos X:

Estas dos concentraciones de Er^{3+} , presentan una estructura cúbica asociadas a un grupo espacial *Fm3m*. El sitio ocupado para los cationes de Bi y Er está en la posición (4a) y para el caso de los átomos de Oxígeno O en la multiplicidad de sitios (8c), influyendo una variación en su parámetro de red, así:

Tabla 15. Valores de los parámetros de red para las fases cúbica del compuesto $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.20$ y 0.15), parámetros de red, volumen y bondad de ajuste.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.20$ y 0.15)	Estructura Cúbica		
	Grupo Espacial: <i>Fm-3m</i> (#225-1)		
Concentración	Parámetros de red \AA	Volumen de la Celda \AA^3	χ^2
$x= 0.20$	$a= 5.5014(1)$; ($a=b=c$)	166.5020 (1)	1.3
$x= 0.15$	$a= 5.5163 (1)$; ($a=b=c$)	167.8586 (1)	1.5

Las dos concentraciones de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.20$ y 0.15) fueron tratadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por dos horas, de acuerdo a las características de difracción de rayos x de la tabla 15. Ya que en el rango de temperatura de $580\text{ }^\circ\text{C}$ – $620\text{ }^\circ\text{C}$ la fase es tetragonal, pero posterior a $650\text{ }^\circ\text{C}$ la estructura del ESB es completamente cúbica, por lo cual al llevar las muestras a $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2 horas permite que el grano crezca [58].

5.4. Cátodo $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x=0.5$ E-G; $x=0.5, 0.55, 0.6, 0.65$ EDTA)

5.4.1. Análisis de Difracción de Rayos X

El material $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ mostró dos tipos de fases cristalográficas. Se obtuvo mayoritariamente una estructura cúbica primitiva, seguida de una estructura o fase secundaria hexagonal; como se muestra en los reportes de la literatura.

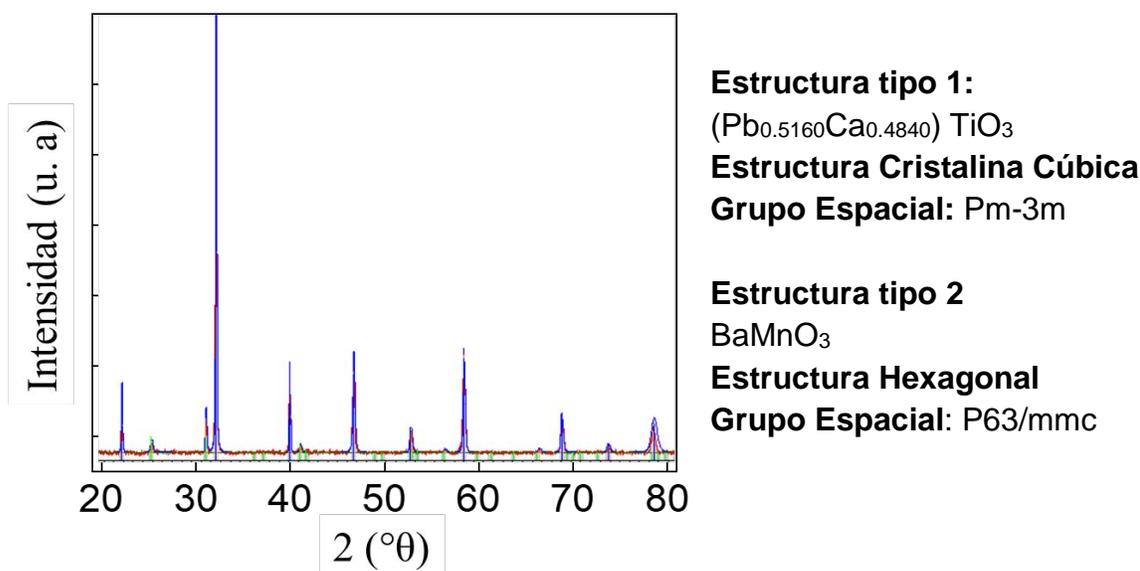


Figura 31. Difractograma de los dos compuestos ($\text{Pb}_{0.5160}\text{Ca}_{0.4840}$) TiO_3 Con fase Cúbica y BaMnO_3 Fase Hexagonal, relacionados con las dos fases del material $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$.

El patrón de rayos x fue indexado con la base de datos ICDD (ICDD – International Centre for Diffraction Data, <https://www.icdd.com/>), indicando dos tipos de estructuras mostradas en la figura 31. Otra de las bases de datos usadas fue [<https://www.nist.gov/srd>] como parte de la indexación de los compuestos.

Al coexistir dos fases de la muestra de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$, es muy probable una competencia, por ser la fase más estable dependiente de la temperatura.

Entre los reportes citados se encuentran varios autores [40, 69, 70, 88] que fueron usados para avanzar en el desarrollo del procedimiento experimental de la muestra mencionada, usando la ruta de sol-gel modificada por etilenglicol. En el análisis de XRD de este desarrollo experimental, se observa la formación de la fase cúbica y la fase hexagonal, usando un ciclo de tratamiento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas.

Este análisis preliminar de las nanopartículas de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$, requiere formular una pregunta: ¿Eliminar la fase hexagonal ayudará a estabilizar la fase cristalina? El responder dicha pregunta, implica

formular otras preguntas relacionadas con los fenómenos de conducción de los portadores de carga de un cátodo de celda SOFC, así: ¿La fase cúbica ayudará a aumentar la conductividad eléctrica, disminuir la resistencia a la polarización y aumentar las vacancias en la red cristalina?

Por tal motivo se realizaron diversas síntesis Sol-Gel con el objetivo de obtener la fase (Cúbica) y eliminar la fase (Hexagonal) completamente; esta parte de la investigación se observa en la figura 32, donde se puede apreciar 6 patrones de difracción, usando dos rutas de síntesis Sol-Gel modificadas, así: Ruta uno: Etilenglicol; Ruta dos: EDTA (Ácido etilen-diaminotetraacético), otra de las variaciones de la síntesis contempla las temperaturas de sinterizado de las nanopartículas.

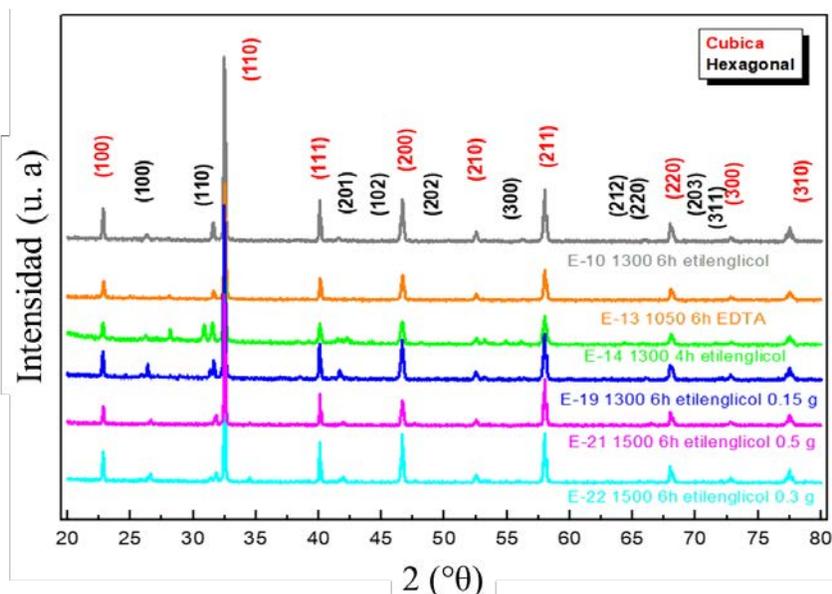


Figura 32. Difractogramas de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ con cambios entre etilenglicol y EDTA, difractograma gris 1300 °C por 6 horas, naranja 1050 °C 6 horas, verde 1300 4 horas, azul 1300 6 horas, violeta 1500 6 horas, azul claro 1500 °C por 6 horas.

Como se observa en la figura 32, los difractogramas poseen diferentes modificaciones relacionadas con el objetivo de eliminar la fase hexagonal y sólo se presenten planos cristalográficos de la fase cúbica, así:

Tabla 16. Experimentos iniciales del compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, con dos rutas, EDTA y Etilenglicol E-G.

Difractograma	Temperatura (°C) y Tiempo (h)	Cantidad de material (g)	Ruta Síntesis
Línea gris	1300 por 6	0.5	Etilenglicol (E-G)
Línea Naranja	1050 por 6	0.5	EDTA
Línea Verde	1300 por 4	0.5	Etilenglicol (E-G)
Línea Azul	1300 por 6	0.15	Etilenglicol (E-G)
Línea Violeta	1500 por 6	0.5	Etilenglicol (E-G)
Línea Azul Celeste	1500 por 6	0.3	Etilenglicol (E-G)

En la tabla 16 se describen los experimentos previos, necesarios para comprender cada una de las rutas de síntesis, y las temperaturas usadas por múltiples reportes científicos.

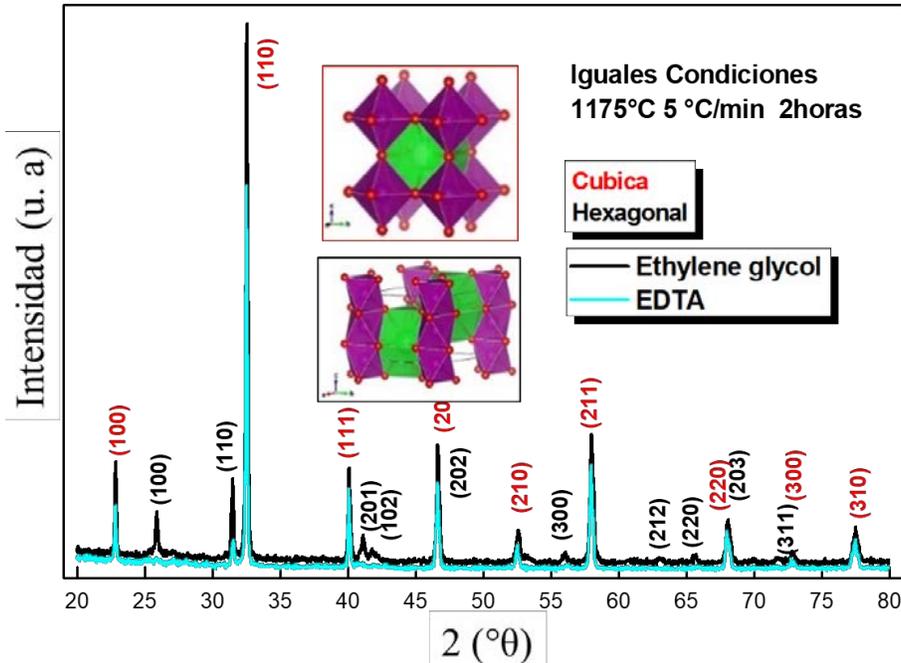


Figura 33. Difractogramas de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ con cambios entre etilenglicol y EDTA, iguales condiciones e igual temperatura de tratamiento térmico durante 2 horas.

Debido a la dificultad de encontrar las condiciones óptimas que se requerirán para eliminar la fase hexagonal. Se planteó reemplazar el método de síntesis, dejando de usar el proceso de baño térmico, por la síntesis en parrilla convencional y aumentar la cantidad de material obtenido, de 0.5 gramos a 1.0 gramo y buscar las condiciones más estables para dichas fases. Estos cambios se ven reflejados en la figura 33.

Al observar la figura 33 es notable como el patrón de difracción de EDTA es más estable, y presenta mejor comportamiento frente al objetivo planteado, esto se debe inicialmente a que los enlaces del compuesto EDTA son más pequeños respecto a los del compuesto Etilenglicol, y en el momento donde se forman cadenas poliméricas entre cada compuesto y los cationes, el sistema es más homogéneo al usar EDTA; de tal manera que se puede eliminar la fase hexagonal y sólo tener los planos cristalográficos de la fase cúbica. Otro de los puntos importantes durante el proceso de obtención de las nanopartículas, fue el tratamiento térmico y el uso de un horno que controla de manera precisa la temperatura; de igual manera otra estrategia adicional implicó agregar un exceso de 0.05 % de Mn en el proceso de síntesis, considerando la pureza del reactivo, ya que al estar hidratado y debido a la necesidad de tener un control de temperatura constante, va perdiendo dicha hidratación y se hace necesario agregar un pequeño porcentaje adicional de la sal. Lo cual se puede observar con la muestra línea azul cielo EDTA; se aprecia la eliminación de 9 picos de la fase hexagonal, a diferencia de la muestra línea negra Etilenglicol E-G que tiene todas las reflexiones cristalográficas posibles de las dos fases, con lo cual se descarta la utilización de la ruta de etilenglicol.

Para comprender lo que ocurrió con las temperaturas de sinterización de los polvos, se desarrollaron nuevas muestras modificando las temperaturas de síntesis, para eliminar el pico de fase hexagonal restante que está en $31.456^\circ 2\theta$ y comprender el comportamiento de aumentar o disminuir gradualmente las temperaturas de obtención de los polvos. Este procedimiento se puede apreciar en la figura 34, en la cual se tienen que modificar algunas variables con el fin de obtener el mejor resultado.

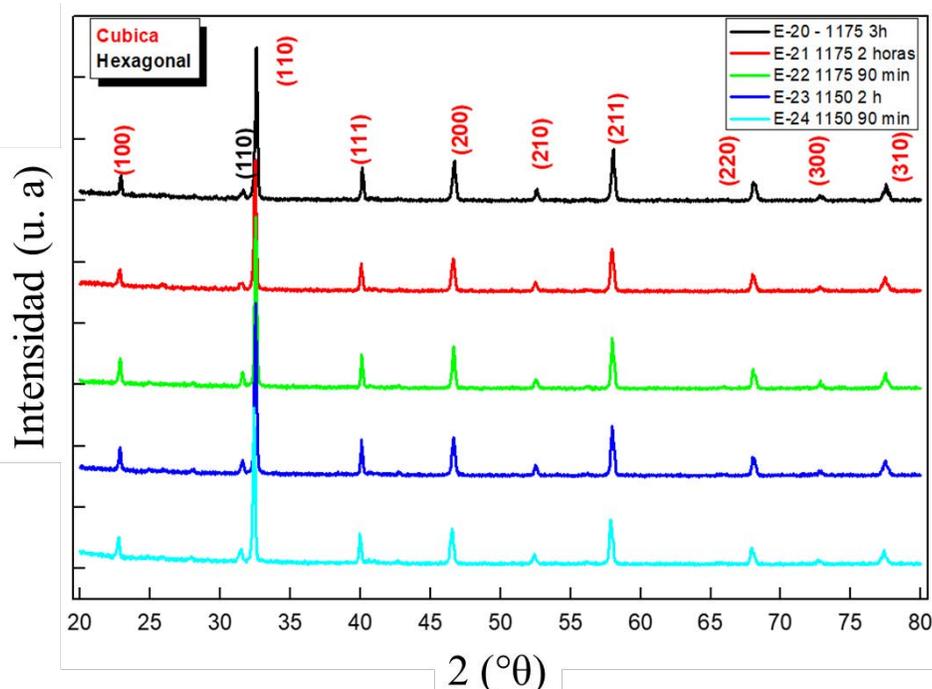


Figura 34. Difractogramas de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ con cambios entre etilenglicol y EDTA, cambiando gradualmente la temperatura y los tiempos de tratamiento térmico.

La figura 34 demuestra que el realizar el tratamiento térmico a 1175 °C durante 2 horas permite la supresión de la fase hexagonal, respecto a las demás muestras las cuales tienen cambios en la temperatura, así:

Tabla 17 Experimentos iniciales del compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, con dos rutas, EDTA y Etilenglicol E-G

Difractograma	Temperatura y Tiempo	Cantidad de material (g)	Ruta Síntesis
Línea Negra E-20	1175 °C por 3 h	0.5	EDTA
Línea Roja E-21	1175 °C por 2 h	0.5	EDTA
Línea Verde E-22	1175 °C por 30 min	0.5	EDTA
Línea Azul E-23	1150 °C por 2 h	0.5	EDTA
Línea Azul Celeste E-24	1150 °C por 90 min	0.5	EDTA

De acuerdo a los resultados de difracción de rayos x, se confirma que la temperatura más indicada para obtener la fase cúbica y eliminar en gran porcentaje la hexagonal, es la de 1175 °C durante 2 horas de la muestra línea roja E-21 de la tabla 17. Finalmente para comprobar que la ruta es la más acertada, se realizó una nueva síntesis con el fin de compararlo como se observa en la figura 35.

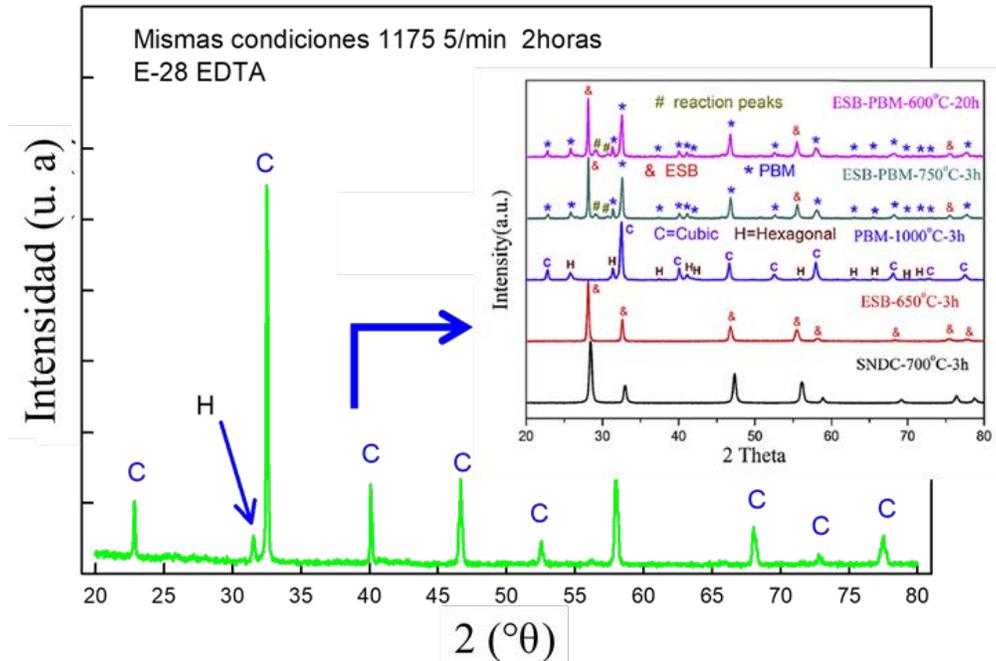


Figura 35 Difractogramas de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ con tratamiento térmico a 1175°C durante 2 horas el recuadro muestra el material obtenido en la referencia [40] donde se evidencia la existencia de la fase cúbica y hexagonal

Se resalta la importancia de utilizar el método de síntesis con parrilla, el aumento de 0.5 % en peso de Mn, el cambio de la ruta Sol-Gel etilenglicol E-G, por la ruta Sol - Gel EDTA y utilizar un horno con mayor precisión de temperatura. Finalmente, utilizar la temperatura de 1175°C permite obtener un material policristalino, con un fase cúbica y un pequeño pico de 31.456 en 2θ , que por ahora no se ha podido eliminar, el cual es evidencia del compuesto BaMnO_3 , perteneciente a la fase hexagonal (h), tomando en cuenta lo reportado en la literatura, mostrado en la figura 33.

5.4.2. Difracción de Rayos X InSitu

Durante el proceso experimental se pudo encontrar que, el cambio de los tiempos del tratamiento térmico, ha permitido modificar drásticamente la fase (*Hexagonal*), como se muestra en la figura 35. Así que es necesario desarrollar un análisis estructural con mayor información y mayor resolución. Por tal motivo se realizó un experimento de difracción de rayos X en función del tiempo, para 5 temperaturas diferentes, de las cuales se podrá obtener los patrones de difracción del crecimiento de las dos fases cristalográficas; la fase cúbica (c) y la fase hexagonal (k). Las temperaturas utilizadas en esta caracterización estructural fueron de temperatura ambiente hasta 1175°C .

La figura 36 presenta los difractogramas en función del tiempo para el inicio del experimento. A 400°C se observa la formación de estructuras cúbica (c) y hexagonal (h), cuyas reflexiones hkl que indican dominios nanocristalinos con una relación de concentración c/h , cercana a ~ 1 . A medida que aumenta la temperatura (rango 650°C - 1000°C), la intensidad de las reflexiones de hkl cúbicas aumenta de manera consistente con cada rango de temperatura; sin embargo, los picos de la fase hexagonal no cambian significativamente, sólo el ensanchamiento de hkl disminuye como consecuencia del aumento del tamaño del cristal. Consecutivamente sucede el mismo proceso a la temperatura de 1050°C .

Conforme aumenta la temperatura a 1175 °C por dos horas, se evidencia al patrón de difracción con 19 reflexiones cristalográficas, permitiendo obtener la fase más estable a pesar que coexisten las dos fases. Finalmente, el máximo de transformación de fase de perovskita cúbica se alcanza a las 2 h. Posterior a esta temperatura, la concentración de fase cúbica permanece estable.

Esta información es muy relevante ya que en los reportes científicos, no hay claridad sobre las temperaturas de síntesis y el tiempo que requiere dicho proceso para el crecimiento de los cristales de la fase $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

En conclusión, para obtener las fases de los compuestos $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, y así eliminar la fase hexagonal (*h*). Es necesario hacer el proceso de síntesis Sol-Gel con el método de uso de parrilla, con agitación magnética constante. La temperatura de sinterización de las nanopartículas es de 1175 °C 2 horas y el método más efectivo para estabilizar la fase cúbica (*c*) es la ruta EDTA (Ácido etilen-diaminotetraacético), en reemplazo de la ruta de Etilenglicol E-G.

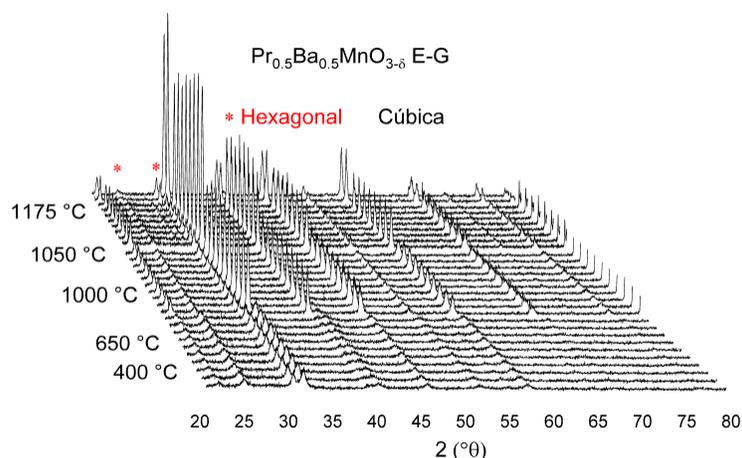


Figura 36. Difractogramas en función del tiempo, para la muestra $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, con $T= 650\text{ °C}$, 1000 °C , 1050 °C , 1175 °C , en el cual se determina el cambio de temperatura necesario para el tratamiento térmico.

Para comprender la estabilidad de la fase cristalina dependiente de la temperatura de sinterización, se hace necesario realizar un análisis más intensivo, por tal motivo se requirió hacer un experimento de difracción de rayos X en función del tiempo a diferentes temperaturas, el cual se discutirá a continuación.

Como ya se pudo evidenciar la síntesis de Sol – Gel por EDTA, permite la formación parcial de la fase cúbica del material de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, eliminando 9 picos de la fase hexagonal. Con este nuevo hallazgo se requería eliminar por completo la fase hexagonal del pico más pequeño, ubicado en $30.589\text{ }2\text{ (}^\circ\theta\text{)}$.

5.4.3. Refinamiento Mediante Método Rietveld

Se puede comprobar que, al aumentar la cantidad de Pr localizado en el sitio A de la estructura tipo Perovskita $ABO_{3-\delta}$, o para nuestro caso específico $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ definidos así: $A=Pr$; $A'=Ba$; B y $B'=Mn$ y $O_{3-\delta}$ permitió la formación de la fase cúbica y provocó la disminución de la fase hexagonal; para el caso de $Ba=0.4$ y $Ba=0.35$, la fase hexagonal es eliminada completamente, por lo cual sólo se presenta el cálculo de los parámetros de red de la fase cúbica, otro efecto interesante es ver como los parámetros de red van reduciendo. Por ejemplo para $Ba=0.5$ ruta etilenglicol E-G, el parámetro de red fue de 3.897 \AA y el volumen de 59.182 \AA^3 . De igual manera en las concentraciones de $Ba=0.5$ E-G; $Ba=0.5$ EDTA; $Ba: 0.45$, presentan una combinación entre la fase cúbica y hexagonal, recordando que en la figura 37 se muestra la fase $BaMnO_3$, la cual está presente como fase hexagonal (*h*), al observar los parámetros de red para estas concentraciones se observa un valor constante, que permite inferir el control de la síntesis para la obtención de dichas fases cristalográficas.

Los términos de ajuste Rietveld [89] presentados en la figura 37, usados para el compuesto $Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$ fueron: Series de Fourier y funciones de interpolación lineal. La tabla 18 presenta los valores obtenidos re los ajustes Rietveld, para los cinco compuestos.

Dicho análisis se realizó con el Software GSAS (con su nombre en inglés General Structure and Analysis System) <https://www.aps.anl.gov/Science/Scientific-Software/GSASII>. El cual es un paquete de software para ajustar modelos estructurales atómicos (“estructuras cristalinas”), a datos de difracción de monocristales y polvos. Este software utiliza prácticamente cualquier tipo de datos de difracción de rayos X o neutrones como entrada; ~~Con~~ Además, este paquete cuenta con una amplia gama de restricciones y otras características útiles para complejos problemas. GSAS se ejecuta con sistemas operáticos como: Windows, Linux y Macintosh. El archivo .cif (Crystallographic information file) usado para el proceso de ajuste fue del material $Pr_{0.50}Ba_{0.50}MnO_3$ [90].

En la Figura 38 se observa el aumento de la concentración de Pr del sitio A de la estructura tipo perovskita $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$, de acuerdo a la estequiometría del compuesto $Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$ ($x=0.5$ E-G; 0.5 ; 0.55 ; 0.6 ; 0.65 EDTA). Los parámetros de red de la fase cúbica disminuyen su magnitud consecutivamente, donde ($a = b = c$); tomando en cuenta que esta es la fase predominante, mientras que para el caso de la fase hexagonal se sostiene el valor de estos parámetros donde ($a = b \neq c$), debido a la presencia del compuesto $BaMnO_3$, asociado a esta fase secundaria.

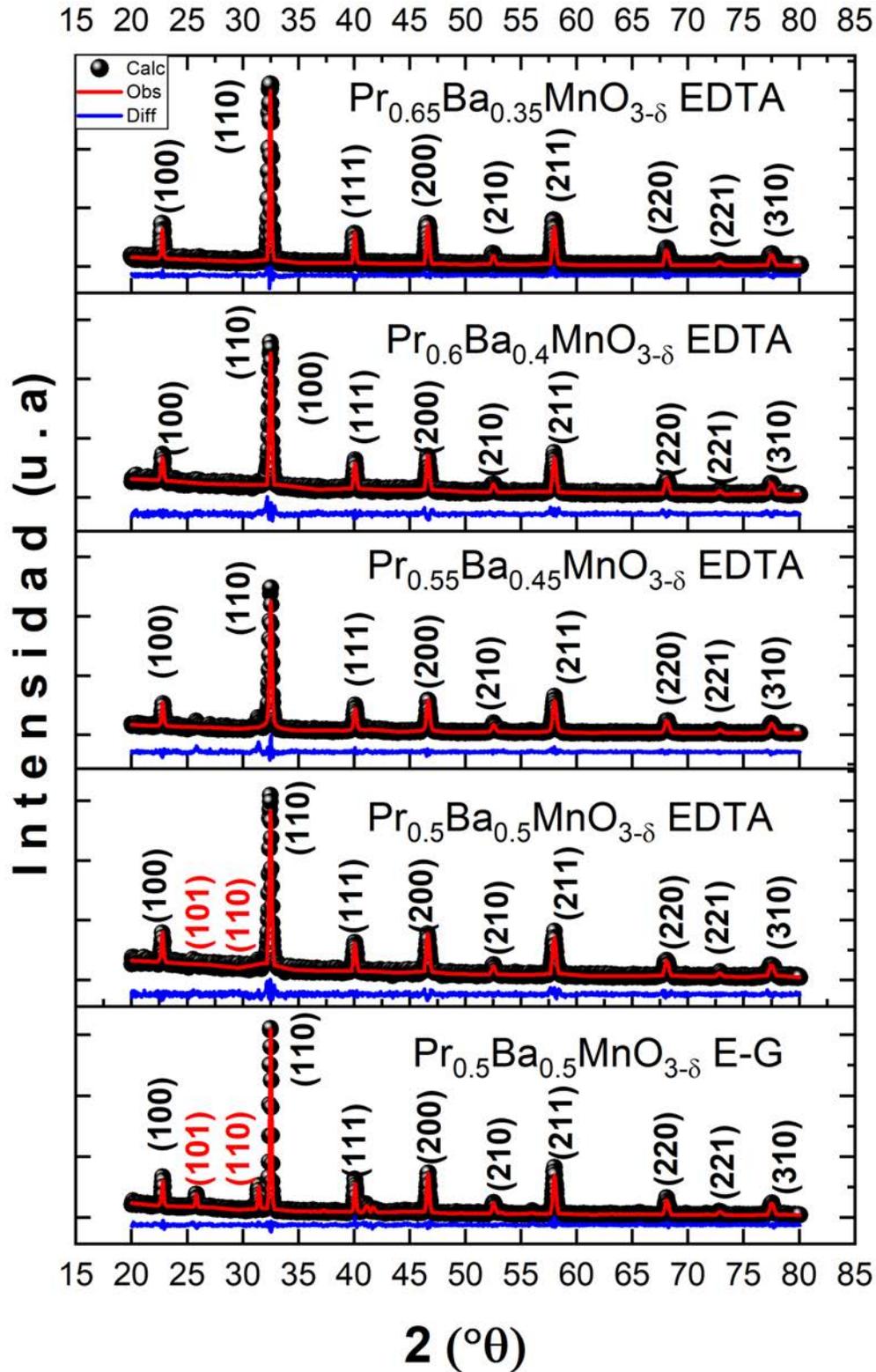


Figura 37. Análisis de patrones de difracción rayos X por el método de ajuste Rietveld, usando el Software Gsas, para el compuesto $\text{Pr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$, ($x=0.5$ E-G; $X=0.5; 0.55; 0.6; 0.65$ EDTA).

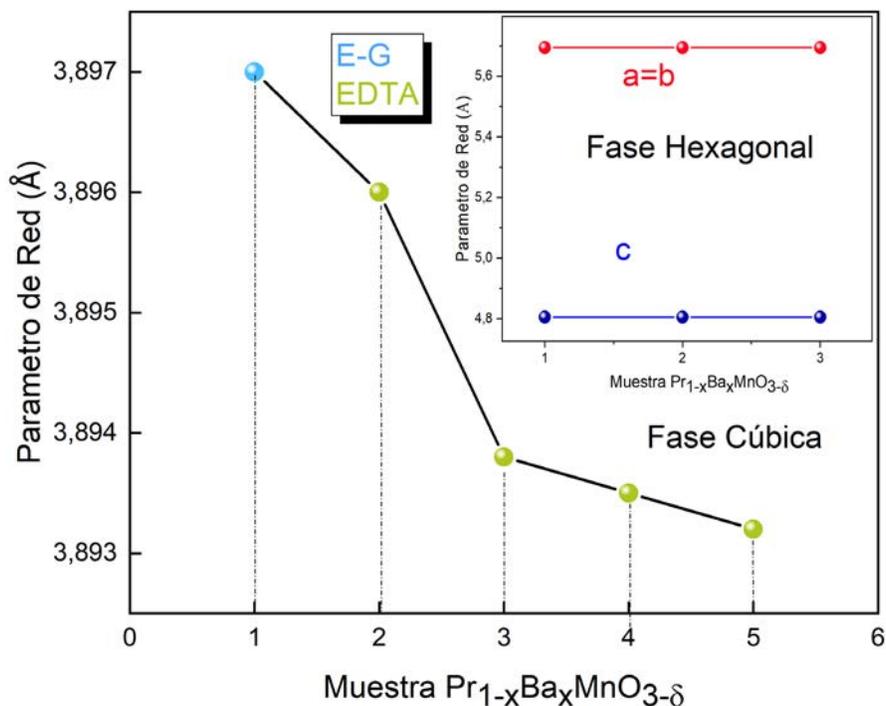


Figura 38. Parámetros de red del compuesto $Pr_xBa_{1-x}MnO_3$, en función de la concentración.

5.5. Medidas TEM-EDS $Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$

5.5.1. Análisis por Microscopio Electrónico de Transmisión TEM

Los resultados de XRD expuestos anteriormente son consistentes con un análisis TEM, donde se muestra una orientación aleatoria de policristales de tipo perovskita en la figura 39.

A continuación, se presenta una imagen representativa de la concentración $x = 0.5$ por los métodos de síntesis de EDTA (a) y E-G (e), donde las imágenes de electrones de campo oscuro muestran un tamaño de cristalitos entre 50 y 100 nm. Se observaron cambios insignificantes en la morfología de la superficie de los cristalitos para ambos métodos; sin embargo, muchos de los ordenamientos de los cristales están interconectados, lo que indica que el proceso de sinterización comienza de manera similar a 1175 °C. Los patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) en el eje de la zona [010] para el método EDTA (derecha) y [001] para el método EG (izquierda) se muestran en la figura 39b y 39f, respectivamente. Ambos métodos presentan simetría cúbica y hexagonal, cuyo patrón SAED en el primer método no muestra puntos extra débiles entre las reflexiones, lo que garantiza una perovskita cúbica $Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-\delta}$ desordenada [91].

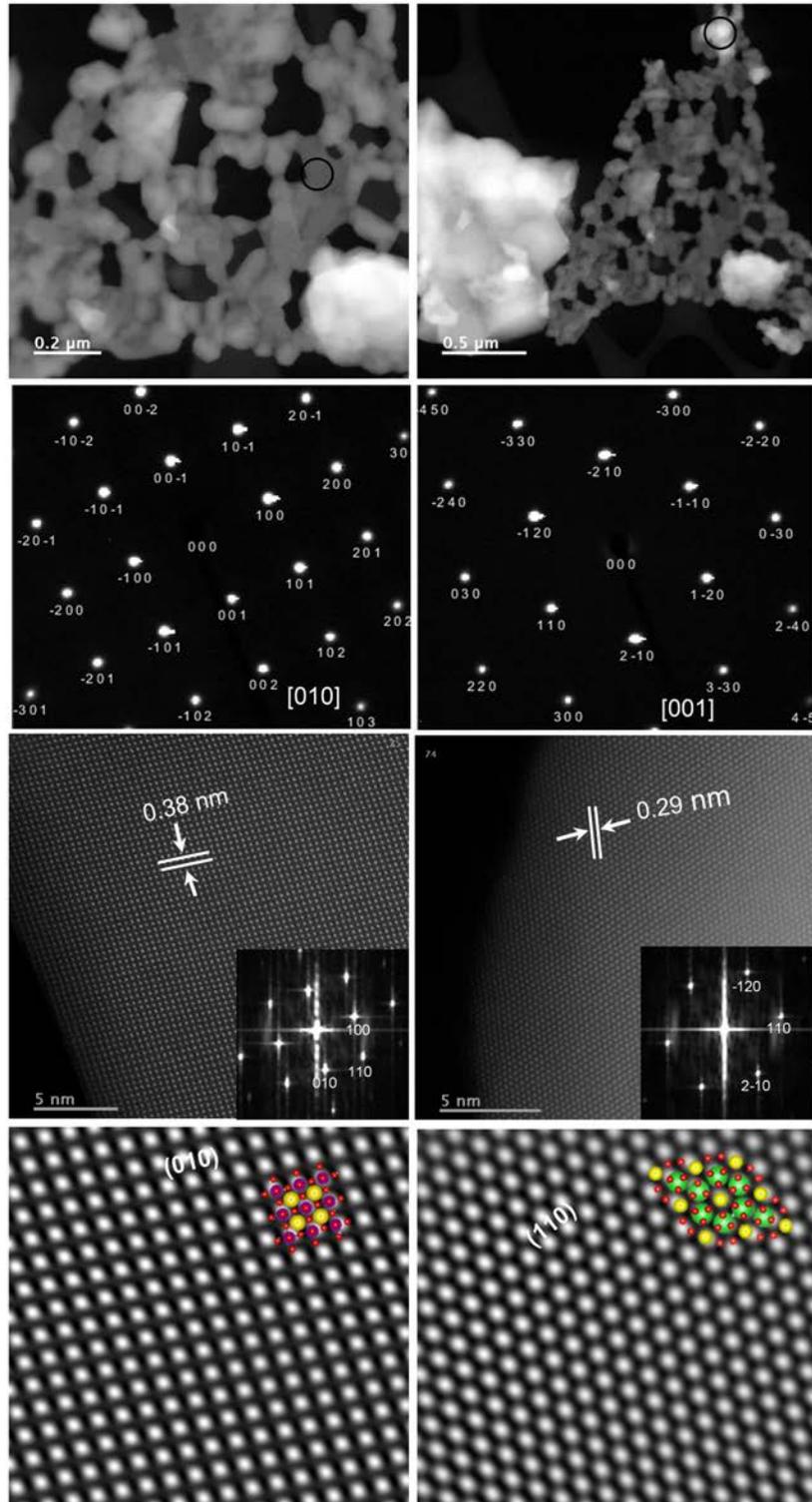


Figura 39. Resultados del análisis TEM usando el software Gatan microscopy suite, de la orientación aleatoria de policristales de tipo perovskita, los modelos estructurales se obtuvieron por el software Vesta. Figura 39 a-e imágenes de electrones de campo oscuro (contraste z). Figura 39 b-f Patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) en el eje de la zona [010]. Figura 39 c-g imagen de alta resolución HRTEM. Figura 39 d-h imagen de FFT transformada rápida de Fourier.

Se observa en la figura (39c) desorden en el sitio A del compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ E-G, entre los cationes de Pr y Ba. Este desorden del sitio A es consistente con la imagen HRTEM vista a lo largo del eje c o dirección cristalográfica, donde la distancia entre las subredes adyacentes de los planos (010) indica un tamaño promedio de 3.8 Å, sin cambio de distancia entre subredes a lo largo de los ejes a y b; demostrando una estructura perovskita de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ desordenada. Se usó el software Gatan [<https://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software>] para determinar los planos preferenciales de las nanopartículas.

Se usó el software Vesta [<https://jp-minerals.org/vesta/en/>] para obtener los modelos estructurales, partiendo de los archivos .cif obtenidos del ajuste Rietveld de la sección 6.4.3 [92]. Otra de las herramientas usadas para el análisis automatizado del patrón de difracción de electrones y visualización cristalográfica fue el software: Crystallographic Tool Box (CrysTBox) [93].

Además, la transformada rápida de Fourier (FFT) de este ordenamiento atómico junto con su FFT inversa correspondiente confirman una perovskita cúbica desordenada en el sitio A, cuya proyección de su estructura a lo largo del eje c se muestra en el recuadro de la figura 39d. Por otro lado, una imagen HRTEM vista a lo largo del eje c (figura 39g-h) y su FFT inversa demuestra la simetría hexagonal con su propia disposición atómica.

5.5.2. Análisis de Mapeo TEM- EDS

En la figura 40, se observan tres tipos de partículas (*a1*), (*a2*) y (*a3*) mediante la caracterización EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy); esta herramienta es indispensable para monitorear las variaciones de porcentaje atómico de los elementos: Pr, Ba, Mn y O; de acuerdo a la tabla 19.

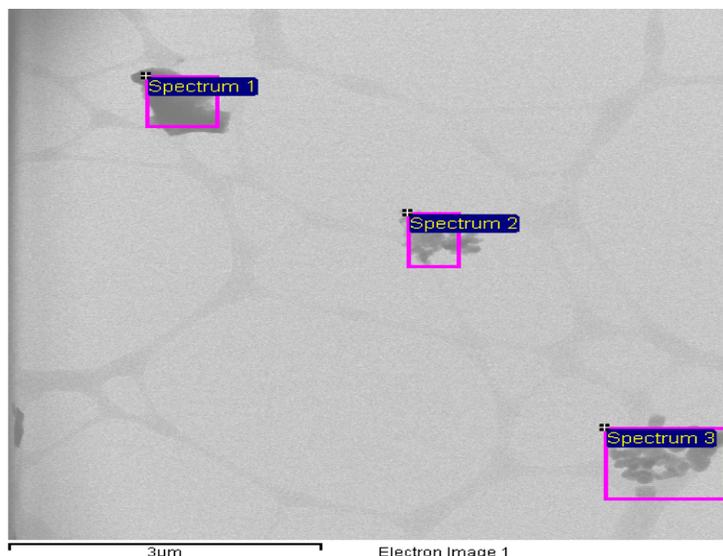


Figura 40. Muestra de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, ruta Sol – Gel con Etilenglicol, se observan tres tipos de partículas para hacer análisis EDS. Espectrum 1. Espectrum 2. Espectrum 3.

La partícula (*a1*) presenta un aumento significativo en el porcentaje atómico del catión Ba; y presenta un valor mucho menor del catión Pr, respecto a (*a2*) y (*a3*). Al ser este compuesto una perovskita del tipo $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$, permite comprender la función de la ausencia de Pr que está presente en el sitio A y en

consecuencia el sitio A' tiene mayor porcentaje atómico Ba, el cual está relacionado con la fase hexagonal del compuesto BaMnO_3 presente en la figura 35.

En consecuencia la partícula (a2) y partícula (a3) presentan el porcentaje atómico similar, para el sitio A y A', permitiendo indicar que están muy relacionados con la fase cúbica ($\text{Pb}_{0.5160}\text{Ca}_{0.4840}$) TiO_3 tomada inicialmente de las bases de datos de figura 29. Este análisis indica que posiblemente un 50% del compuesto permite la formación de la fase cúbica, mientras que el restante forma el compuesto de BaMnO_3 relacionado con la fase hexagonal, generando inestabilidad estructural de la muestra.

Tabla 19. Porcentaje atómico de Pr, Ba, Mn, O para la muestra de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, mediante la síntesis de etilenglicol E-G y EDTA.

Espectro	Pr % Atm	Ba % Atm	Mn % Atm	O % Atm
Partícula a1	4.46	14.27	15.69	52.55
Partícula a2	7.73	7.84	12.77	51.02
Partícula a3	6.57	5.88	10.87	43.06

5.6. Medidas SEM $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

5.6.1. Análisis Morfológico SEM

Mediante microscopía electrónica de barrido SEM, se realizó las medidas de morfología para las muestras de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, así: $x=0.5$ E-G y $x=0.5$; 0.45, 0.40; 0.35 EDTA.

En la figura 41 se observan las micrográficas superficiales de cada una de las 5 composiciones. En consecuencia fue necesario realizar un análisis de tamaño de partícula para de cada una de las muestras en este trabajo.

Tabla 20. Tamaños de partícula de las muestras de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Muestra	Tamaño de partícula (μm) con su desviación estándar
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ Etilenglicol	5.35 (± 5)
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ EDTA	5.43 (± 5)
$\text{Pr}_{0.55}\text{Ba}_{0.45}\text{MnO}_{3-\delta}$ EDTA	5.42 (± 5)
$\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ EDTA	5.73 (± 5)
$\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_{3-\delta}$ EDTA	6.3 (± 5)

La distribución del tamaño de partícula para las 5 muestras es muy cercano entre ellas, debido a que, inicialmente el método de síntesis Sol-Gel utilizado para la formación de las nanopartículas, permitió tener alta homogeneidad que posteriormente requirió de un tratamiento térmico que fue a $1175\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, seguido por un segundo tratamiento térmico a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas; para densificar y permitir crecer el tamaño de partícula. Por último se realizó el revelado de grano de las muestras sometiendo a una temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. El cálculo de tamaño de partícula se realizó mediante una función Gaussiana, con un muestreo de 300 partículas por muestra, alcanzando una alta convergencia.

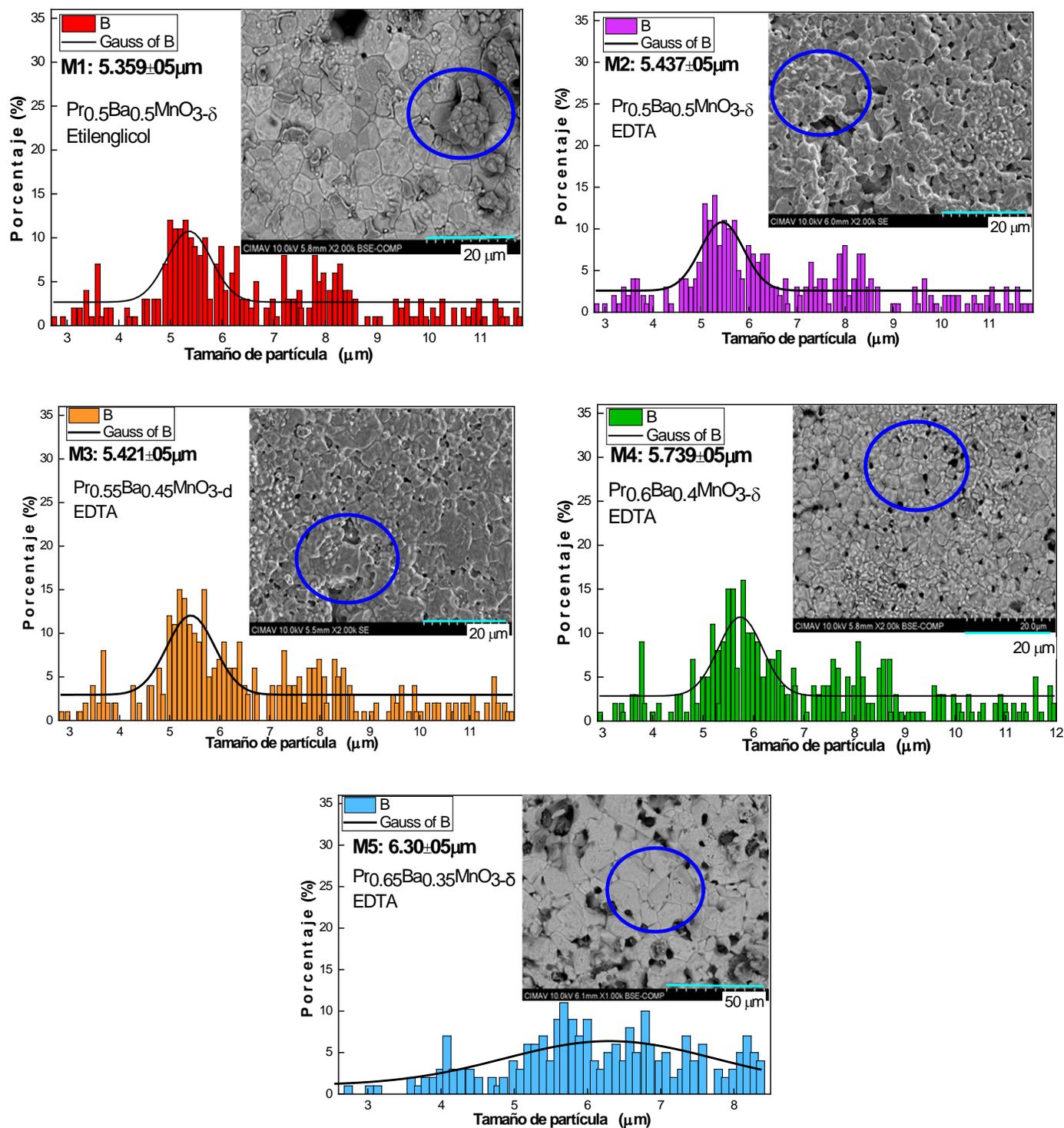


Figura 41. Micrografías mediante SEM para las 5 composiciones de $\text{Pr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_3$, así: $x=0.5$ E-G y $x=0.5; 0.45, 0.40; 0.35$ EDTA. Distribución de tamaño de partícula para cada muestra.

5.6.2. Análisis EDS en Función del Porcentaje de Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-δ}

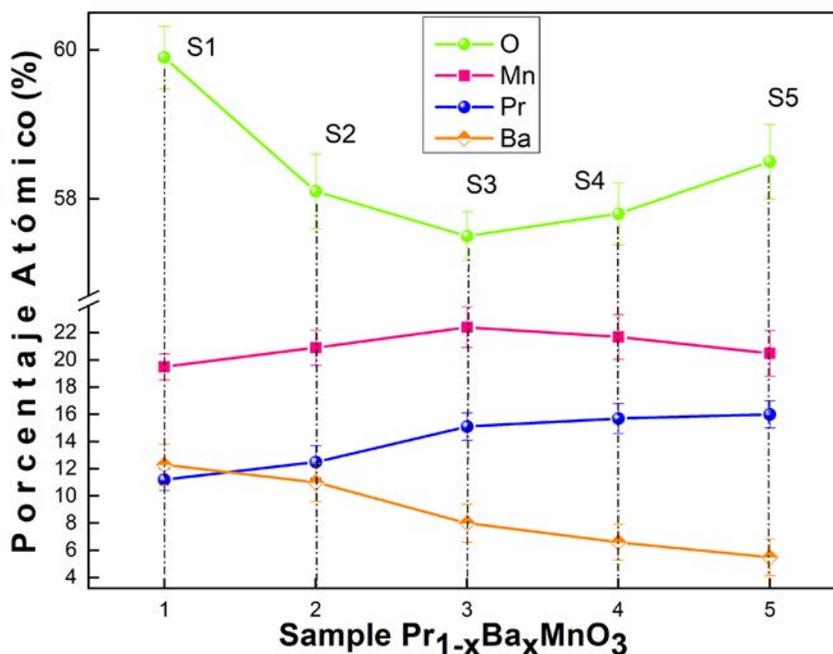


Figura 42 Porcentaje Atómico de (Pr, Ba, Mn, O) para los compuestos de Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-δ}, así: x= 0.5 E-G y x= 0.35; 0.40, 0.45; 0.5 (EDTA)

En figura 42, se puede observar mediante la técnica de caracterización de SEM-EDS, el porcentaje atómico de (Pr, Ba, Mn, O) para cada una de las cinco muestras de Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-δ}.

En el primer caso la muestra Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-δ} E-G, el material fue obtenido mediante la ruta Sol – Gel utilizando etilenglicol, como agente de polimerización y el cual es el compuesto de mayor énfasis de investigación, según los experimentos de artículos ya publicados. Se puede observar que dicho compuesto presenta un equilibrio estequiométrico para el sitio A y sitio A' de la perovskita A_{1-x}A_x'B_{1-y}B'_yO_{3-δ} entre Pr = 0.5 y Ba = 0.5; el elemento Mn al no tener con quien sustituirse no tiene un cambio considerable. Es de resaltar que el oxígeno tiene un porcentaje alto.

Para el segundo caso Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-δ} EDTA al obtenerse el material mediante EDTA, con iguales concentraciones para el Pr = 0.5 y Ba = 0.5, el porcentaje de Mn aumenta un poco referente a la muestra S1, pero la magnitud de % atómico de oxígeno desciende.

Al comparar estructuralmente los dos compuestos, S1 y S2 de la figura 42; la ruta E-G presenta dos fases, fáciles de evidenciar Hexagonal y Cúbica; Mientras que para la muestra obtenida por la ruta EDTA, disminuye en más de un 80% la fase hexagonal (*h*), evidenciando que esta ruta es efectiva para generar planos cristalográficos asociados a la fase cúbica (*c*). Este comportamiento se debe al uso de EDTA el cual es una molécula más ramificada, respecto al compuesto de Etilenglicol, que al momento de la polimerización en la síntesis Sol-Gel, las cadenas poliméricas son mayores con EDTA y esto permite la formación de la fase cúbica y en menor cantidad la fase hexagonal [94,95].

El tercer caso asociado al compuesto $\text{Pr}_{0.55}\text{Ba}_{0.45}\text{MnO}_{3-\delta}$ EDTA se evidencia como acrecenta la cantidad de $\text{Pr} = 0.55$, y la magnitud de $\text{Ba} = 0.45$ se reduce consecutivamente. Pero para el porcentaje de Mn es muy cercano a las muestras anteriores S1 y S2. En esta misma dinámica, el elemento oxígeno presenta una leve disminución en su porcentaje atómico respecto a las muestras anteriores. Ahora, tomando el cuarto compuesto $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ EDTA, éste presenta un aumento del porcentaje de $\text{Pr} = 0.6$. En contraste, la magnitud de $\text{Ba} = 0.4$, disminuye porcentualmente. Por ende, el porcentaje atómico del O es muy similar a las muestras S2, S3, cerca de un 58 % atómico.

Finalmente, en la muestra $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ EDTA evidencia el valor máximo para el catión $\text{Pr} = 0.65$ el cual presenta un porcentaje atómico de 16 %, mientras la cantidad de $\text{Ba} = 0.35$ disminuye su porcentaje atómico a un 4 % como valor mínimo del catión del sitio A' de la perovskita.

Justamente el catión de Mn tiene un valor cercano a las muestras S2, S3, S4; alrededor del 19 % de porcentaje atómico. En efecto el porcentaje atómico del oxígeno es de 19 %, el cual se ve incrementado frente a los tres compuestos anteriores que tienen en común la misma ruta de síntesis EDTA. Este análisis permite comprender la función de cada sitio de la perovskita $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ y del como el aumento de la concentración de Pr permite describir la influencia del el sitio A. La disminución de la concentración de cationes de Ba ubicados en el sitio A', permite la estabilidad de la fase cúbica (*c*) y en consecuencia, la eliminación de la fase hexagonal (*h*).

A pesar que esta técnica SEM-EDS es una técnica (semicuantitativa), da cierta evidencia del comportamiento de la carencia del catión oxígeno, frente al compuesto obtenido por la ruta Etilenglicol E-G, el cual tiene el valor mayor de porcentaje atómico, y puede usarse como una prueba de este fenómeno influenciado por la ruta de síntesis y la fase cúbica (*c*).

5.7. Conductividad Eléctrica del $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ $x= 0.5$ E-G y $x= 0.35; 0.40, 0.45; 0.5$ (EDTA)

La conductividad eléctrica de las electrocerámicas de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ $x=0.5$ E-G; $x=0.5; 0.55; 0.6; 0.65$ EDTA en función del inverso de la temperatura se muestra en la Figura 43. Estas curvas se exhiben usando el ajuste tipo Arrhenius, asociado a los mecanismos de conductividad eléctrica.

La muestra de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ E-G presenta una conductividad entre $103.963 \text{ S cm}^{-1}$ a 800°C y 96.31 S cm^{-1} a 580°C , mostrando una conductividad más alta que la reportada por Sihyuk Choi [69], ya que su conductividad esta alrededor de 96 S cm^{-1} a 800°C . De igual manera Jie Hou [70] presenta una conductividad en su muestra de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ de 97.67 S cm^{-1} a 800°C . Teniendo presente estas evidencias, se puede predecir que al eliminar la fase hexagonal del compuesto, va a permitir el aumento de la conductividad, ya que se promueve una estructura desordenada en el sitio A de la perovskita, pero esto se debe reforzar con las medidas de conductividad eléctrica a cuatro puntas.

El material $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ EDTA presenta una conductividad de $129.186 \text{ S cm}^{-1}$ a 800°C y $124.635 \text{ S cm}^{-1}$ a 580°C . Es claro, que estos resultados dependen de la concentración de la fase cúbica, cuyo valor aumenta del 77 al 86%, respectivamente (según los resultados de Rietveld).

En este sentido, cuando la concentración de Pr^{3+} aumenta a $\text{Pr}_{0.55}\text{Ba}_{0.45}\text{MnO}_3$ EDTA, ostenta una conductividad de $137.406 \text{ S cm}^{-1}$ a 800°C y de $125.083 \text{ S cm}^{-1}$ a 580°C , con 91 % de la fase cúbica. A medida que va aumentando la concentración de Pr^{3+} del sitio A y disminuyendo la concentración de Ba^{2+}

del sitio A', se logra una transformación de fase cúbica completa en el compuesto $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ EDTA, el cual posee una conductividad de $155.404 \text{ S cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y de $143.640 \text{ S cm}^{-1}$ a $580 \text{ }^\circ\text{C}$. No obstante, si la concentración de Pr^{3+} aumenta aún más, como es el caso del compuesto $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ EDTA, se observa la mayor conductividad así: $183.113 \text{ S cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y de $162.485 \text{ S cm}^{-1}$ a $580 \text{ }^\circ\text{C}$. La concentración de este catión en el sitio A de la perovskita juega un papel positivo en las propiedades de transporte de los portadores de carga (e^-), permitiendo lograr un valor de conductividad casi el doble de los resultados publicados por [69] $\sigma = 91.5 \text{ S cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y de igual manera [88] 101 S cm^{-1} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Como se mencionó inicialmente en la sección de difracción de rayos x, en la figura 31 se presenta la fase hexagonal relacionada con el compuesto BaMnO_3 , por tal motivo, al incrementar la concentración de Pr^{3+} y utilizar la ruta EDTA de síntesis Sol-Gel, va a permitir que predomine la fase cúbica y que a su vez está relacionada con la ausencia de oxígeno, como se muestra en la figura 42, donde se evidencia que al aumentar la concentración de Pr, el porcentaje de oxígeno disminuye consecutivamente. Este resultado puede estar correlacionado con la presencia de vacancias de oxígeno, que permiten la movilidad de portadores de carga (iones), efecto que se busca explicar con las medidas de XPS a continuación.

Estos resultados de conductividad fueron obtenidos usando la expresión, (6):

$$\sigma_{dc} = \frac{RA}{d} \quad (6)$$

Donde R es el valor de resistencia volumétrica (Resistencia del bulbo), A es el área de la sección trasversal de la muestra y d es el espesor del material.

En la gráfica 40 de $\log(\sigma)$ vs $1000/T$ se observó una tendencia tipo Arrhenius, la cual se describe así (7):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (7)$$

donde σ_0 es un factor pre-exponencial, k y T son la constante de Boltzmann y la temperatura absoluta, respectivamente [96].

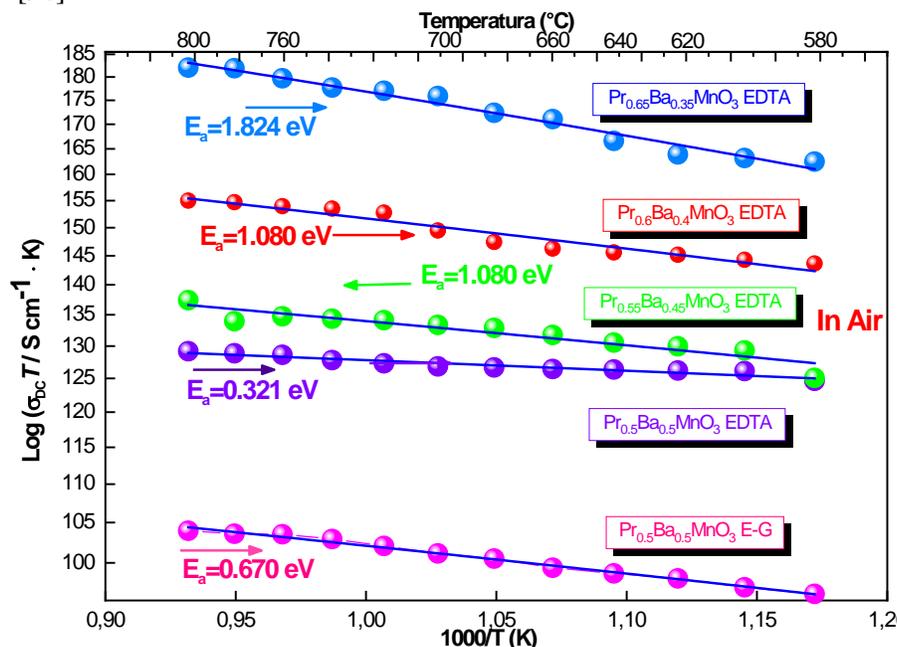


Figura 43. Ajuste Arrhenius para el compuesto $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-d}$ ($x=0.5$ E-G y $x=0.35; 0.40, 0.45; 0.5$ (EDTA)).

Tabla 21. Valores del Coeficiente de expansión térmica (TEC), valores de conductividad eléctrica y energía de activación.

Material	TEC ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	Densidad Aparente (g/cm^3)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Conductividad σ_e (S cm^{-1})	Energía de Activación E_a (eV)
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ E-G	15.23	5.583 ± 0.02	800	103.963	0.670
			780	103.593	
			580	96.316	
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ EDTA	12.93	6.452 ± 0.02	800	129.186	0.321
			780	128.856	
			580	124.635	
$\text{Pr}_{0.55}\text{Ba}_{0.45}\text{MnO}_3$ EDTA	13.88	6.742 ± 0.02	800	137.406	1.080
			780	133.967	
			580	125.083	
$\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ EDTA	10.71	6.289 ± 0.02	800	155.404	1.080
			780	154.479	
			580	143.640	
$\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ EDTA	12.07	5.701 ± 0.02	800	183.113	1.824
			780	181.551	
			580	162.485	

La tabla 21 muestra los valores de TEC obtenidos mediante la técnica dilatométrica, en función de la temperatura para los cátodos $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.5$ E-G y $x = 0.35; 0.40, 0.45; 0.5$ (EDTA)), donde el cátodo debe tener un valor de coeficiente de expansión térmica cercano a los materiales adyacentes que se involucran en el proceso de movilidad de los portadores de carga. Tanto los valores de conductividad eléctrica σ_e , como los de energía de activación E_a , ayudan a movilizar los electrones en medio de la estructura cristalina del material, los cuales están influenciados por la temperatura. Este rango de valores de E_a están relacionados con los materiales semiconductores tipo p usados como cátodos para celdas SOFC [97], permitiendo entender que tan rápida será la reacción de movilidad de portadores de carga e^- . De igual manera la tabla 22, presenta ciertas condiciones de medición de una celda SOFC y de valores de conductividad y coeficiente de expansión térmica, para la región de los cátodos la alta conductividad, está relacionada con una E_a entre 0.12 eV y 1.9 eV.

El valor más destacado se encuentra en el compuesto $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ EDTA, ya que tiene un valor de conductividad = $183.113 \text{ (S cm}^{-1}\text{)}$ a la temperatura de $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ratificando la hipótesis que se planteó inicialmente, debido que, al eliminar la fase hexagonal secundaria, aumenta considerablemente la conductividad.

Tabla 22. Valores de conductividad eléctrica para ánodo, electrolito, cátodo, tomados como referencia de la literatura.

Conductividad eléctrica	TEC ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	Ambiente	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Conductividad σ (S cm^{-1})	Ref
ÁNODO					
Ni-YSZ	11.88	H ₂	600	1500	98, 99
Ánodo Ni-YSZ		H ₂	800	1400, 800	98
Ánodo Comercial Ni-GDC		Metanol CH ₂ OH	650	1250	31
Ánodo Comercial Ni-GDC		Metanol CH ₂ OH	650	1500	31
ELECTROLITO					
(Y ₂ O ₃) _{0.08} (ZrO ₂) _{0.92}	10.5	H ₂	800	0.03	100
(Sc ₂ O ₃) _{0.08} (ZrO ₂) _{0.92}	10.7			0.13	100
*Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{0.19}	12.5	H ₂		0.053	101, 102
Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{0.19}	12.2	H ₂		0.095	101, 52
La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.8} O _{2.85}	10.7			0.1	103, 104
Er _x Bi _{1-x} O _{1.5} (x=0.1)		aire	800	0.33	58
Er _x Bi _{1-x} O _{1.5} (x=0.13)		Aire		0.28	58
Er _x Bi _{1-x} O _{1.5} (x=0.15)		Aire		0.22	58
Er _x Bi _{1-x} O _{1.5} (x=0.2)		Aire		0.13	58
Er _{0.75} Bi _{0.25} O _{1.5}				0.43	45
Er _{0.8} Bi _{0.2} O _{1.5}				0.52	45
Cátodo					
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	19.2	Aire	700	1400	105
La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	20.5	Aire	800	1600	66, 106
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Mn _{0.2} O ₃	18.1	Aire	500	1400	107
La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	19.1	Aire	800	1220	106
Pr _{0.7} Sr _{0.3} Co _{0.9} Cu _{0.1} O ₃		Aire	700	1236	108
Pr _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	12	Aire	950	220	66
Pr _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	12.8	Aire	800	78	66
Pr _{0.7} Sr _{0.3} Co _{0.2} Mn _{0.8} O ₃	11.1	Aire	800	200	109
Pr _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	19.69	Aire	550	950	109
Pr _{0.4} Sr _{0.6} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	21.33	Aire	550	600	109
Pr _{0.7} Sr _{0.3} Co _{0.9} Cu _{0.1} O ₃		Aire	700	1236	108
Pr _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	13.2	Aire	550	300	110,65
Pr _{0.5} Ba _{0.5} MnO ₃		H ₂	800	91.5	69
Pr _{0.5} Ba _{0.5} Mn _{0.9} Mo _{0.1} O ₃		Aire	800	101	88
Pr _{0.5} Ba _{0.5} MnO _{3-δ}				97.67	70

En la Tabla 22, se observan valores de conductividad eléctrica y TEC para ánodo, electrolito y cátodo, según la literatura, los cuales pueden ser comparados con los obtenidos en esta investigación.

Al hacer la comparación de los materiales más destacados de diferentes investigaciones respecto a los materiales producidos en esta investigación, los cuales funcionan como ánodo, electrolito y cátodo, muestran condiciones representativas para usarse en una SOFC. Estos materiales están relacionados con los valores de coeficientes de expansión térmica cercanos entre sí, capaces de acoplarse fácilmente con otras partes de la celda SOFC. De igual manera, las condiciones de temperatura y el tipo de combustibles o atmosferas controladas, dan indicaciones suficientes sobre el diseño del experimento. En consecuencia, los

valores de conductividad eléctrica para el ánodo y el cátodo deben ser lo suficientemente altos, pero será aún más factible su uso, si la temperatura de medición es menor. De acuerdo a esto, los valores de conductividad del electrolito enfocados a la movilidad iónica, debe ser alta. Finalmente estas condiciones permiten señalar los materiales, su función y poderlos usar en una celda SOFC.

5.8. Medidas de XPS para el $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

5.8.1. Medidas de XPS

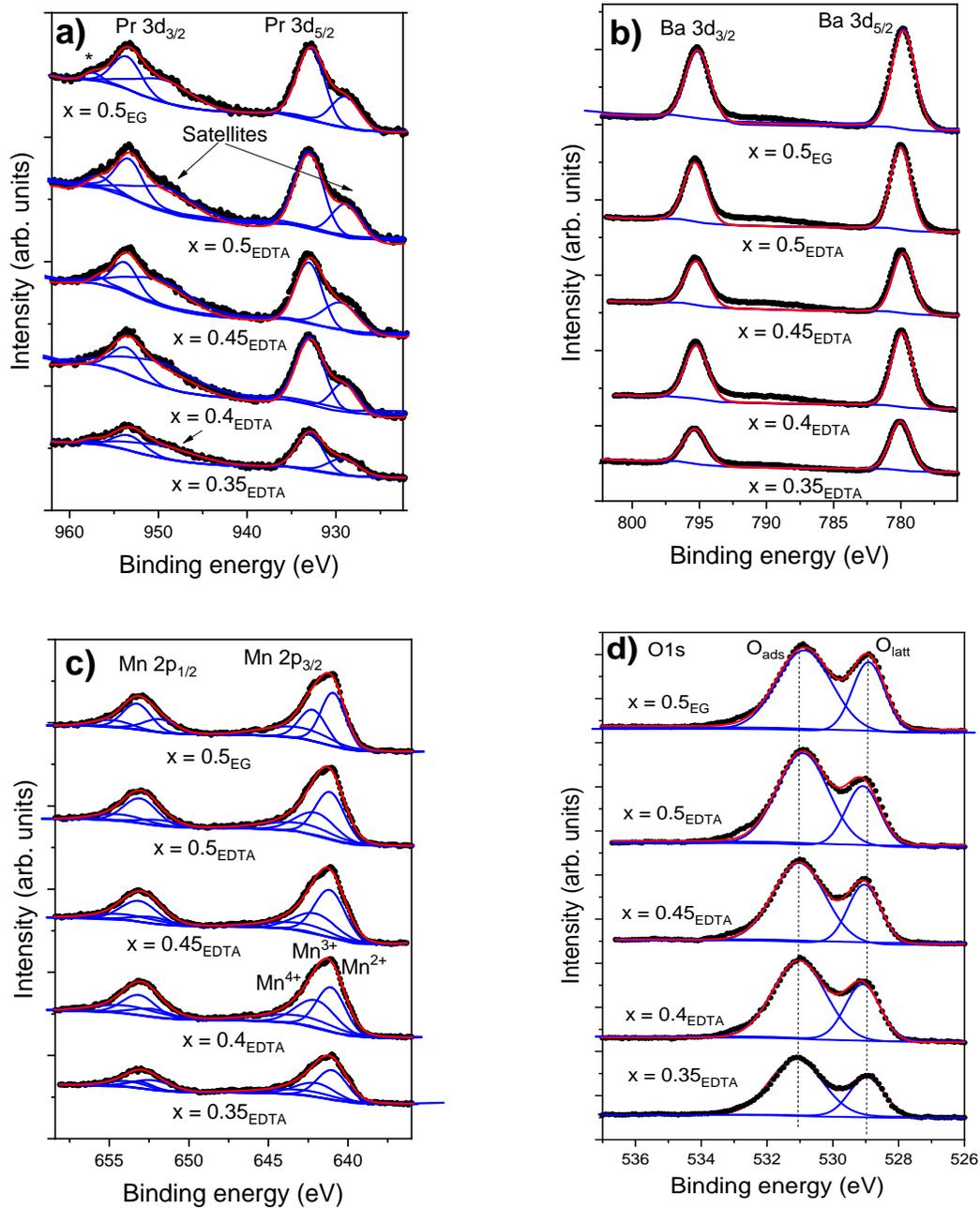


Figura 44. Espectros XPS de las bandas características de Praseodimio Pr, Bario Ba, Manganese Mn y Oxígeno O.

De acuerdo a los resultados de espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS) de la figura 44a, donde los picos fueron sometidos al proceso de deconvolución, usando una función Gaussiana y un fondo tipo Shirley, los subniveles Pr 3d condujeron a una energía de enlace (BE) de 932.9 y 953.4 eV para los subniveles 3d_{5/2} y 3d_{3/2}, respectivamente [111]. El análisis para la deconvolución de los espectros requirió el uso del software [http://www.casaxps.com/] Aquí, se ha alcanzado una separación spín-órbita de 20.5 eV, que concuerda con otros autores [112], y representa el estado de oxidación Pr³⁺ [113].

Estos niveles muestran satélites y un pico extra en el subnivel Pr 3d_{3/2}, lo cual es consistente con otros trabajos [114]. Además, se puede observar una pequeña señal en un BE de 945 eV atribuida a Pr⁴⁺ [115, 116]; donde, la relación de distribución Pr³⁺/ Pr⁴⁺ tiende a disminuir a medida que aumenta la concentración de praseodimio de acuerdo a la tabla 23.

En la Figura 44b se muestran los espectros de Ba 3d, donde se observan dos subniveles, y cuya posición se encontró en un BE de 779,8 eV para Ba 3d_{5/2} y 795,1 eV para Ba 3d_{3/2}. Estos resultados sugieren un ion Ba²⁺ en las estructuras hexagonales y cúbicas con una separación de energía spín-órbita 15.3 eV. Los oxígenos relacionados de la figura 44d.

Tabla 23. Concentraciones obtenidas por XPS para los elementos Pr, Mn y O_{ads} y O_{latt}.

x	Pr ³⁺	Pr ⁴⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	O _{ads} /O _{latt}
Pr _{0.5} Ba _{0.5} MnO _{3-δ} E-G	0.935	0.070	0.528	0.472	1.934
Pr _{0.5} Ba _{0.5} MnO _{3-δ} EDTA	0.928	0.078	0.560	0.440	1.941
Pr _{0.55} Ba _{0.45} MnO _{3-δ} EDTA	0.908	0.102	0.576	0.424	2.190
Pr _{0.6} Ba _{0.4} MnO _{3-δ} EDTA	0.917	0.091	0.578	0.422	2.126
Pr _{0.65} Ba _{0.35} MnO _{3-δ} EDTA	0.889	0.125	0.580	0.420	2.205

Además, estos resultados concuerdan con la literatura de XPS para ese estado de oxidación [117]. Desafortunadamente, los resultados de XPS en esos iones no reflejan diferencias con la concentración de Ba, así como cambios por la concentración de la estructura cúbica y hexagonal. Los subniveles del Mn 2p obtenidas por XPS muestran dos picos en una BE de 641.08 y 652 eV para una configuración spín-órbita Mn 2p_{3/2} y Mn 2p_{1/2}, respectivamente [114]. Aquí, el subnivel principal exhibe una clara asimetría en una BE alta. Este perfil se ha ajustado con tres curvas gaussianas a una BE de 641.08; 641.96 y 643.57 eV, que se atribuyen a la formación de iones Mn³⁺, Mn⁴⁺ [118] y la pequeña curva como un tercer multiplete asociada al Mn⁴⁺ [118].

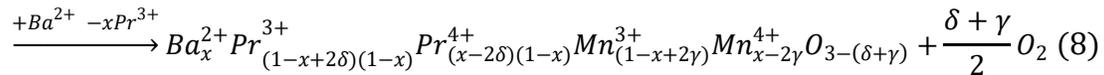
A partir de los resultados del ajuste, se encontró mayor distribución de los iones Mn³⁺ que los iones Mn⁴⁺ sobre la superficie de todas las muestras. La composición promedio de la solución sólida ha demostrado estar compuesta por 53% de iones Mn³⁺, y 47% de iones Mn⁴⁺ cuando una concentración de 23% de estructura hexagonal está contenida en la solución sólida, mientras que se alcanza el 56% de iones Mn³⁺, cuando la concentración de la estructura hexagonal se reduce drásticamente al 14%. Después, la concentración de iones Mn³⁺ aumenta monótonamente con el aumento de x; por lo tanto, la relación Mn³⁺/Mn⁴⁺ está fuertemente afectada por la concentración hexagonal.

Estos resultados sugieren que la presencia de iones Pr^{4+} y Mn^{4+} en la estructura cúbica simple podría inducir vacancias como una consecuencia de la reducción de los iones de Ba^{2+} en las electrocerámicas.

Esto es consistente con las relaciones $O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$, (O_{ads} : oxígenos adsorbidos al momento del contacto con el cátodo); (O_{latt} : oxígenos de la red cristalina) obtenidas del ajuste de los picos del subnivel O 1s, donde las muestras de estructura cúbica alcanzaron un valor promedio de 2.15, mientras que en las muestras con estructura cúbica más hexagonal ~ 1.9 , produciendo así, un aumento en la formación de vacancias de oxígeno como consecuencia de la presencia de estos iones $O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$.

El porcentaje de concentración de Mn^{3+} está fuertemente ligado a la presencia de concentración de Pr^{3+} , mientras que el porcentaje de concentración de Mn^{4+} tiene una estrecha interacción con la concentración de Ba^{2+} ; de acuerdo a la tabla 23, indica que hay una mayor concentración de Mn^{3+} y Pr^{3+} presente en las dos muestras con fase cúbica ($x=0.35$; 0.4). Esto refuerza el hecho de que la baja concentración de Ba^{2+} , inhibe la formación de la fase hexagonal y permite una mayor formación de fase cúbica, y la alta concentración de Mn^{3+} y Pr^{3+} , permite el aumento de la conductividad.

Los resultados anteriores permiten aclarar que la sustitución de iones Pr^{3+} con iones Ba^{2+} en el sitio A de la estructura de perovskita induce un cambio de valencia de Pr^{3+} a Pr^{4+} para mantener la electroneutralidad en el sitio A. Posteriormente, para mantener una compensación electrónica en el sitio B, parte de los iones Mn^{3+} también sufren un cambio de oxidación a Mn^{4+} . Por lo tanto, si se considera una reacción con intercambio de oxígeno, podría producirse una interacción de defectos como huecos de electrones y vacancias de oxígeno, así que se propone una reacción de la siguiente manera (8):



donde, δ y γ representan los defectos o vacancias del cambio de oxidación de los iones $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}$ y $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, respectivamente. Teniendo presente que no se puede predecir con exactitud la cantidad de vacancias de un material en volumen. Así que se la estrategia es sustituir la concentración de x y suponer las concentraciones de vacancias de oxígeno debido a los cambios de estados de oxidación de Pr y Mn.

De los resultados antes mostrados, se concluye que la conductividad eléctrica aumenta en perovskitas cúbicas deficientes en oxígeno con el aumento de vacancias de oxígeno, cuyo origen se basa en la transición de iones $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ formando sitios de transición par electrón/hueco con una conductividad tipo p [119]. Esto es opuesto en la perovskita $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ en atmósfera H_2 , donde se obtuvo una reducción de la conductividad con el aumento de las vacancias de oxígeno [69], este análisis se puede apreciar mejor en la figura 45. Cabe señalar que, los iones Pr^{3+} también pueden incrementar la conductividad eléctrica, debido a que los iones Mn^{4+} se reducen monótonamente a medida que la concentración de x se reduce en la perovskita, mientras que la concentración de iones Pr^{4+} es alta con una concentración de x más baja. Lo cual podría tener su origen en la formación de pares electrón/hueco.

Estructura Tipo Perovskita ABO_3 del compuesto PBMO

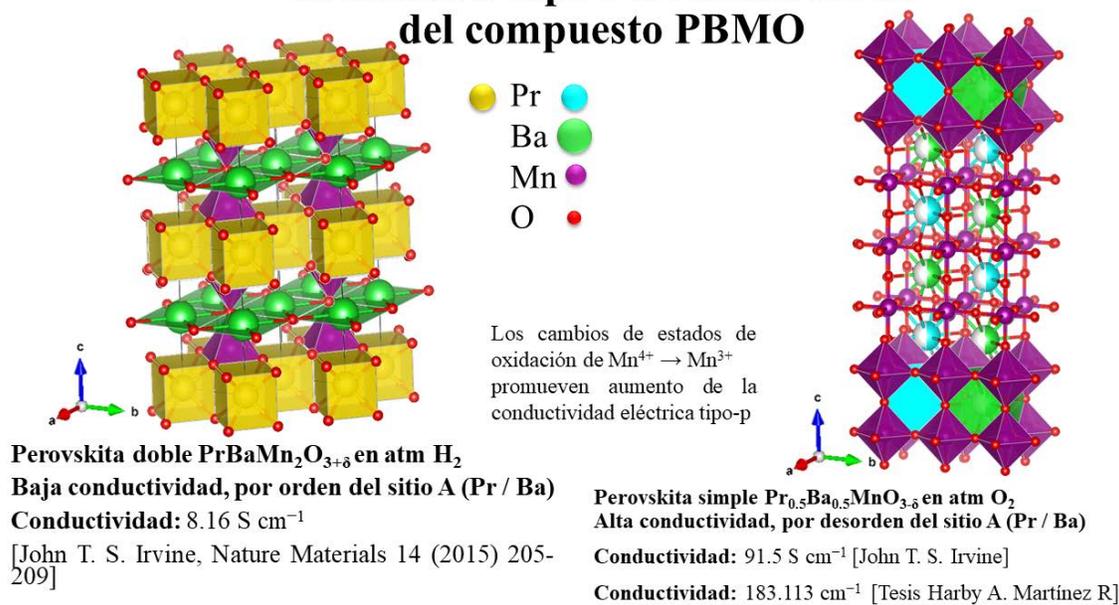
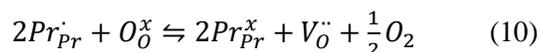
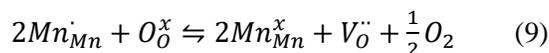
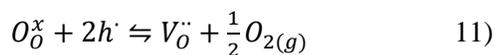


Figura 45. Estructura ordenada $PrBaMn_2O_{3+\delta}$ en ambiente de H_2 . Estructura desordenada $Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-\delta}$ en ambiente de aire [69].

El equilibrio de defectos de la red a alta temperatura sobre la superficie de la perovskita puede expresarse con la notación Kröger-Vink, así:



Donde Mn_{Mn}^{\cdot} , Mn_{Mn}^x , Pr_{Pr}^{\cdot} y el Pr_{Pr}^x representan los iones de Mn^{4+} , Mn^{3+} , Pr^{4+} y Pr^{3+} , respectivamente. Aquí los iones de Pr^{4+} and Mn^{4+} son favorables para la formación de vacancias de oxígeno. Como se mencionó anteriormente, el número de sitios vacantes tiende a aumentar a medida que se reduce la concentración de los iones de Ba^{2+} en la solución sólida. Por lo tanto, la disponibilidad de vacancias y huecos estará controlada por la concentración x , de acuerdo con la reacción simplificada [120].



5.9. Resistencia a la Polarización

Se realizaron medidas de espectroscopia de impedancia compleja a dos electrodos y a tres electrodos, con el fin de comprender la cinética de la reacción del oxígeno en función del cambio de temperatura. Esto se realizó con el fin de obtener los valores de resistencia a la polarización R_p de los cátodos de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x=0.5$ E-G y $x=0.35; 0.40, 0.45; 0.5$ (EDTA)).

La tabla 24 denota las características geométricas para cada electrolito de GDC usando geometría cilíndrica. Finalmente, los resultados más dicentes fueron los obtenidos usando el método de tres electrodos. Para comprender mejor la fenomenología del transporte de carga (iones y e^-), fue necesario hacer dos tipos de medidas, así:

- 1- Electrolito GDC + Cátodo
- 2- Electrolito GDC + Cátodo + Plata Ag

Se seleccionó esta geometría para tener mayor área de contacto, y disminuir los errores de la medición, como corrientes parasitas e inductancias provocadas por la cercanía de los electrodos. Los rangos de la medición iniciaron en $800\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$ con un intervalo de $50\text{ }^\circ\text{C}$ en cada medición. A temperaturas por debajo de $800\text{ }^\circ\text{C}$, la contribución de la conductividad mixta es baja, por lo tanto el comportamiento del cátodo puede interpretarse en términos del modelo de la triple frontera de fase TPB.

5.9.1. Geometría del Electrolito GDC

La tabla 24 muestra las dimensiones geométricas de cada cilindro de los electrolitos sinterizados, tomando como referencia el estudio realizado por el grupo de Esquirol [84] con una configuración de tres electrodos, así: Parte superior – Electrodo de trabajo (WE) ; Parte inferior Contra – Electrodo (CE) ; En el medio geométrico – Electrodo de referencia (RE).

Tabla 24. Características Electrolito GDC geometría cilíndrica.

Muestra		Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Radio (cm)	Área (cm^2)
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ E-G	M1	0.332	0.712	0.3556	0.398
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ EDTA	M2	0.344	0.713	0.3565	0.3992
$\text{Pr}_{0.55}\text{Ba}_{0.45}\text{MnO}_{3-\delta}$ EDTA	M3	0.379	0.705	0.3525	0.3903
$\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ EDTA	M4	0.377	0.707	0.3535	0.3925
$\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_{3-\delta}$ EDTA	M5	0.314	0.718	0.359	0.4048

5.9.2. Medidas de Impedancia Compleja - Resistencia a la Polarización (R_p) -Electrolito GDC + Cátodo Pr_1 -

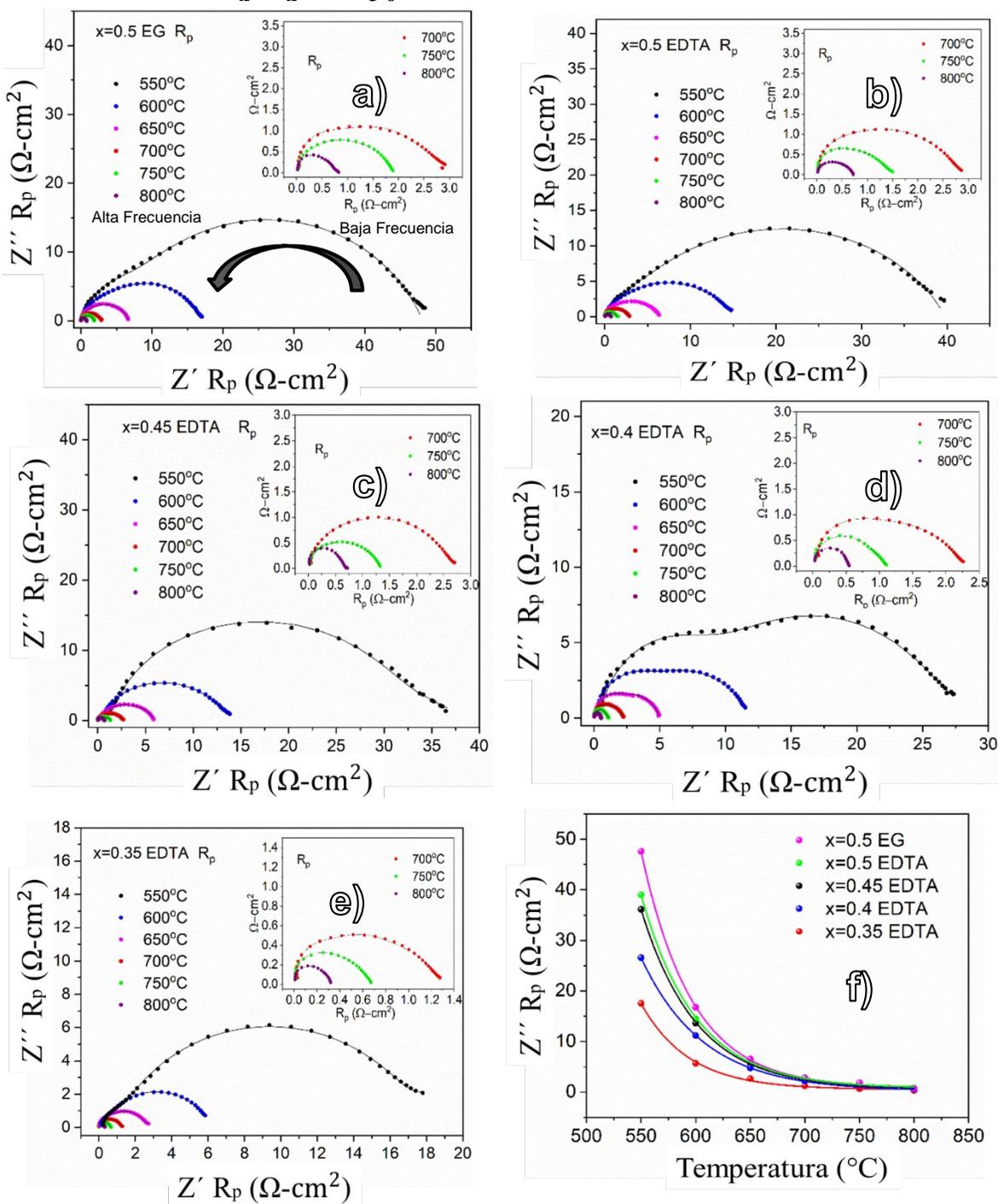


Figura 46. Resultados de espectroscopia de impedancia en función de la concentración de Ba.

La figura 46a-e muestra las curvas Nyquist del cátodo PrBaMnO_3 en función de la concentración de Bario desde 550 a 800°C en atmósfera de aire. En la figura, la resistencia óhmica del electrolito y alambres del colector en alta frecuencia fueron eliminados para mayor claridad [121]. Se utilizó un electrolito grueso para disminuir los errores atribuidos a éste. Los espectros de Impedancia fueron ajustados empleando el circuito equivalente de la figura 47.

El análisis de resultados de las medidas de impedancia en función de la temperatura, requirieron del software ZView [<https://www.scribner.com/>], tanto para la formación de los diagramas de la figura 46, como del circuito equivalente ideal figura 47.

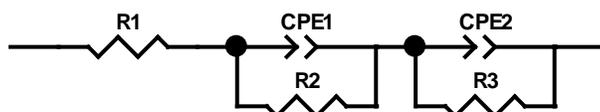


Figura 47. Circuito equivalente para ajustar los espectros de impedancia [122].

Aquí, R_1 representa la impedancia de los cables, R_2 y R_3 representan la resistencia a alta y baja frecuencia respectivamente, mientras que la resistencia a la polarización (R_p) fue obtenida sustrayendo la resistencia óhmica de la resistencia total, para comparar los diferentes cátodos [122]. Al menos dos arcos pudieran ser discretizados, los cuales son ajustados mediante dos elementos de fase constante (CPEs) con una resistencia R_1 para el arco a alta frecuencia y una R_2 para el arco a baja frecuencia, indicando que la reacción de reducción de oxígeno se compone de al menos dos procesos: el proceso de transferencia de carga y el proceso de difusión. Aquí, el arco a baja frecuencia es atribuido a la difusión del oxígeno en los poros del electrodo (esto incluye adsorción o desorción de O_2 en la superficie del electrodo y difusión de iones de oxígeno) [123, 124]. En general, la resistencia R_3 fue mayor, indicando que el proceso fue controlado por la difusión de oxígeno en la triple frontera de fase, lo cual puede ser debido a la microestructura de los electrodos y a su distribución de la porosidad. Es importante destacar que en algunos casos fue necesario ajustar a tres semicírculos, lo cual fue atribuido a la formación de fenómenos de doble capa presente por la separación de electrolito | cátodo, ya que el fenómeno de polarización es complejo y depende de la microestructura, metodología experimental, atmósfera de la medición y temperatura.

Como se puede observar en la figura 46a-e, los cátodos presentan baja resistencia a la polarización de 0.31, 0.52, 0.67, 0.70, y 0.8 (Ωcm^2) a 800°C para una concentración de praseodimio de $x=0.65$, $x=0.6$, $x=0.55$, 0.5EDTA, y $x=0.5\text{EG}$ respectivamente. Es claro que en concentraciones altas de fase cúbica la R_p disminuye; además, en las concentraciones donde existe 100% de fase cúbica ($x=0.65$, $x=0.6$), se observa una leve disminución de su R_p cuando la cantidad de Pr aumenta Ba disminuye ($x=0.35$), indicando que al aumentar los estados de oxidación del Pr disminuye la resistencia a la polarización.

La resistencia a la polarización R_p depende de la temperatura, ya que son materiales térmicamente activados y a medida que la temperatura aumenta, los valores de R_p disminuyen considerablemente, alcanzado 0.52 y 0.31 (Ωcm^2) para las concentraciones de bario de $x=0.4$ y $x=0.35$ EDTA respectivamente (ver figura 46f y tabla 25). Estos valores son los más pequeños obtenidos, indicando que la fase cúbica presente en estos dos materiales, fomenta la alta conductividad eléctrica y por ende la disminución de la resistencia a la polarización R_p .

Tabla 25. Cátodos de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Resistencia a la Polarización ($\Omega - \text{cm}^2$)					
Temperatura °C	x=0.5EG	x=0.5EDTA	x=0.55	x=0.6	x=0.65
550	47.61	39.01	36.12	26.57	17.53
600	16.77	14.53	13.64	11.21	5.70
650	6.53	6.21	5.76	4.77	2.67
700	2.86	2.80	2.65	2.18	1.25
750	1.84	1.47	1.29	1.06	0.66
800	0.81	0.70	0.67	0.52	0.31

5.9.3. Micrografías Resistencia a la Polarización después de la Medición

Como se mencionó anteriormente la morfología de cada uno de los cátodos depositados sobre el electrolito de GDC tienen que presentar alto porcentaje de poros, ya que son indispensables dichos canales para la movilidad del gas oxígeno. Las figuras 48a) y 48c) presentan la morfología superficial del cátodo, con un tamaño de poro promedio de $1.88 \pm 0.02 \mu\text{m}$, calculando una distribución gaussiana tomando un muestreo de 400 poros. La figura 48b) presenta un corte transversal entre el cátodo y el electrolito en su parte inferior respecto al sistema de medición, en el cual se puede apreciar la densificación del electrolito de GDC y la morfología porosa del cátodo que tiene un espesor $\approx 65 \mu\text{m}$.

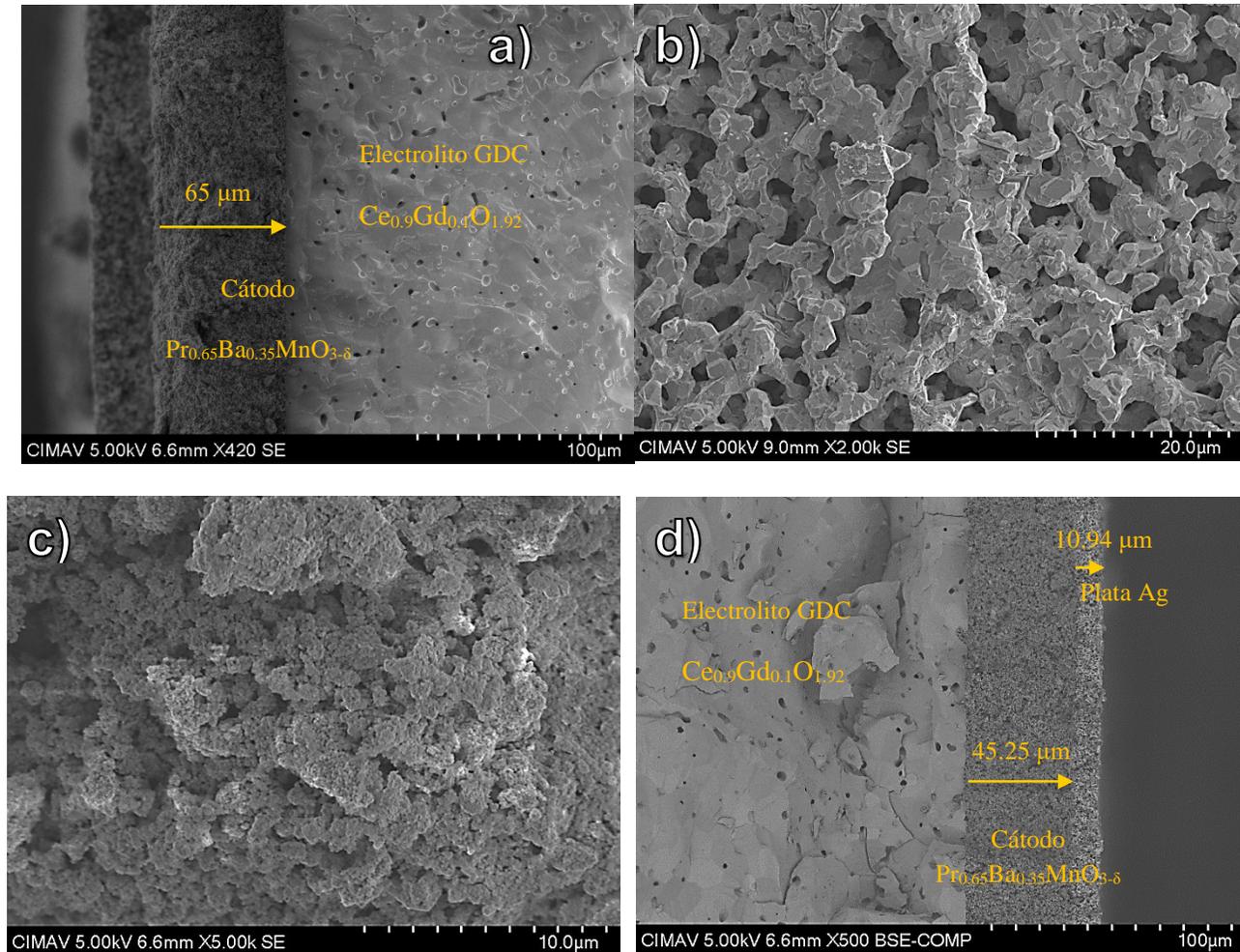


Figura 48. Micrografías a) y c) sección superficial cátodo $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_{3-\delta}$. b) Sección transversal cátodo impreso por Serigrafía. d) Sección transversal cátodo impreso por Serigrafía y capa de plata.

Finalmente, para el caso de la figura 48d) la sección trasversal del electrolito GDC | PBMO en su parte superior, presenta un espesor del cátodo de 45.25 μm , y del recubrimiento de plata de 10.94 μm .

Se puede observar que el cátodo tiene alta porosidad, lo que permite la adsorción superficial del O_2 , y la disociación del oxígeno al tener contacto con la red del PBMO. Gracias al espesor delgado de cada cátodo, es menor el camino de movilidad del oxígeno disociado, permitiendo la difusión superficial del mismo que finalmente se va incorporar en la red del electrolito de GDC ya que el cátodo presenta alta cantidad de vacancias de oxígeno, favoreciendo la movilidad del oxígeno disociado inicialmente, de acuerdo a los dos modelos de movilidad descritos con anterioridad [75, 78, 79, 80].

De acuerdo con esto y a los resultados de resistencia a la polarización en función de la temperatura, la estructura cúbica del $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_{3-\delta}$, si ayuda a disminuir los valores de resistencia a la polarización al aumentar la temperatura. Debido, a la presencia de estados de oxidación Mn^{3+} y Pr^{3+} , los cuales están permiten aumentar significativamente la conductividad, como se había planteado en la hipótesis inicial.

Teniendo presente estos modelos, se puede comprender que los cátodos con menores valores de R_p , que son los cátodos de fase cúbica $Ba=0.4$; $Ba=0.35$, son aquellos que presentan un aumento considerable de vacancias en su estructura cristalina, frente a las muestras con presencia de fase hexagonal: $Ba=0.45$; $Ba=0.5$ EDTA y $Ba= 0.5$ E-G.

5.10. Densidad de Potencia de la Celda SOFC

La celda conformada por los componentes Ni-GDC| GDC|ESB15% + $Pr_{0.65}BMO$ fue utilizada para determinar la densidad de potencia. La curva de Corriente – Voltaje, permite ver el voltaje inicial de la celda en su operación. Dicho voltaje no cambió significativamente con la disminución de la temperatura por lo cual, se usó el mismo valor para todas las mediciones. De igual manera, la figura 49 describe la densidad de potencia, respecto a los procesos de movilidad iónica y electrónica que se desencadenan por el flujo de hidrógeno.

El valor máximo de densidad de potencia registrado fue 1.2 mWcm^{-2} a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Al disminuir la temperatura a $640 \text{ }^\circ\text{C}$, se dio un tiempo de estabilización de 20 minutos y posteriormente se realizó la medición; así, el valor de densidad de potencia fue de 1.0 mWcm^{-2} . Continuando con el proceso electroquímico a $630 \text{ }^\circ\text{C}$ el valor de densidad de potencia fue de 0.7 mWcm^{-2} . A $620 \text{ }^\circ\text{C}$ fue de 0.65 mWcm^{-2} y a $610 \text{ }^\circ\text{C}$ fue de 0.63 mW cm^{-2} . Finalmente, para la temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, el valor de densidad de potencia fue de 0.6 mWcm^{-2} . Estos valores, al compararlos con la literatura, indican que estas celdas son de muy baja potencia y los valores no son representativos. Las bajas densidades de potencia se deben a la nula porosidad del electrodo de la pintura de plata, la cual bloqueó los sitios activos de la TPB.

Pero para el desarrollo experimental y el aprendizaje del grupo de investigación es enriquecedor, ya que múltiples desafíos se superaron y ahora se conocen las problemáticas que llevaron a que esta celda no registrará mejores valores de densidad de potencia. Así que, partiendo de estos resultados, se pueden ajustar problemáticas en el flujo de gases oxígeno e hidrógeno, unión de electrodos con la celda, tener un mayor control de los espesores por impresión de serigrafía y principalmente afinar la microestructura y porosidad del electrodo de plata.

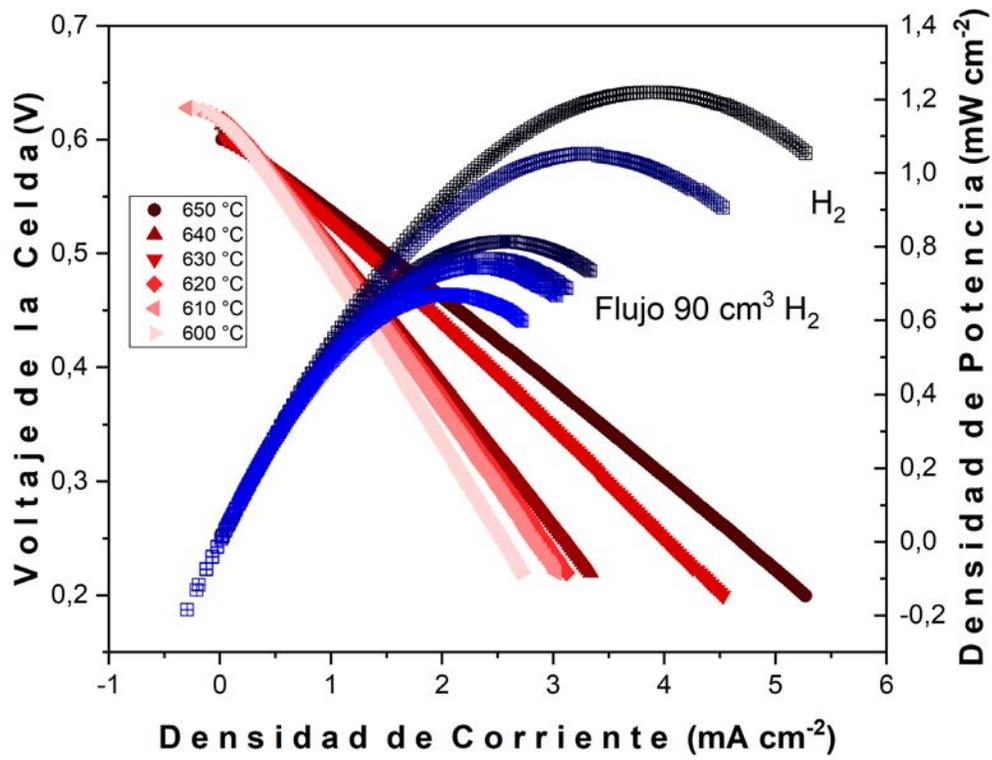


Figura 49. Curvas de Corriente-Voltaje y curvas de densidad de potencia en función de la temperatura para una celda Ni-GDC |GDC|ESB+PBMO, soportada por el electrolito.

5.10.1. Morfología de la Celda de Combustible de Óxido Sólido

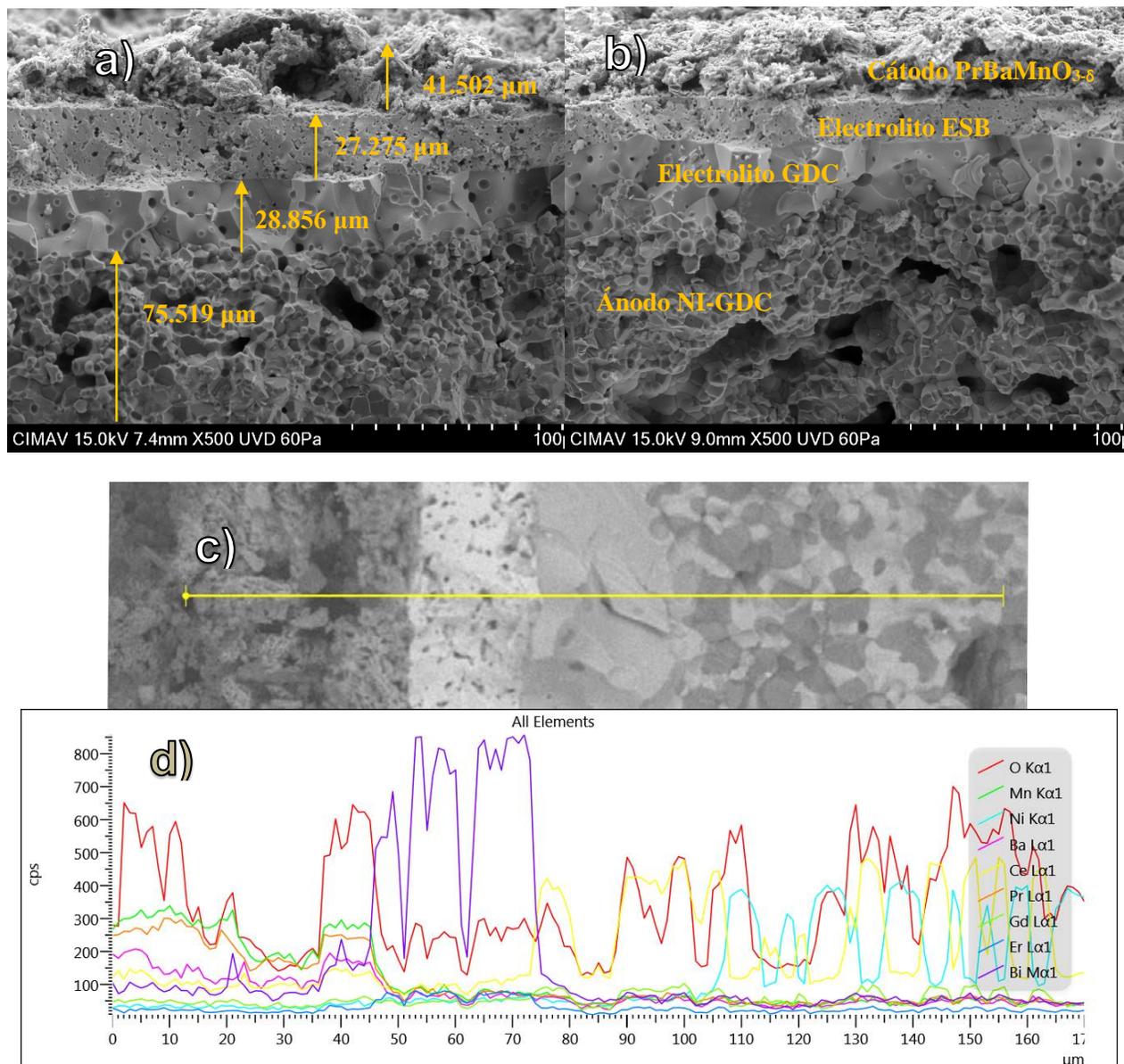


Figura 50. Micrografías transversales celda SOFC completa. a) – b) de abajo hacia arriba: Ánodo Ni-GDC espesor (75.519 μm) | Electrolito GDC espesor (28.856 μm) | Electrolito ESB GDC espesor (27.275 μm) | Cátodo PBMO espesor (41.502 μm). c) Perfil transversal SEM celda SOFC Ánodo Ni-GDC | Electrolito GDC | Electrolito ESB | Cátodo PBMO. d) Intensidad de elementos, regiones de la celda SOFC (O, Mn, Ba, Pr, Er, Bi, Ce, Gd, Ni).

La figura 50 muestra las micrografías transversales celda SOFC completa. a) – b) de abajo hacia arriba: Ánodo Ni-GDC espesor (75.519 μm) | Electrolito GDC espesor (28.856 μm) | Electrolito ESB GDC espesor (27.275 μm) | Cátodo PBMO espesor (41.502 μm). c) Perfil transversal SEM celda SOFC Ánodo Ni-GDC | Electrolito GDC | Electrolito ESB | Cátodo PBMO. d) Intensidad de elementos, para cada región de la celda SOFC (O, Mn, Ba, Pr, Er, Bi, Ce, Gd, Ni).

5.11. Cátodo $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.015$ y 0.02 ; LCMF)

5.11.1. 7.3 Análisis de Difracción de Rayos X

Se sabe que la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) presenta un cambio de oxidación de Mn^{3+} a Mn^{4+} , que promueve el salto de electrones de Mn^{3+} a Mn^{4+} a través de un ion O_2 , lo que resulta en un aumento de la interacción de doble intercambio [125].

Sin embargo, a medida que el catión Fe^{3+} (0.55 \AA) se introduce en la solución sólida dopada con Fe $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.015$ y 0.02 ; LCMF), induce un cambio en el volumen de la celda; por lo tanto, para preservar un equilibrio electroneutral en la solución sólida, deben estar presentes algunos cationes Mn^{3+} (0.645 \AA) con radios iónicos grandes.

Así, el factor de tolerancia o el factor de Goldschmidt, $t = t = (r_A + r_O)/(\sqrt{2}(r_B + r_O))$ también debería cambiar, lo que significa que esta ecuación se convierte en la ecuación 11.

$$t_G = \frac{0.7 r_{\text{La}^{3+}} + 0.3 r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2}[(1 - y - x)r_{\text{Mn}^{3+}} + (y)r_{\text{Mn}^{4+}} + (x)r_{\text{Fe}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}}]} \quad (11)$$

Donde, x e y son la concentración de Fe^{3+} y Mn^{4+} en la solución sólida de LCMF respectivamente.

Por ejemplo, cuando $x = 0.02$ (sitio B dopado al máximo), un 30% de Mn^{4+} , 68% de Mn^{3+} y 2% de iones Fe^{3+} (como dopaje electrónico) debe estar dentro de una coordinación de 6 veces. La tabla 27 muestra los valores calculados para cada una de las concentraciones dopadas con Fe aquí analizadas. Evidentemente, un incremento muy bajo del t_G sugiere una baja distorsión, aumentando el factor de tolerancia de 0.9662 a 0.9669 con bajas concentraciones de Fe^{3+} , y concluye que hay una disminución muy baja de la distorsión en la perovskita para convertirse en una simetría cúbica. Esto es consistente con la falta de variación de las reflexiones hkl en los resultados de XRD. Por lo tanto, para determinar su grado de distorsión, todos los patrones de XRD se refinaron utilizando el método de Rietveld, manteniendo las ocupaciones del sitio A y B en valores fijos y consistentes con su estequiometría nominal.

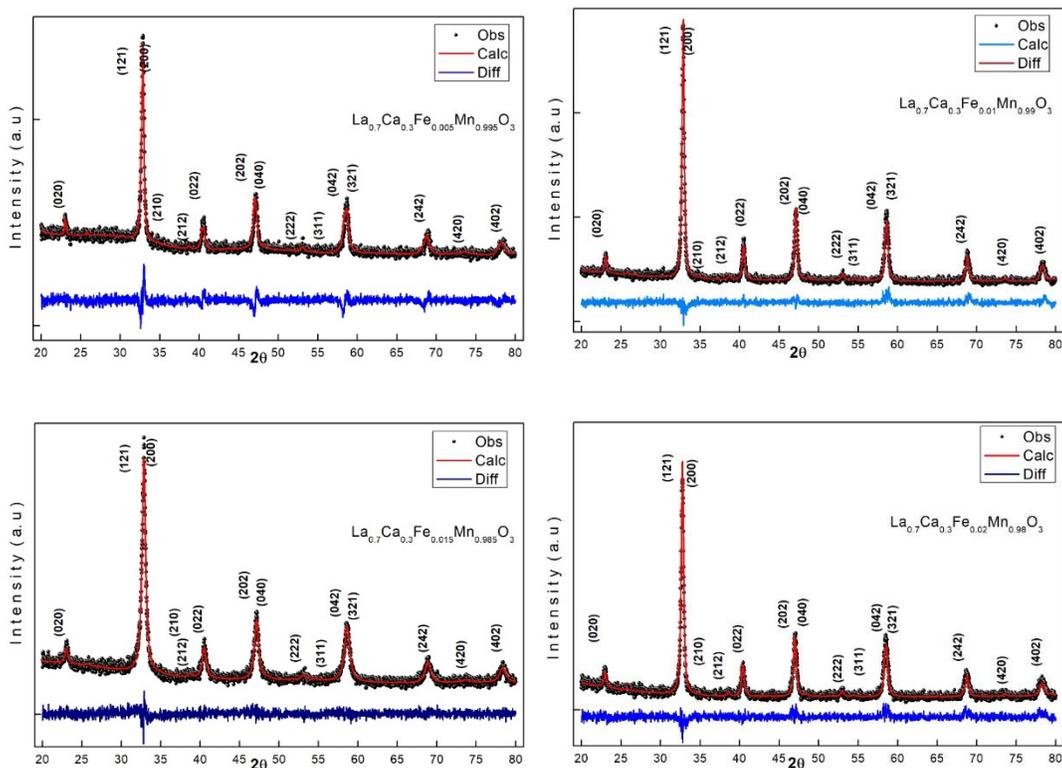


Figura 51. Refinamiento Rietveld de nanopartículas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; (a) $x = 0.005$, (b) $x = 0.01$, (c) $x = 0.015$ and (d) $x = 0.02$ después de un tratamiento recocido a 700°C durante 1 h, mediante el Software Gsas.

La figura 51 muestra los refinamientos de Rietveld de las muestras con concentración del catión Fe^{3+} $0.005 < x < 0.02$.

Estos refinamientos de los patrones de XRD confirmaron una estructura ortorrómbica con una simetría del grupo espacial cristalográfico Pnma . Los resultados de Rietveld mostrados en la Tabla 46, indican claramente que los parámetros de red a , b y c no tienen una tendencia o comportamiento normal (sin cambios sistemáticos en los diferentes ejes de geometría) incluso para $x = 0$; esta discontinuidad podría deberse a los diferentes estados de oxidación entre Mn^{3+} (55\AA) y Mn^{4+} (53\AA) en concentraciones bajas de Fe. Sin embargo, su comportamiento del volumen de la celda unitaria comienza a disminuir ligeramente hasta alcanzar una concentración de cationes de Fe del 1.5%. Después de eso, el volumen comienza a aumentar.

Esto se puede explicar como un posible aumento de los iones Fe^{3+} a Fe^{4+} que tienen un radio iónico de 0.55 y 0.58\AA respectivamente. Cuando el contenido de Fe es del 0.5%, los datos cristalográficos están muy cerca de la composición experimental, $x = 0$ y de los resultados presentados por otros autores de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [126]. En un primer acercamiento, la relación de los parámetros de red es $\frac{c}{a} \approx \sqrt{2}$; por lo tanto, es posible inducir una distorsión Jahn-Teller para compensar la distorsión de octaedros BO_6 [127], como se observa en la tabla 24.

Tabla 26. Resultados cristalográficos por análisis de Rietveld y parámetros de distorsión de los octaedros BO₆ de las nanopartículas La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO₃

x	0.0	0.005	0.01	0.015	0.02
t_G	-	0.9662	0.9664	0.9667	0.9669
a (Å)	5.4415(2)	5.4464(1)	5.4463(1)	5.4500(1)	5.4501(3)
b (Å)	7.6844(2)	7.6948(1)	7.6945(2)	7.7288(1)	7.6967(1)
c (Å)	5.4731(1)	5.4805(2)	5.47501(1)	5.4493(1)	5.4798(1)
V (Å ³)	229.18	229.68	229.54	229.53	229.86
χ^2	0.89	1.5	1.8	2.4	2.5
s (Å)	1.914	1.939	1.938	1.936	1.9401
l (Å)	1.996	1.9801	1.9701	1.965	1.971
m (Å)	1.944	1.945	1.955	1.958	1.949
$Mn - O - Mn$ (deg.)	161.35	160.45	161.37	161.93	162.13
$W(10^{-2})$	10.172	9.707	9.738	9.781	9.712
$\sigma_{JT} 10^{-2}$	1.9	1.7	1.3	1.2	1.2

Teniendo en cuenta el máximo desplazamiento del oxígeno l ($Mn/Fe - O$) en el octaedro BO₆, que se mueve en una dirección cristalográfica [101]; aquí, hay una disminución monótona en su tamaño de longitud hasta que se alcanza una concentración de cationes de Fe del 1.5%. Sin embargo, cuando se sustituye el 2% de este catión, hay un aumento lento, que es consistente con el volumen de la celda unitaria que se muestra en la figura 53.

Por otro lado, como el ordenamiento del orbital antiferro distorsionado toma un plano basal ($0k0$) sobre los ejes cristalográficos a, b [125] (vea la Figura 49), la distorsión octaédrica BO₆ en las perovskitas LCM dopadas con Fe ocurre entre el enlace $Mn - O_{(s)}$ y enlaces $Mn - O_{(l)}$ perpendiculares a la dirección cristalográfica $[0k0]$. En este sentido, el ángulo del $Mn - O - Mn$ tiene una relación directa con el ancho de banda electrónico o portadores de carga W [128].

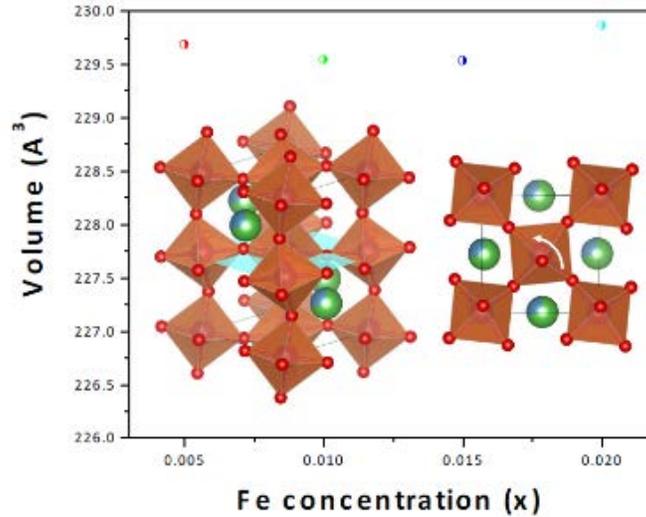


Figura 52. Comportamiento del volumen de celda unitaria en función de la concentración de Fe en $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$) con simetría ortorrómbica después de un tratamiento de recocido a 700°C durante 1 h.

De los resultados de Rietveld de la longitud del enlace de $\text{Mn/Fe} - \text{O}$ y el ángulo en la unión $\text{Mn/Fe} - \text{O} - \text{Mn/Fe}$, es posible elucidar el salto de electrones de los sitios Mn / Fe a través del ancho de banda W [129], que puede expresarse como

$$W \propto \frac{\cos \frac{1}{2} [\pi - (\alpha_{\text{Mn-O-Mn}})]}{d^{3.5}} \quad (12)$$

donde d es la longitud del enlace de los cationes $\text{Mn} - \text{O}$ $\alpha_{\text{Mn-O-Mn}}$, ambos obtenidos usando el método Rietveld. Los resultados de la Tabla 24 muestran que hay dos enlaces cortos $\text{Mn/Fe} - \text{O}$ (diferentes entre sí) y otro enlace largo, que muestra una clara evidencia de la distorsión de Jahn-Teller, (JTD, con sus siglas en inglés).

De acuerdo con la ecuación 12, cualquier aumento en el ángulo de enlace α , con una la disminución en la longitud del enlace d , resulta en un aumento en el ancho de banda electrónico W [129]. También es evidente observar a partir de esos resultados un aumento en el ángulo de enlace $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$ y el ángulo de enlace $\text{Mn} - \text{O}_{(m)}$, y una disminución en los ángulos de enlace $\text{Mn} - \text{O}_{(s)}$ y ángulos de enlace $\text{Mn} - \text{O}_{(l)}$, permitiendo inducir un ancho de banda electrónico mayor W . Por lo tanto, el aumento del catión Fe^{3+} en concentraciones más bajas conduce a una reducción de la distorsión JTD cerca del límite de una simetría cúbica.

Por lo tanto, la distorsión octaédrica BO_6 en la simetría Pnma disminuye a medida que se introduce el catión Fe^{3+} en la solución sólida de perovskita ABO_3 , lo que lleva a un aumento en el factor de tolerancia, que se produce por una compensación iónica, disminuyendo así su volumen de célula unitaria. A partir de estos resultados, es posible deducir el parámetro de distorsión Jahn-Teller en función de la concentración de Fe en las nanopartículas LCMF utilizando la ecuación 13 [129].

$$\sigma_{JT} = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_i [(Mn - O)_i - (Mn - O)]^2} \quad (13)$$

Como se muestra en la parte inferior de la Tabla 26, hay pequeñas diferencias en los parámetros σ_{JT} , donde la concentración máxima de x alcanzada es 1.2×10^{-2} . Aquí, el comportamiento indica que, a medida que el catión dopado con Fe aumenta en la perovskita, la distorsión JT coherente disminuye. Esto es coherente con el factor de tolerancia, así como con el ángulo de unión de los cationes $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$, lo que resulta

en una reducción de la distorsión octaédrica BO_6 para la estructura perovskita con simetría Pnma. Los valores de σ_{JT} aquí obtenidos fueron un orden de magnitud más pequeño que los valores obtenidos por otros autores para la perovskita básica LaMnO_3 [125].

Para dar un ejemplo, la Figura 53a muestra un patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) observado en la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ dopada con Fe ($x = 0.02$). En todos los patrones de SAED, los puntos de difracción se indizaron utilizando los valores de d , de la simetría ortorrómbica y el grupo espacial Pnma obtenido del refinamiento de Rietveld.

Todas las composiciones coinciden con la estructura ortorrómbica, que aparentemente mostró una ausencia de orden amorfo. Ese patrón observa a lo largo de un eje de zona de bajo índice [121] o dirección cristalográfica (paralelo al haz de electrones). Como se muestra en la figura, todas las posiciones de los puntos de difracción intensos corresponden a una estructura perovskita ortorrómbica ABO_3 . El patrón SAED corresponde a la nanopartícula marcada con un círculo blanco que se muestra en la Figura 53c.

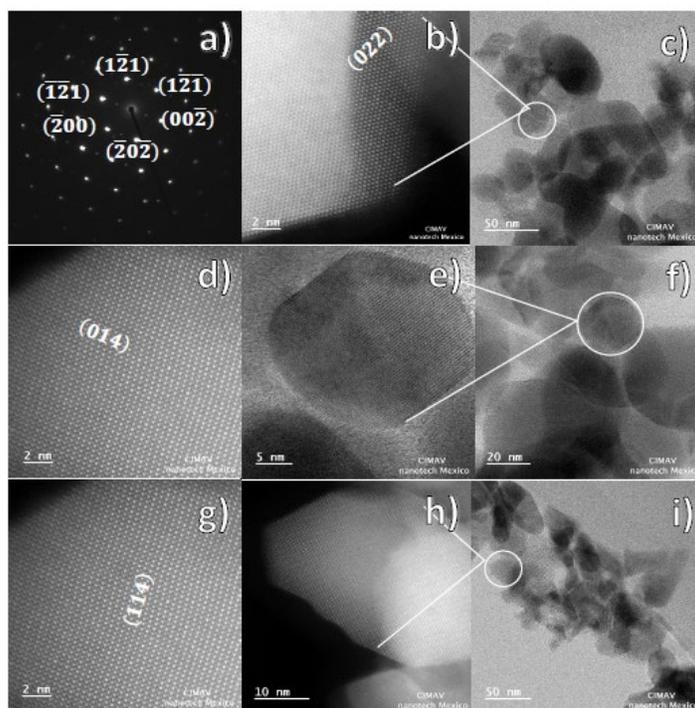


Figura 53. Imágenes TEM de las perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02$): a) Patrón SAED en el eje de zona [121], b) Imagen HRTEM y c) Imagen BF. Las imágenes d), e) y f) representan $x = 0.015$; y g), h) e i) $x = 0.005$. Las regiones de HRTEM están marcadas como círculos blancos, donde: en b) el plano reticular (022) se muestra a partir de la simetría ortorrómbica. Finalmente, se muestran los planos (014) y (114) para el mismo grupo espacial Pnma.

La imagen HRTEM en la Figura 53b representa la misma nanopartícula.

Las imágenes de la Figura 53d), e) y f) representan $x = 0.015$ de la concentración de Fe^{3+} en la solución sólida; y la Figura 53g), h) e i) una concentración de $x = 0.005$. Finalmente, los planos reticulares (022), (014) y (114) de las regiones HRTEM coinciden con la simetría ortorrómbica, donde se determinó que sus d fueron 0.737, 0.388 y 0.443 nm respectivamente. Esto implica un buen acuerdo con los cálculos obtenidos utilizando el refinamiento de Rietveld.

5.12. XRD Cátodo $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ con Electrolito TZ-8Y

Con el fin de determinar la estabilidad estructural y térmica del compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, como posible cátodo para una celda SOFC, se realizó tratamiento térmico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas en aire, junto al compuesto TZ-8Y el cual tiene uso comercial como electrolito para celda SOFC de alta temperatura ($800\text{ }^\circ\text{C}$) [130]. Cabe señalar que también se realizó con GDC ESB, sin embargo sus resultados no fueron satisfactorios y no son presentados en esta investigación.

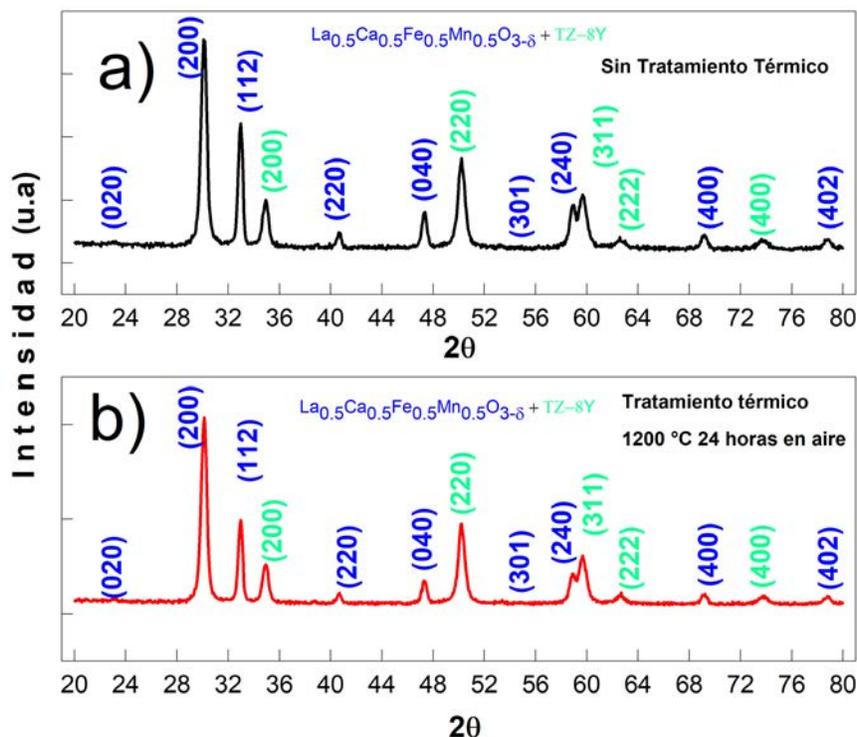


Figura 54. Patrones de difracción para la mezcla de cátodo con electrolito comercial TZ-8Y.

Los patrones de difracción del compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, indican que la muestra tiene una estructura ortorrómbica, tipo perovskita con una simetría de grupo espacial Pnma y unos valores de parámetros de red $a = 5.46 \pm 0.02$; $b = 5.47 \pm 0.03$; $c = 7.70 \pm 0.02$ y un volumen de celda unitaria $V = 228.8 \pm 0.02$. [131]. Como se observa en la figura 54, el patrón de difracción 54a) indica que los dos compuestos unidos por molienda mecánica hecha en un mortero de ágata, durante 20 minutos sin tratamiento térmico y cada uno por separado presenta su difractograma sin cambios aparentes. Para el caso específico los difractogramas de la figura 51b) se espera que al realizar el tratamiento térmico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 24 horas en atmosfera de aire, sucedieran dos eventos. El primer posible evento era que la perovskita de Fe se desestabilizará y fomentará la creación de nuevas fases estructurales. En el segundo evento, el cual es el que se evidencia en dicho patrón, donde ocurre lo contrario, la fase sigue siendo estable. Con esto se asegura y se evidencia que el material $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, en atmosfera de aire, no presenta reactividad con el electrolito de TZ-8Y y se puede usar como cátodo para celdas SOFC de alta temperatura.

6. Conclusiones

1. Lo más novedoso de este trabajo presentado, está representado en el uso de materiales cerámicos con propiedades de transporte iónico y electrónico. La realización de investigación en ciencia de materiales fue primordial, donde se cumplió el objetivo de fabricar y caracterizar una celda de combustible de óxido sólido SOFC.
2. Entre las contribuciones a la comunidad científica y tecnológica se encuentra:
 - Las condiciones de formación de una celda de combustible SOFC.
 - Las condiciones adecuadas para obtener los materiales de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0,35, 0,4, 0,45$ y $0,5$), el uso de dos métodos de química suave (Etilenglicol y EDTA) para demostrar, como la fase cúbica permite aumentar la conductividad eléctrica.
 - Los valores de conductividad de los materiales de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0,35, 0,4, 0,45$ y $0,5$), fueron mucho mayores que los reportados en la revista Nature, que es la revista de mayor factor de impacto científico mundial, teniendo en cuenta las mismas condiciones de medición. Asegurando que estos materiales se pueden usar como cátodos de una celda SOFC.
 - El uso de técnicas combinadas entre Sol-Gel para formar nanopartículas de electrolito GDC, ESB y cátodo $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0,35, 0,4, 0,45$ y $0,5$), más el uso de molienda mecánica con molino de bolas de alta energía para aumentar el tamaño de grano con tratamientos térmicos y finalmente la formación de tintas cerámicas usadas para impresión por serigrafía.
 - La síntesis del material $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.005; 0.01; 0.015; 0.02$), que al aumentar la concentración de Fe, permite disminuir el efecto Jahn-Teller, relacionado con el aumento de la conductividad eléctrica por debajo del T_c por su condición de material semiconductor tipo p.
3. Se formaron 2 celdas SOFC soportadas por el ánodo, con cambios de concentración del electrolito y cátodo, las cuales se caracterizaron morfológicamente y se pudo inspeccionar la densificación de los electrolito GDC | ESB, al igual que la porosidad del ánodo Ni-GDC por tape casting y el cátodo por serigrafía.
4. Se formó un celda soportada por el electrolito con: Ánodo Ni-GDC | Electrolito GDC | Cátodo PBMO + ESB 15 %, donde se obtuvo una densidad de potencia máxima de 1.2 mW/cm^2 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ con un voltaje de la celda a circuito abierto de 0.62 V .
5. Se obtuvo una celda soportada por el electrolito así: Ánodo Ni-GDC | Electrolito GDC | Cátodo PBMO + ESB 20 %, queda pendiente su caracterización electroquímica.
6. Se sintetizaron nanopartículas del electrolito $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,92}$ GDC y $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x= 0.15, \text{ y } 0.2$), mediante la ruta de sol-gel y se obtuvieron las temperaturas adecuadas de densificación de cada uno de ellos.

7. Se sintetizaron nanopartículas usando el método sol-gel para las perovskitas de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (0.35; 0.4; 0.45; 0.5 EDTA; $x=0.5$ Etilenglicol), y $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.005$; 0.01; 0.015; 0.02).
8. La ruta sol-gel con EDTA fue la ruta más eficiente para eliminar la fase hexagonal del compuesto $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ y permitir la formación de la fase cúbica.
9. Los resultados obtenidos por el método de cuatro puntas para el compuesto $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ permitió obtener los valores de conductividad eléctrica, donde las composiciones de alta conductividad fueron: $x=0.4$ 155 S cm^{-1} y $x=0.35$ 182 S cm^{-1} para las dos fases completamente cúbicas.
10. Se obtuvieron resultados de resistencia a la polarización, R_p del compuesto $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ más GDC, usado como cátodo, donde los valores de R_p para los compuestos completamente cúbicos fueron: $x=0.4$ $0.52 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ y $x=0.35$ $0.31 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$.
11. Por lo tanto, es posible asumir que un aumento del catión Pr (de $x = 0,5$ a $x = 0,65$) en la solución sólida aumenta la conductividad iónica como consecuencia de la formación de vacancias de oxígeno, con un aumento en la conductividad electrónica y un ligero aumento en la energía de activación.
12. El aumento en el número de vacancias de oxígeno es una posible razón de este comportamiento, cuyo E_a para la conducción electrónica podría aumentar en respuesta a un aumento en el número de sitios de oxígeno.
13. Es evidente, que en el caso de las perovskitas dopadas por la mitad, un máximo de 86% de la estructura cúbica podría transformarse sin aumentar el número de iones Pr^{3+} .
14. A medida que la concentración de los iones Ba^{2+} se reduce al 40% en el sitio A de la perovskita, la fase desaparece. Posteriormente, el Mn^{3+} ion aumenta de 52% a 58% a medida que la concentración cúbica también aumenta.
15. XPS apoya la conclusión de que Pr es parcialmente remplazado por Ba en la perovskita, resultando en estados de oxidación de Pr^{3+} y Pr^{4+} .
16. La conductividad eléctrica es definitivamente más alta para las electrocerámicas con estructura perovskita 100% cúbica, hasta el doble de lo reportado en la literatura para compuestos mixtos hexagonal / cúbica. Además, la formación de vacancias de oxígeno en la superficie es debida a la formación de iones Mn^{4+} , los cuales se reducen a iones Mn^{3+} en la solución sólida.
17. Está claro que el estado de oxidación de la reducción de iones $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ inducirá vacancias de oxígeno, con un pequeño aporte de los iones $\text{Pr}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ que preservan la electro-neutralidad de la solución sólida. En consecuencia, a medida que disminuye la concentración x , las vacancias de oxígeno tienden a aumentar, mientras que aumenta la conductividad electrónica.
18. Se han discutido las propiedades de transporte y estructura cristalina a alta y baja temperatura de perovskitas de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0,35, 0,4, 0,45$ y $0,5$) dopadas con Ba. Se evidenció que estos materiales alcanzan una transformación completa a estructura cúbica y simetría $Pm\bar{3}m$ al reducir la concentración de bario al 40% en el sitio A de la perovskita. De acuerdo con los resultados de Rietveld, el método de síntesis de EDTA promueve más la formación de fase cúbica que el método de EG (del 77% al 86%). Considerando que, la conductividad eléctrica aumenta de 104 (EG) a 129 S cm^{-1} (EDTA) a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ para las perovskitas dopadas en $x=0.5$. Se logró una completa

transformación de fase cúbica con $x = 0.4$ y una conductividad eléctrica de 155 S cm^{-1} , mientras que se logró un aumento a 182 S cm^{-1} para $x = 0.35$. Los resultados de XPS indican mayor distribución de iones Mn^{3+} que iones Mn^{4+} , por lo que promueve la formación de vacancias de oxígeno, lo cual es consistente con el aumento de las proporciones de iones Oads / Olat determinados por XPS.

19. Las manganitas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.005; 0.01; 0.015; 0.02$), evidenciaron un comportamiento semiconductor antes de la T_c , y se demostró que el aumento del dopaje de Fe^{3+} permitió la disminución del efecto Jahn–Teller.
20. El comportamiento cristalográfico y las propiedades de transporte de las nanopartículas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.015$ y 0.02) con una pequeña distorsión de la estructura tipo perovskita y de la fase ortorrómbica fue estudiada a detalle, por lo cual se pudo concluir que los datos de conductividad y los valores grandes de $N(E_F)$ fueron explicados en términos de un mecanismo de conducción de salto adiabático. El ángulo de enlace Mn – O – Mn y ángulo de enlace Mn – $\text{O}_{(m)}$ tienen una relación directa con la longitud del enlace Mn – $\text{O}_{(s)}$ y Mn – $\text{O}_{(l)}$, ya que estos aumentan y disminuyen respectivamente a medida que aumenta o disminuye la concentración de Fe, conduciendo a un ancho de banda electrónico mayor W . Por lo tanto, los datos pueden, como se ha descrito, conducir a una reducción en la distorsión y simetría por la distorsión (JT) coherente de los octaedros MnFe / FeO_6 , resultando así en un aumento del W .
21. Los hallazgos experimentales indica para el cátodo $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ que a medida que aumenta el ancho de banda electrónico W cuando la concentración del catión Fe aumenta a $x = 0.015$, los niveles electrónicos $3d^4$ del Mn^{3+} y $3d^5$ del Fe^{3+} en su posición octaédrica promueven una reducción de las distorsiones octaédricas del Mn/ FeO_6 .
22. Como los resultados de la conductividad de corriente alterna (CA) indicaron un comportamiento semiconductor por debajo de la temperatura de Curie ($ds / dT < 0$) para todas las composiciones aquí probadas, nosotros asumimos que esos resultados representan las propiedades de transporte después de la transición metal-aislante (MIT).
23. Los resultados de conductividad eléctrica indican que estas perovskitas se pueden aplicar a dispositivos espintrónicos, especialmente en tecnología de refrigeración magnética, ya que una baja concentración de Fe^{3+} en soluciones sólidas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ incrementa la formación de vacancias, que es directamente proporcional a la capacidad refrigerante.
24. Los resultados de reactividad de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ con el electrolito YSZ indican ausencia de formación de fases secundarias, por lo tanto concluyen que esta composición puede ser empleada como cátodo en celdas SOFC.
25. Finalmente se realizaron procesos de fabricación de tintas de electrolitos y cátodos para hacer impresiones por serigrafía, las cuales son procesos de innovación en la industria que desarrolla nuevas celdas SOFC.

7. Referencias

1. Ijagbemi, K. Sustainable Power Technology : A Viable Sustainable Energy Solution Sustainable Power Technology : A Viable Sustainable Energy Solution. doi:10.5772/intechopen.70306
2. Kostic, M. M. Energy : Global and Historical Background. 1–15 doi:10.1081/E-EEE-120042341
3. Kendall, K. History. *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells 21st Century Fundam. Des. Appl. Second Ed.* 25–50 (2015). doi:10.1016/B978-0-12-410453-2.00002-6
4. Heraeus, W. C. Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen. *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie* **6**, 41–43 (1899).
5. Emil, T. & Preis, H. Über brennstoff-ketten mit festleitern.
6. Solid, M. & Fuel, O. *Modering Solid Oxide Fuel Cells.* (2008).
7. Lee, K. T., Lidie, A. A., Yoon, H. S. & Wachsman, E. D. Rational design of lower-temperature solid oxide fuel cell cathodes via nanotailoring of co-assembled composite structures. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 13463–13467 (2014).
8. Minh, N. Q. *Cell and Stack Design, Fabrication and Performance. High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications: Second Edition* (Elsevier Ltd., 2015). doi:10.1016/B978-0-12-410453-2.00008-7
9. Serra, J. M. & Buchkremer, H. P. On the nanostructuring and catalytic promotion of intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) cathodes. *J. Power Sources* **172**, 768–774 (2007).
10. Xu, X. Ceramics in solid oxide fuel cells for energy generation. *Adv. Ceram. Matrix Compos. Second Ed.* 763–788 (2018). doi:10.1016/B978-0-08-102166-8.00031-1
11. Fehribach, J. D. Copyright © by SIAM . Unauthorized reproduction of this article is prohibited . **70**, 510–530 (2009).
12. Hayre, R. O. & Prinz, F. B. The Air Õ Platinum Õ Nafion Triple-Phase Boundary : Characteristics , Scaling , and Implications for Fuel Cells. 756–762 (2004). doi:10.1149/1.1701868
13. Vivet, N. *et al.* Effect of Ni content in SOFC Ni-YSZ cermets : A three-dimensional study by FIB-SEM tomography. *J. Power Sources* **196**, 9989–9997 (2011).
14. Song, B., Ruiz-trejo, E., Bertei, A. & Brandon, N. P. Quanti fi cation of the degradation of Ni-YSZ anodes upon redox cycling. *J. Power Sources* **374**, 61–68 (2018).
15. Song, B. & Brandon, N. P. Enhanced mechanical stability of Ni-YSZ sca ff old demonstrated by nanoindentation and Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Power Sources* **395**, 205–211 (2018).
16. Liu, S. *et al.* Atomic structure observations and reaction dynamics simulations on triple phase boundaries in solid-oxide fuel cells. *Commun. Chem.* 1–9 (2019). doi:10.1038/s42004-019-0148-x

17. Tian, Y. *et al.* A non-sealed solid oxide fuel cell micro-stack with two gas channels. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 7251–7256 (2011).
18. Lee, J. H. *et al.* Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet. *Solid State Ionics* **148**, 15–26 (2002).
19. Wang, W., Su, C., Wu, Y., Ran, R. & Shao, Z. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels. *Chem. Rev.* **113**, 8104–8151 (2013).
20. Society, T. R., Transactions, P. & Sciences, E. Downloaded from <http://rsta.royalsocietypublishing.org/> on May 19, 2016.
21. Minh, N. Q. Solid oxide fuel cell technology - Features and applications. *Solid State Ionics* **174**, 271–277 (2004).
22. Huang, K. & Singhal, S. C. Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review. *J. Power Sources* **237**, 84–97 (2013).
23. Holtappels, P., De Haart, L. G. J., Stimming, U., Vinke, I. C. & Mogensen, M. Reaction of CO/CO₂ gas mixtures on Ni-YSZ cermet electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **29**, 561–568 (1999).
24. Cassidy, M., Connor, P. A., Irvine, J. T. S. & Savaniu, C. D. Anodes. *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells 21st Century Fundam. Des. Appl. Second Ed.* 133–160 (2015). doi:10.1016/B978-0-12-410453-2.00005-1
25. G, G. D. & Winnick, J. Quarterly Progress Report: High Temperature Membranes H₂S and SO₂ Separations by School of Chemical Engineering. (1992).
26. Ouchterlony, F. Book review. *Rock Mech. Rock Eng.* **30**, 119–119 (1997).
27. Some, D. M. CHAPTER 3 MATERIALS AND PREPARATION OF INORGANIC Chapter 3. 23–92 (1961).
28. Schäfer, W., Koch, A., Herold-Schmidt, U. & Stolten, D. Materials, interfaces and production techniques for planar solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **86–88**, 1235–1239 (1996).
29. Van Herle, J. *et al.* Oxalate Coprecipitation of Doped Ceria Powder for Tape Casting. *Ceram. Int.* **24**, 229–241 (1998).
30. Lee, K. T., Vito, N. J. & Wachsmann, E. D. Comprehensive quantification of Ni-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} anode functional layer microstructures by three-dimensional reconstruction using a FIB/SEM dual beam system. *J. Power Sources* **228**, 220–228 (2013).
31. Myung, J. H., Ko, H. J., Lee, J. J., Lee, J. H. & Hyun, S. H. Synthesis and characterization of NiO/GDC-GDC dual nano-composite powders for high-performance methane fueled solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 11351–11359 (2012).
32. Gansor, P., Sabolsky, K., Zondlo, J. W. & Sabolsky, E. M. Sr₂MgMoO_{6-δ}/Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} composite anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC). *Mater. Lett.* **105**, 80–83 (2013).
33. Sadat, F., Keyanpour-rad, M. & Maghsoudipour, A. Effect of microstructure refinement on performance solid oxide fuel cell. *Ceram. Int.* **40**, 1341–1350 (2014).
34. Li, K. *et al.* High performance ni-Fe alloy supported SOFCs fabricated by low cost tape casting-screen printing-cofiring process. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 19747–19752 (2014).
35. Park, B. H. & Choi, G. M. Electrochemical performance and stability of La_{0.2}Sr_{0.8}Ti_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ} and La_{0.2}Sr_{0.8}Ti_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ} - Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} anode with anode interlayer in H₂ and CH₄. *Electrochim.*

- Acta* **182**, 39–46 (2015).
36. Fu, C., Chan, S. H., Liu, Q., Ge, X. & Pasciak, G. Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 301–307 (2010).
 37. *TAPE CASTING THEORY AND PRACTICE*. (The American Ceramic Society).
 38. Tadé, M. O. *Intermediate- Temperature Solid Oxide Fuel Cells*.
 39. Goodenough, J. B. OXIDE ION ELECTROLYTES. 91–128 (2003). doi:10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651
 40. Steele, B. C. H. SOLID Ionlo Interfacial reactions associated with ceramic ion transport membranes. **75**, 157–165 (1995).
 41. Ding, C. *et al.* Improvement of electrochemical performance of anode-supported SOFCs by NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} nanocomposite powders. *Solid State Ionics* **181**, 1238–1243 (2010).
 42. Zhen, Y. D., Tok, A. I. Y., Jiang, S. P. & Boey, F. Y. C. Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **178**, 69–74 (2008).
 43. Accardo, G., Ferone, C., Cioffi, R., Frattini, D. & Spiridigliozzi, L. Electrical and microstructural characterization of ceramic gadolinium-doped ceria electrolytes for ITSOFCs by sol-gel route Grazia. **14**, 35–41 (2016).
 44. Wachsman, E., Ishihara, T. & Kilner, J. Low-temperature solid-oxide fuel cells. *MRS Bull.* **39**, 773–779 (2014).
 45. Shuk, P., Wiemhöfer, H. D., Guth, U., Göpel, W. & Greenblatt, M. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃. *Solid State Ionics* **89**, 179–196 (1996).
 46. Jiang, N. & Wachsman, E. D. Structural stability and conductivity of phase-stabilized cubic bismuth oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3057–3064 (1999).
 47. Hull, S. *et al.* Neutron total scattering study of the Δ and β phases of Bi₂O₃. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 8737–8745 (2009). doi:10.1039/b910484b
 48. Ahn, J. S. *et al.* High-performance bilayered electrolyte intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochem. commun.* **11**, 1504–1507 (2009).
 49. Park, J. Y., Yoon, H. & Wachsman, E. D. Fabrication and characterization of high-conductivity bilayer electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2402–2408 (2005).
 50. Wachsman, E. D. Functionally gradient bilayer oxide membranes and electrolytes. *Solid State Ionics* **152–153**, 657–662 (2002).
 51. Wachsman, E. D. Stable High Conductivity Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 233 (2006).
 52. Eguchi, K. & Setoguchi, T. Solid state. **52**, 165–172 (1992).
 53. Wachsman, E. D., Ball, G. R., Jiang, N. & Stevenson, D. A. Structural and defect studies in solid oxide electrolytes. *Solid State Ionics* **52**, 213–218 (1992).
 54. Boukamp, B. A., Vinke, I. C., De Vries, K. J. & Burggraaf, A. J. Surface oxygen exchange properties of

- bismuth oxide-based solid electrolytes and electrode materials. *Solid State Ionics* **32–33**, 918–923 (1989).
55. Boivin, J. C. *et al.* Electrode-electrolyte BIMEVOX system for moderate temperature oxygen separation. *Solid State Ionics* **113–115**, 639–651 (1998).
56. Boukamp, B. A. Small signal response of the BiCuVOx/noble metal/oxygen electrode system. *Solid State Ionics* **136–137**, 75–82 (2000).
57. Vinke, I. C., Seshan, K., Boukamp, B. A., de Vries, K. J. & Burggraaf, A. J. Electrochemical properties of stabilized δ -Bi₂O₃. Oxygen pump properties of Bi₂O₃-Er₂O₃ solid solutions. *Solid State Ionics* **34**, 235–242 (1989).
58. Concentrations, E. Enhanced Ionic Transport and Compressive Residual Stress in Er-Doped Bi₂O₃ with Lower Er³⁺ Concentrations. (2018). doi:10.1007/s11664-018-6441-0
59. Zhao, H. *et al.* New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of La_{2-x}NiO_{4+ δ} . *Solid State Ionics* **179**, 2000–2005 (2008).
60. Miyoshi, S. *et al.* Lattice creation and annihilation of LaMnO_{3+ δ} caused by nonstoichiometry change. *Solid State Ionics* **154–155**, 257–263 (2002).
61. Mizusaki, J. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical properties of perovskite-type oxide electrode materials. *Solid State Ionics* **52**, 79–91 (1992).
62. Mizusaki, J. *et al.* Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d}. *Solid State Ionics* **129**, 163–177 (2000).
63. Tai, L. ., Nasrallah, M. ., Anderson, H. ., Sparlin, D. . & Sehlin, S. . Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 1. The system La_{0.8}Sr_{0.2}O₃. *Solid State Ionics* **76**, (1995).
64. Kuo, J. H., Anderson, H. U. & Sparlin, D. M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO₃ nonstoichiometry and defect structure. *J. Solid State Chem.* **83**, 52–60 (1989).
65. Sun, C., Hui, R. & Roller, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review. *J. Solid State Electrochem.* **14**, 1125–1144 (2010).
66. Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F. & Stover, D. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *J. Solid State Chem.* **138**, 79–90 (2000).
67. Kostogloudis, G. C., Vasilakos, N. & Ftikos, C. Preparation and Characterization of Potential SOFC Cathode Material Operating at Intermediate Temperatures (500-700 ° C). *J. Solid State Chem.* **2219**, 1513–1521 (1997).
68. Kononchuk, O. F., Andreev, A. V & Cherepanov, V. A. *Solid state.* **2738**, (1995).
69. Sengodan, S. *et al.* Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Nat. Mater.* **14**, 205–209 (2015).
70. Hou, J. *et al.* A novel composite cathode Er_{0.4}Bi_{1.6}O₃-Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3- δ} for ceria-bismuth bilayer electrolyte high performance low temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **301**, 306–311 (2016).
71. Jiang, S. P. Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **124**, 390–402 (2003).
72. Ji, Y., Kilner, J. A. & Carolan, M. F. Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)–La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃–F d (LSM) composites. *J. Solid State Chem.* **176**, 937–943 (2005).
73. Dokiyab, M. liii ! l. (1996).

74. Duncan, K. *et al.* Effect of La₂Zr₂O₇ on Interfacial Resistance in Solid Oxide Fuel Cells Effect of La₂Zr₂O₇ on Interfacial Resistance in Solid Oxide Fuel Cells. (2010). doi:10.1149/1.3484092
75. Prakash, B. S., Kumar, S. S. & Aruna, S. T. Effect of composition on the polarization and ohmic resistances of LSM/YSZ composite cathodes in solid oxide fuel cell. *Bull. Mater. Sci.* **40**, 441–452 (2017).
76. Ihara, M., Sakaki, K. & Yamada, K. *ib.* **2738**, (1996).
77. Viet, H. *et al.* A New Cathode for Reduced-Temperature Molten Carbonate Fuel Cells A New Cathode for Reduced-Temperature Molten Carbonate Fuel Cells. (2014). doi:10.1149/2.0741414jes
78. Huber, T. M. *et al.* Interplay of Grain Size Dependent Electronic and Ionic Conductivity in Electrochemical Polarization Studies on Sr-Doped LaMnO₃ (LSM) Thin Film Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F702–F709 (2018).
79. Kim, J. D. *et al.* Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics* **143**, 379–389 (2001).
80. Chen, X. J., Chan, S. H. & Khor, K. A. Cyclic voltammetry of (La,Sr)MnO₃ electrode on YSZ substrate. *Solid State Ionics* **164**, 17–25 (2003).
81. Lee, K. T. *et al.* Interfacial modification of La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_{3-δ}-Er_{0.4}Bi_{0.6}O₃ cathodes for high performance lower temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **220**, 324–330 (2012).
82. Lv, H. *et al.* Solid oxide fuel cells using Sm_{0.075}Nd_{0.075}Ce_{0.85}O_{2-δ} electrolyte coupled with an electron-blocking interlayer. *Ceram. Int.* **46**, 10379–10384 (2020).
83. Kim, G. Investigation of a Layered Perovskite for IT-SOFC Cathodes: B-Site Fe-Doped YBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ}. **163**, (2016).
84. Esquirol, A., Brandon, N. P., Kilner, J. A. & Mogensen, M. Electrochemical Characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1847 (2004).
85. Lee, J. G., Park, J. H. & Shul, Y. G. Tailoring gadolinium-doped ceria-based solid oxide fuel cells to achieve 2 W cm. (2014). doi:10.1038/ncomms5045
86. Grilo, J. P. F. *et al.* Effect of composition on the structural development and electrical conductivity of NiO-GDC composites obtained by one-step synthesis. *Ceram. Int.* **43**, 8905–8911 (2017).
87. Tao, Y., Shao, J., Wang, J. & Wang, W. G. Morphology control of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} nanopowder synthesized by sol-gel method using PVP as a surfactant. doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.027
88. Sun, Y. F. *et al.* Molybdenum doped Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-δ} (Mo-PBMO) double perovskite as a potential solid oxide fuel cell anode material. *J. Power Sources* **301**, 237–241 (2016).
89. Nederland, R. C. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. (1969). doi:10.1107/S0021889869006558
90. Trukhanov, S. V. *et al.* Study of A-site ordered PrBaMn₂O_{6-δ} manganite properties depending on the treatment conditions. *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 6495–6506 (2005).
91. Mno, P. B. *et al.* Magnetization steps in a noncharge-ordered manganite, Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃. *Appl. Phys. Lett.* **4746**, 2001–2004 (2011).
92. Thenmozhi, N. & Saravanan, R. High-temperature synthesis and electronic bonding analysis of Ca-doped

- LaMnO₃ rare-earth manganites. *Rare Met.* 1–11 (2017). doi:10.1007/s12598-017-0964-z
93. Klinger, M. computer programs Crystallographic Tool Box (CrysTBox): automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers. 2012–2018 (2018). doi:10.1107/S1600576715017252
94. Hashem, A. M. *et al.* EDTA as chelating agent for sol-gel synthesis of spinel LiMn₂O₄ cathode material for lithium batteries. *J. Alloys Compd.* **737**, 758–766 (2018).
95. Dong, P. *et al.* Influence of complexing agents on the structure and electrochemical properties of LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode synthesized by sol-gel method: A comparative study. *Int. J. Electrochem. Sci.* **12**, 561–575 (2017).
96. Martínez-Rodríguez, H. A., Jurado, J. F. & Restrepo-Parra, E. Electrical Conductivity Behavior of La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₃ Synthesized by the Solid State Reaction. *Mod. Appl. Sci.* **12**, 174 (2018).
97. Singhal, S. C. & Kendall, K. *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications* (2003). doi:10.1016/B978-1-85617-387-2.X5016-8
98. Baba, N. B. & Davidson, A. M. Investigation of Ni-YSZ SOFC Anode Fabricated Via Electroless Nickel Co- Procedia Engineering Power Electronics and Engineering Application Investigation of Ni-YSZ SOFC anode fabricated via electroless nickel co-deposition. (2011). doi:10.1016/j.proeng.2011.11.2533
99. Osinkin, D. A. *et al.* Thermal expansion, gas permeability, and conductivity of Ni-YSZ anodes produced by different techniques. *J. Solid State Electrochem.* **18**, 149–156 (2014).
100. Yamamoto, O. Solid oxide fuel cells : fundamental aspects and prospects. **45**, 2423–2435 (2000).
101. Yahiro, H., Eguchi, Y., Eguchi, K. & Arai, H. Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure. *J. Appl. Electrochem.* **18**, 527–531 (1988).
102. Mogensen, M., Lindegaard, T., Hansen, U. R. & Mogensen, G. Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes of Doped CeO₂. **141**, 2122–2128 (1994).
103. Ishihara, T., Matsuda, H. & Takita, Y. Perovskite Type Oxide as a. 3801–3803 (1994).
104. Vasylechko, L. LSGM Single Crystals : Crystal Structure , Thermal Expansion , Phase Transitions and Conductivity LSGM SINGLE CRYSTALS : CRYSTAL STRUCTURE , THERMAL EXPANSION , PHASE TRANSITIONS AND CONDUCTIVITY. (2004). doi:10.1007/978-1-4020-2349-1
105. Yasumoto, K., Inagaki, Y., Shiono, M. & Dokiya, M. An (La , Sr)(Co , Cu) O_{3-δ} cathode for reduced temperature SOFCs. **148**, 545–549 (2002).
106. Tietz, F., Raj, I. A., Zahid, M. & Sto, D. Electrical conductivity and thermal expansion of La_{0.8}Sr_{0.2}(Mn , Fe , Co) O_{3-γ} perovskites. **177**, 1753–1756 (2006).
107. Chen, W., Wen, T., Nie, H. & Zheng, R. cathode materials for intermediate temperature SOFC. **38**, 1319–1328 (2003).
108. Ishihara, T., Kudo, T., Matsuda, H. & Takita, Y. Doped PrMn₃ Perovskite Oxide as a New Cathode of Solid Oxide Fuel Cells for Low Temperature Operation. **142**, 2–7 (1995).
109. Lai, B. K., Johnson, A. C., Xiong, H. & Ramanathan, S. Ultra-thin nanocrystalline lanthanum strontium cobalt ferrite (La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}) films synthesis by RF-sputtering and temperature-dependent conductivity studies. *J. Power Sources* **186**, 115–122 (2009).
110. Piao, J. *et al.* Preparation and characterization of Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **172**, 633–640 (2007).

111. Castle, J. E. & Salvi, A. M. Interpretation of the Shirley background in x-ray photoelectron spectroscopy analysis. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **19**, 1170–1175 (2001).
112. Osnabrick, D. Sd and 4d x-ray-photoelectron spectra of Pr under gradual oxidation S. **52**, 808–811 (1995).
113. Fouga, G., Vega, L. D., Pomiro, F. J., Gaviria, J. P. & Boh, A. E. Chlorination of Pr₂O₃ and Pr₆O₁₁. Crystal structure, magnetic and spectroscopic properties of praseodymium oxychloride. **776**, 919–926 (2019).
114. Gurgul, J., Rinke, M. T., Schellenberg, I. & Pöttgen, R. The antimonide oxides RE ZnSbO and RE MnSbO (RE = Ce, Pr) An XPS study. **17**, 122–127 (2013).
115. Borchert, H. *et al.* Electronic and Chemical Properties of Nanostructured Cerium Dioxide Doped with Praseodymium. 5728–5738 (2005).
116. Poggio-fraccari, E., Baronetti, G. & Mari, F. Journal of Electron Spectroscopy and Pr³⁺ surface fraction in CePr mixed oxides determined by XPS analysis. **222**, 1–4 (2018).
117. Keswani, B. C. *et al.* Correlation between structural, magnetic and ferroelectric properties of Fe-doped (Ba-Ca) TiO₃ lead-free piezoelectric. *J. Alloys Compd.* **712**, 320–333 (2017).
118. Anerjee, D. B. Interpretation of XPS Mn (2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation. **83**, 305–315 (1998).
119. Holtappels, A. P., Graule, A. T., Nakamura, T. & Gauckler, A. L. J. Materials design for perovskite SOFC cathodes. 985–999 (2009). doi:10.1007/s00706-009-0153-3
120. Hideaki Inaba, H. T. Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics* **20**, 213–220 (1996).
121. Guo, P. *et al.* A new composite material Ca₃Co₄O_{9+δ}+La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ Developed for intermediate-temperature SOFC cathode. *Fuel Cells* **13**, 666–672 (2013).
122. Woo, L. Y., Wansom, S., Hixson, A. D., Campo, M. A. & Mason, T. O. A universal equivalent circuit model for the impedance response of composites. *J. Mater. Sci.* **38**, 2265–2270 (2003).
123. Li, R. *et al.* Effect of Bi₂O₃ on the electrochemical performance of LaBaCo₂O_{5+δ} cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Ceram. Int.* **40**, 2599–2603 (2014).
124. Accardo, G., Frattini, D., Chul, H. & Pil, S. electrolytes to improve microstructural and electrochemical properties in IT- SOFC at lower sintering temperature. *Ceram. Int.* **45**, 9348–9358 (2019).
125. Moussa, F., Hennion, M. & Moudden, H. Spin waves in the antiferromagnet perovskite LaMnO₃: A neutron-scattering study. **54**, 149–155 (1996).
126. Koubaa, M. & Cheikhrouhou, A. SC. *J. Alloys Compd.* (2015). doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.052
127. Dhahri, R. & Halouni, F. Study of the effect of oxygen deficiencies on the La_{1-x}(Sr,Ca)_xMnO_{3-δ} manganites properties. *J. Alloys Compd.* **385**, 48–52 (2004).
128. J, A. A. Structural effects on the magnetic and transport properties. **56**, (1997).
129. Cui, C. & Tyson, T. A. Correlations between pressure and bandwidth effects in metal–insulator transitions in manganites. **942**, 82–85 (2014).
130. Panthi, D., Hedayat, N. & Du, Y. Densification behavior of yttria-stabilized zirconia powders for solid oxide fuel cell electrolytes. *J. Adv. Ceram.* **7**, 325–335 (2018).

131. Martínez-Rodríguez, H. A., Jurado, J. F., Restrepo, J., Arnache, O. & Restrepo-Parra, E. Role of iron in the ferromagnetic-antiferromagnetic boundary of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) manganites. *Ceram. Int.* **42**, 12606–12612 (2016).
132. Toby, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210–213 (2001).
133. Moberly, J. G., Bernards, M. T. & Waynant, K. V. Key features and updates for origin 2018. *J. Cheminform.* **10**, 4–5 (2018).
134. Koster, A. J., Chen, H., Sedat, J. W. & Agard, D. A. Automated microscopy for electron tomography. *Ultramicroscopy* **46**, 207–227 (1992).
135. Momma, K. & Izumi, F. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653–658 (2008).
136. Schneider, C. A., Rasband, W. S. & Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods* **9**, 671–675 (2012).
137. Gusenleitner, S. *et al.* Quantitative analysis of electron energy loss spectra and modelling of optical properties of multilayer systems for extreme ultraviolet radiation regime Quantitative analysis of electron energy loss spectra and modelling of optical properties of multilayer. **123513**, (2014).
138. Shirley, D. A. Metals 4709.
139. Black, D. R., Windover, D., Henins, A., Filliben, J. & Cline, J. P. Certification of Standard Reference Material 660B. 155–158 (2011). doi:10.1154/1.3591064
140. Pii, P. NIST Radiopharmaceutical Standard Reference Materials and the NEI / NIST Radiopharmaceutical Measurement Assurance Program. **49**, 329–334 (1998).

8. Anexo

8.1. Índice de Materiales

Material	Abreviatura	Pag.
Estequiometria		
Pr _{1-x} Ba _x MnO _{3-δ} (x=0.5; 0.5; 0.45; 0.4; 0.35)	PBMO	10, 11, 12, 13, 52, 53, 60, 65, 66, 67, 72, 88, 90, 93, 97, 99, 100, 102, 103, 105, 109, 110, 112, 124, 125, 126
La _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Fe _x O ₃	LCMFO	10, 11, 12, 53, 62, 117, 118, 119, 121, 124, 125, 126
Ni-Gd _{0.1} Ce _{0.9} O _{1.95}	Ni-GDC	11, 13, 31, 34, 36, 37, 38, 41, 52, 53, 56, 58, 68, 73, 75, 76, 78, 80, 114, 115, 116, 1124, 125
(Bi _{1-x} Er _x) ₂ O ₃ (x= 0.15, y 0.2)	ESB	11, 13, 25, 30, 44, 45, 47, 48, 50, 51, 64, 65, 66, 68, 82, 114, 115, 116, 122, 124,
85% ZrO ₂ y 15% Y ₂ O ₃	YSZ	26, 32, 41, 44, 48, 49, 103, 127
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	LSM	37, 47, 48, 49
(Sc ₂ O ₃) _{0.1} (CeO ₂) _{0.01} (ZrO ₂) _{0.89}	ScCeZ	37
LaSrTiNi	LSTN	37
polivinil butiral		33, 35
ftalato de bencil butilo		35
polialcalenglicol		35
Etanol		34, 35, 36, 37
Metilcelulosa - etilcelulosa		33, 36, 65, 67
Polietilenglicol	PEG	33, 56
Óxido de polietileno		33
Borosilicato		33
CeO		34, 37, 44,
Ni-ZrO ₂		34
polyvinylbutyral	PVB	34, 37, 63
di-n-butylph-talate	DBP	34, 63
Sr ₂ MgMoO _{6-δ}	SMM	35
SrCO ₃		35
MgO		35
MoO ₃		35
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	LSCF	35, 38, 47
(Sm, Sr) CoO _{3-δ}	SSC	47
LaMnO ₃ , PrMnO ₃		47
La _{0.7} Sr _{0.3} FeO ₃ ,	LSFO	47
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO ₃		
Bi ₂ Ru ₂ O ₇	BRO	50

Ácido etilen- diaminotetraacético	EDTA	10, 11, 12, 13, 52, 60, 62, 67, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 93, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 106, 109, 111, 112, 114, 124, 125, 126
Elineglicol	E-G	10, 11, 12, 13, 60, 61, 62, 67, 84, 85, 86, 87, 88, 90, 91, 92, 93, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 102, 106, 109, 114
tolueno		34, 37
Acetato de polivinilo	PVA	38, 56, 57, 58
El ácido peracético	PAA	56
Tetramethy		56
Octanol		38, 56, 58
Hidróxido de Amonio NH ₄ OH	HA	57, 58, 60
film de propileno		57
Gd(NO ₃) ₃		59
Ce(NO ₃) ₃		59
Bi(NO ₃) ₃ *5H ₂ O		59
Er(NO ₃) ₃ *5H ₂ O		59
Pr(NO ₃) ₂ *5H ₂ O		60
Ba(NO ₃) ₂		60
La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O		62
Ca(NO ₃) ₂		62
Mn(NO ₃) ₂		62
FeN ₃ O ₉ H ₂ O		62
α-Terpineol		36, 63

8.1. Lista de Software

Nombre	Pag.	Ref.
Gsas EXPGUI	81, 91, 119	[132]
Origin Pro 2018	76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 85, 86, 87, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 99, 100, 103, 106, 111, 116, 119, 120, 123	[133]
Gatan microscopy suite	95, 122	[134]
VESTA	95, 96	[135]
ImageJ	81, 100	[136]
Casa XPS	109	[137, 138]
Cristboxserver	103	[93]
ICCD diffraction data	84	[139]
Sr data NIST	84	[140]
ZView	101	software Zview™ (Scribner Associates).