



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE MAGISTER EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS
MATERIALES

**“Estudio y optimización de la respuesta electroquímica
de materiales para cátodos de celdas combustibles”**

LIC. MOISÉS SAÚL CONDELL

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2020

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Magister en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física durante el período comprendido entre el 24/08/2010 y el 20/03/2020 bajo la dirección durante la primera etapa de los Dres. Fernando Prado y Daniel Vega (2010/2017) y la posterior participación de las Dras. Gabriela F. Cabeza, Marisa Frechero y Marta Duarte como Tribunal evaluador (2017/2020).

Moisés Saúl Condell



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/..../..... , mereciendo
la calificación de(.....)

RESUMEN

La demanda de fuentes de energías alternativas a nivel mundial se encuentra en un creciente proceso de aumento debido a la disminución de las reservas de hidrocarburos.

Debemos considerar que los efectos generados por los gases de combustión de los motores de los vehículos han generado grandes volúmenes de gases que contribuyen en gran medida al efecto invernadero, los gases de dióxido de carbono (CO₂) y de metano (CH₄) entre otros. Actualmente los países buscan alternativas energéticas, basadas en las denominadas energías renovables. Entonces la energía eólica, la energía solar, la energía geotérmica, la energía hidráulica, la energía mareomotriz, etc. entre otras tantas fuentes de energía son consideradas como alternativas probables.

Las celdas de óxidos sólidos (SOFC o *Solid-Oxide Fuel Cell*) surgen como una alternativa debido a que en ellas se puede utilizar hidrógeno, metano y monóxido de carbono entre otros. Esta constituye un camino previo a utilizar solamente hidrógeno. Estas celdas SOFC, son útiles por el aporte de energía, como también como generadoras de agua. Los productos obtenidos de su funcionamiento no generan gases de efecto invernadero.

Son de particular interés el estudio de celdas SOFC que trabajan a temperaturas intermedias en el rango de 500 °C a 800 °C, las cuales se las denomina Celdas de combustibles de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia (IT-SOFC). La importancia de trabajar a menores temperaturas se fundamenta en la utilización de conectores de menor costo, pero trae aparejado un problema de menor rendimiento de la celda debido al sobre-potencial catódico. Es necesario mejorar el rendimiento electroquímico de los cátodos y esto se logra en parte optimizando su microestructura y composición.

El objetivo de esta tesis es la búsqueda de nuevos materiales catódicos conductores mixtos, que posean un determinado grado de porosidad necesario para aumentar la difusión de las especies y analizar la respuesta electroquímica de los materiales La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-δ} y de La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-δ} (LSCO), utilizando para su síntesis el Método Químico de Pechini.

Se pudo demostrar que la sustitución con Co en esta estructura presenta un mejor desempeño como material catódico.

ABSTRACT

The demand for alternative energy sources worldwide is in a growing process of increase due to the decrease of hydrocarbon reserves.

We must consider that the effects generated by the combustion gases from vehicle engines have generated large volumes of gases that contribute greatly to the greenhouse effect, carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄) gases, among others. Currently, countries are looking for energy alternatives, based on so-called renewable energies.

So wind power, solar power, geothermal power, hydro power, tidal power, etc. among many other sources of energy are considered probable alternatives.

Solid oxide cells (SOFC or Solid-Oxide Fuel Cell) have emerged as an alternative because they can use hydrogen, methane and carbon monoxide among others. These SOFC cells are useful for supplying energy, as well as for generating water. The products obtained from its operation do not generate greenhouse gases.

Of particular interest is the study of SOFC cells that work at intermediate temperatures in the range of 500 °C to 800 °C, which are called Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC). The importance of working at lower temperatures is based on the use of lower cost connectors, but it entails a problem of lower cell performance due to the cathodic over-potential. The electrochemical performance of the cathodes needs to be improved and this is achieved in part by optimizing their microstructure and composition.

The objective of this thesis is the search for new mixed conducting cathodic materials, which have a certain degree of porosity necessary to increase the diffusion of the species. We have achieved this objective by analyzing the electrochemical response of the materials $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSCO) that it has been achieved using the Pechini Chemical Method.

It was demonstrated that the substitution with Co in this structure present a better performance as a cathode material.

Agradecimientos.

Durante la preparación de la presente tesis muchas personas han contribuido para que su conclusión sea posible. Por ello quiero agradecer:

- Al Dr. Fernando Prado por sus enseñanzas y conceptos vertidos durante la investigación realizada en esta tesis. Siempre recordaré con admiración a quien fuera inicialmente mi Director de Tesis.
- Al Dr. Daniel Vega por la Co-Dirección y su predisposición a dialogar cuando lo necesitaba.
- A las Doctoras Gabriela Cabeza, Marisa Frechero y Marta Duarte quienes con su ayuda y paciencia hicieron posible concluir esta tesis. A la Dra. Gabriela F. Cabeza por considerar que era posible la culminación, si se realizaba un esfuerzo y por confiar en mí. A la Dra. Marisa Frechero, le agradezco porque siempre ha estado dispuesta a ayudarme desde que me ha Co-dirigido en la Tesina para obtener el título de grado de Licenciado en Química, y a quien considero una amiga. A la Dra. Marta Duarte por asumir un compromiso con un estudiante que ha dedicado varios años de su vida a la investigación y al trabajo.
- Al Dr. Cristian Setevich por su invaluable cooperación en el manejo del instrumental del laboratorio y sus conceptos teóricos. Al Dr. Jesús Castillo agradezco sus conceptos sobre arcos de impedancia y consideraciones varias. Por último a la Dra. Genoveva Azimicz agradezco por asesorarme cada vez que solicite su ayuda.
- A los Departamentos de Geología, Química y Física de la Universidad Nacional del Sur, por permitirme utilizar sus equipos para realizar la presente tesis.
- Al personal profesional y técnico que me permitió realizar análisis RX y SEM en el laboratorio de materiales, del Instituto Balseiro.
- Al personal administrativo y técnicos del Departamento de Física, donde se realizó esta tesis mi agradecimiento por su colaboración.
- Al personal de vigilancia de la UNS, por permitirme acceder al laboratorio de física los días Sábados, Domingos o feriados para continuar trabajando con las muestras que se estaban procesando en los equipos de trabajo.
- Al Director de la Universidad Nacional del Sur Dr. Daniel Vega, por haberme permitido realizar esta tesis, que me permite alcanzar el posgrado de Magister en Ciencia y Tecnología de los materiales.
- Por último solo me resta agradecer a mis padres, quienes en todo momento han sido mi sostén y apoyo en la búsqueda de la felicidad, que se logra realizando lo que cada uno quiere y donde pone su corazón.

INDICE

	PREFACIO.....	2
	RESUMEN.....	4
	ABSTRACT.....	4
	AGRADECIMIENTOS.....	6
	INDICE GENERAL.....	7
1	INTRODUCCIÓN GENERAL	
	1.1 Introducción.....	9
	1.2 Las celdas de combustibles.....	10
	1.2.1 Tipos de celdas de combustibles.....	10
	1.2.2 Celdas SOFC.....	11
	1.3 Objetivos del presente trabajo.....	11
	Referencias Bibliográficas.....	13
2	DETALLES EXPERIMENTALES	
	2.1 Introducción.....	14
	2.2 El Método Físico.....	15
	2.2.1 Preparación de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO).....	15
	2.2.2 Preparación del electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC).....	16
	2.2.3 Preparación de pastillas de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	18
	2.3 El Método de Pecchini.....	19
	2.4 Ajuste por el Método de Rietveld.....	23
	2.5 Conclusiones.....	26
	Referencias Bibliográficas.....	26
3	GENERADORES DE POROS	
	3.0 Introducción.....	28
	3.1 Los Almidones.....	29
	3.2 Almidones Naturales Analizados como Generadores de poros.....	31
	3.3 Determinación de medidas.....	32
	3.3.1 Distribución de Medidas.....	33
	3.4 Rayos X de Almidones.....	34
	3.5 Preparación de pastillas con almidón natural.....	35
	3.5.1 Almidón modificado de laboratorios Sigma – Aldrich.....	38
	3.6 Preparación del Almidón.....	39
	3.7 Urea como formador de porosidad.....	40
	3.8 Formadores de Poros.....	43
	3.9 Preparación de Pastillas con Almidón Modificado.....	45
	3.10 Conclusiones.....	46
	Referencias Bibliográficas.....	46
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	
	4.0 Introducción.....	48
	4.1 El Análisis termogravimétrico (TG).....	48
	4.2 El Análisis SEM.....	51
	4.3 El Análisis de difracción de RX.....	53
	4.4 El Análisis AFM.....	55

4.5	Conductividad.....	56
4.5.1	Preparación y montaje de la muestra.....	57
4.5.1a	Conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con generador de poros: almidón.....	60.
4.5.1b	Conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con generador de poros: Urea.....	63
4.5.1c	Conductividad de películas de LSCO depositadas sobre GDC.....	68
4.6	Análisis por Dilatometría.	69
4.6.1	El Equipo de Dilatometría.....	72
4.6.2	Curvas de Dilatometría.....	74
4.6.2a	Curvas de Dilatometría en función de la Temperatura.....	76
4.6.2b	Curvas de Dilatometría en función del Tiempo.....	77
4.7	El Análisis Microscopio Óptico.	81
4.8	Conclusiones.....	84
	Referencias Bibliográficas.....	84
5	PREPARACIÓN DE FILMS Y CARACTERIZACIÓN	
5.1	Introducción.....	86
5.2	Equipo Utilizado en la Medición.....	87
5.3	Selección del Circuito Eléctrico.....	89
5.4	Preparación de Films.....	96
5.4.1	Método de Spray. Técnica de Preparación.....	97
5.4.2	Preparación de Films de cátodos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$	99
5.4.2.1	Síntesis del cátodo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$	99
5.4.2.2	Preparación del Electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC).....	100
5.4.2.3	Deposición de films de electrodos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$.	101
5.5	Microscopía SEM de Films.....	102
5.5.1	Films con Incremento de Porosidad.....	102
5.5.2	Films sin Incremento de Porosidad.....	103
5.5.2.1	Films de Cátodo $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$	103
5.5.2.2	Films de Cátodo $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$	104
5.6	Espesor de Films.....	105
5.6.1	Films Porosos.....	105
5.6.2	Films No Porosos.....	107
5.6.3	Celdas simétricas de LSCO y LSFO.....	110
5.7	Curvas de Impedancia Compleja.....	110
5.7.1	Curvas de EI para Celdas Simétricas de LSCO /CGO/ LSCO y LSFO /CGO/ LSFO.....	111
5.7.2	Resistencia de Polarización.....	115
5.7.3	Mediciones de Impedancia con Presión parcial de Oxígeno.....	116
5.7.3.1	Celdas simétricas de LSFO/CGO/LSFO.....	117
5.7.3.2	Ajustes de Curvas de Resistencia de polarización con respecto a la presión parcial de oxígeno.....	119
5.8	Conclusiones.....	122
	Referencias Bibliográficas.....	123
6	CONCLUSIONES GENERALES.....	126

1.1 Introducción

La demanda de energía a nivel mundial se encuentra en un continuo aumento. Actualmente, esa demanda es satisfecha, en su mayor parte, con recursos hidrocarboníferos como petróleo, gas y carbón.

La demanda de energía crecerá un 50% de aquí al año 2030, con China e India justificando ellos solos un 45% del incremento. El 84% de la mayor necesidad energética provendrá de combustibles fósiles y, así, la cuota de la organización de países exportadores de petróleo (OPEP) pasará del 42% al 52% (con el riesgo de inestabilidad que esto supone). China e India provocarán una mayor demanda de carbón, como energía contaminante pero barata, lo que provocará un aumento del 57% de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. China es el país más contaminante del mundo y en el escenario óptimo, las emisiones se estabilizarán en el año 2025 a niveles de 30% superiores a los actuales [1].

Este esquema energético presenta a futuro principalmente dos desventajas: estos recursos son no renovables y su utilización produce gases de efecto invernadero que resultan nocivos para el medio ambiente.

Las fuentes renovables de energía se presentan como una alternativa para satisfacer la creciente demanda energética en el futuro, más allá de los esfuerzos que se puedan hacer para disminuir esta demanda. Sin embargo, la disponibilidad de algunas de estas fuentes de energía como la eólica y la solar es limitada, lo que dificulta su aplicación práctica. El uso del hidrógeno presenta una solución a este problema. En el momento en que se solucionen los problemas técnicos relacionados con su almacenamiento, el hidrógeno podría ser fácilmente transportado y esto hace muy atractiva su posible utilización en la matriz energética del futuro.

El hidrógeno no se encuentra libremente en el ambiente y debe ser generado para poder ser utilizado y por eso se dice que es un "vector energético". Existe una ventaja adicional para el uso con fines energéticos del hidrógeno: su combustión sólo libera vapor de agua, libre de CO₂ [2]. Por otro lado, todas las etapas involucradas en su utilización presentan problemas técnicos y económicos que dificultan su implementación en el corto plazo y por eso se están llevando a cabo muchas tareas de investigación y desarrollo, a fin de solucionar dichos problemas.

Actualmente se está tratando de hacer uso de las Celdas de Combustible en la generación de potencia tanto a gran escala como en pequeñas aplicaciones. Las celdas de combustibles son aparatos electroquímicos análogos a las baterías convencionales ambos poseen electrodos positivo y negativo, y un electrolito. Pueden operar en forma continua mientras se le suministre combustible y oxidante. Una celda de combustible es un sistema de flujo estable, en la cual el combustible y el oxidante se suministran de una fuente externa, que provee un medio de transformar energía química en energía eléctrica, sin combustión y sin contaminar el aire ni el agua, en un proceso directo mediante reacciones de reducción y oxidación en presencia de un catalizador, y elimina los productos de la reacción [3].

Tanto las ventajas como desventajas de las celdas de combustible y los principales tipos se detallan a continuación.

1.2 Las Celdas de combustibles

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten energía química en energía eléctrica. Presentan las siguientes *ventajas*:

- No se agotan.
- Cuando el combustible es hidrógeno, el único residuo de la operación es vapor de agua.
- El calor generado puede ser usado para proveer agua caliente o calefacción, reformar el combustible o usarse en una central térmica.
- Son altamente eficientes frente a otros sistemas de conversión de energía convencionales.
- Operan silenciosamente, por lo que reducen la contaminación auditiva.
- Requieren bajo mantenimiento y es de bajo costo operativo.
- Convierte la energía química en energía eléctrica a temperatura constante.
- Permite una producción constante de energía.
- Alta eficiencia de conversión arriba del 50 – 70 % de combustible a electricidad.
- Puede trabajar con CH_3OH , CH_4 . Cuando trabaja con H_2 es visto como emisión de energía limpia.

Además, presentan las siguientes *desventajas*:

- La polarización del electrodo es aún demasiado alta.
- La formación de fase de baja conducción. Por ello la reacción del estado sólido entre la interfaz del cátodo y del electrolito deberá reducirse.
- La fragilidad de los cerámicos hace difícil su utilización como celdas tan largas como 0.2 m^2 .
- La introducción en el mercado energético en la actualidad implica un alto costo de capital.

1.2.1 Tipos de celdas de combustible

El principio de funcionamiento de una celda de combustible involucra la reacción electroquímica entre un combustible y un oxidante para producir corriente eléctrica. Estas celdas están constituidas por dos electrodos donde se producen las reacciones de oxidación y reducción, y por un electrolito que es atravesado por los portadores de carga. La naturaleza de las reacciones y los tipos de portadores de carga involucrados dependen de los materiales que componen la celda y de los combustibles los que a su vez determina las condiciones de operación y las características de la energía producida.

Cada tipo de celda puede operar en un determinado rango de potencia y tiene sus ventajas y desventajas, todos determinados por las características intrínsecas de la misma. Por ejemplo, las celdas de combustible alcalinas (AFC), las de ácido fosfórico (PAFC) y las de ácido polimérico (PEMFC), pueden operar a baja temperatura y son adecuadas para operaciones portátiles (teléfonos celulares, computadoras, etc.) y móviles (automóviles), pero requieren como combustible hidrógeno de alta pureza obtenido en un proceso de reformado externo.

En cambio, las celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) y las de óxido sólido (SOFC) pueden utilizar hidrocarburos como combustible mediante un

proceso de reformado interno y son adecuadas para aplicaciones estacionarias, pero requieren de alta temperatura para operar. Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) tienen la ventaja que pueden funcionar directamente con metanol como combustible a bajas temperaturas, pero su rango de aplicación se encuentra acotado a las aplicaciones portátiles.

En la actualidad, el mercado de las celdas de combustible es incipiente y su expansión se ve limitada por su corta vida útil, su baja confiabilidad, su alto costo y la falta de familiaridad de los mercados con estos dispositivos [4].

1.2.2 celdas SOFC

Las celdas de combustible de óxido sólido pueden generar potencia eléctrica en un amplio rango y el calor producido puede ser utilizado en ciclos de co-generación con Centrales Térmicas. Además, pueden operar con combustibles fósiles como metano y monóxido de carbono, lo que las hace atractivas para su utilización en una etapa de transición entre éstos y el hidrógeno [5].

La **Figura.1.1** muestra los mecanismos de reducción de oxígeno en la interfaz electrodo, electrolito de una celda SOFC.

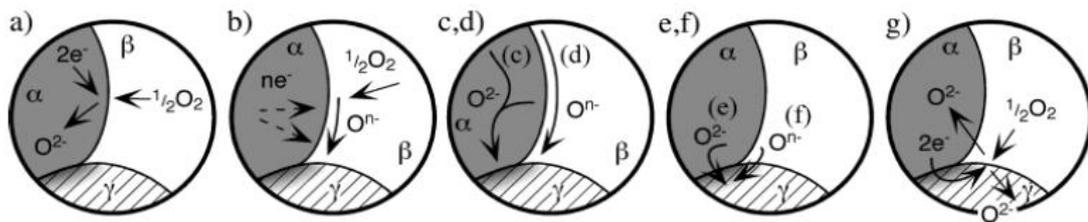


Figura.1.1. Imagen del mecanismo de reducción de oxígeno sobre el electrodo y el electrolito (sacado de ref. [5]).

Las fases α , β y γ se refiere a la fase electrónica, la fase gaseosa y la fase iónica respectivamente [6]:

- (a) Incorporación de oxígeno en el bulk de la fase electrónica (si es conductor mixto).
- (b) Adsorción y reducción parcial de oxígeno en la superficie de la fase electrónica.
- (c) Bulk o (d) transporte superficial de O^{2-} y O^n , respectivamente de la interfaz α/γ .
- (e) Transferencia de carga electroquímica de O^{2-} o
- (f) combinaciones de O^n y e^- , respectivamente a través de la interfaz α/γ .
- (g) Sumas de uno o más de esos mecanismos donde el electrolito es activado para generación y transporte de especies oxígeno electro activo.

Las reacciones de oxidación en una celda SOFC, permiten principalmente la difusión de oxígeno iónico a través del bulk. Para estudiar este hecho analizaremos las celdas simétricas de $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta} / Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1-\alpha} / La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ y de $La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta} / Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1-\alpha} / La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta}$.

1.3 Objetivos del presente trabajo

El presente trabajo se ha realizado con la finalidad de estudiar nuevos materiales, para ser utilizados como cátodos en celdas de combustible electroquímicas IT-SOFC (Celdas de Combustible de Óxido Sólido a Temperatura Intermedia), *en un rango de temperatura entre 500 °C y 800 °C*. Los minerales pertenecientes a la familia de las perovskitas ABO_3 con $A =$ tierra rara o alcalina y $B =$ Co presentan una estructura cristalina que posibilita las propiedades de transporte iónico y electrónico en un amplio intervalo de temperaturas [7], es decir, tienen la propiedad de exhibir conductividad mixta, electrónica e iónica simultáneamente, por la cual constituyen un importante material para ser utilizado como cátodo. En particular la selección de perovskitas de $La_{0.4}Sr_{0.6}(Co/Fe)O_{3-\delta}$, se ha realizado en función de las líneas de investigación de materiales cerámicos que se están llevando actualmente a cabo en distintos centros de investigación del mundo [8]. El objetivo principal es preparar perovskitas con un incremento de porosidad utilizando para ello compuestos orgánicos sólidos, con el fin de analizar la reducción de oxígeno en conductores mixtos porosos. Se ha realizado la caracterización de materiales a través de diferentes técnicas, que nos han permitido evaluar los materiales obtenidos. Los objetivos específicos de esta tesis se detallan a continuación.

- *Avanzar en la búsqueda de nuevos materiales catódicos conductores mixtos, que posean un determinado grado de porosidad, necesario para permitir una mayor migración de iones O^{2-} . En este trabajo se propone analizar la respuesta electroquímica del material $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ (LSCO) y de $La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta}$ (LSFO). Las características de este material perovskita como conductor mixto, además posee una mayor área activa, sumada a su porosidad prevalecen la eficiencia electroquímica de estas perovskitas, sobre otros materiales considerados. De este modo lo que se pretende es obtener materiales catódicos, que posean una mayor conductividad eléctrica (entendiendo como conductividad eléctrica la suma de conductividad electrónica más la conductividad iónica).*
- *Tratar de reducir la resistencia de polarización de este electrodo en el rango de temperatura de las IT-SOFC (500 °C -700 °C), para lo cual es necesario controlar diversos parámetros entre los cuales se encuentra la micro-estructura del material.*
- *Explorar la posibilidad de controlar la porosidad del electrodo por medio de un método simple que consiste en la incorporación de almidón durante el proceso de preparación del material para optimizar la resistencia de polarización del electrodo, realizando las mediciones con espectroscopia de impedancia compleja. Teniendo en cuenta esta consideración, se ha trabajado con compuestos orgánicos como Almidón y Urea.*

Los resultados presentados en este trabajo se han desarrollado en los laboratorios de la Universidad Nacional del Sur y del Instituto Balseiro. Varias de las técnicas empleadas cuyos resultados se presentan en el siguiente capítulo se encuentran en las referencias bibliográficas.

Referencias bibliográficas

- [1] Vázquez, Javier Feal. El Mundo Actual del Petróleo. (2007).
- [2] Linares Hurtado, José Ignacio; Moratilla Soria, Beatriz Yolanda. Revista Avances de Ingeniería. El hidrógeno y la energía. (2007)26.
- [3] Garrido, Francisco Acuña; Yi, Ventura Muñoz. Artículo Celdas de combustible. Una alternativa amigable con el medio ambiente para la generación de potencia y su impacto en el desarrollo sostenible de Colombia en el Siglo XXI. Ingeniería y desarrollo Universidad del Norte (Colombia). (2001) 94-104.
- [4] Sahu, A.K.; Ghosh, A.;Suri A.K. “Characterization of porous lanthanum strontium manganite (LSM) and development of yttria stabilized zirconia (YSZ)”. Ceramics International Journal. Volumen 35. (2009). 2493–2497.
- [5] Baqué, Laura. “Preparación y Caracterización de Cátodos de Alto Rendimiento para Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia”. Tesis Doctoral. Instituto Balseiro. Comisión Nacional de Energía Atómica. Universidad Nacional de Cuyo. S.C. de Bariloche. (2011).
- [6] Adler, Stuart B. “Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes”. Chemical Reviews Journal. (2004),4791-4843.
- [7] Vidal, K.; Martínez-Amesti, A.; Larrañaga, A.; Rodríguez-Martínez, L.M.; Pizarro, J.L.; Nó, M.L.; Rojo, T.; Laresgoiti, A.; Arriortua, M.I. “Estudio de la interfase cátodo (tipo perovskita)-electrolito (tipo fluorita) en pilas SOFC”. Macla. Revista de la Sociedad Española de Mineralogía. 2006, (6): 493-496.
- [8] Peters, Christoph. Grain- Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). Libro. (2009)5.

2.1 Introducción

Para esta selección de materiales se ha considerado que los cerámicos utilizados en celdas de combustibles de temperatura intermedias son principalmente del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_y\text{O}_3$ [1].

En particular se ha utilizado una perovskita de Lantano, que posee propiedades de conductor mixto iónico-electrónico. La **Figura.2.1** es un esquema de la estructura cristalina perovskita cúbica de composición $\text{ABO}_{3-\delta}$ ($A = \text{La, Sr}$ $B = \text{Co, Fe}$). El átomo A ocupa los sitios ubicados en los vértices del cubo y el átomo B el sitio ubicado en el centro del mismo. Los átomos de oxígeno se ubican en el centro de las caras del cubo formando un octaedro con el átomo B (BO_6).

Para los compuestos no estequiométricos tipo perovskita, las vacancias de oxígeno se encuentran distribuidas desordenadamente dentro de la subred de oxígenos. La concentración de vacancias aumenta al aumentar la temperatura y disminuir la presión parcial de oxígeno, llegando a producirse una transformación a la fase brownmillerita para $\delta = 0,5$. Esta fase es derivada de la fase perovskita creando líneas de vacancias de oxígeno en la dirección $[1\ 1\ 0]$, de modo de alternar octaedros BO_6 y tetraedros BO_4 a lo largo del eje b.

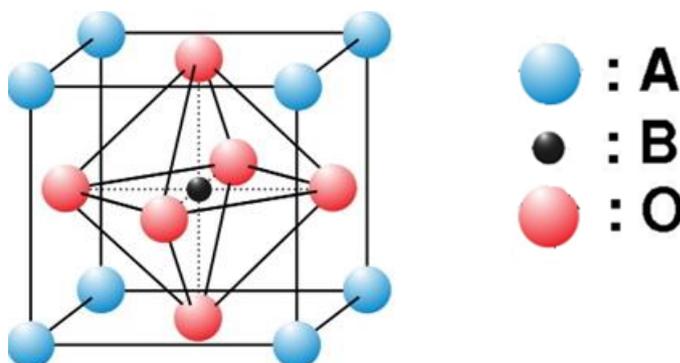


Figura.2.1. Estructura de la Perovskita de óxidos ABO_3 .

La selección de la perovskita del tipo $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ se fundamenta en que posee una composición química que la hace plausible de tener alta conductividad iónica en virtud de los trabajos precedentes, que demuestran que esa composición y estequimetría posee importante conductividad iónica. La influencia del contenido de oxígeno fue estudiada para esta composición, determinándose el equilibrio de oxígeno contenido en el rango entre $0.12 < \delta < 0.38$ como función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. Estos datos fueron utilizados para medir la conductividad del ion oxígeno por la técnica de la permeación; esto demuestra que las vacancias de oxígeno impactan en la termodinámica y el transporte en $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ [2].

La elección de la perovskita del tipo $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ se fundamenta en el interés de analizar qué sucede al cambiar el elemento Co en el sitio B, por Fe. Los óxidos de tipo perovskita $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC46) y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF46) son conductores mixtos que exhiben altas conductividades electrónicas y iónicas. El defecto químico de

los metales de transición del tipo óxidos de perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_{3-\delta}$ con $B = \text{Fe}, \text{Co}$ se describe a través de dos reacciones fundamentales. Se utiliza un Modelo de Defecto Químico y la notación de Kröger-Vink para su cálculo. En el rango de presiones parciales oxidantes ($p\text{O}_2$), dos mecanismos tienen efectos opuestos como son: a - la formación de vacancias de oxígeno y b - electrones o formación de huecos. *Un aumento en la carga de portadores de tipo p (B^{4+} -iones responsables de los electrones y/o agujeros h°) que aumentarán la conductividad electrónica (σ_e). Por el contrario, la formación de vacancias de oxígeno, a expensas de los aumentos de B^{4+}/h° , incrementa la concentración de oxígeno no estequiométrico δ y aumenta la conductividad iónica (σ_i) mientras disminuye la conductividad electrónica [3].*

La perovskita de cobalto $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO) se preparó siguiendo dos métodos diferentes de síntesis: (a) el método Cerámico y (b) el método de Pechini que se detallan a continuación.

2.2. Reacción de estado sólido

Esta síntesis consiste en reacciones en estado sólido, donde por lo menos interviene un sólido. Entonces pueden ser reacciones sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gas [4]. En nuestro caso la reacción se realiza entre tres sólidos pesados y secos como son el óxido de Lantano, carbonato de Estroncio y óxido de Cobalto (Co_3O_4).

2.2.1. Preparación de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO)

En un primer análisis utilizaremos el método cerámico para preparar la perovskita de nuestro interés $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, la **Figura.2.2** presenta el Diagrama de preparación de dicho compuesto. El óxido de Lantano (La_2O_3), posee características higroscópicas, lo que hace necesario un calentamiento previo del compuesto antes de utilizarlo.

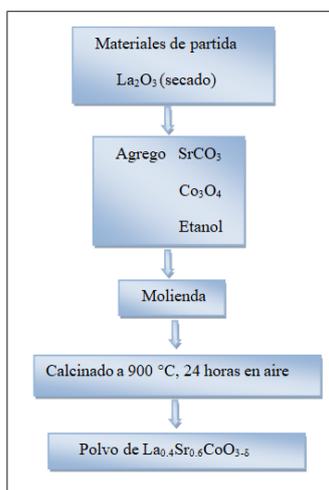


Figura.2.2.Diagrama de flujo de preparación de polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ por el método Cerámico.

Se prepararon tres muestras utilizando este método (ver **Figura.2.3**). Se observa que a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene la estructura cristalina y los picos son coincidentes con el material $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ deseado, se logra en consecuencia el sinterizado de la perovskita.

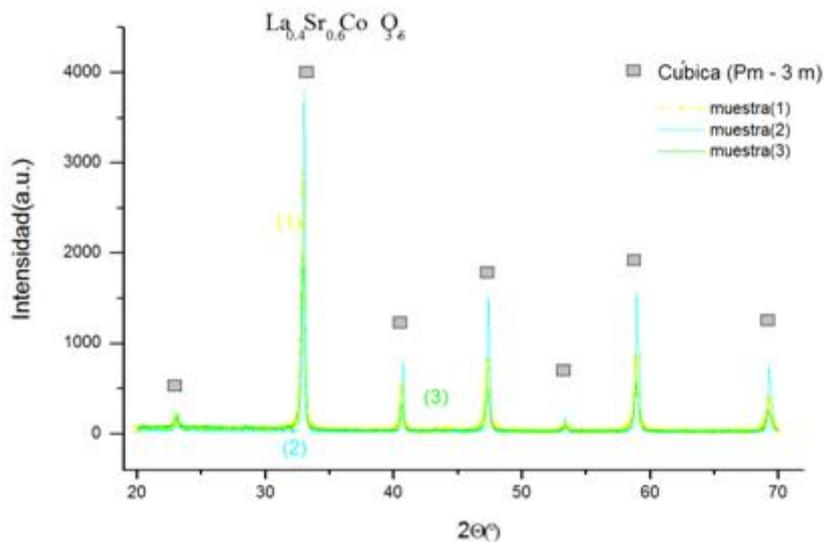


Figura.2.3. Patrones de difracción de Rayos-X de tres muestras de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ obtenidas a través del método cerámico en dependencias del Departamento de Geología (UNS). Los símbolos cuadrados indican las reflexiones de la fase perovskita cúbica.

Para este experimento se utilizó un Difractómetro RX, marca Rigaku D/max-b. Se trabajó a una temperatura de 20 °C con una radiación $K\alpha$ de Cu y un barrido entre $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

La preparación de tres muestras tiene como objetivo analizar la reproducibilidad de los resultados, es decir de la fase cúbica de la perovskita. Una vez corroborado su repetitividad a través del método empleado, se procedió a una preparación a través del método de Pechini (Sección 2.3).

2.2.2. Preparación del electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC)

Debido a la incompatibilidad química y mecánica entre cátodos de perovskitas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ y electrolitos de circonia estabilizada con itria (YSZ), se hace necesaria la utilización de electrolito de cerio dopado con gadolinio, para introducir una barrera de óxido entre las capas [5]. Las reacciones químicas indeseadas y térmicas entre LSCF y YSZ, hicieron que se deba seleccionar otro electrolito para este trabajo.

Estudios sobre perovskitas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ presentan una variedad de tierras raras dopadas con cerio, como posibles electrolitos. El electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ aparece como el adecuado para ser utilizado en celdas con electrodos de perovskitas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}(\text{Co}/\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$, con ello se logra la adherencia entre electrodo y electrolito, debido al Coeficiente de Expansión Térmica (TEC)[6].

También se debe considerar que en las aplicaciones electroquímicas donde la conductividad sustancialmente iónica se da en el bulk es la esperada para $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, debido a que posee un amplio dominio iónico y una mayor conductividad a bajas temperaturas mayor que otros compuestos de gadolinio. Un importante parámetro en la conductividad de los cerámicos es la contribución del borde de grano a la resistencia. La resistencia del borde de grano podría ocurrir debido a la presencia de fase amorfa, debido a impurezas, microporosidad o segregación de los iones dopantes en los bordes. De acuerdo a la pureza y la capacidad de sinterizado del polvo inicial tanto como el

proceso de sinterizado (temperatura y duración) poseen un determinado efecto en el borde de grano sobre la resistencia de los materiales [7]. Se observó que el tamaño de cristalito y el tamaño de grano disminuyen con la concentración de gadolinio [8].

Se utiliza la reacción del estado sólido para la preparación de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, la **Figura.2.4** corresponde al diagrama de flujo de la obtención de polvos de este material.

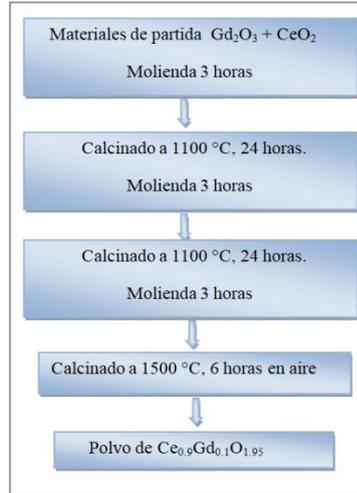


Figura.2.4.Diagrama de flujo del método cerámico para la obtención de polvos de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$.

Los polvos de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ obtenidos a través de este método, se molieron y fueron analizados utilizando la técnica de Rayos X. La **Figura.2.5** muestra los patrones de difracción de los polvos obtenidos.

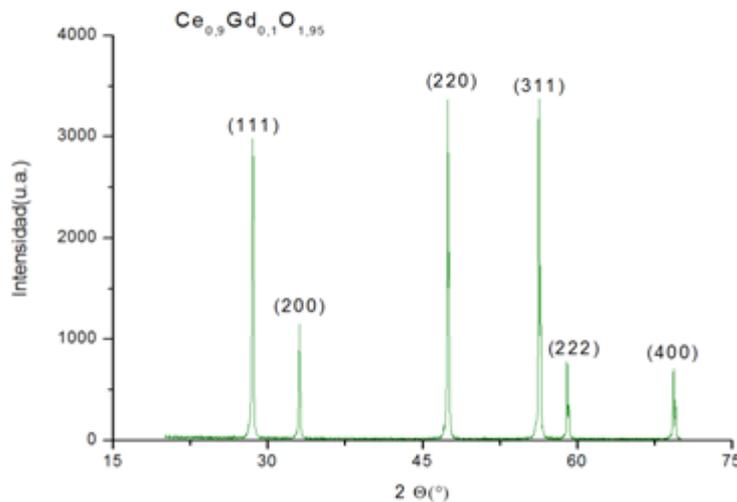


Figura.2.5.Patrones de difracción de polvo de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ obtenidos a través del método cerámico (Instituto Balseiro).

Los picos característicos coinciden con los patrones de difracción de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ examinado con un difractómetro de Rayos X (XRD) utilizando radiación de $Cu-K\alpha$ [9]. Los correspondientes índices de Miller se detallan en la **Figura.2.6**.

Índices de Miller

Número	Posición de Bragg	(h	k	l)
1	28	1	1	1
2	34	2	0	0
3	48	2	2	0
4	57	3	1	1
5	59	2	2	2
6	71	4	0	0

Figura.2.6. Índices de Miller obtenido por ajuste Rietveld para $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$.

Para la preparación de celdas en Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) que se verá en el Capítulo V, se utiliza $Gd_{0.10}Ce_{0.90}O_2$ (GDC) como electrolito de calidad específica para celdas SOFC la que se denomina fuel cell materials (FMC).

Las especificaciones técnicas correspondientes a este material son las siguientes: FMC fuel cell materials. Reactive GDC 10-M lot# 4c040. Surface Área 35.6 m².

Fórmula: $Gd_{0.10}Ce_{0.90}O_2$

Área superficial: 12.0 +/- 2.0 m²/g

Tamaño de partícula: 0.30 +/- 0.20 μm.

2.2.3 Preparación de pastillas de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.9}$

Para preparar las pastillas de electrolito de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.9}$ se utiliza una masa promedio de 0.8000 g. Se prensa a una presión de 12.5 kg/cm². El sinterizado del electrolito se realiza siguiendo una curva de calentamiento que va desde 10 °C a 1550 °C con un incremento de temperatura de 10 °C/ minuto. Se mantiene la temperatura a 1550 °C durante 6 horas. Posteriormente se utiliza una curva de enfriamiento de 10 °C/minuto hasta una temperatura final de 20 °C. En el armado de las pastillas se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1- Poner el $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.9}$ molido obtenido a 1550 °C como “cama” para evitar la posible contaminación química entre el soporte de alúmina y la pastilla.
- 2- Poner una tapa para evitar contaminación de la muestra, debida al material aislante del horno, que puede precipitar.

Las pastillas de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.9}$ así obtenidas (ver **Figura 2.7**), constituyen el electrolito de una celda IT- SOFC.

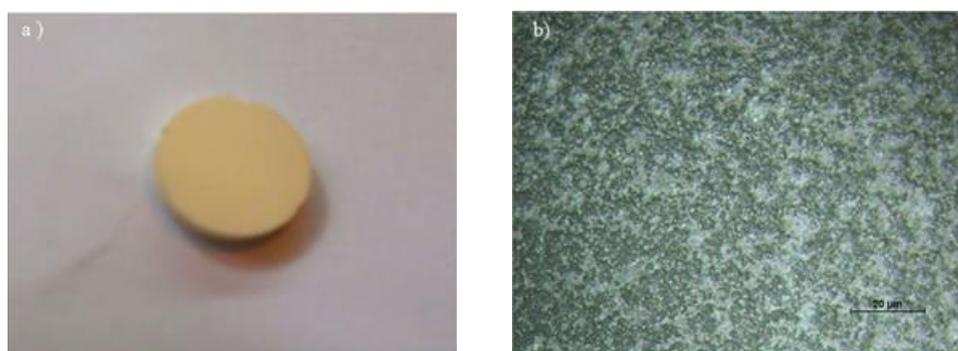


Figura.2.7. a) Foto de una pastilla de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ obtenida a través de la reacción del estado sólido. b) Imagen de microscopio óptico de superficie, lijada a espejo, de una pastilla de

La medición de espesores de la pastilla se logra utilizando un micrómetro electrónico (marca SCHWYZ IP54) con un rango de sensibilidad entre 0 – 0,01 mm y con una escala entre 0 – 25 mm.

2.3. El método de Pechini

La elección del método de Pechini se fundamenta en que presenta buenas ventajas como síntesis a bajas temperaturas, baja contaminación y posibilidad de obtención de polvos nanométricos [10].

Los materiales cerámicos han sido estudiados durante algunas décadas para ser utilizados en celdas de combustibles. Los trabajos para obtener materiales para altas temperaturas y para temperaturas intermedias (IT-SOFC), han sido considerables por ello la importancia de utilizar un método adecuado que permita obtener polvos, que posteriormente constituirán el cátodo del electrodo. La técnica de los citratos permite obtener polvos de perovskitas con una homogeneidad de las partículas que es adecuada para la preparación de suspensiones que puede ser aplicada sobre el electrolito sólido [1].

El método de Pechini resulta el más adecuado para ser utilizado en la preparación de polvos de perovskitas. Utilizando el método se obtiene un gel a 400 °C y se carboniza a 600 °C. Según los análisis de Rayos X, los polvos obtenidos a 600 °C no presentan los picos característicos de la estructura cristalina de la perovskita cobaltita, sino que presenta reactivos que aún no han logrado cristalizarse como perovskitas. El polvo obtenido a 600 °C molido, se utilizará para la deposición de películas delgadas en celdas simétricas y mediciones de Impedancia Compleja. Un posterior sinterizado a 1000 °C, permite obtener la perovskita cristalina. En la **Figura.2.8** se detalla el diagrama de uso de este método.

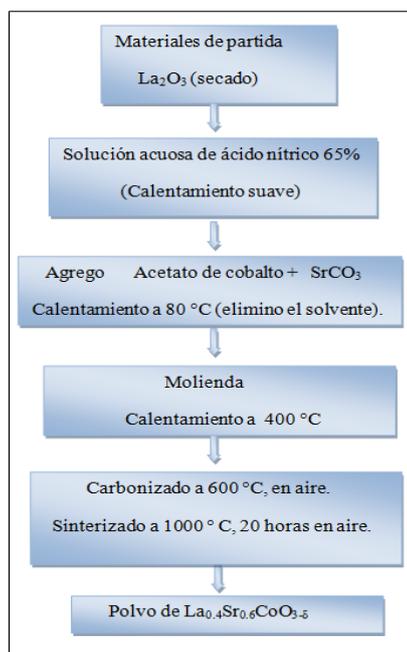


Figura.2.8. Diagrama de flujo del método de Pechini para obtener polvos de La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-δ} a 1000 °C.

La curva de calentamiento experimental para obtener polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ se presenta en la **Figura.2.9**. La disposición experimental realizada para obtener polvos de la perovskita $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, a través del método de Pechini se presenta en la **Figura.2.10**.

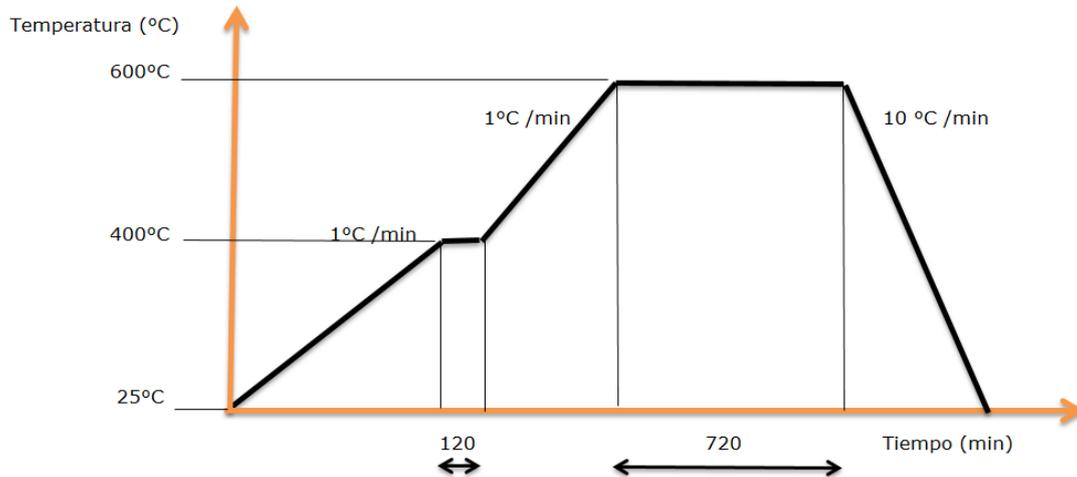


Figura.2.9. Esquema de la curva de calentamiento realizado por el método de Pechini para obtener polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Se calientan los polvos de perovskita obtenidos por el método de Pechini, previamente molidos en una mufla a $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto hasta $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde se realiza un plateau de 120 minutos a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente se calienta hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una variación térmica de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto.

Durante 720 minutos (12 horas) se realiza un plateau a la temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. El enfriamiento se realiza a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto hasta temperatura ambiente.

En la **Figura.2.10** se representa un soporte donde a través de una columna de refrigeración se enfrían los vapores provenientes de un balón en donde se encuentran los materiales que son calentados, en un baño maría, utilizando un calentador eléctrico. Este proceso se realiza suavemente a temperatura regulada de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

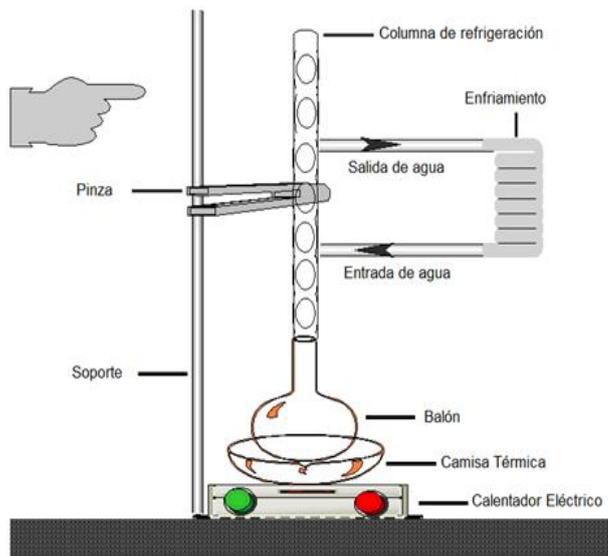


Figura.2.10. Esquema del arreglo experimental utilizado para obtener polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ por el método de Pechini.

Los polvos obtenidos y molidos son analizados en el Instituto Balseiro utilizando Rayos X. La **Figura 2.11** corresponde al análisis por Rayos X de muestras de polvos de cerámicos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ molidos y homogéneos a 600°C y a 1000°C , obtenidos durante el proceso de sinterizado de la cobaltita.

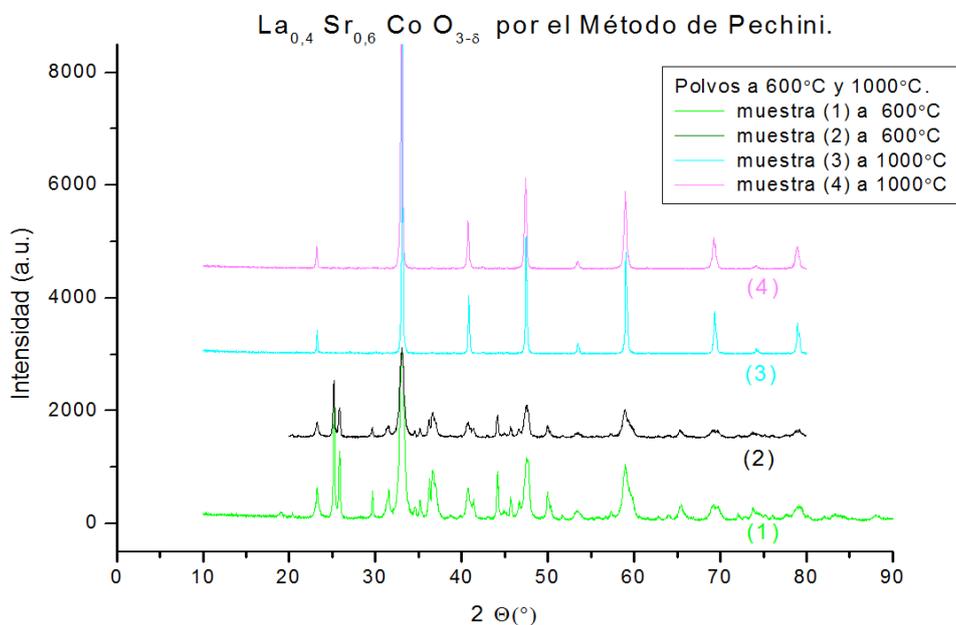


Figura.2.11. Rayos-X de cuatro muestras experimentales de polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ a 600°C y 1000°C , obtenidas a través del Método Pechini. (Instituto Balseiro).

En los patrones de difracción de RX (Difractómetro marca Philips PW1700), se observa la diferencia entre el estado no cristalino a 600°C y el cristalino a 1000°C , con los picos que le son característicos.

Se prepararon varias muestras para corroborar que la técnica utilizada del método de Pechini permite la repetitividad y reproducibilidad de los resultados.

Polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO) y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSFO) obtenidos a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, por el método Pechini y que posteriormente serán utilizados en diferentes experimentaciones se muestran en la **Figura.2.12**.

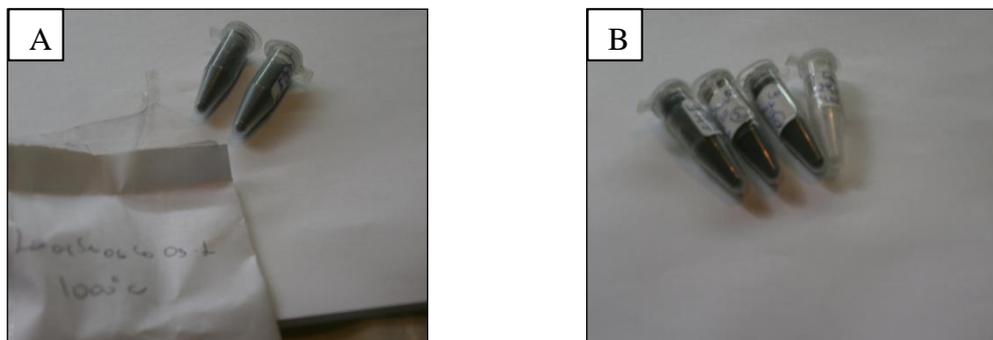


Figura.2.12. Fotos de polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (A) y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (B) obtenidos a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando el método de Pechini.

Para los polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSFO) se determina la temperatura a la que posee estructura cristalina $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ y estructura no cristalina a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. La **Figura.2.13** muestra los patrones de difracción de rayos-X obtenidos.

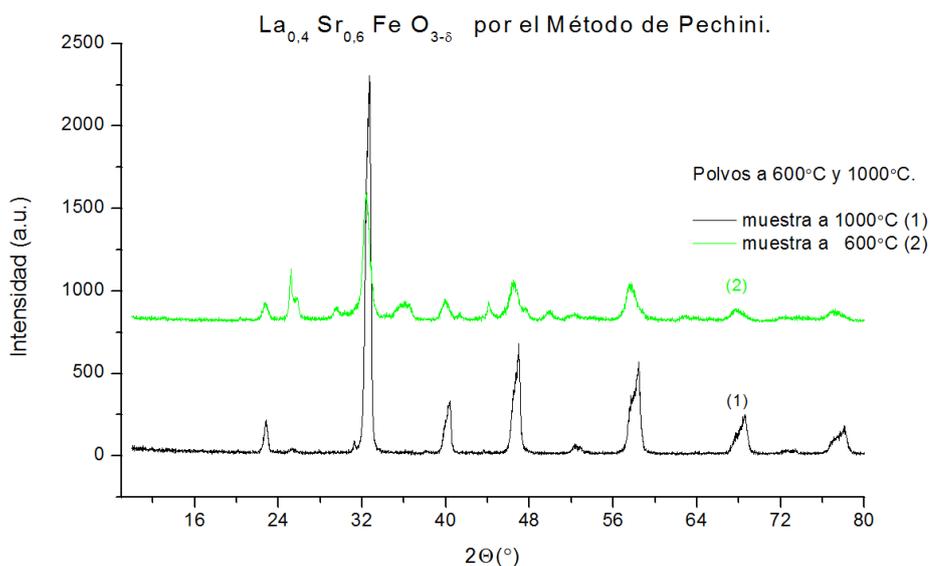


Figura.2.13. Patrones de difracción de rayos-X de los compuestos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$. Tratamiento térmico a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y sinterizado a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Instituto Balseiro).

El material obtenido en el tratamiento térmico a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ de LSCO y LSFO, se utilizará posteriormente para el preparado de pastillas con un incremento de porosidad a través del agregado de generadores de porosidad en el Capítulo III.

2.4. Ajuste por el método de Rietveld

El método de Rietveld es utilizado para refinar una estructura cristalina

minimizando, con respecto a todos los parámetros libres, la diferencia entre el difractograma obtenido experimentalmente y el calculado con la teoría de difracción de Rayos X. La **Figura.2.14** muestra los ajustes por el método de Rietveld para la perovskita $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO) obtenida por el método de Pechini.

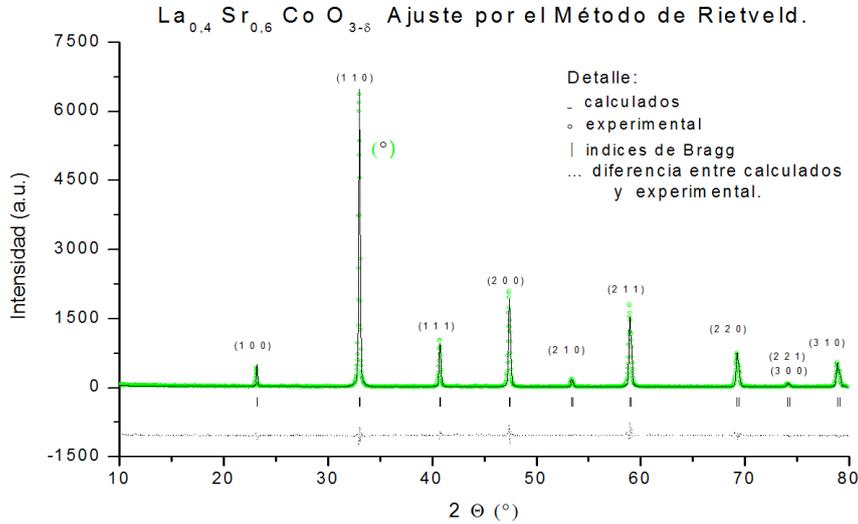


Figura.2.14. Refinamiento utilizando el método de Rietveld del cátodo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$. Obtenido a través del método de los citratos sinterizado a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un período de 24 horas.

En este ajuste se indica en círculo vacío los datos experimentales. En línea llena se muestran los valores calculados. La línea con puntos indica la diferencia entre los datos experimentales y los valores calculados. Con barra se representan las posiciones de reflexión de los índices de Bragg.

Los índices de Miller, para planos cristalinos y direcciones cristalinas, se aplican en todo tipo de cristales. En tres dimensiones estos índices corresponden a tríos de números asignados a un conjunto de planos cristalinos, los cuales son paralelos, equiespaciados e indistinguibles entre sí. Estos índices contienen información referida a la normal al plano y la distancia interplanar, se notan (hkl).

La posición de Bragg corresponde a la difracción de rayos-X en término de reflexiones provenientes de los planos de un cristal, dando como resultado la simple relación (conocida como la Ley de Bragg): $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$. Para que una familia de planos cristalográficos difracte, la diferencia del camino recorrido por ondas dispersadas sea un múltiplo entero de la longitud de onda. La **Figura.2.15** presenta los Índices de Miller obtenido por ajuste Rietveld para $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y la **Figura.2.16** los parámetros de red de la celda cristalina de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Índices de Miller				
Número	Posición de Bragg	(h k l)	fase	
1	23,1780	1 0 0	1	
2	23,2360	1 0 0	1	
3	33,0110	1 1 0	1	
4	33,0940	1 1 0	1	
5	40,7240	1 1 1	1	
6	40,8290	1 1 1	1	
7	47,3790	2 0 0	1	
8	47,5020	2 0 0	1	
9	53,3860	2 1 0	1	
10	53,5270	2 1 0	1	
11	58,9550	2 1 1	1	
12	59,1140	2 1 1	1	
13	69,2510	2 2 0	1	
14	69,4440	2 2 0	1	
15	74,1230	2 2 1	1	
16	74,1230	3 0 0	1	
17	74,3350	3 2 1	1	
18	74,3350	3 0 0	1	
19	78,8810	3 1 0	1	
20	79,1120	3 1 0	1	

Figura.2.15. Índices de Miller obtenido por ajuste Rietveld para $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$			
	x	y	z
La	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Sr	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Co	e	e	e
O	$\frac{1}{2}$	e	e
Cubica	a	b	c
	3,83431	3,83431	3,83431
	a=b=c= 3,83431		
Ángulos	α	β	γ
	90°	90°	90°
	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		
Grupo Espacial	Pm-3m		

Figura.2.16. Refinamiento utilizando el programa FullProf para $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

El patrón de difracción de la **Figura.2.14** correspondiente al cátodo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ se ajusta a partir del grupo espacial Pm-3m, utilizando el programa FullProf [11]. Los parámetros de la celda obtenida son $a=b=c= 3.834 \text{ \AA}$ y los ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ son consistentes con la bibliografía y se trata de una celda cúbica.

Esto permite concluir que a través de Rayos X se confirma que se han obtenido cobaltitas con una estructura cristalina que permiten identificarla como $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$. Otra consideración a tener en cuenta es que se puede analizar el ancho de los picos de Bragg del barrido de Rayos X, para obtener información sobre el tamaño de cristalito promedio. Dado que el ancho de pico surge de la combinación del tamaño de cristalito, de la tensión microcristalina y de efectos ensanchadores instrumentales, se puede estimar los tamaños de cristalito promedio, pero la Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM), es necesaria para determinar la distribución real de los tamaños de cristalito. Respecto del tamaño del cristal se considera en general a menor tamaño del cristal picos más anchos. La Amplitud observada (β_{obs}), incluye factores instrumentales como anchura de la hendidura del detector, área de la muestra irradiada, posible presencia de un componente $K_{\alpha 2}$ en el haz de Rayos X, etc. Las contribuciones de estos factores tienen que ser "substraídas" de la anchura del pico observada (o, estrictamente hablando, tienen que ser deconvolucionados del pico). El procedimiento usual es medir el ensanchamiento instrumental en un material de cristalito grande en el que se supone que el ensanchamiento del tamaño del cristalito es insignificante, y determinar β ya sea por una simple sustracción, debido a Scherrer, es decir $\beta = \beta_{\text{obs}} - \beta_{\text{inst}}$, o por una sustracción de cuadrados, debido a Warren, es decir $\beta^2 = \beta_{\text{obs}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2$. En la práctica, los

intentos para medir tamaños de cristalito "absolutos" por difracción de Rayos X son difíciles porque la presencia de imperfecciones (particularmente los límites del sub-cristalito) y las tensiones de red, contribuyen a la ampliación de los picos de rayos X [12]. La **Figura.2.17** muestra los patrones de difracción de Rayos-X de los compuestos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, sinterizado a 1000 °C donde puede observarse que el ancho de los picos no varía considerablemente.

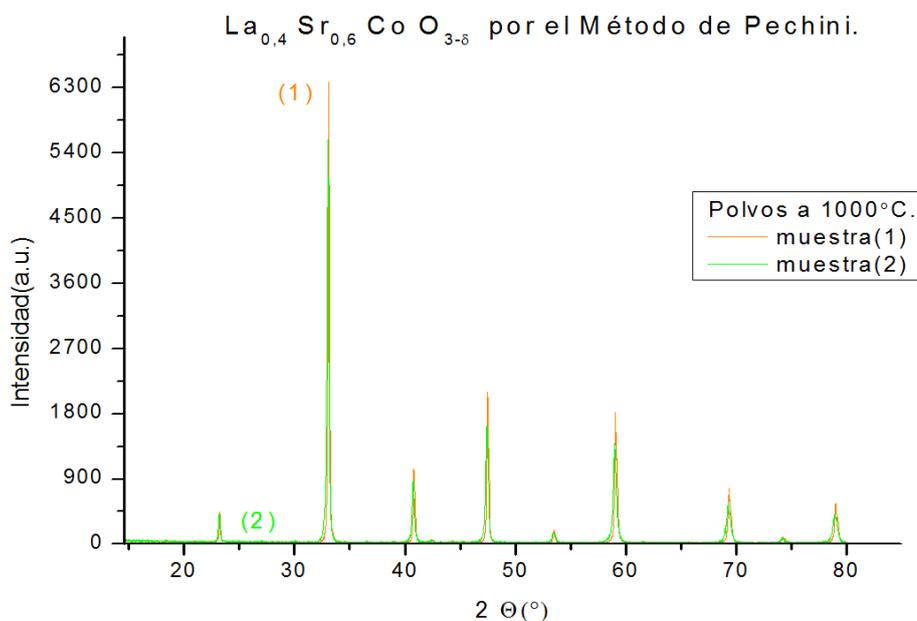


Figura.2.17. Patrones de difracción de rayos-X de los compuestos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, sinterizado a 1000 °C. (Instituto Balseiro).

En el Capítulo IV se presenta el tamaño de grano obtenido para esta muestra de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, sinterizado a 1000 °C, utilizando la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Se observará el tamaño de grano grande y homogéneo.

2.5 Conclusiones

La síntesis de reacción del estado sólido se utilizó para preparar polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. Los patrones de difracción de Rayos X, permiten confirmar que con este método se han logrado polvos de perovskitas, con una técnica capaz de lograr la repetitividad y reproducibilidad de los resultados.

Se utilizará el método químico de Pechini en este trabajo de investigación, porque permite obtener polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ *homogéneos*.

El ajuste por el método de Rietveld, confirma la estructura y los picos característicos de la perovskita $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, la que es coincidente con la bibliografía.

Referencias bibliográficas

[1] Vargas, R.A.; Chiba, R.; Andreoli, M.; Seo, E.S.M. Síntese e Caracterização dos Pós de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Revista Matéria, (2007) v. 12, n. 1. 8 – 21.

- [2] Patrakeev, M.V.; Leonidov, I.A.; Mitberg, E.B.; Lakhtin, A.A.; Vasiliev, V.G.; Kozhevnikov, V.L. and Poepelmeier, K.R. Thermodynamics and Ion Conductivity in the Solid Solution $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ at Large Strontium Content. *International Journal of Ionics*. (1999). 444-448.
- [3] Bucher, Edith; Sitte, Werner. Defect Chemical Modeling of $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$. *Journal of Electroceramics*. (2004). 779–784.
- [4] Palacio Santos, Luz Amparo. “Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición”. *Revista Facultad de Ingeniería*. (2004). (N° 32). 51-61.
- [5] Gong, Yunhui; Ji, Weijie, Lei Zhang; Li, Ming; Xie, Bin; Wang, Haiqian; Jiang, Yousong; Song, Yizhou. Low temperature deposited $(\text{Ce,Gd})\text{O}_{2-x}$ interlayer for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathode based solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 2768–2772.
- [6] Zajac, Wojciech; Świerczek, Konrad; Molenda, Janina. Thermochemical compatibility between selected (La, Sr) $(\text{Co,Fe,Ni})\text{O}_3$ cathodes and rare earth doped ceria electrolytes. *Journal of Power Sources* 173 (2007) 675–680.
- [7] Guizard, C.; Julbe, A.; Robbe, O.; Sarrade, S. Synthesis and oxygen transport characteristics of dense and porous cerium/gadolinium oxide materials Interest in membrane reactors. *Revista Catalysis Today* 104. (2005) 120–125.
- [8] Leng, Y.J.; Chan, S.H.; Jiang, S.P.; Khor, K.A. Low-temperature SOFC with thin film GDC electrolyte prepared in situ by solid-state reaction. *Solid State Ionics* 170 (2004) 9–15.
- [9] Chourashiya, M.G.; Patil, J.Y.; Pawar, S.H.; Jadhav, L.D. Studies on structural, morphological and electrical properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-(x/2)}$. *Materials Chemistry and Physics* 109. (2008) 39–44.
- [10] El Farou, Mahmud Hussein. Método Pechini para preparacao de nanopartículas. IX Semana de Estudos de Física da Unicentro – Guarapuava. (2011) ISSN 2175-3067.
- [11] Rodríguez-Carvajal, Juan. Introduction to the programs of the FullProf Suite. Institute Laue-Langevin Grenoble, France. (2006).
- [12] Hammond, Christopher. Libro “The Basics of Crystallography and Diffracton”. Institute for Materials Research University of Leeds. (2009) 256-257.

CAPÍTULO III

GENERADORES DE POROSIDAD

3.0 Introducción

El almidón frecuentemente se lo ha utilizado como formador de poros en la tecnología de los cerámicos debido a su composición química que consiste esencialmente de carbono, hidrógeno y oxígeno. Estos componentes son fácilmente eliminados durante la combustión sin dejar residuos en la estructura del cerámico.

Con el objetivo de optimizar el procesamiento de cerámicos porosos de zirconia se ha utilizado almidón como agente formador de poros y ligante. La utilización de suspensiones de las mezclas zirconia-almidón con diferente composición fueron estudiadas por L.B. Garrido, M.P. Albano [1].

Es de interés controlar la microestructura y grado de porosidad del cátodo, en orden a minimizar la resistencia de polarización catódica [2].

El control del tamaño del poro, según algunos autores es complicado al utilizar un almidón de características de biopolímero natural (y no uno sintético).

En nuestro caso para evitar este problema y estandarizar la porosidad generada, hemos seleccionado un almidón modificado certificado por el laboratorio Sigma-Aldrich.

3.1 Los almidones

El almidón es una mezcla de dos compuestos denominados amilosa y amilopectina. Los compuestos son polímeros de α -D-Glucosa **Figura 3.1**

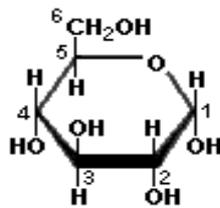


Figura 3.1. Estructura de α -D-glucosa.

Los almidones naturales contienen entre 10-20% de amilosa y entre un 80-90% de amilopectina. La amilosa es un polisacárido esencialmente de tipo lineal, forma una hélice como consecuencia de los enlaces glicosídicos 1 \rightarrow 4. En agua caliente genera una dispersión coloidal.

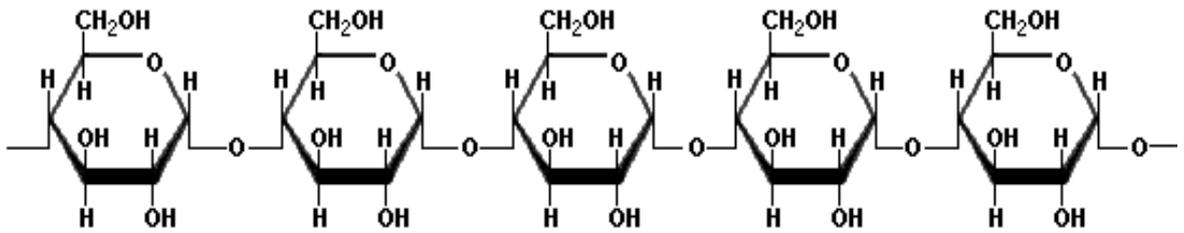


Figura 3.2. Estructura de la amilosa.

La amilopectina por su parte, es un polisacárido con una estructura muy ramificada con enlaces glicosídicos 1 → 6 lo que la hace completamente insoluble en agua.

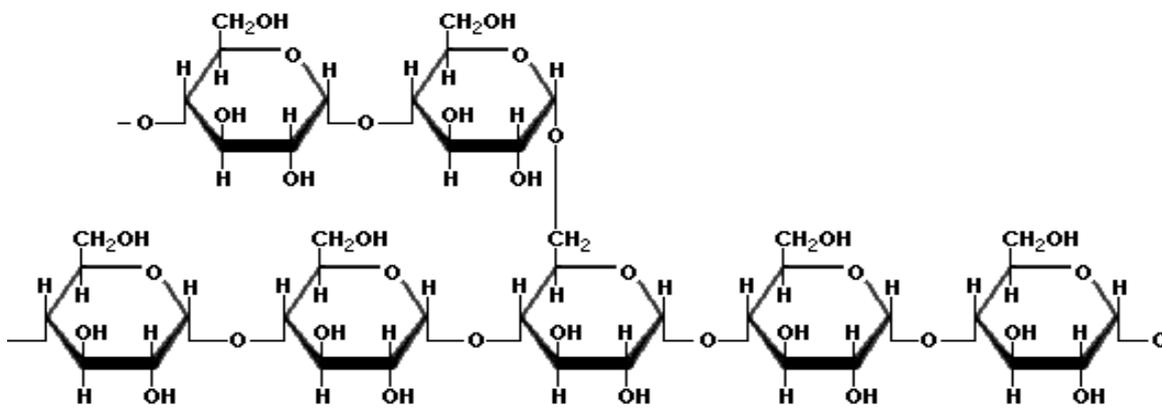


Figura 3.3. Estructura de la Amilopectina.

La hidrólisis es una reacción química que desdobla cadenas largas de polisacáridos, por la acción del agua para producir cadenas más pequeñas o carbohidratos simples.

El almidón modificado es un almidón, que ha sufrido una serie de alteraciones químicas consecuentemente modifica sus propiedades como solubilidad, capacidad espesante, etc.; pero no genera alteraciones genéticas.

3.1.1 Técnicas de análisis utilizadas en esta tesis

En la elaboración de esta tesis se utilizaron varias técnicas de análisis.

La siguiente es la descripción sintética de las técnicas empleadas:

- Termogravimetría (**TG**) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.
- Análisis Térmico Diferencial (**DTA**) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta técnica permite encontrar la temperatura a la cual la muestra experimenta cambios (químicos o

físicos) y si éstos son procesos endotérmicos o exotérmicos. Con un adecuado procedimiento de calibrado es posible realizar determinaciones semicuantitativas y obtener información del flujo de calor involucrado en el proceso.

- Microscopía Electrónica de Barrido (**SEM**), es una técnica que permite observar la morfología superficial de los materiales. Básicamente consiste en coleccionar las distintas emisiones que se generan al incidir un haz de electrones con energías de 20 a 30 keV sobre una muestra. Este haz se focaliza sobre la superficie y barre un área seleccionada coleccionando en distintos detectores las emisiones de la superficie (electrones secundarios, retrodispersados, RX, etc.). Los electrones secundarios dan el contraste topográfico de alta resolución.
- Difracción de Rayos X (**XRD**). La técnica más comúnmente utilizada es la difracción de Rayos X es el *método de polvo*. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada de muchos cristales para que tenga lugar una orientación al azar y asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de rayos X para que cumplan las condiciones de difracción de la ley de Bragg. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por un goniómetro circular que está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores 2θ . De esta forma, los ángulos de los haces difractados y sus intensidades pueden ser registrados simultáneamente.
- Microscopía de Fuerza Atómica (**AFM**) es una técnica mediante la cual todo tipo de muestras, esto es, aislantes y conductoras, pueden ser investigadas. Es posible obtener imágenes con una mínima preparación de muestra, tato en aire como en vacío o en una gran variedad de medios líquidos, principalmente acuosos. Sin embargo, el AFM es mucho más que una manera de obtener imágenes de la superficie de todo tipo de muestras; debe ser considerado como una plataforma instrumental desde la que podemos acceder al nano mundo con una resolución nunca vista hasta ahora. En el campo de la *ciencia de materiales*, por citar un ejemplo, el AFM puede ser usado como un indentador clásico con la particularidad de permitir controlar la fuerza vertical ejercida sobre la muestra (F_v) con una resolución en el rango de los pico Newtons. Estas nuevas posibilidades son extremadamente importantes, por ejemplo, para caracterizar las propiedades mecánicas de capas delgadas [3].
- La Conductividad eléctrica es la medida de la capacidad de un material para dejar pasar libremente la corriente eléctrica. La conductividad depende de la estructura atómica y molecular del material. Para la medición de la conductividad eléctrica se utiliza el método de Van der Pauw, con el cual se mide la resistividad a cuatro puntas. Este método es uno de los más utilizados para medir la evolución de las propiedades eléctricas en materiales semiconductores tales como resistividad, densidad de carga y movilidad [4], [5].
- La Dilatometría es una técnica que mide el cambio dimensional de una sustancia en función de la temperatura mientras la sustancia es sometida a un programa de temperatura controlada.
- Microscopía Óptica utiliza el microscopio simple o lupa que es un instrumento

de amplificación de imágenes que consiste en la utilización de una o más lentes convergentes en un solo sistema óptico. Dependiendo de la curvatura de la superficie de la(s) lente(s) las lupas pueden ampliar las imágenes de los objetos desde 5, 8, 10, 12, 20 y hasta 50 veces. Forman una imagen de mayor tamaño, derecha y virtual [6]. En este trabajo se utilizó el Microscopio Óptico del Departamento de Física (UNS).

3.2 Almidones naturales analizados como generadores de poros

En este trabajo de tesis se han estudiado diversos almidones naturales, como el almidón de papa, el almidón de maíz y el almidón de mandioca.

La **Tabla 3.1** presenta la dilución de almidones naturales en distintos solventes.

La **Figura 3.4** nos da una imagen obtenida a través de microscopio óptico.

Tabla 3.1. Dilución de almidones naturales con Alcohol Isopropílico, Tolueno, Acetona y Agua destilada

Tabla 3.1	Dilución de	Almidones			
Solventes utilizados (5 ml.)	Maíz	Mandioca	Papa	Modificado	Observaciones
Alcohol Isopropílico	No	No	No	No	
Tolueno	No (1)	No	No	No	(1) Se observa una leve dilución
Acetona	No	No (2)	No	No	(2) Se observa una leve dilución
Tolueno (a 75 °C)	-	No (3)	-	No	(3) Aumento de la dilución.
Agua destilada (a 90 °C)	-	-	-	Si (4)	(4) Se observa una dilución total
Almidón	Modificado (molido Alfa Aesar)			Modificado (diluído con agua y seco)	
Acetona	-			No	
Alcohol Isopropílico	-			No	
Tolueno (80 ml) (5).	No			-	(5) Calentamiento por reflujo
Agua destilada (100 ml)	Si (6)			-	(6) Se realiza un deshidratado posterior

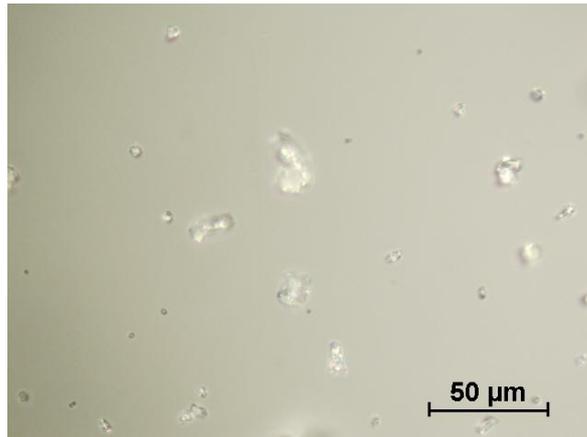


Figura 3.4. Imagen de microscopio óptico de almidón con tolueno

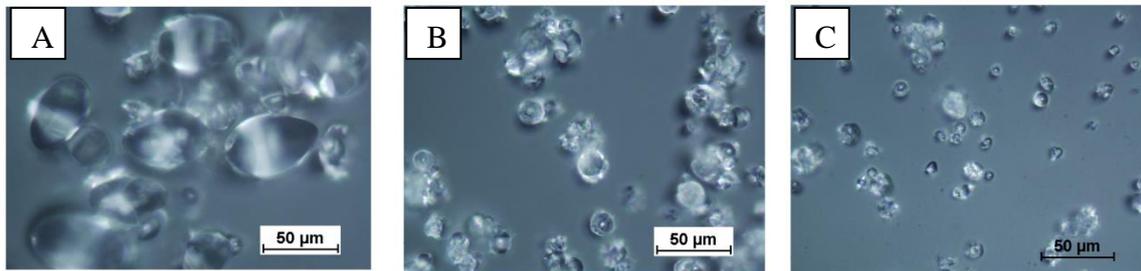


Figura 3.5. Imágenes de microscopio óptico correspondientes a almidones naturales donde A corresponde a almidón de papa, B almidón de mandioca y C almidón de maíz, respectivamente. Departamento de Física (UNS).

Soluciones líquidas de almidón de maíz han sido utilizadas para aumentar la porosidad en cerámicos de zirconia [1] del tipo YSZ. Respecto de este trabajo se utilizaron soluciones de almidón para la perovskita $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, pero los resultados logrados no fueron apreciables, presumiblemente por no utilizar un ligante de latex acrílico.

3.3. Determinación de medidas

Para los cálculos se realizaron 533 medidas de diferentes almidones. Se ha utilizado el programa Delta cad para determinar los radios.

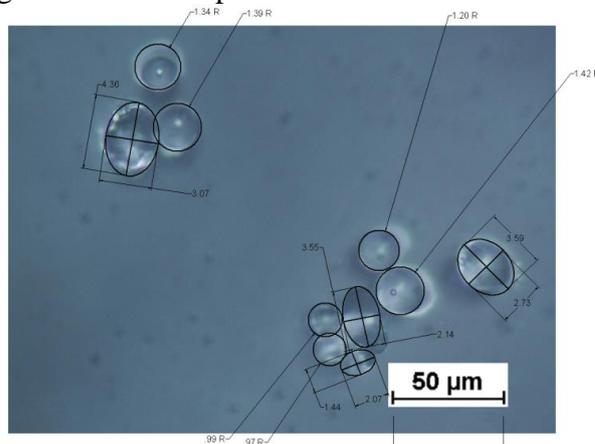


Figura 3.6. Imágenes de microscopio óptico de almidón de papa. Se utiliza el microscopio para determinar los radios de las moléculas de almidones.

Cálculos de radios de moléculas de almidón.

Áreas del Círculo y de la Elipse

El área de un círculo se calcula mediante la siguiente expresión matemática:

$$(1) A = \pi \cdot r^2$$

El área delimitada por una elipse es similar, y se obtiene como el producto del semieje mayor por el semieje menor multiplicados por π .

$$(2) A = \pi \cdot a \cdot b$$

Si relaciono ambas, resulta que:

$$r = (a \cdot b)^{1/2}$$

y el radio ajustado a la imagen resultará:

$$r^* = r \cdot [\text{Valor de escala de la Imagen}].$$

De esta manera obtengo el radio r^* (μm) de las moléculas de almidón, utilizando las imágenes obtenidas del microscopio óptico.

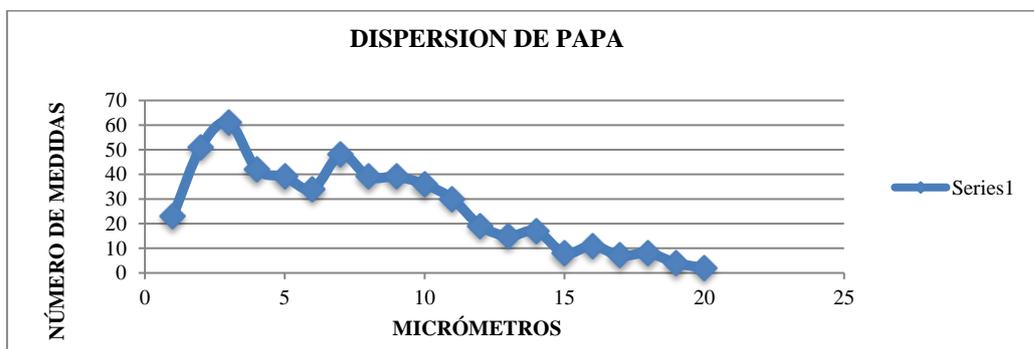
3.3.1 Distribución de medidas

Se obtuvieron las curvas de distribución de medidas de los almidones naturales estudiados. Se realizaron un total de 533 mediciones, para distintos almidones considerados: almidón de papa, almidón de maíz y almidón de mandioca.

Tabla 3.2. Medidas aproximadas de los distintos almidones naturales y las formas preponderantes, que se estudian como posibles formadores de poros.

Tabla 3.2	Almidones naturales.	Radio máximo (μm), de las partículas.	Número de moléculas en el radio máximo	Formas de las partículas.
	Papa	9.273- 12.224	61	26 % circular.
	Maíz	6.034	94	52 % circular.
	Mandioca	5.073 – 6.204	118	76 % circular.

En todos los casos hemos considerado los principios básicos del análisis del tamaño de partículas obteniendo la media del tamaño, lo que en términos matemáticos se conoce como $D(1, 0)$ [7].



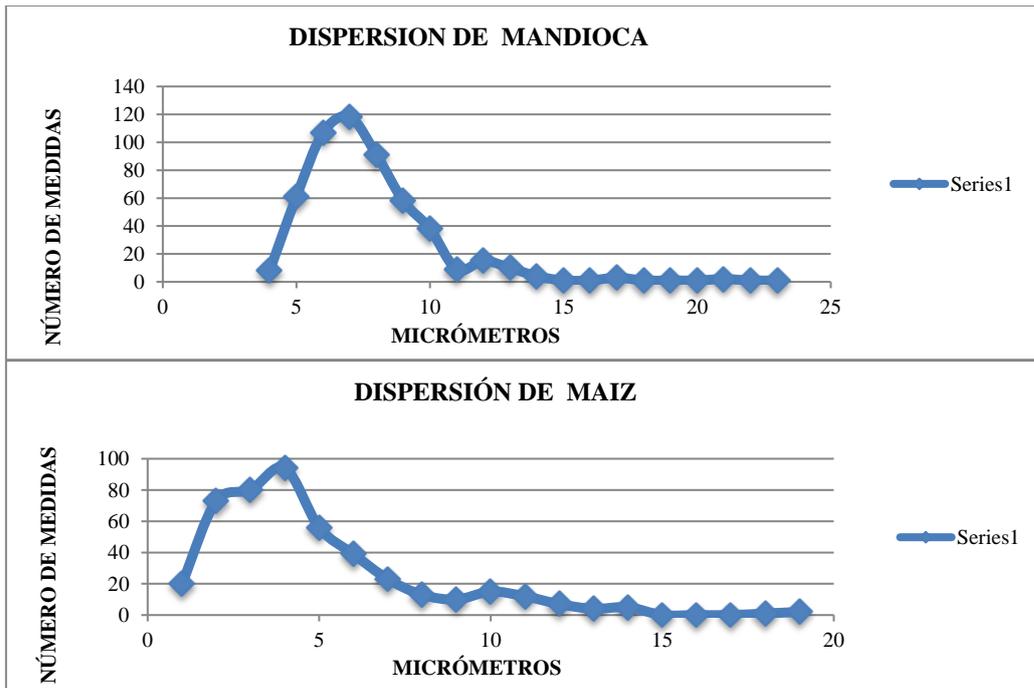


Figura 3.7. Distribución de los radios de almidón de papa, almidón de mandioca y almidón de maíz, respectivamente. Se ha considerado un universo de 533 medidas.

3.4 RX de almidones

Se ha realizado un patrón de difracción que representa la difracción de rayos x, para los almidones naturales de papa, maíz y mandioca.

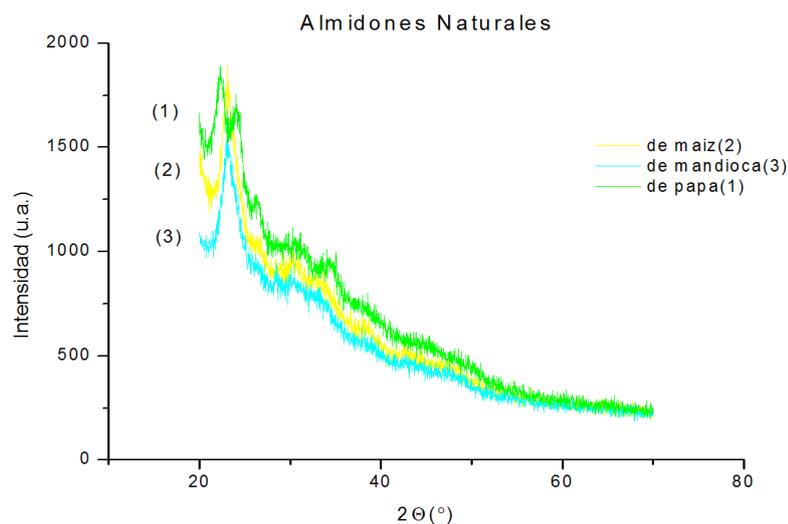


Figura 3.8. Patrón de difracción de almidones naturales de papa, maíz y mandioca respectivamente. Instituto Balseiro.

Se utilizó fue un difractómetro Philips PW 1700. Se ha trabajado a 20 °C, utilizando una radiación K_{α} de Cu, con monocromador de grafito. Los ángulos de

trabajo están comprendidos entre 10 ° y 100 °. Los tiempos de conteo han sido de 10 s cada 0.02 °.

Los estudios realizados sobre almidón de Araucarias [8], nos revela la complejidad de utilizar almidones naturales y utilizar en su defecto almidones modificados de laboratorios que poseen una estandarización del tamaño.

3.5 Preparación de pastillas con almidón natural

Se preparo una serie de seis pastillas de LSCO con distintos porcentajes de almidón modificado de laboratorios Alfa Aesar y almidón de mandioca. Posteriormente se llevó a 1000 °C, en un Horno para alta temperatura, según la curva de calentamiento abajo detallada.

Tabla 3.3. Datos experimentales de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con almidón modificado y almidón de mandioca.

Tabla 3.3	Pastillas de	LSCO con	almidón	en horno	a 1000 °C
Detalle	Porcentaje (%)	Masa (g)	Altura (cm)	Diámetro (cm)	Densidad (g/cm ³)
LSCO	0	0.0799	0.160	0.5115	2.4302
LSCO + almidón	10	0.0843	0.214	0.5395	1.7232
LSCO + almidón	20	0.0860	0.226	0.5445	1.6342
LSCO + almidón	40	0.0711	0.215	0.4765	1.8544
LSCO + mandioca D	30	0.0796	0.250	0.5450	1.3649
LSCO + mandioca M	30	0.0853	0.262	0.5365	1.4402

La pastilla 5 se preparo con almidón de mandioca diluido en agua y seco (D).

La pastilla 6 se preparo con almidón de mandioca molido (M).

Posteriormente se desechan las pastillas de almidón de mandioca debido a su fragilidad para realizar mediciones.

La **Tabla 3.3** representa un primer análisis de la utilización de almidón natural y modificado. Posteriormente se descarta el hecho de trabajar con almidones naturales.

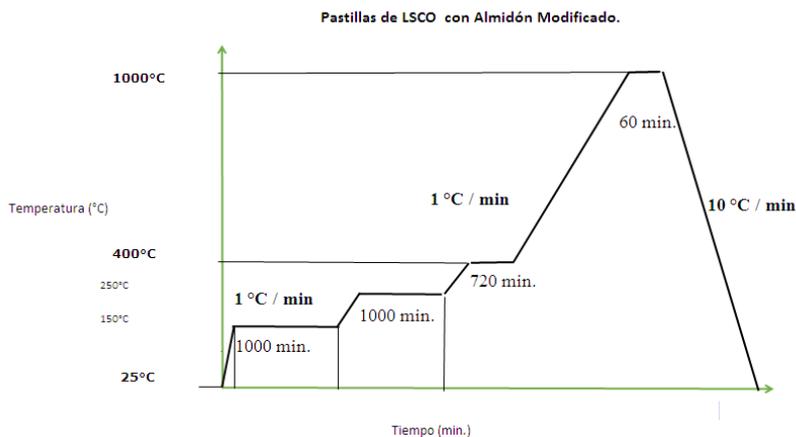


Figura 3.9. Curva experimental de preparación de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con distintos porcentajes de almidón modificado de laboratorios Alfa Aesar.

Las imágenes obtenidas de las pastillas en el microscopio óptico revelan las irregularidades de la superficie lograda al variar el porcentaje de almidón modificado utilizando una perovskita de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

La “nube” que aparece al incrementarse el porcentaje de almidón, marca un incremento en la irregularidad de la superficie.

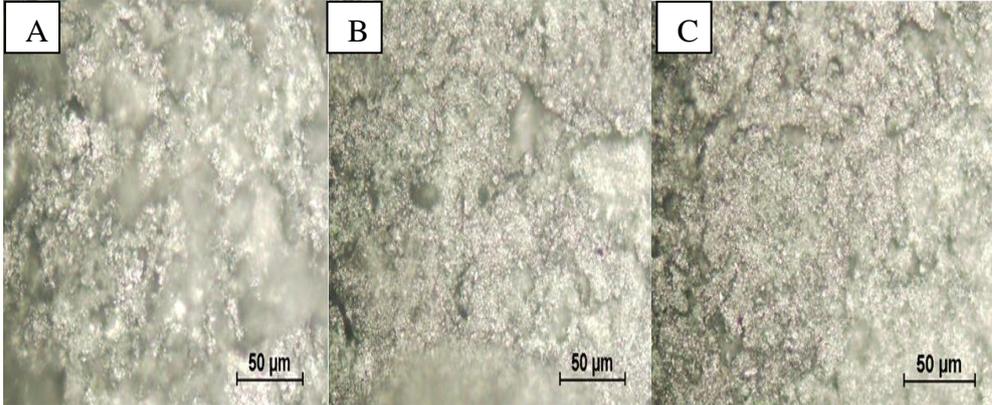


Figura 3.10. Imagen de microscopio óptico de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ A) con almidón modificado 40%, B) almidón de mandioca al 30% diluido en agua y C) mandioca al 30% molida. Escala 50 μm .

Las imágenes de microscopio óptico no permiten lograr una buena discriminación de los porcentajes de almidón agregados.

Las siguientes micrografías SEM se han obtenido para pastillas del sistema $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (obtenido a través del método de los citratos). La porosidad adicional se ha logrado utilizando almidón modificado de laboratorio Alfa Aesar. Se ha utilizado un equipo Philips 515, del Instituto Balseiro.

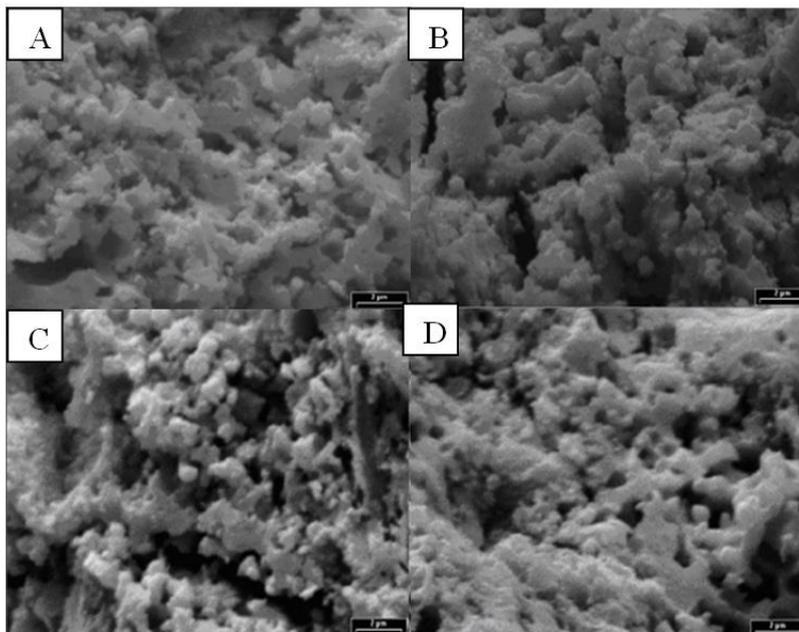


Figura 3.11. Micrografía electrónica de scanner (SEM) del interior del cátodo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$. Incremento de porosidad utilizando como generador de poros almidón modificado, sinterizado a 1000 ° C. Según el agregado de almidón se corresponden: A 0% (sin ningún agregado de

almidón), B al 10%, C al 20 % y D al 40 %.

Imágenes obtenidas con escala de 2 μm de resolución. Instituto Balseiro.

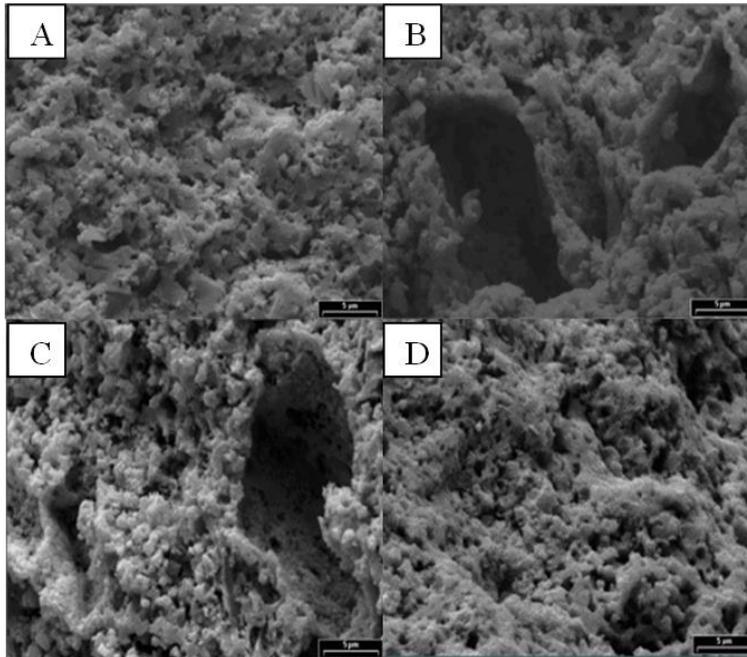


Figura 3.12. Micrografía electrónica de Scanner (SEM) del interior del cátodo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$. Incremento de porosidad utilizando generador de poros almidón modificado sinterizado a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Los agregados de almidón modificado se corresponden del siguiente modo: A 0% (sin ningún agregado), B al 10%, C al 20 % y D al 40 % respectivamente. Imágenes obtenidas con escala de 5 μm de resolución. Instituto Balseiro.

Se observa que el tamaño de los poros generados es menor que 1 μm .

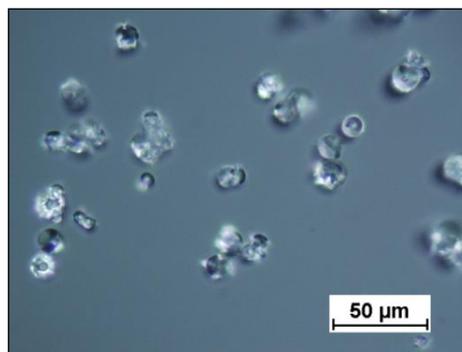


Figura 3.13. Imagen de microscopio óptico de almidón modificado. Departamento de física (UNS).

Se observa que el almidón modificado posee principalmente forma esférica.

Se ha considerado la utilización de almidón modificado de laboratorios Sigma-Aldrich, como generador de poros. El hecho preponderante de esta elección reside en que al utilizar un almidón natural la porosidad generada será propia y característica de ese tipo particular de almidón natural, cultivado en cierta región específica y la reproducción de resultados en cualquier otro lugar resultaría por demás imposible de obtener. Al utilizar un almidón estandarizado y certificado por un laboratorio internacional, podemos obtener la repetitividad del experimento y la reproducibilidad de

resultados.

3.5.1. Almidón modificado de laboratorios Sigma – Aldrich

El almidón seleccionado posee la siguiente identificación:
Sigma-Aldrich. Starch soluble lote 010M 0027v. cas 9005-84-9. Producto de Alemania.

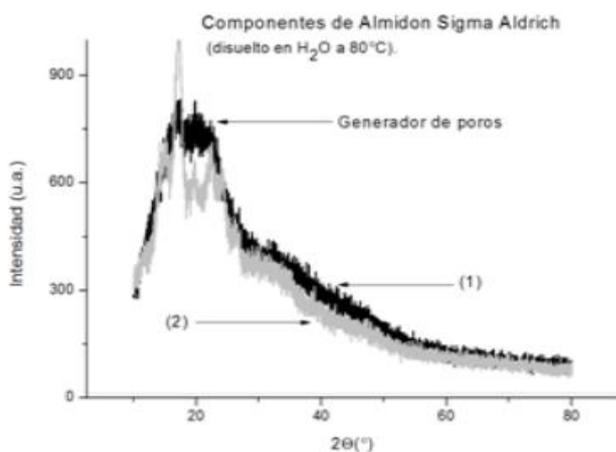


Figura 3.14. Patrón de rayos-X de los componentes de almidón de laboratorio Sigma Aldrich, luego de diluirse en agua y secarse. Polvo que se utiliza como generador de poros (1) amilosa, (2) amilopectina. Instituto Balseiro.

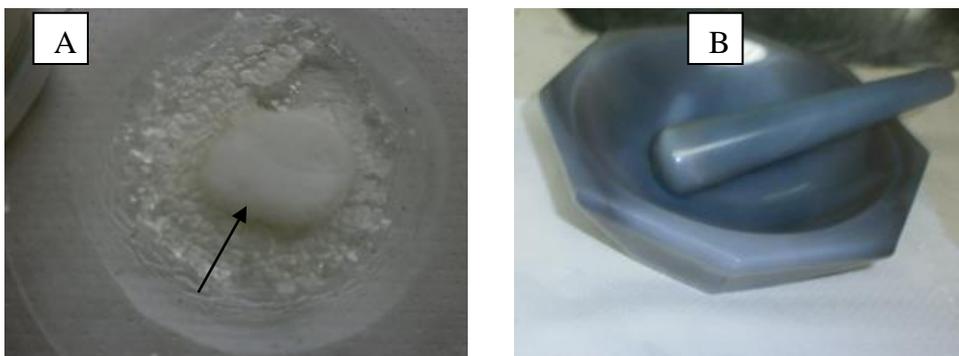


Figura 3.15. Fotografías a) del generador de poros (almidón Sigma Aldrich) y b) mortero utilizado para moler las partículas.

En la fotografía se muestra el almidón Sigma Aldrich luego de disolverlo en agua y calentarlo hasta 80 °C, durante varios días. Esto se realiza para que precipite el componente soluble del almidón y posteriormente se deposita el material no soluble que se elimina en este trabajo.

Se realiza un molido por un período de tiempo mayor a 30 minutos en mortero de agata, del componente que posee características de polvo. Se descarta el componente con características de polímero, como elasticidad y flexibilidad, porque es imposible molerlas.

3.6 Preparación del almidón

Se pesan 50 gramos de almidón modificado de laboratorios Sigma – Aldrich y se diluye en un volumen de agua de aproximadamente 50 ml., hasta disolución total. Esto

se logra agitando y calentando la solución suavemente, utilizando un calentador, a una temperatura de 60 °C. Se reportan trabajos de dilución de almidón a 80 °C [9].

Posteriormente se calienta la solución hasta 80 °C y se mantiene a esa temperatura durante varios días hasta deshidratar totalmente la solución de almidón. Este proceso permite que precipiten muy despacio las moléculas solubles en agua (amilosa).

Observamos pasados algunos días, que el almidón se ha separado en dos fases bien definidas. Una en la parte superior y de naturaleza polimerica de color amarillo que es totalmente insoluble en agua; y otra fase que es soluble en agua (en la parte inferior), se va depositando parcialmente a medida que el solvente se va evaporando. Se logra entonces equilibrios termodinámicos sucesivos que permiten obtener un polvo de color blanco y de características esféricas que precipita cuando se alcanza otro punto de equilibrio. Se basa en el proceso de gelatinización donde el gránulo pierde su birrefringencia, la amilosa se difunde hacia el agua y la amilopectina queda dentro del gránulo para perder finalmente su estructura. La amilopectina gelifica dentro del gránulo muy lentamente [10].

El soluto de color blanco obtenido primero al evaporar el agua, totalmente seco se muele, hasta lograr un polvo homogéneo el cual posteriormente será utilizado en el método de deposición, a través de la técnica de spray para formar los films de las celdas IT-SOFC.

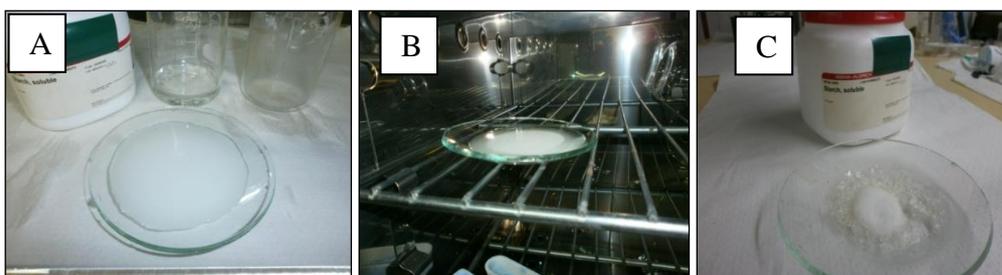


Figura 3.16. Fotografías de la obtención de moléculas de almidón soluble, que se utilizarán posteriormente como generadores de poros. A) solución acuosa de almidón. B) precipitado de amilosa. C) amilosa (color blanco) y amilopectina (polímero) separadas.

3.7 urea como formador de porosidad

La urea es un compuesto orgánico utilizado generalmente como fertilizante para los suelos, debido a que aporta nutrientes de nitrógeno a los suelos.

No es un compuesto de uso común como generador de porosidad en los cerámicos, como el almidón.

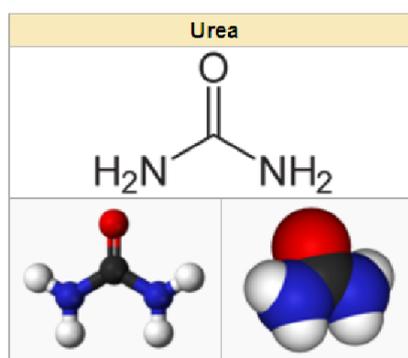


Figura 3.17. Estructura espacial de la molécula de urea.

Su utilización en este trabajo se basa en que el tamaño de las partículas es menor a las de almidón. La urea surge como otra alternativa a ser considerada en la generación de porosidad en los cerámicos de perovskitas. En este estudio se utilizará urea de laboratorio Alfa Aesar.

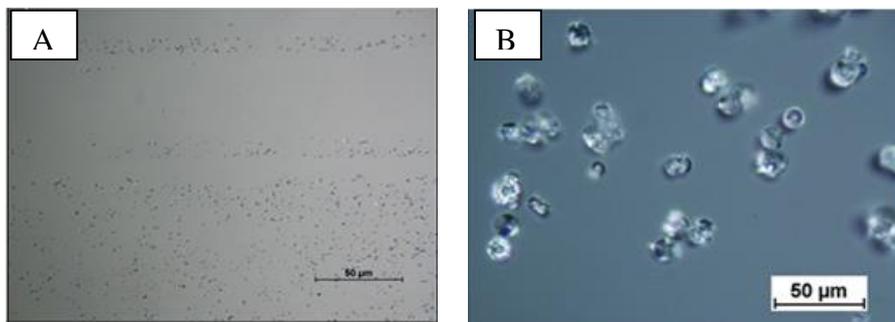


Figura 3.18. Imágenes de microscopio óptico, A) correspondientes a partículas de urea Alfa Aesar, B) correspondientes a almidón modificado.

En estas imágenes se nota la diferencia de tamaño entre el generador de porosidad urea respecto de almidón modificado.

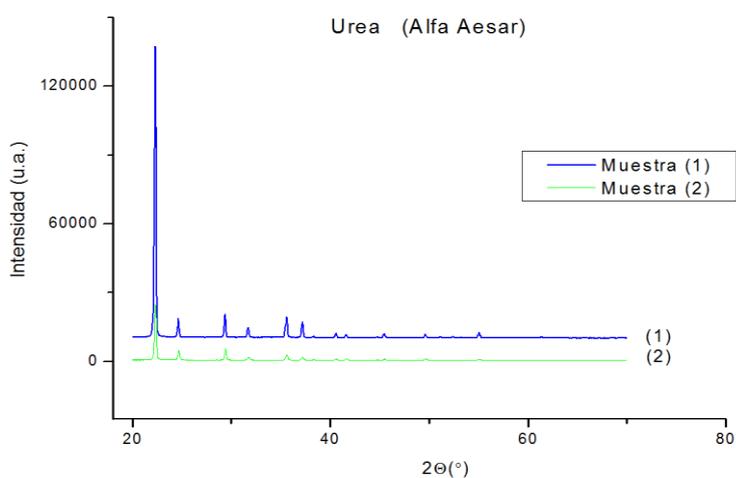


Figura 3.19. Patrones de difracción de rayos X de urea de laboratorios Alfa Aesar. Instituto Balseiro.

En la siguiente figura se presenta la descomposición térmica de la urea.

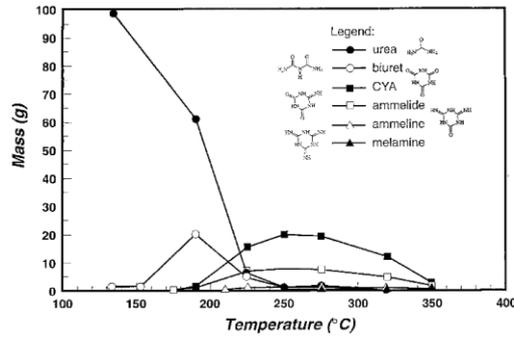


Fig. 1. HPLC Mass Plot: urea pyrolysis reaction (assume 100.0 g of urea initially).

Figura 3.20. Pirolisis de la reacción de urea.

La pirolisis completa de la urea, permite utilizarla como generador de porosidad [11]. En particular los estudios de termólisis de la urea eliminan gases de amoniaco y dióxido de carbono [12], este motivo lleva a que se realice un calentamiento suave de 1 °C/ min para eliminar progresivamente a los gases e impedir una posible fractura de las pastillas.

Se preparó una serie de cuatro pastillas de LSCO con distintos porcentajes de urea. Posteriormente se llevó a 1000 °C, en un Horno para alta temperatura, según la curva de calentamiento abajo detallada.

Tabla 3.4. Datos experimentales de pastillas de LSCO con urea en horno.

Tabla 3.4					
		Pastillas de LSCO con urea en horno a 1000 °C			
Detalle	Porcentaje (%)	Masa (g)	Altura (cm)	Diámetro (cm)	Densidad Inicial (g/cm ³)
LSCO	0	0.1370	0.156	0.6050	3.0548
LSCO + urea	10	0.1417	0.166	0.6040	2.9792
LSCO + urea	20	0.1624	0.215	0.6055	2.6232
LSCO + urea	40	0.1933	0.310	0.6045	2.1726
					Densidad a 1000 °C (g/cm ³)
LSCO	0	0.1208	0.139	0.5878	4.0189
LSCO + urea	10	0.1164	0.152	0.5530	3.3126
LSCO + urea	20	0.1227	0.245	0.5538	2.7999
LSCO + urea	40	0.1249	0.268	0.5875	2.2313

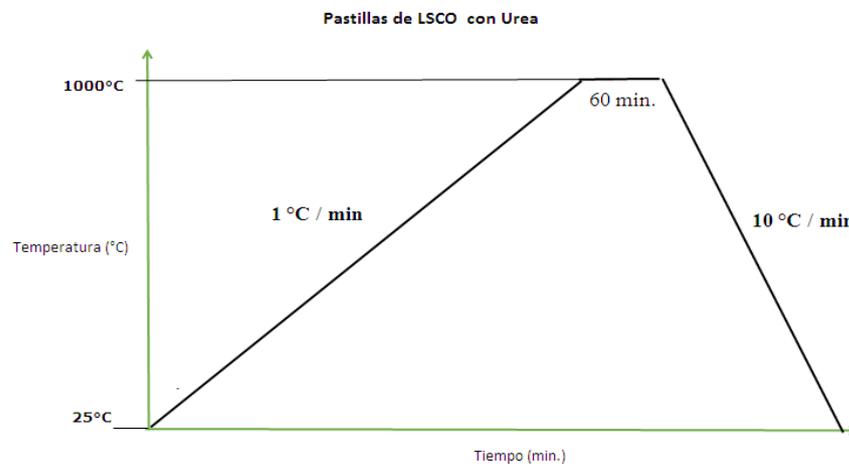


Figura 3.21. Curva de calentamiento de pastillas de LSCO con urea para horno.

3.8 Formadores de poros

Se han realizado trabajos previos utilizando grafito como generador de porosidad para las tierras raras de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ utilizados como ánodos de SOFC. Las medidas de porosidad sobre las muestras revelan un buen nivel de acuerdo con el objetivo fijado del 30% [13].

El trabajo de la presente tesis consiste en analizar diferentes compuestos orgánicos como posibles generadores de poros. Se utilizará el compuesto elegido para incrementar de manera controlada la porosidad adicional, en cerámicos de composición $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$.

La utilización de estos compuestos orgánicos se fundamenta en el hecho que, al calentarlos por encima de $350\text{ }^\circ\text{C}$, se puede eliminar completamente el compuesto agregado, a través de la emisión de CO_2 y CO , respectivamente.

La reacción de descomposición o combustión del material orgánico se realiza a través de la siguiente curva de calentamiento.

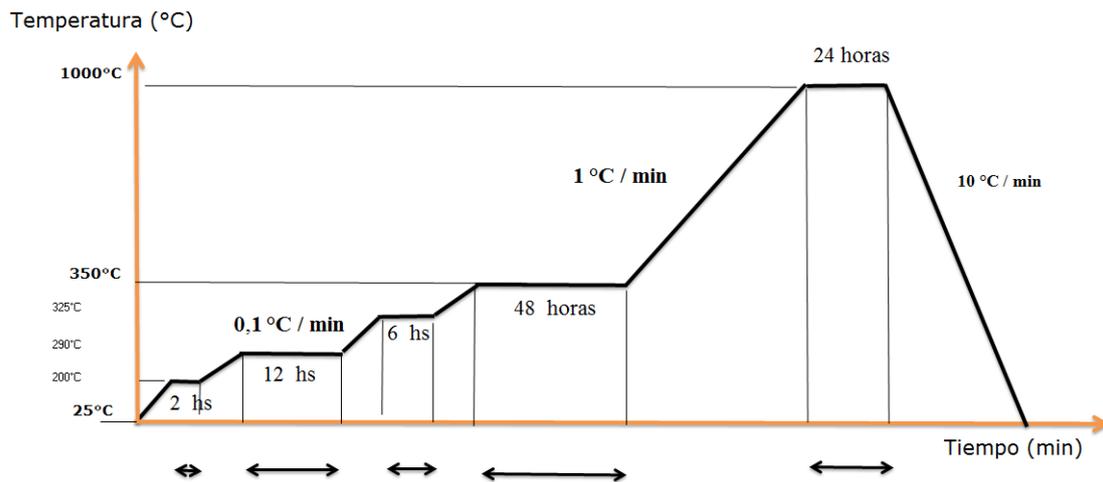


Figura 3.22. Curva de tratamiento térmico, para eliminar el agente formador de poros. Se utilizó un horno con control de temperatura en la que se programa un calentamiento suave de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$, en un tiempo controlado. Se realiza en un rango de temperatura entre $25\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

La curva de calentamiento se basa en eliminar lentamente el compuesto orgánico de la capa del film de cerámico, de manera de no romper el film y a su vez permitir que el gas eliminado salga a una presión y velocidad tal que no genere quebraduras o rupturas sobre la pastilla o sobre el film considerado. Esto se ha logrado con un calentamiento de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Se ha mantenido un plateau de varias horas en las temperaturas donde existe la probabilidad de que el gas generado sea mayor, evitando de este modo un posible colapso de la estructura interna de las pastillas.

Se utilizó el horno de alta temperatura KSL-1100 X para eliminar los agentes formadores de porosidad y el sinterizado de los electrodos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ y del electrolito de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.



Figura 3.23. Imagen horno KSL-1100 X para altas temperaturas.

El controlador de temperatura permite programar 30 segmentos para lograr la adecuada temperatura de operación. Estos segmentos de programación han permitido la eliminación de los generadores de poros y el subsiguiente sinterizado en las pastillas que se utilizaron para los experimentos. El resultado es una pastilla o film con un incremento controlado de porosidad.

3.9 Preparación de pastillas con almidón modificado

Se prepararon dos pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ al 0% y 40 % de almidón por el método de spray. A través de la microscopía SEM, se obtienen imágenes del interior y de la superficie de las mismas.

Estudiaremos las perovskitas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$. Nuestro interés se basa en generar una porosidad adicional y controlada, utilizando para ello almidón de laboratorio Sigma- Aldrich soluble en agua, y molido. Se han reportado estudios por ejemplo en compuestos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) utilizando en este caso esferas de poly- metil metacrilato (PMMA) en presencia de una solución acuosa de ácido cítrico [14]. Este compuesto orgánico también es posible utilizarlo como generadores de poros y posteriormente incinerarlos, eliminándolos del medio de la solución.

Al almidón se le realiza una hidrólisis previa, se calienta hasta 80 °C, según la bibliografía consultada [10] y por un tiempo prolongado hasta lograr secar totalmente la solución acuosa de almidón. De esta manera se obtiene solamente una fase, un polvo blanco que utilizaremos. El compuesto sólido amarillo insoluble no lo utilizaremos en este estudio.

El sinterizado de estos cerámicos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ se logra a través de un incremento progresivo de temperatura. Primero se elimina el componente orgánico que actúa como generador de poros calentando hasta 350 °C y eliminando este compuesto como CoO y CoO₂. Posteriormente se logra el sinterizado calentando suavemente 1 °C/minuto hasta 1000 °C y manteniendo esta temperatura por espacio de 24 horas. La **Figura 3.24** presenta la difracción de rayos X de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, obtenido por esta técnica *con un incremento de porosidad*.

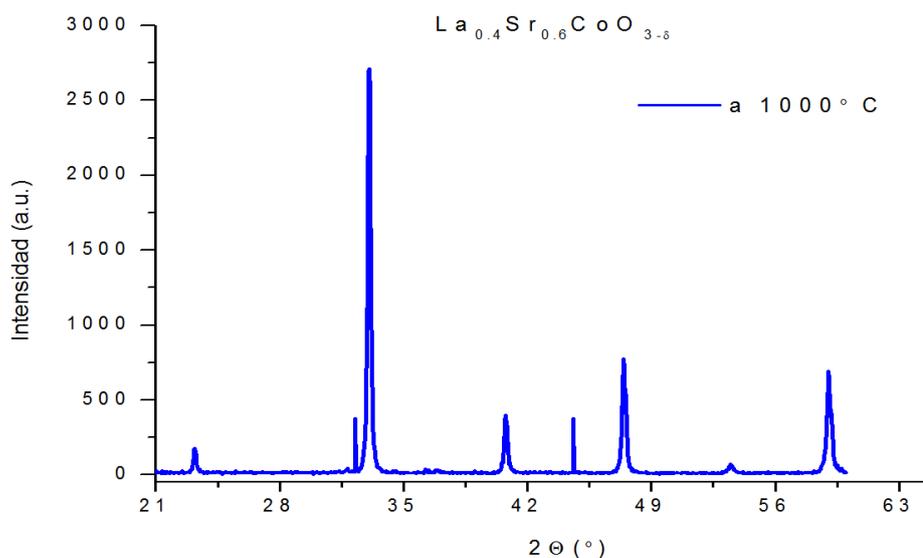


Figura 3.24. Patrón de difracción de rayos X de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, obtenido a través de esta técnica. Se obtuvo la fase a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, en un período de tiempo mayor a 20 horas.

3.10 Conclusiones

- La utilización del almidón como generador de poros ha merecido un estudio particular, tanto del material como de su forma de preparación y eliminación. El uso de un horno de precisión ha permitido generar la porosidad de las cobaltitas calentando a $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 68 horas. Se eliminan los gases evitando la formación de grietas o rupturas.
- También se utilizó urea para generar poros de menor tamaño.

Referencias bibliográficas

- [1] Garrido, L.B.; Albano, M.P. Procesamiento de Cerámicos Porosos de Zirconia por Consolidación Directa con Almidón. CETMIC – Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámicos – CIC- CONICET-UNLP. 2008
- [2] Nie, Lifang; Liu, Ze; Liu, Mingfei; Lei, Yang; Zhang, Yujun and Liu, Meilin. “Enhance Performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) Cathodes with Graded Microstructure Fabricated by Tape Casting”. Journal of Electrochemical Science and Technology. Vol 1, No. 1, 2010, 50-56.
- [3] Oncins, Gerard; Díaz, Jordi. La microscopia de fuerzas atómicas. Universidad de Barcelona, España (2014). Editorial ReserchGate.
- [4] Matsumura, Toru; Sato, Yuichi. A Theoretical Study on Van Der Pauw Measurement Values of Inhomogeneous Compound Semiconductor Thin Films. Journal Mod. Phys. (2010). 1, 340-347

- [5] Mendoza Centeno, Frank Willi. Tesis Magister “Medición de Propiedades Eléctricas en Películas Delgadas de Dióxido de Vanadio”.Universidad de Puerto Rico. Recinto Universitario de Mayaguez (2006).
- [6] Montalvo Arenas, César E. Microscopía. Artículo (2010).
- [7] Rawle, Alan. Iesmat S.A.“Principios Basicos del Análisis del tamaño de Partículas”. Malvern Instruments Ltd. England.
- [8] Castaño, J.; Bouza, R.; Rodríguez-Llamazares, S.; Carrasco, C.; Vinicius, R.V. B. Processing and characterization of starch-based material from pehuen seeds (*Araucaria araucana* (Mol) K. KOCH). *Carbohydrate Polymers* 88 (2012) 299-307.
- [9] Apar, D.K.; Özbek, B. S-Amylase inactivation during corn starch hydrolysis process. *Process Biochemistry* 39 (2004) 1877-1892.
- [10] Canónico Franco, Marcia. Tesis Doctoral “Agregación en Gránulos de Almidón”. Querétaro. México (2003).
- [11] Schaber, P.M.; Colson J.; Higgins, S.; Thielen, D. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open vessel. *Thermochimica Acta – Volumen 424, Issue 1-2*. 15 December 2004. Pág 131-142.
- [12] Marrero, D.; López, J.C.; Ruiz-Morales, J; Peña- Martinez, J; Canales-Vásquez, P. Núñez. Preparation of thin layer materials with macroporous microstructure for SOFC applications. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 181 (2008) p. 685–692.
- [13] Beaudet Savignat, S.; Chiron, M.; Barthet, C. Tape casting of new electrolyte and anode materials for SOFCs operated at intermediate temperature. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 673–678.
- [14] Bernhard, Andreas M.; Peitz, Daniel; Alexander Wokaun, Martin; Kröcher, Oliver. “Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret, Cyanuric acid and melamine over anatase TiO_2 ”. *Applied Catalysis B: Environmental* 115– 116 (2012) 129– 137.

4.0 Introducción

Una vez logrado el sinterizado del cátodo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando el Método de Pechini, se realizaron varios análisis para caracterizar la perovskita empleando diferentes técnicas de caracterización, que se discutirán en detalle en las próximas secciones. Por otro lado pastillas preparadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ de *electrolito* $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC), fueron utilizadas para depositar films de *electrodos* de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$.

- Se realizó la determinación Termogravimétrica (TG) de pastillas con y sin incremento de porosidad. Se utilizó equipo del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur (UNS).
- Se realizó el Análisis Térmico Diferencial (DTA) de pastillas con y sin incremento de porosidad. Se utilizó equipo del Departamento de Química de la UNS.
- Se realizó el Análisis con Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para analizar films y superficie de las pastillas, respectivamente. Se utilizó equipo Philips 515 del Instituto Balseiro (IB)
- Se realizó el Análisis de Difracción de Rayos X (RX). Se utilizó un difractor marca Philips PW1700 del Instituto Balseiro (IB).
- Se realizó el Análisis superficial con Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Se utilizó equipo del Departamento de Física de la UNS.
- Se realizó medición de Conductividad, con equipo del Departamento de Física de la UNS.
- Se realizaron mediciones de Dilatometría. Se utiliza un equipo Linseis L75 PT Vertical, Serie Platinum del Departamento de Física de la UNS.
- Se utilizó Microscopía Óptica para analizar films y superficie de las pastillas respectivamente. Se utilizó equipo Microscopio Óptico de UNS.

4.1 El análisis termogravimétrico (TG)

Se realizó una preparación previa del cerámico $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ calentando desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ con un incremento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$. A $400\text{ }^\circ\text{C}$ se mantuvo la temperatura constante por 2 horas. Posteriormente se continuó el calentamiento hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$. A $600\text{ }^\circ\text{C}$, nuevamente se mantuvo constante por 12 horas. El enfriamiento se realizó a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Para este análisis se han preparado dos pastillas con las siguientes características:

muestra 1: $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con un 20 % en peso de agregado de generadores de poros.

muestra 2: $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ puro.

Para la preparación de la muestra 1, denominada “porosa” se utilizaron 0.1207g de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con 20% de almidón. Este procedimiento ha sido ya empleado según la bibliografía [1] y difiere de las síntesis realizadas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ para cátodos de IT-SOFC utilizando glicina, sacarosa, ácido cítrico y urea. El almidón utilizado corresponde a almidón modificado deshidratado y molido.

Para la preparación de la muestra 2 denominada “pura” se utilizaron 0.1003 g de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ obtenido por el método de Pechini a 600 °C. Ambas muestras fueron sometidas a un calentamiento con un incremento de temperatura de 5 °C / min, hasta 1000 °C.

Los resultados del análisis Termogravimétrico obtenido se presentan gráficamente en la **Figura 4.1**.

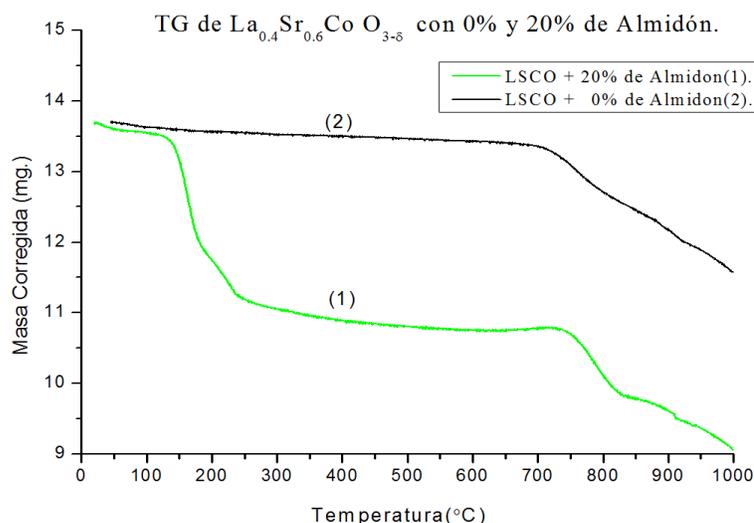


Figura.4.1. Termogravimetría (TG) de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con formadores de poros al 0% y 20%, respectivamente. Se realiza un calentamiento entre 20 °C hasta 1000 °C con un incremento de temperatura de 5 °C/ min.

En principio podemos observar una pérdida de masa aproximadamente del 15 % en el compuesto que posee agregado de generadores de poros desde los 125 °C hasta los 250 °C. En este tramo se produce la eliminación de gran parte de los compuestos orgánicos, como gas de monóxido y dióxido de carbono respectivamente.

Hasta 750 °C se produce la contracción del material, debido a que se han generado lugares vacíos en el interior del material catódico al eliminarse el compuesto orgánico.

En particular, trabajos de investigación referidos a $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ muestran que no se produce una variación de masa en el rango de temperatura entre 1000 °C y 1200 °C [2].

La **Figura.4.2** muestra las curvas de termogravimetría (TG) y de análisis térmico diferencial (DTA) del mismo polvo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ preparados por el método de Pechini con formadores de poros al 20 % de almidón, al ser sometido a un calentamiento de 1000 °C con una rampa de 10 °C / min. Se observa una pérdida de masa total de aproximadamente 4,5 %. A 240 °C se produce una reacción exotérmica, característica de la eliminación de almidón. La descomposición del compuesto orgánico también fue confirmada mediante la técnica de difracción de RX después de completarse el experimento de TG / DTA, a través de la obtención de una estructura cristalina.

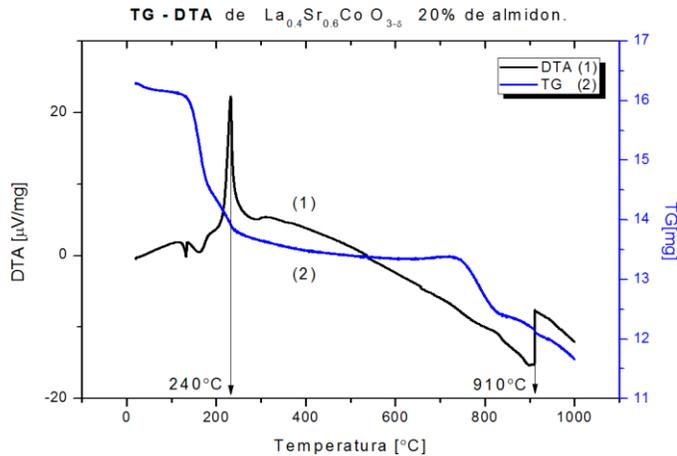


Figura. 4.2. Curvas de Termogravimetría (TG) y de Análisis Térmico Diferencial (DTA) llevadas a cabo en aire, de polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Se observan a 240 °C y 910 °C reacciones de eliminación de almidón y sinterizado del material cerámico respectivamente. Las pérdidas de masa observadas en una curva de análisis termogravimétrico, están relacionadas también con el cambio de los estados de oxidación de los iones Co^{+4} y Fe^{+4} , que después sufren reducción a los estados trivalentes Co^{+3} y Fe^{+3} siendo estos mecanismos los responsables del aumento en la concentración de vacancias en la estructura a altas temperaturas [3]. A 910 °C se produce una reacción exotérmica, con cambio de pendiente. En este punto se produce el sinterizado del cerámico $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Por otro lado, en la bibliografía referida al estudio del efecto del sinterizado de circonia estabilizada con Ytrio (YSZ) / almidón, los poros de la matriz reducen el sinterizado del YSZ [4].

En la **Figura 4.3** la curva color azul corresponde a $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con 20 % (peso); entre 180 °C y 240 °C se produce la eliminación del almidón. Esto se realiza a través de la emisión de gases de CO , CO_2 y vapor de H_2O . Entre 750 °C y 1000 °C, se produce reacomodamiento de su estructura.

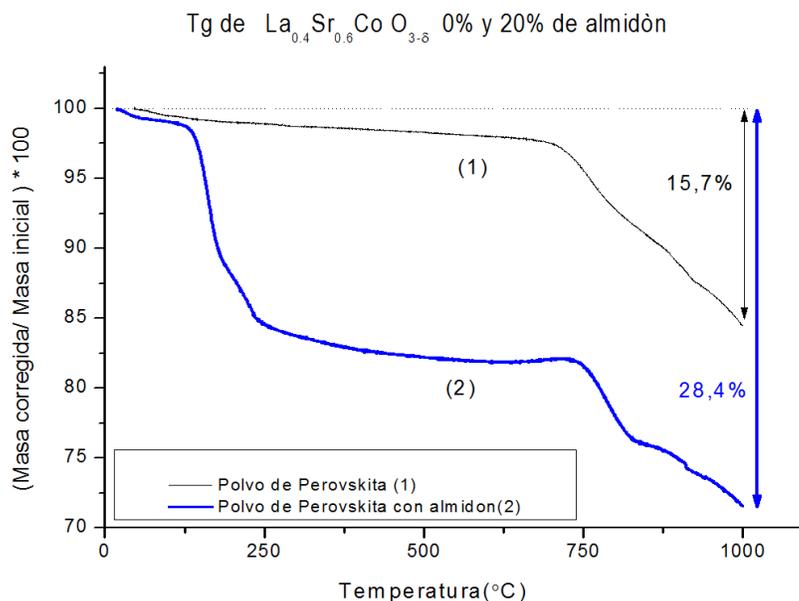


Figura. 4.3. Análisis Termogravimétrico de polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con generadores de poros al 0% y 20% de almidón. Se determina la variación de masa porcentual en función de la temperatura para ambos casos considerados.

Se observa que la *pérdida de masa* en los polvos porosos con almidón la masa corregida porcentual, es casi el doble que la pérdida de masa corregida porcentual a 1000 °C de los polvos puros de perovskita. La relación de *pérdida de masa* es de 28,4 % correspondiente a polvos de perovskita con almidón al 20% respecto de 15,7% a 1000 °C al utilizar polvos de perovskita puros.

Tanto por el análisis de TG/DTA, como por los resultados de refinamientos de Rietveld (Capítulo II) se puede concluir que la formación de la fase LSCO se ha completado, durante el proceso de sinterizado en las condiciones estudiadas a 1000 °C.

4.2 El análisis SEM

Pastillas preparadas a 1500 °C de electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (GDC) fueron utilizadas para depositar films de 2, 4 y 6 capas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$, materiales cerámicos preparados en laboratorio. Se logra la deposición de polvos preparados a 600 °C y posteriormente se sinterizan a 1000 °C, para obtener la estructura cristalina de la perovskita.

En el presente estudio, la microestructura, el espesor de las capas y sus interfaces fueron caracterizadas utilizando un microscopio electrónico de escaneo (SEM) con un equipo Philips 515 con filamento de W. Las correspondientes imágenes SEM obtenidas de films de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ logradas para 2 capas, 4 capas y 6 capas se muestran en la **Figura 4.4** respectivamente.

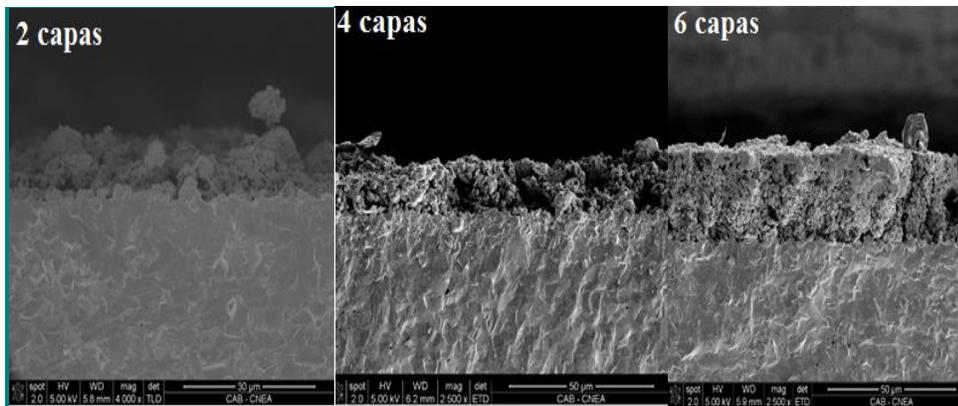


Figura. 4.4. Micrografías SEM del interior de las pastillas de 2, 4 y 6 capas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO).

A continuación, se presentan las imágenes SEM de los films de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ logrados para 2 capas, 4 capas y 6 capas (**Figura 4.5**).

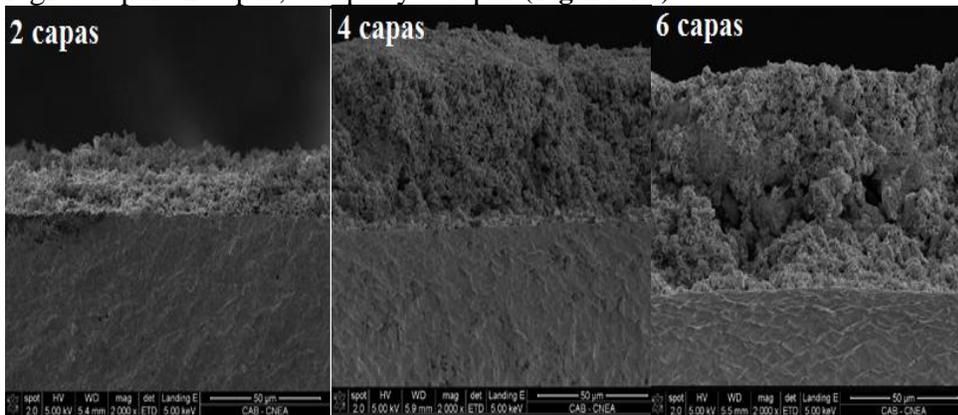


Figura. 4.5. Micrografía SEM del interior de las pastillas de 2, 4 y 6 capas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSFO).

De la **Figura 4.4** y de la **Figura 4.5** podemos concluir:

Las partículas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ son más pequeñas que las partículas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ se observa en la deposición de 4 y 6 capas de compuesto de hierro, principalmente, una superficie menos rugosa. Al tacto se percibe la capa más uniforme correspondiente a $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$.

La excelente adherencia de los films de LSCO y de LSFO sobre el electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (GDC) permite utilizarlos como celdas en estudios posteriores.

La técnica utilizada para la preparación de films y los datos obtenidos se reportan en el Capítulo V.

La **Figura 4.6(d)** presenta las micrografías SEM, de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ obtenido en el presente trabajo y la **Figura 4.6(e)** corresponde a una imagen SEM de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ sinterizado a través de gel utilizando el método de los citratos con una escala de $10\ \mu\text{m}$. Se obtuvo a $1200\ ^\circ\text{C}$, por un período de tiempo de 1 hora, en el observatorio Smithsonian de astrofísica, bajo la cooperación de la NASA [5].

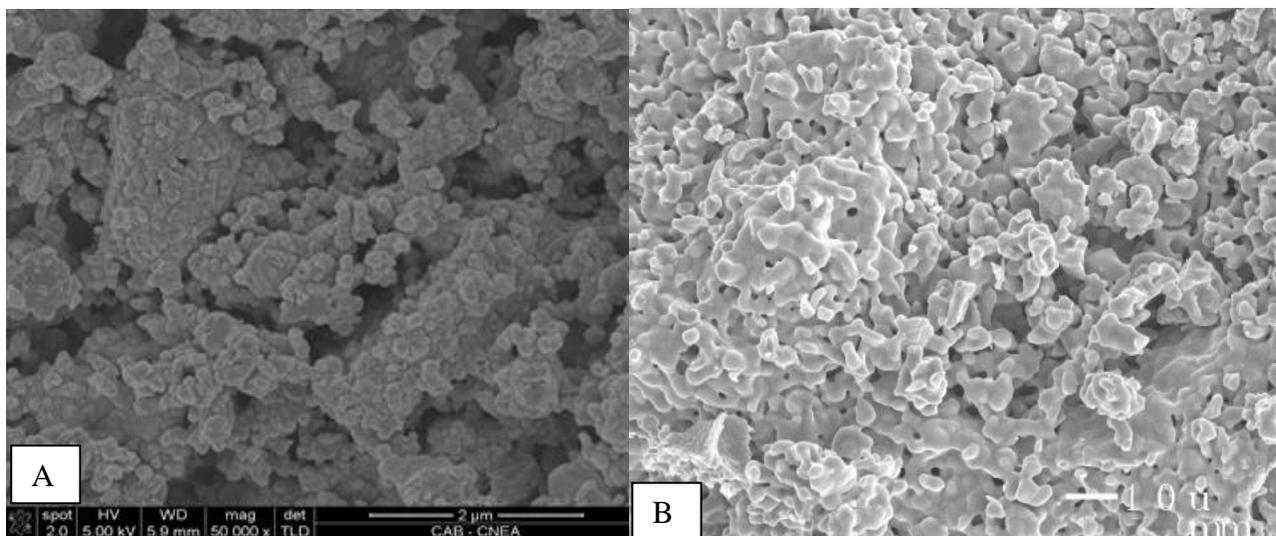


Figura. 4.6. Micrografía SEM de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (A) Imagen del Instituto Balseiro y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (B) Imagen del observatorio Smithsoniano de astrofísica.

En conclusión, en la **Figura 4.6**, se observa que si bien las técnicas de preparación son diferentes, las imágenes de Micrografía SEM muestran una morfología similar, en la obtención de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ del presente trabajo, y el logrado en el laboratorio Smithsoniano de astrofísica.

4.3 El análisis de difracción de Rayos X

Para el análisis por difracción de Rayos X (XRD), utilizando radiación de Cu Ka y monocromador de grafito con un barrido desde 10° a 100° y con una cuenta en tiempo de 10 s por 0.02° .

Se analizaron dos muestras de cátodos sinterizados de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ preparados utilizando el Método de Pechini.

- muestra 1. Se pesaron experimentalmente 1,3725 g de La_2O_3 (secado) se disuelve en 100 ml de agua, 1,8654 g de SrCO_3 y 5,1615 g de Ac Co, 6,8010 g de ácido cítrico y 50 ml de etilenglicol. Frente al agregado del etilenglicol el proceso se hace exotérmico alcanzando los 95°C .
- muestra 2. Se pesaron experimentalmente 0,4989 g de La_2O_3 (secado) se disuelve en 100 ml de agua, 0,6781 g de SrCO_3 y 1,8763 g de Ac Co, 4,0403 g de ácido cítrico y 80 ml de etilenglicol. Frente al agregado del etilenglicol el proceso se hace exotérmico alcanzando los 80°C .

Se realizó el sinterizado a 1000°C durante un período de 24 horas, según el método de Pechini detallado en el Capítulo II.

La preparación de dos muestras con cantidades estequiométricas calculadas y siguiendo el mismo método han sido consideradas, para corroborar la reproducibilidad de resultados y la repetitividad de la técnica.

A través del difractograma de la **Figura 4.7** se verifica que ambas muestras poseen estructura cristalina coincidente ya que se trata del mismo compuesto, $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ sinterizado.

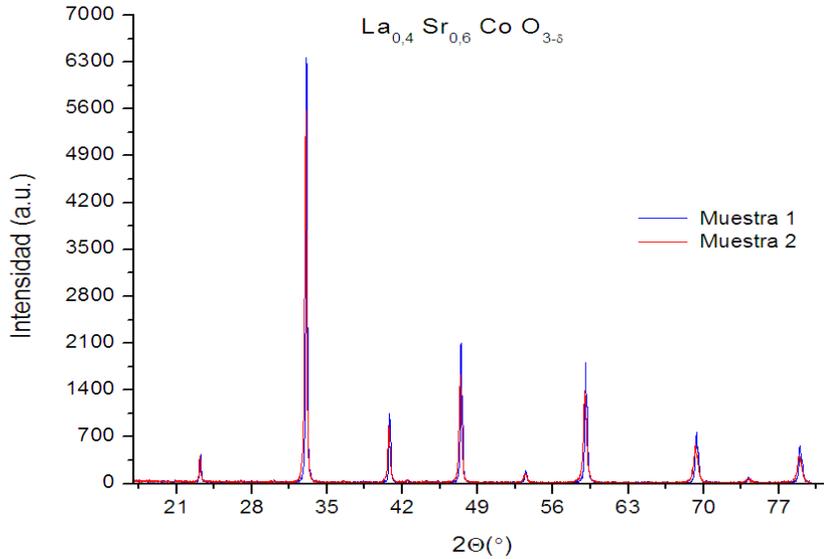


Figura. 4.7. Difracción de Rayos X de dos muestras de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, preparadas utilizando el método de Pechini. Se observa la formación de la estructura cristalina través de los picos característicos.

Se puede apreciar que la técnica utilizada para la sinterización del cátodo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, a través del método químico, permite la reproducibilidad de los resultados.

Se observa que la muestra 1 posee picos más finos y la muestra 2 posee picos más anchos. Los picos resultan más anchos por la disminución en el tamaño de cristalita [6].

Los picos de la difracción de Rayos X obtenidos en este trabajo y representados en la **Figura 4.7**, son característicos de la perovskita (ABO_3) [7]. En la **Figura 4.8** se representa su estructura cristalina.

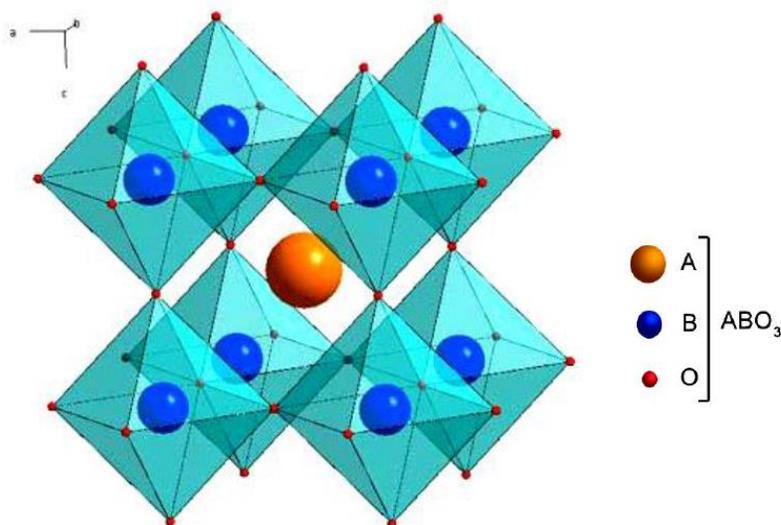


Figura. 4.8. Representación esquemática de la estructura cristalina tipo perovskita (ABO₃).

Finalmente podemos enunciar como conclusión que el método utilizado de Pechini nos ha permitido obtener una estructura cristalina de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

4.4 El análisis AFM

Para el análisis de la muestra se utilizó una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ cuya superficie fue lijada a espejo con una lija muy fina (lija de grano 1000 al agua). La pastilla fue tratada previamente a 1000 °C, en el dilatómetro siguiendo el siguiente procedimiento:

- Calentamiento de 1 °C/min., hasta 1000 °C.
- Se mantuvo constante a 1000 °C durante una hora.
- Posteriormente se bajó la temperatura hasta 900 °C y se mantuvo constante durante 96 horas.
- El enfriamiento se realizó bajando la temperatura a 10 °C/min hasta 25 °C.

Los siguientes parámetros, fueron ajustados para este trabajo:

- Frecuencia de 298.
- Barrido 0.9 Newton /m.
- Modo tapping de 20 Newton /m hasta 80 Newton/m.
- Puntas de nitruro de sodio.
- Rango de escaneo (XY) 1 μm.
- Altura de valle 0.7 micrones.

Posteriormente de realizado el procedimiento de puesta a punto del equipo que consistió en hacer el ajuste de frecuencia, enganche de la punta del equipo suavemente a la superficie de la muestra [8] y luego fijada la atenuación de la amplitud, la muestra nos da la imagen correspondiente a la **Figura 4.9b** que corresponde a la pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ lijada a espejo con 1 μm de encuadre.

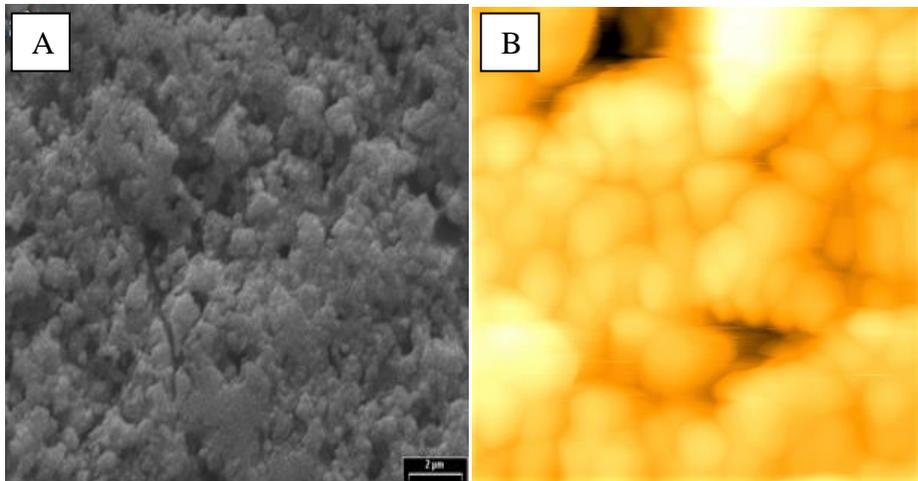


Figura. 4.9. A) Imagen SEM de la superficie de pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, obtenido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en horno y B) Imagen de AFM de la superficie de pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, obtenido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en horno.

En la **Figura 4.9** se comparan las imágenes obtenidas por dos técnicas distintas como son Microscopía Electrónica de Escaneo (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), y con un escalamiento de $2\text{ }\mu\text{m}$ y $1\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente. En la imagen AFM, se observa que el tamaño de grano de la perovskita de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ es menor a $1\text{ }\mu\text{m}$, por ello presenta una morfología micrométrica. La distribución de los poros no es uniforme y el tamaño de los poros está en el rango entre $0.1\text{--}0.2\text{ }\mu\text{m}$. Las investigaciones realizadas con mediciones AFM, para films de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ para aplicaciones de celdas SOFC, indican que la superficie de la película de LSCO, sigue siendo nano poroso frente a un incremento de temperatura hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ [9].

Además, en la imagen se puede observar una porosidad relativa que es propia y característica del cerámico, de acuerdo al número de valles profundos.

En algunos casos la imagen obtenida de la superficie *parece una pintura*, sin embargo debemos considerar que la técnica AFM de medición posee un ruido asociado con la medición debido a efectos electrónicos [10]. Por este motivo se ha tenido la precaución de evitar flujos de aires durante la medición cerrando puertas y ventanas y apagando las luces que pudiesen provocar una perturbación de la energía eléctrica en el sector de trabajo.

4.5 Conductividad

Al estudiar la conductividad de las perovskitas debemos mencionar que la fórmula general de las perovskitas es $\text{ABO}_{3-\delta}$ y su estructura cristalina es tal que el sitio B se encuentra rodeado por un octaedro de oxígenos esto se representa en la **Figura 4.10 (a)**. En estos óxidos *la conducción iónica se produce por difusión de vacancias*, en particular el transporte de vacancias de oxígeno en una perovskita $\text{ABO}_{3-\delta}$ el cual se representa en la **Figura 4.10 (b)** [11].



Figura. 4.10. (a) Estructura atómica $ABO_{3-\delta}$ con vacancias y (b) transporte de oxígeno en una perovskita conductora mixta $ABO_{3-\delta}$.

Las investigaciones llevadas a cabo en el estudio de perovskitas como cátodos para celdas SOFC, tienen en cuenta el **Diagrama 1**. En el mismo se presentan las estructuras $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ del tipo ABO_3 donde los compuestos más estudiados se ubican en los vértices del cuadrado siendo ellos $SrFeO_3$, $SrCoO_3$, $LaFeO_3$ y $LaCoO_3$. La conductividad está constituida por la suma de la conductividad electrónica más la conductividad iónica. En este diagrama **a** corresponde a una zona superior donde la conductividad iónica es alta y la conductividad electrónica es menor. Por su parte **c** corresponde a la zona inferior donde la conductividad iónica es baja y la conductividad electrónica es alta. Pero la zona **b** es la intermedia donde la conductividad (σ) iónica y electrónica es máxima. Los compuestos $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ y $La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta}$ preparados en esta tesis, corresponden a la zona intermedia **b**.

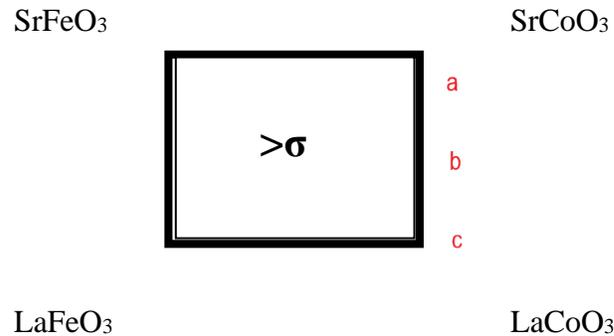


Diagrama 1. Estructuras de perovskitas $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$, sistemas de tipo ABO_3 y zonas de conductividad.

Otros investigadores han estudiado la zona **c**. En el estudio de los mecanismos de celdas SOFC para conductores mixtos utilizados como cátodos, se ha visto que en la perovskita $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ (BSCF) los cuatro oxígenos que se encuentran en un mismo plano con el Cobalto y el Hierro poseen distinta covalencia. Dos oxígenos que poseen enlace con otro Co/Fe, participan en la conducción de electrones por los oxígenos que poseen enlace con otro Co/Fe, en el mismo plano poseen enlaces iónicos con una alta concentración de vacancias de oxígeno, en la difusión de iones de oxígeno. Se distribuyen los efectos de los oxígenos de manera alterna. La estructura BSCF tiene enlaces covalentes e iónicos [12].

Para conductores iónicos y electrónicos como $LaSrCoO_3$ la conductividad electrónica es la predominante, como se reporta en la simulación de Monte Carlo [13]. En las perovskitas de

$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ debemos considerar un menor radio atómico del cobalto respecto del hierro, lo que eventualmente aumenta la conductividad en el compuesto $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, debido a una menor densidad de carga próxima al ion cobalto.

En el presente trabajo se pretende incrementar controladamente la porosidad, y realizar experimentos tendientes a analizar su influencia en la conductividad.

4.5.1 Preparación y montaje de la muestra.

Una serie de pastillas con diámetro menor a 15 mm fue preparada prensando el polvo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ obtenido al realizar el Método de Pechini a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a 15 kg/cm^2 de presión, utilizando para ello una prensa hidráulica. Posteriormente las mediciones de conductividad se realizaron en aire.



Figura.4.11. Fotografía de la prensa hidráulica utilizada para el prensado de las pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Para realizar el montaje la pastilla prensada y pesada, se coloca en la parte inferior del portamuestras y se presiona con los resortes de los cuatro sensores. En la parte superior se conectan los cables que medirán la corriente i y el voltaje v . La **Figura 4.12** muestra las fotos del equipo utilizado, el cual posee la opción de trabajar con distintos gases y a diferentes presiones parciales.

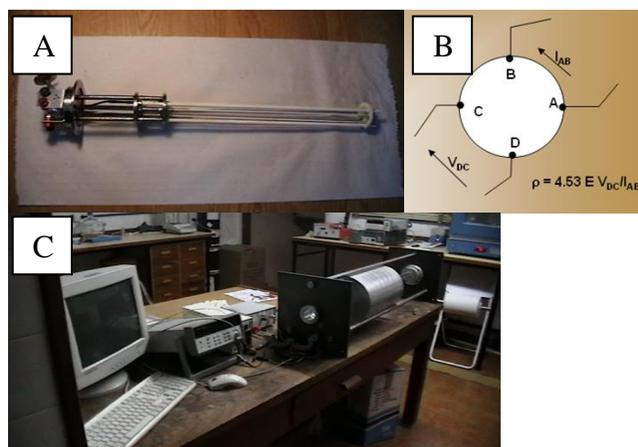


Figura.4.12. Fotografías A- portamuestras utilizado, B- Resistividad a 4 puntas y C- equipo utilizado para medir conductividad eléctrica.

El sistema está compuesto como muestra la **Figura 4.12** por un procesador para controlar la temperatura, un regulador de corriente y un horno. El horno fue construido con un tubo de vidrio de cuarzo para alta temperatura por donde se coloca el portamuestras con la muestra a medir. El portamuestras posee una cañería accesoria de acero inoxidable que permite el ingreso de distintos gases facilitando la realización de estudios de conductividad a diferentes presiones parciales.

El tratamiento térmico al medir la conductividad de la pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ se realizó en el horno diseñado y acoplado a los detectores, el esquema del tratamiento térmico se presenta en la **Figura 4.13**.

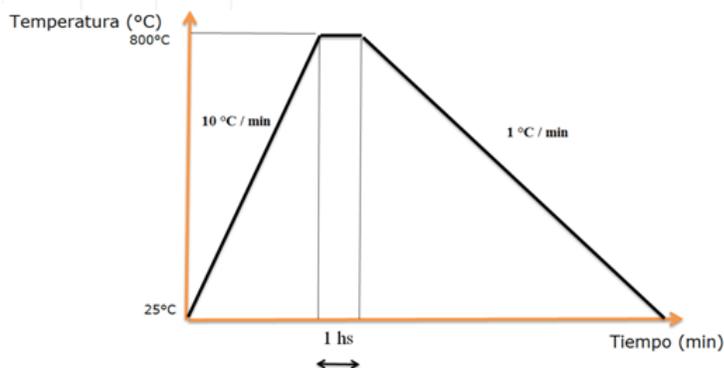


Figura.4.13. Esquema del tratamiento térmico realizado al medir la conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Para la muestra LSCO en particular, se realizó un tratamiento térmico calentando la muestra desde 25 °C hasta 800 °C, con un incremento de temperatura de 10 °C/minuto. Se mantuvo una hora a 800 °C y posteriormente se enfrió siguiendo un decrecimiento térmico de 1 °C/minuto hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Esta técnica se ha utilizado para analizar la conductividad del cátodo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ en las siguientes condiciones que se detallan a continuación:

- a- Conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con incremento de porosidad, sin flujo de aire.
- b- Conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con incremento de porosidad, con flujo de aire y oxígeno.
- c- Conductividad de películas de LSCO depositadas sobre GDC.

4.5.1a-Conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con generador de poros almidón

Es nuestro interés realizar mediciones de conductividad de pastillas de perovskitas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, en ausencia de oxígeno en particular incrementando su porosidad. Para ello utilizamos Almidón como generador de porosidad. En consecuencia, se preparó una serie de tres pastillas de LSCO con diferentes porcentajes de almidón, 0%, 20% y 40%. Los datos obtenidos antes y después de la medición realizada desde 25 °C hasta 800 °C, se reportan en la Tabla 4.1. Tabla 4.1. Datos de las pastillas preparadas para medir conductividad, antes y después de la medición.

Tabla 4.1	Detalle	Porcentaje	Masa(g)	Altura(cm)	Diámetro(cm)	Densidad Inicial (g/cm ³)
	LSCO	0	0.8982	0.161	0.61	2.86 ± 0.01
	LSCO+ almidón.	20	1.0410	0.184	0.56	2.72 ± 0.01
	LSCO+ almidón.	40	1.1884	0.275	0.61	2.44 ± 0.01
						Densidad Final(g/cm ³)
	LSCO	0	0.7923	0.153	1.45	3.18 ± 0.01
	LSCO+ almidón.	20	0.7719	0.197	1.46	2.35 ± 0.01
	LSCO+ almidón.	40	0.7588	0.244	1.38	2.06 ± 0.01

La medición de conductividad realizada de las pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con distinto agregado de generador de poros se realizó en el rango de temperaturas de 25 °C a 800 °C, y se representa en la **Figura 4.14**.

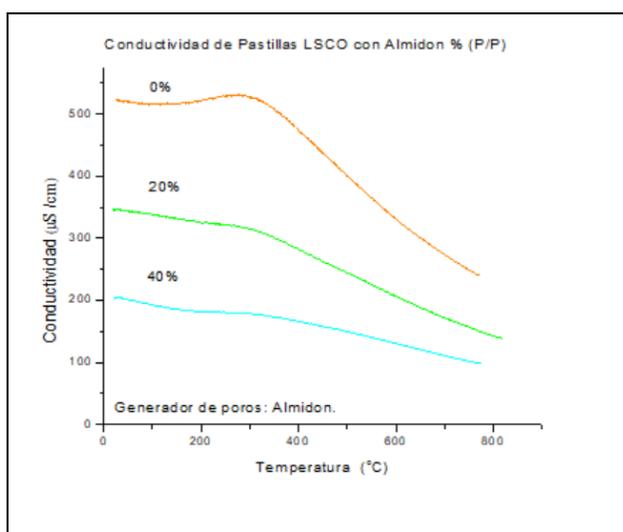
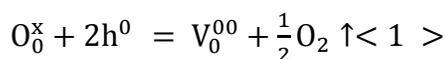


Figura. 4.14. Esta figura muestra la conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, preparadas con distinto porcentaje de formador de poros, en el rango de temperaturas de 25 °C a 800 °C. Sin flujo de aire.

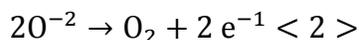
En la muestra correspondiente a la perovskita de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (0% de generadores de poros) de 25 °C a 250 °C la conductividad es aproximadamente constante debido a que, en ese rango de temperatura, el contenido de oxígeno es aproximadamente constante y por ende también el número de portadores de carga. Desde 250 °C a 800 °C la conductividad disminuye al aumentar la temperatura mostrando un comportamiento metálico. Se puede plantear una relación entre el contenido de oxígeno y su temperatura. A menor contenido de oxígeno (condición de mayor temperatura) observamos una menor conductividad. Esto nos estaría indicando que son muestras conductoras con portadores tipo-p, donde el hueco salta de un sitio Co^{+4} a Co^{+3} a través de las bandas $\text{Co } 3d$ y $\text{O } 2p$ [14]. La Ecuación < 1 > representa la reacción de formación de vacancias donde O_0^x representa los parámetros de oxígeno en la estructura de la perovskita, V_0^{00} es la vacancia del oxígeno y h^0 es el hueco.



El incremento de vacancias de oxígeno no causa una disminución en la concentración de huecos h^0 . En las condiciones del presente trabajo la muestra *se ha tratado sin flujo de aire, por*

lo que la concentración de O_2 es menor y no se produce el incremento de vacancias de oxígeno, por ello presenta menores valores de conductividad eléctrica.

En la muestra de la perovskita de $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ (20% de generadores de poros) en el rango de temperaturas entre 25 °C a 250 °C, la concentración de vacancias disminuye. Desde 250 °C a 800 °C se produce la disminución de conductividad, al incrementarse la porosidad del cátodo (electrodo de perovskita). En la Ecuación < 2 > el oxígeno que estaba como ión cede 2 electrones al sólido $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ y sale como gas O_2 . Esos electrones quedan en el material y estabilizan los huecos $h^\circ + 2 e^-$ de este modo *se logra menor conductividad a mayor temperatura al aumentar la porosidad*.



Se observa que la conductividad disminuye a medida que aumenta la cantidad de poros debido a que a mayor temperatura aumenta la velocidad de reacción de la Ecuación < 2 > logrando una disminución importante de la conductividad.

En la muestra de la perovskita de $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ (40% de generadores de poros), en el rango de temperatura desde 25 °C hasta 800 °C, solo un proceso tiene lugar. Se observa una disminución de la conductividad. El proceso del oxígeno como ion adquiere mayor proporción al disponer de un *incremento de sitios porosos* donde puede reaccionar y producir O_2 según la Ecuación < 2 >.

Algunos investigadores han trabajado con estas perovskitas y sus observaciones serán consideradas en relación a las pendientes de las curvas. La alta conductividad electrónica observada para compuestos de $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=0.2, 0.4$ y 0.7), ha sido analizada según el Modelo del electrón Itinerante, en términos de una no estequiometría. En este modelo, se supone que las vacantes de oxígeno se distribuyen aleatoriamente entre sitios equivalentes, y los electrones de conducción están deslocalizados, ocupando niveles de energía en una banda de electrones rígida y saturada. Con la formación de vacantes, la ocupación de la banda por el electrón aumenta, lo que resulta en un desplazamiento hacia arriba del nivel de Fermi y una disminución correspondiente en el potencial químico de oxígeno [15]. Los estudios de Mizusaki y Alabama que estudiaron la estructura del defecto de $(La_{1-x}Sr_x)CoO_{3-\delta}$ usando termogravimetría, han concluido que $(La_{1-x}Sr_x)CoO_{3-\delta}$ es completamente estequiométrico (es decir, $\delta = 0$) a temperatura ambiente para $x \leq 0.3$ y la sustitución del estroncio en cambio se compensa electrónicamente por oxidación de cobalto. A temperaturas más altas o presiones parciales de oxígeno más bajas, el cobalto se reduce a un estado de oxidación menor que crea vacantes de oxígeno, como resultado del principio de electro-neutralidad [16].

En el estudio de materiales hemos seleccionado la perovskita $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ adecuada para trabajar como cátodo en el rango de temperaturas intermedias de las celdas IT-SOFC (500 °C -700 °C).

4.5.1. b- Conductividad de pastillas de $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ con generador de poros: Urea

Se prepararon pastillas de perovskita de cobalto $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ con distintos porcentaje de Urea. A las pastillas obtenidas se le realizó un tratamiento térmico para eliminar el agente de porosidad, con un incremento de temperatura hasta 1000 °C se logra el sinterizado de las pastillas que posteriormente se montan en el equipo para medir conductividad eléctrica. Los datos obtenidos se reportan en la **Tabla 2** y corresponden a los datos experimentales de

preparación de las pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$. Por su parte la **Tabla 3** presenta los caudales, presiones parciales y tipo de gas utilizado en la medición.

Tabla 4.2. Datos experimentales de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con distintos porcentajes de Urea preparada para medir conductividad con flujo de oxígeno.

Tabla Detalle	4.2 Porcentaje (%)	Masa(g)	Altura(cm)	Diámetro(cm)	Densidad Inicial(g/cm ³)	Densidad Final (g/cm ³)
LSCO+ urea	10	0.9173				
LSCO+ urea	20	0.9951				
LSCO+ urea	30	1.0808				
LSCO+ urea	35	1.1336				
LSCO+ urea	10	0.7542	0.239	1.45	1.90 ±0.01	
LSCO+ urea	20	0.7556	0.225	1.46	1.99 ±0.01	
LSCO+ urea	30	0.7589	0.244	1.45	1.89 ±0.01	
LSCO+ urea	35	0.7540	0.255	1.42	1.86 ±0.01	

Tabla 4.3. Datos experimentales de presión y caudales de flujo utilizados para medir conductividad en pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con incremento de porosidad.

Tabla Figura	Detalle	Porcentaje (%)	Flujo	Caudal (ml/min.)	Presión parcial [pO ₂ (atm)]
Figura. 4.15	LSCO + urea	10	oxígeno puro	70	1
	LSCO + urea	10	oxígeno 21%	35	0.2
	LSCO + urea	10	oxígeno 21%		
Figura. 4.16	LSCO + urea	20	oxígeno 21%	35	0.2
Figura. 4.17	LSCO + urea	30	oxígeno 5% (Ar 95%)		0.05
	LSCO + urea	30	oxígeno 21%	70	0.2
	LSCO + urea	30	oxígeno 100%	70	1
Figura. 4.18	LSCO + urea	10	oxígeno 21%		
	LSCO + urea	10	oxígeno 100%		
	LSCO + urea	30	oxígeno 21%		
	LSCO + urea	30	oxígeno 100%		
Figura. 4.19	LSCO + urea	10	oxígeno 21%	35	
	LSCO + urea	30	oxígeno 21%	35	
Figura. 4.20	LSCO	0	oxígeno 21%		
	LSCO + almidón	20	oxígeno 21%		
	LSCO + almidón	40	oxígeno 21%		
	LSCO + urea	10	oxígeno 21%		
	LSCO + urea	30	oxígeno 21%		

La **Tabla 4.3** presenta los datos experimentales de mediciones de conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$. Las muestras fueron preparadas con diferente grado de porosidad de acuerdo al agente poroso utilizado Urea y almidón. Se mide la conductividad desde 25 °C hasta 800 °C, utilizando flujos de aire y oxígeno en varios porcentajes como los detalla la **Tabla 3**.

La **Figura. 4.15** corresponde a la curva de conductividad, obtenida para una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ preparada utilizando Urea como generador de porosidad al 10%, con flujo de oxígeno a distintos porcentajes.

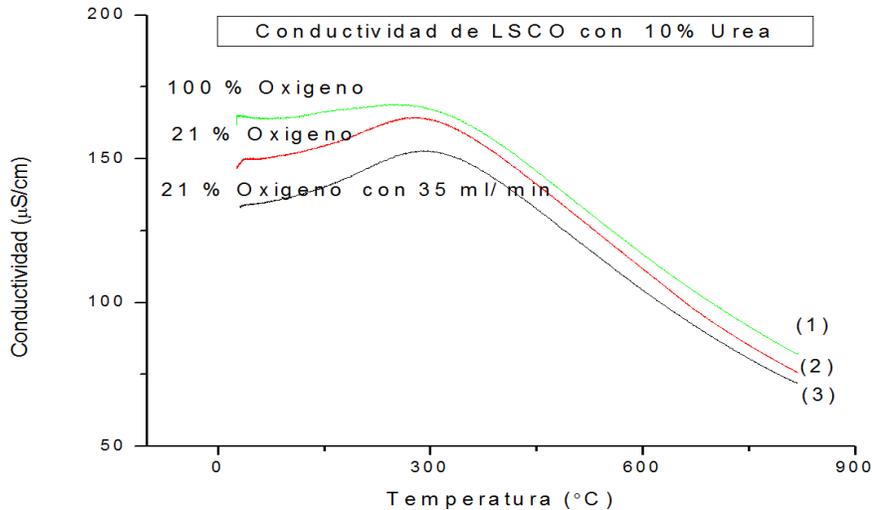


Figura. 4.15. Conductividad de una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, preparada con 10% (P/P) de generador de poros urea.

Se evidencian dos procesos diferentes. El primer proceso tiene lugar desde 25 °C hasta 250 °C. El segundo proceso tiene lugar desde 250 °C hasta 800 °C. El primer proceso se incrementa con el aumento de temperatura en presencia de oxígeno a diferencia del análisis anterior relacionado a la ausencia de oxígeno donde este proceso disminuía. Esto se debe a una *disminución de vacancias de oxígeno* (Ecuación < 1 >) debido al flujo de aire. Por otro lado debemos considerar que el poco incremento de porosidad del 10% evidencia más el primer proceso. Con respecto al segundo proceso dado por la Ecuación < 2 >, por el Principio de Le Chatelier *al incrementar la concentración de oxígeno, disminuye la reacción química y como resultado cambia la pendiente del segundo tramo de la curva.*

La **Figura. 4.16** corresponde a la curva de conductividad, obtenida para una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ preparada utilizando Urea como generador de porosidad al 20%, con flujo de aire.

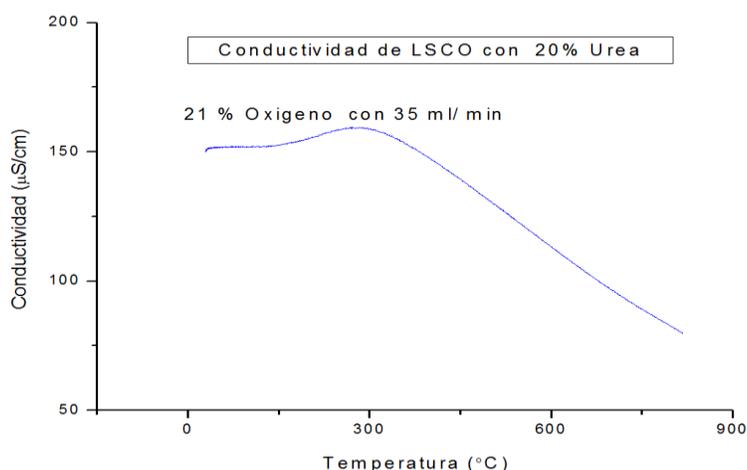


Figura. 4.16. Conductividad de una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, preparada con 20% (P/P) de generador de poros urea.

La **Figura. 4.17** corresponde a la curva de conductividad obtenida para una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (con urea como generador de porosidad al 30%), con flujo de oxígeno en distintos porcentajes.

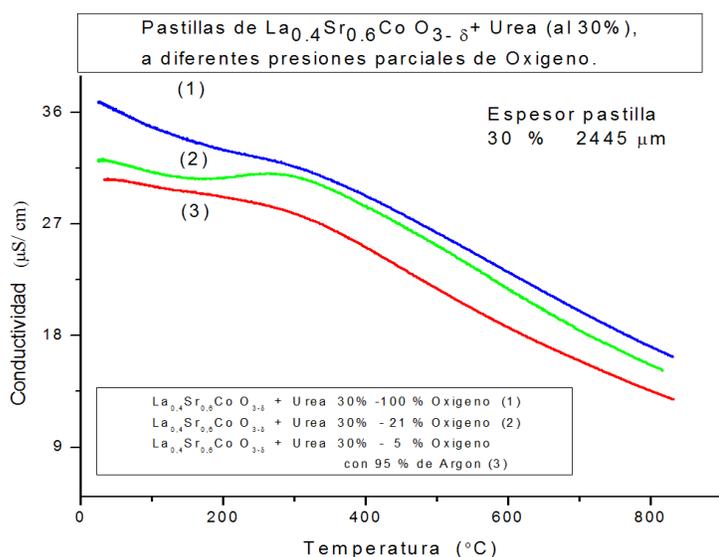


Figura. 4.17. Conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ preparada con 30% (P/P) de generador de poros urea. Flujo de 5%, 21% y 100% de Oxígeno.

El incremento en la concentración de huecos dado por el 30% (P/P) no causa una disminución de las vacancias de oxígeno y presenta menores valores de conductividad eléctrica por conductores de tipo-n.

La **Figura. 4.18** corresponde a la curva de conductividad, obtenida para una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ preparada utilizando urea como generador de porosidad al 10% y 30%, con flujo de oxígeno en distintos porcentajes. En este caso *comparamos la respuesta eléctrica* de dos muestras con diferente porcentaje de material generador de poros, y los efectos sobre los mismos

al incrementar la concentración de oxígeno utilizando un flujo de aire y oxígeno.

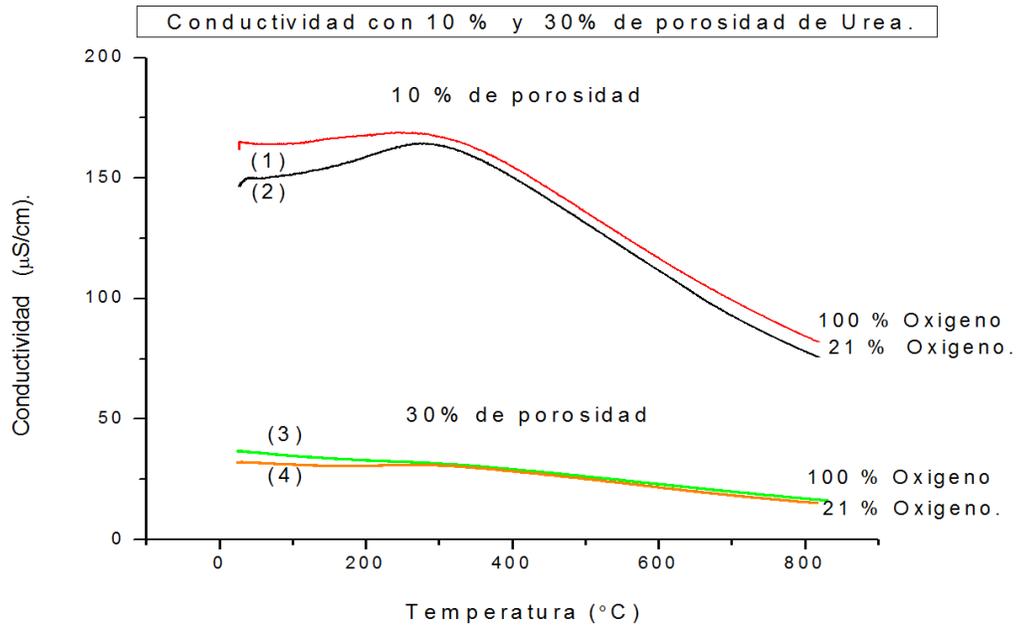


Figura. 4.18. Conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, preparada con 10% y 30% de urea como generador de poros.

Es posible observar en la **Figura. 4.18** como *disminuye la conductividad debido a un incremento de porosidad*.

Por otro lado el aumento de la concentración de O_2 , dado a través de un incremento de flujo de oxígeno no incide principalmente en la conductividad.

La **Figura. 4.19** corresponde a la curva de resistividad, obtenida para una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ preparada utilizando urea como generador de porosidad al 10% (P/P) y 30% (P/P), con flujo de aire.

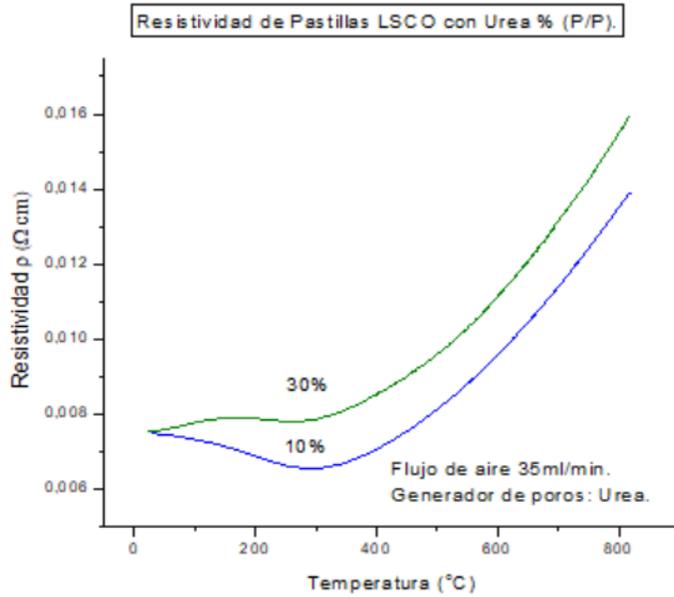


Figura. 4.19. Resistividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, preparada con 10%(P/P) y 30% (P/P) de urea como generador de poros.

Se observa un aumento considerable de la resistividad a partir de los 300 °C, lo que implica un decaimiento de la conductividad mayor en la pastilla que se preparó con 30% de Urea como generador de porosidad. Concluimos que *disminuye la conductividad debido a un incremento en la concentración de huecos h^0* .

La **Figura. 4.20** presenta la conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ preparadas con generadores de porosidad almidón y urea para compararlas.

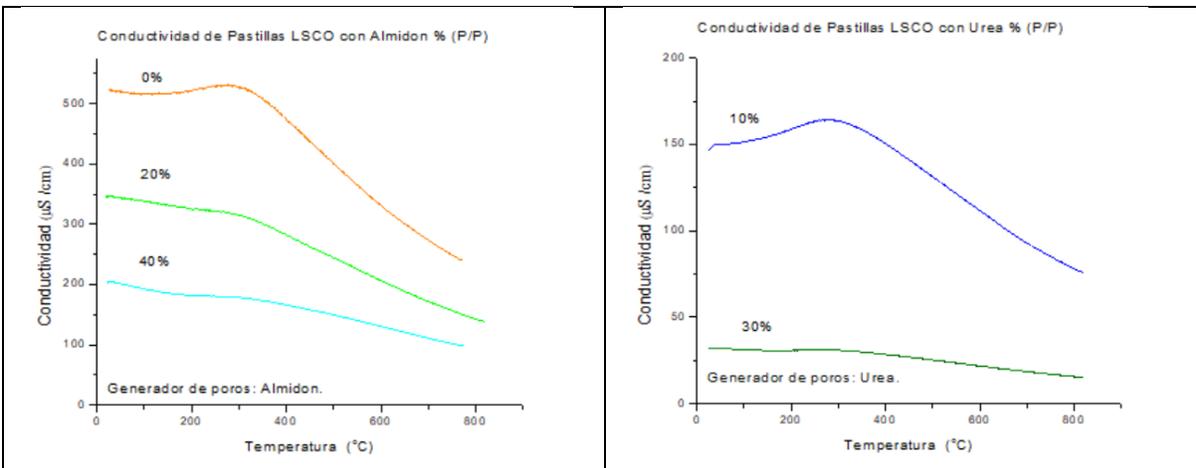


Figura. 4.20. Conductividad de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, preparada con almidón y urea como generador de poros.

Se concluye que la porosidad con almidón genera poros de mayor área que los generados con Urea. Esto implica que la concentración de huecos sea mayor para las muestras de LSCO con Urea, lo que se verifica con la Ecuación < 1 > es que *disminuye la conductividad debido a un incremento en la concentración de huecos h^0* .

Además, la conductividad con urea como generador de poros se ubica en el orden de los 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que si utilizo almidón como generador de poros se ubica en el orden de los 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

4.5.1. c- Conductividad de películas de LSCO depositadas sobre GDC

Se midió la conductividad de films de distintos espesores de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ depositados sobre una pastilla de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ la **Tabla 4** registra los espesores de películas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ sobre los que se realizaron las medidas.

Tabla 4.4. Films de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Tabla 4.4		Número de capas.	Espesor (μm)
	Figura. 4.21	2	10
		4	20
		6	30

La **Figura. 4.21** corresponde a la conductividad de 2, 4 y 6 capas delgadas de perovskita $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ depositada sobre un disco de 1506 mm de espesor de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

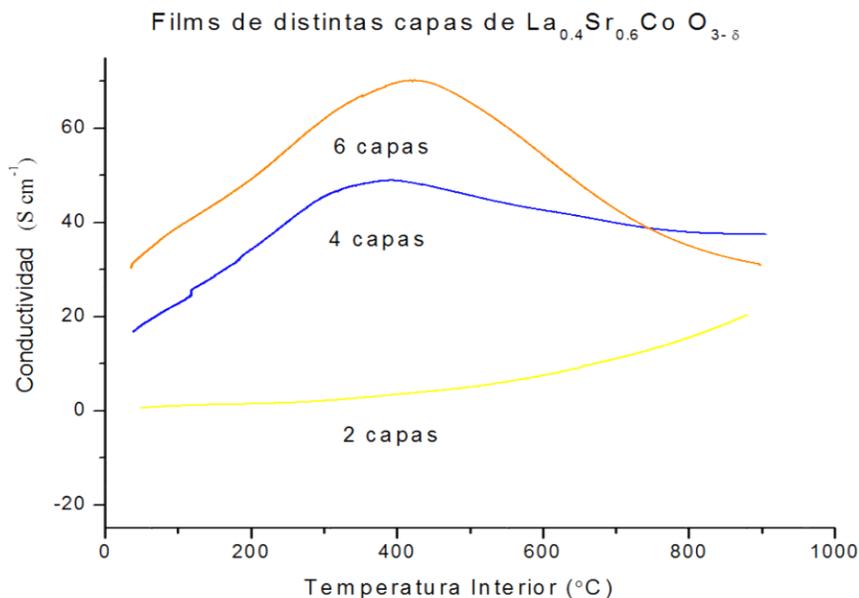


Figura. 4.21. Conductividad de capas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, preparada sobre $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

En la **Figura. 4.21** para 2 capas la conductividad aumenta a medida que se incrementa la temperatura desde 25 °C hasta 850 °C. Podemos concluir que un *solo proceso electroquímico tiene preponderancia* en este film, dado por la pendiente de la curva de conductividad. Un óxido que conduce electrónicamente es un *n-conductor si predomina el transporte de electrones* y un p-conductor si prevalecen los agujeros de electrones. Sin embargo, algunos óxidos son o pueden convertirse en conductores iónicos o conductores iónicos / electrónicos mixtos, dependiendo de la temperatura y la presión de oxígeno [17].

En el estudio de conductividad de perovskitas del tipo $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ se ha visto que la conductividad es principalmente conductividad electrónica, y la conductividad iónica es mínima [18].

Por otro lado, los films preparados de 4 y 6 capas *experimentan dos procesos electroquímicos bien diferenciados*. Esto se observa en el rango de 25 °C hasta 400 °C donde la conductividad aumenta con la temperatura. De 400 °C hasta 850 °C la conductividad disminuye con la temperatura esto se produce porque el oxígeno que estaba como ion cede 2 electrones al sólido $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y sale como gas O_2 . Esos electrones quedan en el material y estabilizan los huecos $h^\circ + 2 e^-$ de este modo se logra menor conductividad a mayor temperatura al aumentar la porosidad. Para 4 capas existe un equilibrio entre ambos procesos.

4.6 Análisis por Dilatometría.

Se preparó una serie de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con generadores de poros al 0% (P/P), 10% (P/P), 20% (P/P), 30 % (P/P) y 40% (P/P). Para este caso se utilizó almidón modificado de laboratorio Alfa Aesar como generador de poros. Se prepararon pastillas con composición máxima de 40%, porque se ha observado que a mayores porcentajes de generadores de poros las pastillas se vuelven inestables y por ello imposibles de manipular para realizar mediciones.

El prensado se realizó a una presión de 15 kg/cm² con un espesor de pastilla menor a 2 mm. Las mediciones se realizan en aire.

En la **Tabla 4.5** se reportan los datos experimentales de preparación de las pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con distinto porcentaje de generadores de porosidad utilizando almidón para medición en dilatometría.

Tabla 4.5. Pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ porosas.

Tabla 4.5 Detalle	Porcentaje (%)	Masa (g)	Altura (cm)	Diámetro(cm)	Densidad inicial (g/cm ³)
LSCO	0	0.1341	0.161	0.61	2.86 ±0.01
LSCO+ almidón	10	0.1436	0.178	0.62	2.68 ±0.01
LSCO+ almidón	20	0.1173	0.184	0.56	2.72 ±0.01
LSCO+ almidón	30	0.1761	0.227	0.60	2.69 ±0.01
LSCO+ almidón	40	0.1949	0.275	0.61	2.44 ±0.01
					Densidad a 1000 °C (g/cm ³)
LSCO	0	0.1160	0.134	0.55	3.65 ±0.01
LSCO+ almidón	10	0.1123	0.140	0.56	3.27 ±0.01
LSCO+ almidón	20	0.1171	0.172	0.55	2.80 ±0.01

LSCO+ almidón	30	0.1170	0.190	0.55	2.58 ±0.01
LSCO+ almidón	40	0.1213	0.233	0.54	2.28 ±0.01

Se comparan las densidades obtenidas de las pastillas pulidas en dos procesos distintos a 1000 °C. En el horno se produce el calentamiento y sinterizado, pero en el dilatómetro se produce además una estabilización a 900 °C, durante 96 horas.

En la **Tabla 4.6** se determinaron las densidades de las pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ preparadas con almidón modificado como generador de poros al 0 %, 10 %, 20 %, 30 % y 40 %. Se comparan las dos densidades obtenidas en diferentes procedimientos a 1000 °C.

Tabla 4.6. Densidades de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ porosas.

Tabla 4.6	Generadores de poros (% P/P)	Densidad salida horno (g/cm^3)	Densidad salida horno (g/cm^3)
	0%	4.02 ±0.01	3.65 ±0.01
	10%	3.31 ±0.01	3.27 ±0.01
	20%	2.80 ±0.01	2.80 ±0.01
	30%	-	2.58 ±0.01
	40%	2.23 ±0.01	2.28 ±0.01

En la **Tabla 4.7** se determinó la densidad de las pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ antes y después de realizar las mediciones en el dilatómetro.

Tabla 4.6. Densidades de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Tabla 4.7	Generadores de Poros (% (P/P).	Densidad (g/cm^3) antes del dilatómetro.	Densidad (g/cm^3) después del dilatómetro.
	0%	2.86 ±0.01	2.56 ±0.01
	10%	2.68 ±0.01	3.19 ±0.01
	20%	2.72 ±0.01	2.67 ±0.01
	30%	2.69 ±0.01	2.57 ±0.01
	40%	2.44 ±0.01	2.27 ±0.01

La **Figura.4.22** presenta las densidades de las pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ correspondientes a la **Tabla 4.6**, con la finalidad de observar las variaciones solo para el procedimiento de dilatometría.

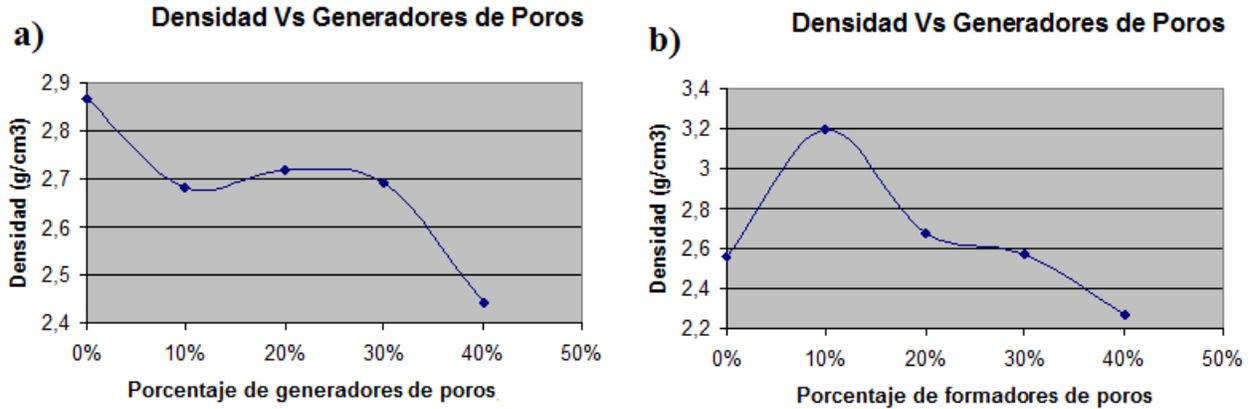


Figura. 4.22. Densidades de las pastillas de $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_{3-\delta}$ **a)** antes del dilatómetro y **b)** después del dilatómetro.

La densidad no se mantiene constante frente a un incremento de 0% a 40 % de almidón modificado. Esta disminución de densidad frente a la adición de Almidón Modificado verifica que se introduce una porosidad adicional, la cual es notoria al determinarse la densidad *después de la medición de dilatometría* como se observa en la tercera columna de la **Tabla 4.6** y en la **Figura. 4.22**. Esta disminución de densidad ocurre porque se elimina totalmente el generador de poros (almidón) de la pastilla a 900 °C y los huecos quedan llenos de aire en consecuencia disminuye la densidad de la pastilla.

La **Figura. 4.23** nos permite visualizar la disminución de densidad de las pastillas frente al incremento de porosidad. Las mayores densidades del dilatómetro se refieren a que las mediciones se realizaron con un flujo de aire y presión parcial de oxígeno $p\text{O}_2 = 0.2$ atm.

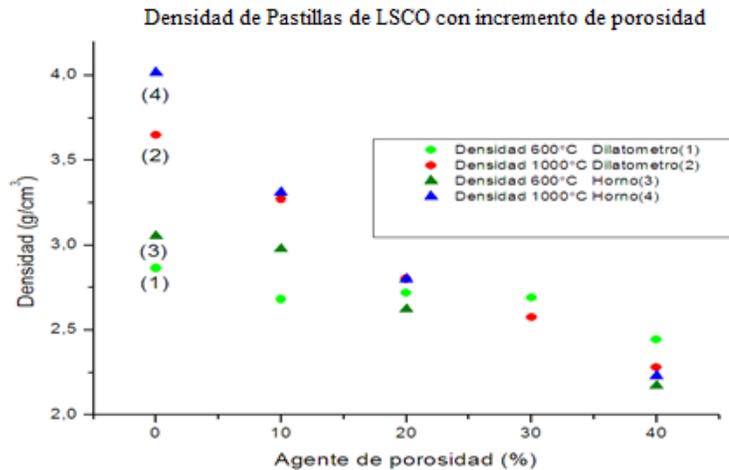


Figura. 4.23. Densidad de pastillas de $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con 0 %, 10 %, 20 %, 30 % y 40 % de almidón modificado, obtenidos a 600 °C (verde) y a 1000 °C en el horno y en el dilatómetro.

La **Figura. 4.24** corresponde a las curvas de calentamiento y enfriamiento de cada pastilla al realizar el experimento.

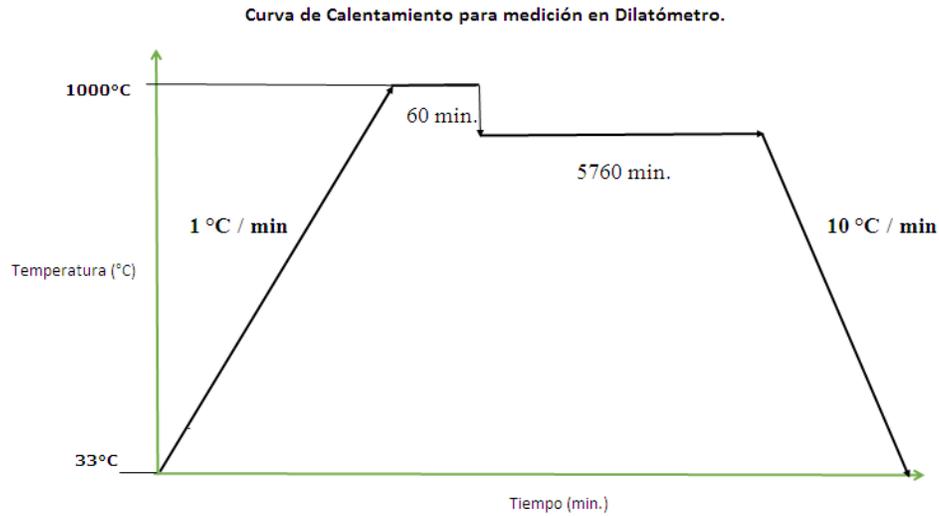


Figura. 4.24. Curva de calentamiento para mediciones de dilatometría de pastillas con LSCO y almidón modificado como generador de poros.

4.6.1 El equipo de dilatometría

La **Figura. 4.25** muestra el dilatómetro vertical Linseis, el equipo para controlar el flujo de aire y la unidad de procesamiento de datos. Se utiliza un equipo Linseis L75 PT vertical, Platinum Series para realizar las mediciones con resolución $1.25 \cdot 10^{-10}$ m.

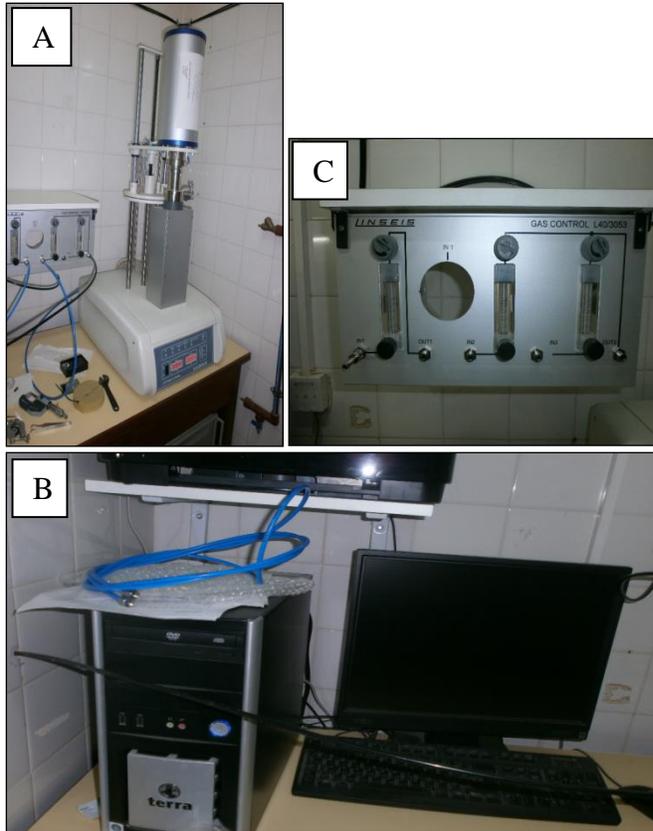


Figura. 4.25. Fotografía del equipo de medición. A- dilatómetro, B- computadora para tomar los datos de la medición, y C-sistema de agua de enfriamiento y gases para generar presiones parciales con gases inertes.

Para la experimentación de dilatometría se prepararon pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con diferentes porcentajes de almidón modificado como generadores de poros.

La **Figura.4.26** corresponde al portamuestra sobre el que se monta una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ por vez para realizar la medición correspondiente, la pastilla se aprisiona, para determinar la dilatación térmica en las condiciones fijadas de calentamiento.



Figura. 4.26. Fotografía de portamuestras de cuarzo utilizado en la experimentación.

En el portamuestra de la **Figura. 4.26** se coloca una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ de 5mm de espesor x 15 mm de diámetro. Se realiza un barrido de temperatura entre 20 °C y 1000 °C, en una atmósfera de aire.

4.6.2 Curvas de Dilatometría

Se realizaron experimentos de dilatometría con pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, preparadas con distinto porcentaje de almidón modificado de laboratorio en el rango de temperaturas de 25 °C a 850 °C. Posteriormente se estudió la dilatometría en función del tiempo.

La **Tabla 4.8** reporta las pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con distinto porcentaje de formadores de porosidad utilizando almidón y la curva correspondiente en la **Figura. 4.27**.

Tabla 4.8. Pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con generadores de poros.

Tabla 4.8	Detalle	Porcentaje (%)
	LSCO	0
	LSCO + Almidón	10
	LSCO + Almidón	20
	LSCO + Almidón	30
	LSCO + Almidón	40

La **Figura. 4.27** muestra la dilatación de cada pastilla al calentarla desde 25 °C hasta 1000 °C, en condiciones de flujo de aire. *Las pastillas con 40 % de porosidad son inestables y su estructura sufre la consecuente dilatación antes que las pastillas de menor porosidad y de mayor magnitud como se observa en la Curva.*

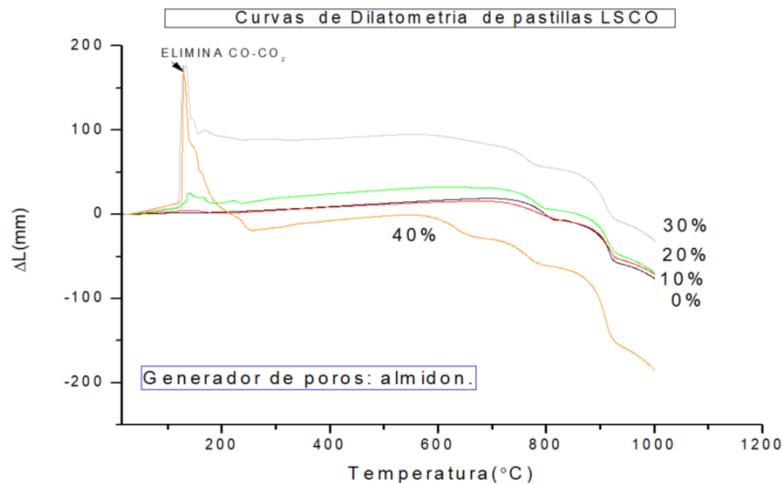


Figura. 4.27. Curva de dilatometría de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con distintas concentraciones de almidón modificado con un incremento de temperatura desde 20 °C hasta 1000 °C.

En la **Figura. 4.28** se observa que la mayor dilatación corresponde a las pastillas que poseen el mayor porcentaje de almidón modificado a 140 °C. Se produce la eliminación de gases

de hidrocarburo en forma de compuestos de CO y de CO₂ a 140 °C.

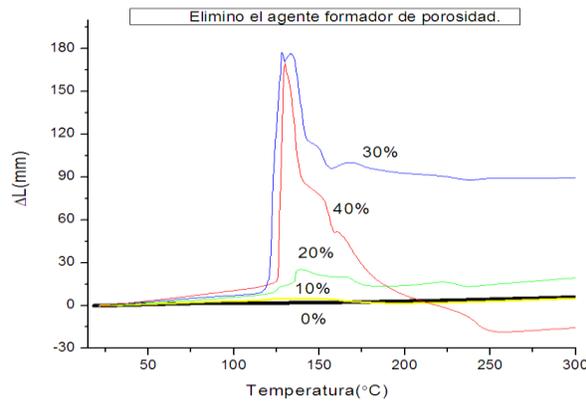


Figura. 4.28. Curva de dilatometría de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con almidón modificado, a la temperatura de mayor eliminación de generadores de poros.

En la **Figura. 4.29** se compara la curva de dilatación de una pastilla sin almidón modificado con una pastilla al 10 % de almidón modificado. Esto permite observar las diferencias en el rango de temperatura de 20 °C a 1000 °C.

Los ajustes del dilatómetro para este trabajo experimental son: fuerza 122 mN, seteo 150 mN, modo aire. Dilatación $L_0 = h' = 1.612$ mm. - $LF = h = 1.445$ mm.

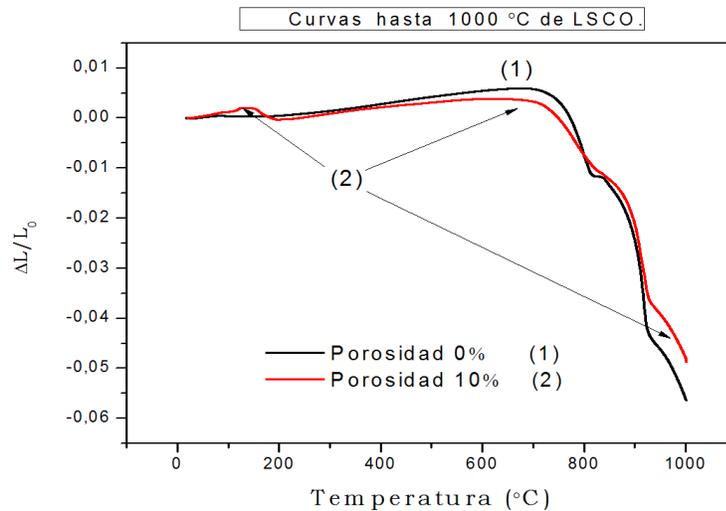


Figura. 4.29. Curva de dilatometría de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ sin y con almidón modificado al 10%. Incremento de temperatura desde 20 °C hasta 1000 °C.

Para la pastilla al 10% podemos observar tres zonas bien características a 140 °C aproximadamente ocurre la eliminación de CO₂, a 700 °C acomodamiento de la estructura y a 950 °C se inicia el sinterizado.

4.6.2a- Curvas de dilatometría en función de la temperatura

Para pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con distinto porcentaje de generador de porosidad, se realizaron mediciones en curvas de enfriamiento en dos etapas de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura. 4.24). La primera etapa de enfriamiento se realizó en un tiempo de 60 minutos. Según la experimentación el cambio de dilatación es mínimo, como se observa en la Figura. 4.30.

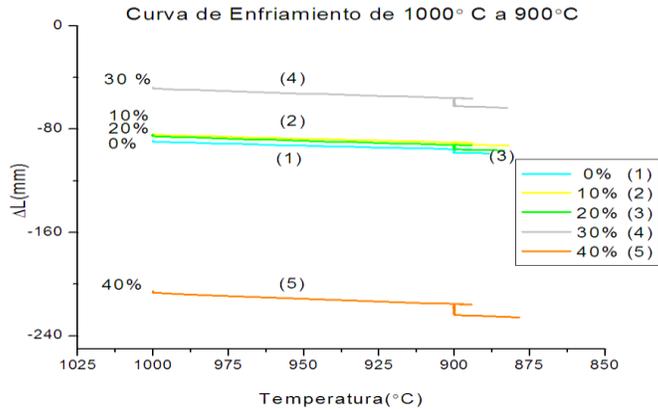


Figura. 4.30. Primera etapa de enfriamiento de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ de pastillas preparadas con LSCO y distinto porcentaje de almidón modificado como generador de porosidad.

Pastillas preparadas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con almidón modificado en porcentajes del 0 %, 10 %, 20 %, 30 % y 40 % respectivamente fueron montadas en el soporte del dilatómetro.

En la segunda etapa de enfriamiento de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ podemos identificar tres puntos bien determinados. El primero entre $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, el segundo entre $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el tercero a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. En las curvas de la Figura 4.31 se pueden observar estos puntos.

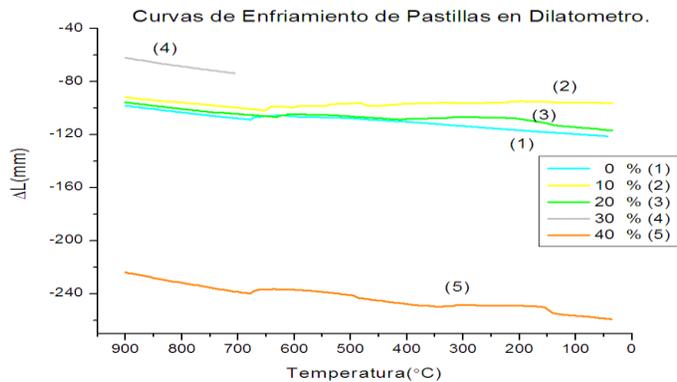


Figura. 4.31. Contracción de las pastillas con 0%, 10%, 20%, 30% y 40% de generador de porosidad al bajar la temperatura desde $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.6.2b- Curvas de dilatometría en función del tiempo

Las pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ preparadas con distinta porosidad de 0 %, 10 %, 20 %, 30 % y 40 % con almidón modificado se mantuvieron a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 96 horas para ver el uso práctico de utilizarlas en la preparación de celdas IT-SOFC (Figura. 4.24).

La **Figura. 4.32** corresponde a la curva de dilatométrica de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con almidón modificado con un calentamiento durante 96 horas a temperatura constante de $900\text{ }^\circ\text{C}$.

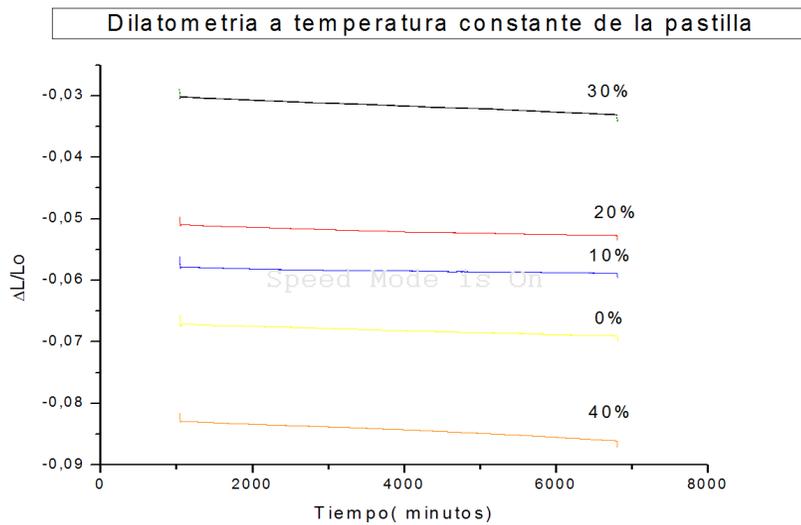
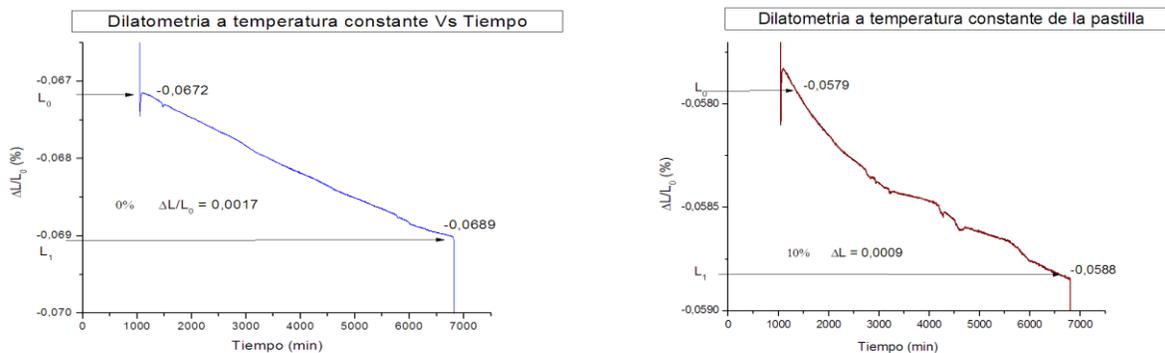


Figura. 4.32. Curva de dilatométrica de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con almidón modificado. Calentamiento durante 96 horas a temperatura constante de $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Pastillas preparadas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con almidón modificado en porcentajes del 0 %, 10 %, 20 %, 30 % y 40 % respectivamente fueron montadas en el soporte del dilatómetro. Se realizaron mediciones para cada pastilla en un período de tiempo de 96 horas y manteniendo una temperatura constante de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Se opta por esta temperatura máxima, para evitar dañar el equipo a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, que se pudiesen originar al trabajar por un tiempo prolongado. Se realiza un estudio de la dilatación en función del tiempo y en función de la temperatura para las pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con el agregado de generadores de poros. El estudio de la dilatación en función del tiempo se realiza para ver su posible uso práctico en celdas IT-SOFC y así poder analizar lo que sucede trabajando al máximo del rango de temperatura $900\text{ }^\circ\text{C}$ (rango de IT-SOFC de $500\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$). Por otro lado, la dilatación en función de la temperatura es de interés por el agregado de generadores de poros y su comportamiento.

La **Figura. 4.33** corresponde a la variación de la dilatación en función del tiempo para cada pastilla experimental.



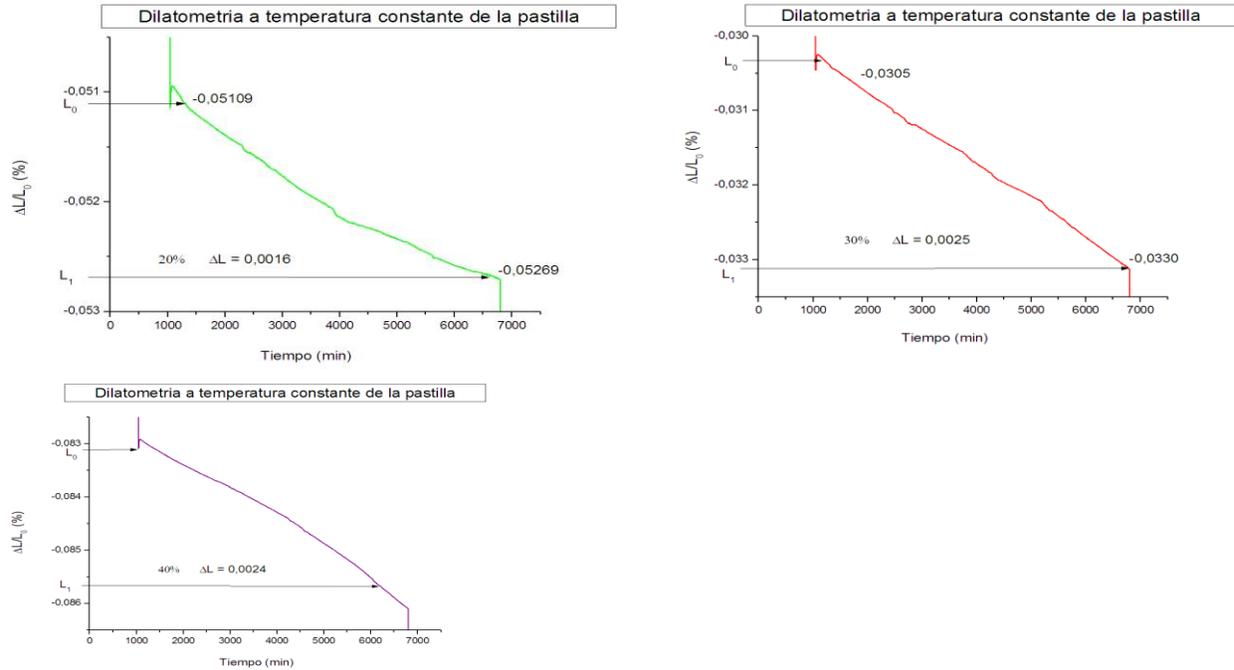


Figura. 4.33. Curvas de Dilatometría con 0%, 10%, 20%, 30% y 40% de almidón modificado, a temperatura constante (900 °C).

Se observa en la **Figura. 4.33** una mayor dilatación de la pastilla que posee mayor porosidad, corresponde a la pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con 40% de porosidad. La **Figura. 4.34** corresponde a la corrección de las curvas de dilatación en función de la temperatura para cada pastilla experimental.

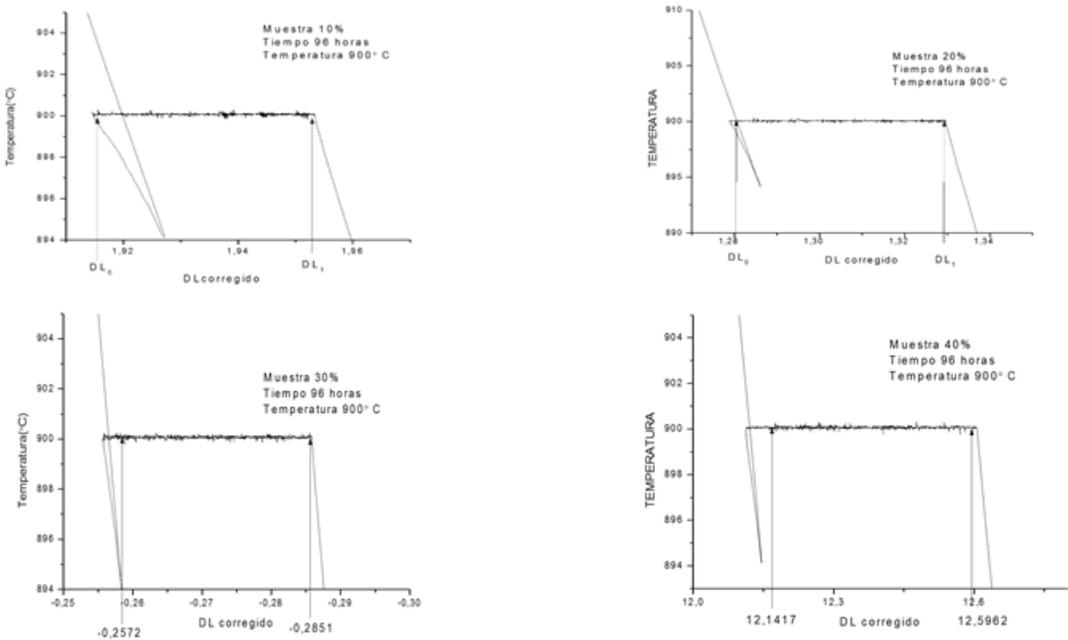


Figura. 4.34. Corrección de curvas de dilatometría con 10%, 20%, 30% y 40% de almidón modificado, a

tiempo 96 horas.

La **Tabla 4.9** presenta los datos experimentales obtenidos de la dilatación para cada pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con almidón modificado *función del tiempo* y en *función de la temperatura*.

Tabla 4.9	Variación de la longitud de las pastillas a T= 900 °C y a t = 96 horas.		
Detalle	Porcentaje (%)	$\Delta L/L_0$ t = 96 horas	$\Delta L/L_0$ T = 900 °C
LSCO	0	0.0017	0.0716
LSCO + Almidón	10	0.0009	0.0379
LSCO + Almidón	20	0.0016	0.0477
LSCO + Almidón	30	0.0025	0.0279
LSCO + Almidón	40	0.0024	0.4545

En la **Figura. 4.35** se compara la dilatación sufrida en *función del tiempo* respecto del sufrido en *función de la temperatura* para la experimentación realizada.

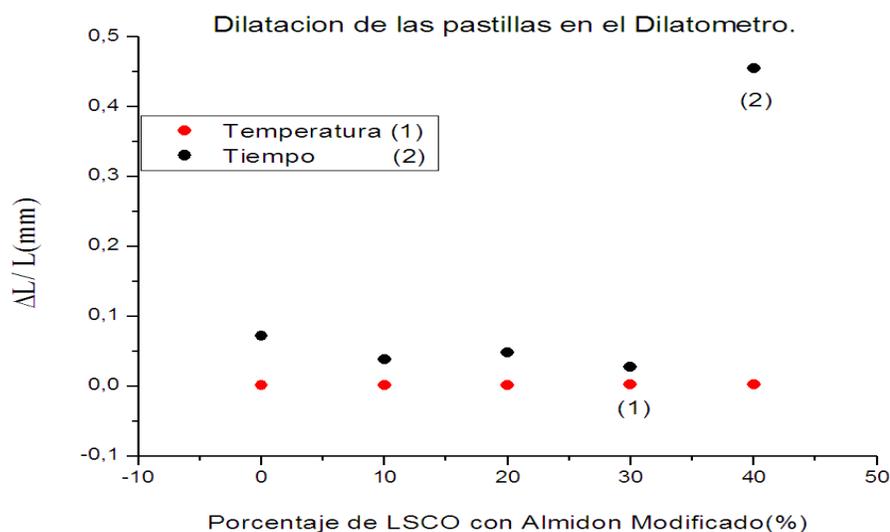


Figura. 4.35. Dilatación de la pastilla de LSCO con almidón modificado a temperatura de 900 °C (1) y a tiempo de 96 horas (2).

En la **Figura. 4.35** se observa que la *dilatación en el tiempo* de la pastilla de LSCO con almidón modificado al 40% es mayor debido al importante incremento de poros.

Los resultados obtenidos de dilatación de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con generador de poros en distintos porcentajes indican:

- La dilatación no es proporcional al porcentaje de generadores de poros agregados.
- La dilatación en pastillas con 40% de generadores de poros no es recomendable para un uso práctico en celdas debido a que posee una dilatación importante de 0.4545 mm a 900 °C, de estudio.
- La dilatación en pastillas con 30% de generadores de poros según la **Figura. 4.35** parece la adecuada para utilizar en uso práctico, porque presenta mayor estabilidad en el tiempo.

4.7 El análisis microscopio óptico

En este trabajo se utilizó el microscopio óptico para observar los polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ obtenidos por el Método de Pechini a 900 °C, 1200 °C y 1250 °C. La **Figura. 4.36** permite observar los polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ obtenidos a distinta temperatura con una escala de 50 μm. Debemos tener en cuenta que este método de análisis no es el más adecuado para el estudio de las perovskitas, debido a su menor tamaño.

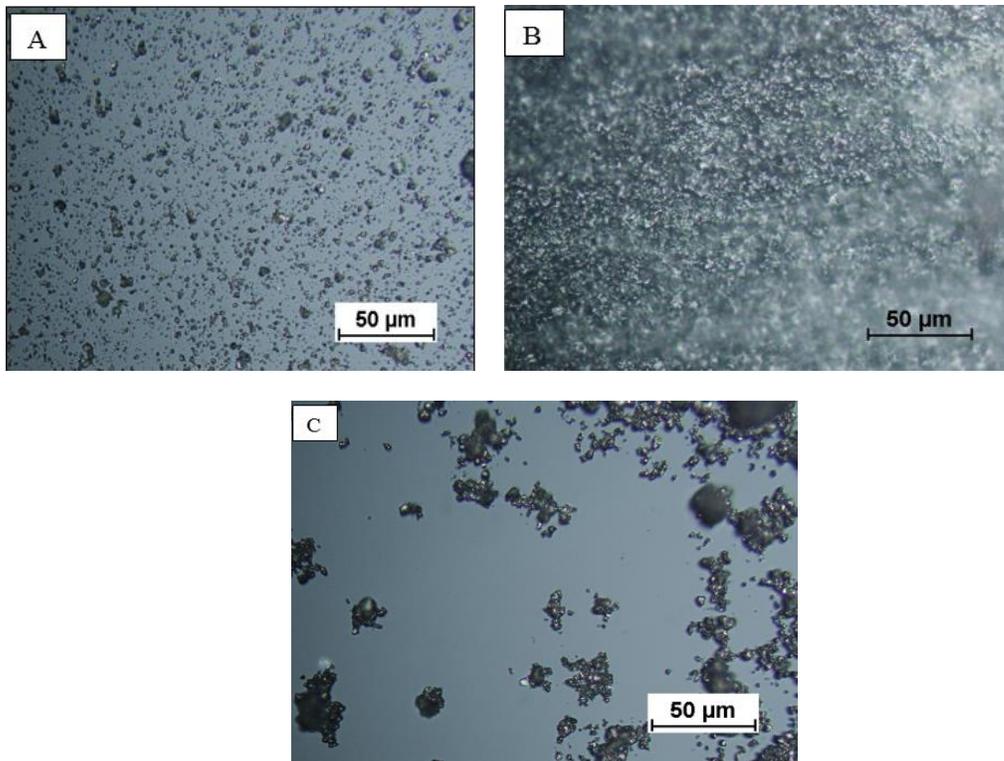


Figura. 4.36. Imágenes de microscopio óptico de polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ obtenidos a distinta temperatura A) a 900 °C, B) a 1200 °C y C) a 1250 °C.

En la **Figura. 4.37** se utilizó el microscopio óptico para observar la superficie de las pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ sinterizado a 1000 °C, con distintos porcentajes de almidón utilizado como generador de poros.

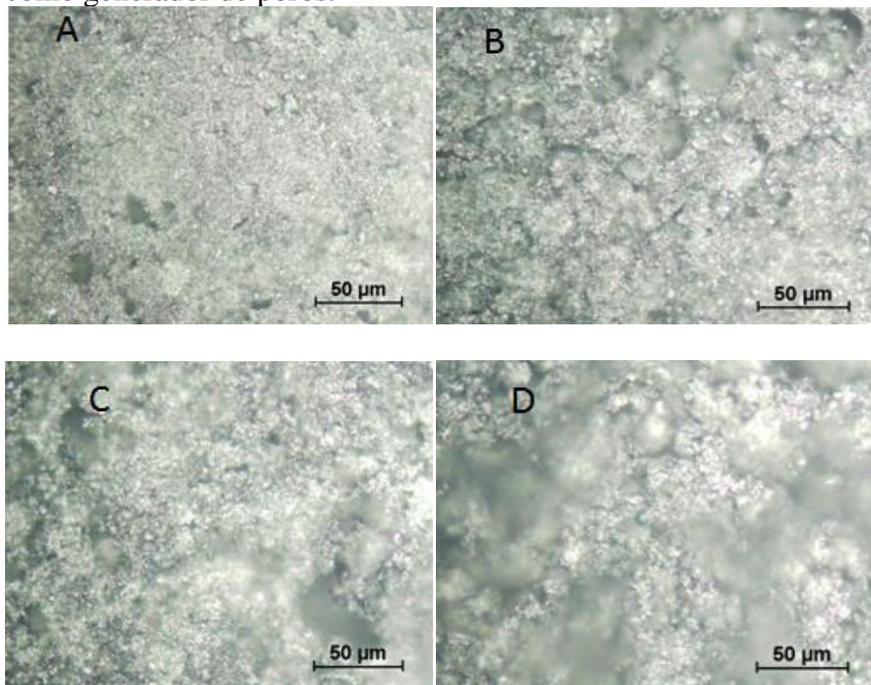


Figura. 4.37. Imagen obtenida a través de microscopio óptico de pastillas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, obtenido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Donde A corresponde al 0%, B al 10%, C al 20 % y D al 40 % con almidón modificado.

La superficie de mayor porosidad (40%), posee una menor definición, *presumiblemente* debido al incremento de porosidad.

El almidón modificado de laboratorio fue hidratado y calentado a $150\text{ }^\circ\text{C}$, durante unos minutos. La **Figura. 4.38** obtenida a través de un microscopio óptico nos muestra ese almidón hidratado, calentado y posteriormente seco. Luego de observar esta imagen se procederá a buscar una técnica adecuada para usar el almidón como generador de poros, debido que al hidratarlo se lograría una porosidad no controlada. En otros trabajos para el control de la porosidad se ha utilizado almidón de Yuca y se evalúan dos parámetros el tamaño del poro y su distribución en la matriz cerámica, tratando de obtener la mayor uniformidad en la matriz también se indicará mayor cohesión de las partículas en los cerámicos sinterizados a $595\text{ }^\circ\text{C}$ [19].

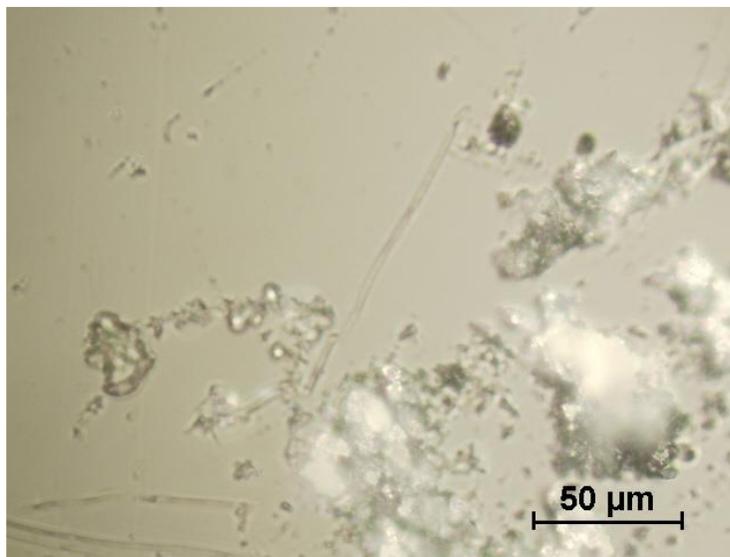


Figura. 4.38. Imagen de microscopio óptico de almidón hidratado a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

La **Figura. 4.38** me permite analizar la posibilidad de utilizar almidón como generador de porosidad. En el capítulo siguiente se propone una mejor técnica para controlar la porosidad.

4.8 Conclusiones

La conductividad aumenta con la presencia de mayor concentración de oxígeno y disminuye a medida que aumenta el porcentaje de formadores de poros. Esto se observa en la pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, al 40% de generadores de poros de almidón (**Figura. 4.14**).

Las pastillas que poseen 30% y 40% de almidón modificado como generador de poros, experimentan la mayor dilatación a 96 horas, 0.0025 mm y 0.0024 mm (**Figura. 4.33**).

La muestra que posee 40% de almidón modificado como generador de porosidad experimenta un acomodamiento de su estructura (**Figura. 4.27**). Esto difiere considerablemente de las curvas de 30%, 20%, 10% y 0% y se evidencia en función de la temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$, con una dilatación de 0.4545 mm (**Figura. 4.34**).

El análisis utilizando Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), permite tener una idea aproximada de la superficie de una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$. Se puede inferir que las partículas de perovskita son $< 1 \mu\text{m}$. y poseen micro-nano porosidad (**Figura. 4.9**).

El microscopio óptico no posee la resolución necesaria para aportar información de las partículas de tamaño $< 0.1 \mu\text{m}$. como perovskita $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (**Figura. 4.36**), por ello es necesario la realización de análisis SEM con escala de $10 \mu\text{m}$ a $2 \mu\text{m}$.

Revisión bibliográfica

[1] Da Conceicao, Leandro; Silva, Amanda M.; Ribeiro; Nielson F.P.;Souza, Mariana M.V.M. Combustion synthesis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCF) porous materials for Application as cathode in IT-SOFC. Materials Research Bulletin 46 (2011) 308–314.

[2] Smith, William F.; Hashemi, Javad. Libro de texto “Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales”. Cuarta edición (2006).

[3] Bonturim, Everton. Tesis Magister “Study of BSCF oxide properties for application as cathode in intermediate temperatura solid oxide fuel cell (ITSOFC)”. Universidad de São Paulo (2012).

[4] Garrido, L.B.; Albano, M.P. Procesamiento de Cerámicos porosos de Zirconia por consolidación directa con almidón. CETMIC – Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámicos – CIC- CONICET-UNLP.

[5] Wang, Jin; Manivannan, Ayyakkannu; Wu, Nianqiang. Sol–gel derived $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ nanoparticles, nanotubes, nanowires and thin films. Thin Solid Films 517 (2008) 582–587.

[6] Menchaca-Nal, S.; Londoño-Calderón, C. L.; Pardo-Saavedra, D.C.; Pampillo L. G.; Socolovsky, L. M.; Martínez-García, R. Study of the effect of the size in the crystalline structure of CoFe_2O_4 . Nanoparticles anales AFA. Vol. 25 N.1 (56-59) San Carlos de Bariloche. 2013

[7] Cava, Robert J. Perovskite Structure and Derivatives. Princeton University (2012).

[8] Asylum MFP-3D AFM SOP . University de Louisville. Micro nano technology Center (2017).

[9] Chen, X.; Li, J. R.; Smith, L.; Wang, Y. Q.; Wu, N. J.;Ignatiev, A. Center for Advanced Materials and Department of Physics. University of Houston. Porous LSCO Electrode Fabricated with Pulsed Laser Deposition for Advanced Thin Film Fuel Cell Application. Proceedings of the 5th WSEAS Int. Conf. on Circuits, Systems, Electronics, Control&Signal, Processing, Dallas, USA, (2006).221-224.

[10] West Paul; Estarostina Natalia. “A Guide to AFM images artifacts”. Pacific Nanotechnology. Santa Clara, CA 95054-3105.

- [11] Baqué, Laura. Tesis Doctoral “Preparación y Caracterización de Cátodos de alto rendimiento para celdas de combustible de óxido Sólido a Temperatura Intermedia”.
- [12] Itoh, T.; Osaka, K.; Hirosawa, I. Study of mixed ionic–electronic conduction mechanism in perovskite oxides using Rietveld refinements and the maximum-entropy method analysis of in situ synchrotron X-ray diffraction data. *Spring-8 Research Frontiers* 2011.128-129.
- [13] Gunn, David S.D.; Allan, Neil L.; Purton, John A. Adaptive kinetic Monte Carlo simulation of solid oxide fuel cell components. *Journal of Material Chemistry A*, (2014).2, 13407-13414.
- [14] Shao, Zongping; Xiong, Guoxing; Dong, Hui; Yang Weishen; Lin, Liwu. Synthesis, oxygen permeation study and membrane performance of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen-permeable dense ceramic reactor for partial oxidation of methane to syngas. *Separation and Purification Technology* 25 (2001) 97–116.
- [15] Martijn, H. R.; Lankhorst, H. J.; Bouwmeester, M.; Verweij, H. High-temperature coulometric titration of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. Evidence for the effect of electronic band structure on nonstoichiometry behavior. *Journal of Solid State Chemistry* 133, 555-567 (1997).
- [16] Hjalmarsson, Per. Tesis Doctoral “Strontium and nickel substituted lanthanum cobaltite as cathode in Solid Oxide Fuel Cells”. Roskilde (2008). Technical University of Denmark.
- [17] Truls, Norby; Per, Kofstad. Libro “*Defects and transport in crystalline solids*”. (2004) Universidad de Oslo. Noruega
- [18] Alvarado Flores, J.; Espino Valencia, J.; Avalos Rodríguez, L. Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido, sofc’s. *Revista Mexicana de Física* 61 (2015) 32–57.
- [19] Londoño, Carlina; Alonso Baquero, Arnaldo; Córdoba, Elcy María. Evaluación del Efecto de la distribución del tamaño de poros sobre la permeabilidad y la textura de moldes cerámicos utilizados en el proceso de microfundición. *Revista Colombiana de Materiales* N. 5 pp. 238-243.

Preparación de films y caracterización

5.1. Introducción

La espectroscopia de impedancia es una técnica que permite estudiar sistemas y procesos electroquímicos y también, estudiar la conductividad de materiales iónicos. Esta técnica consiste en la aplicación de un campo alterno de frecuencia variable y amplitud pequeña sobre la muestra [1]. La corriente a través del electrolito debe mantenerse pequeña para evitar la acumulación de carga en los electrodos, reducir su polarización y también para evitar efectos de campo eléctrico no lineales.

El potencial que se aplica sobre la muestra es:

$$V(t) = V_0 \text{sen}(wt) \quad (5.1)$$

V_0 es la amplitud de la señal, w la frecuencia angular variable de oscilación y t el tiempo.

La corriente a través de la muestra viene dada por:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(wt + \theta) \quad (5.2)$$

I_0 es la amplitud de la corriente y θ el desfase entre potencial aplicado y la corriente.

Por definición, la impedancia se obtiene como cociente entre el potencial y θ la corriente:

$$Z(w) = \frac{V(t)}{I(t)} = |Z|e^{(-i\theta)} \quad (5.3)$$

La impedancia expresada en forma vectorial, puede separarse en sus componentes real e imaginaria en el plano complejo como:

$$Z = |Z| \cos \theta + i|Z| \text{sen}\theta = Z' + iZ'' \quad (5.4)$$

Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente se presentan en un Diagrama de Nyquist donde se representa la parte imaginaria Z'' de la impedancia frente a la parte real Z' . El Diagrama de Nyquist más sencillo se encuentra en materiales monocristalinos con un único mecanismo de conducción, que da lugar a un semicírculo de radio $R_b/2$, igual a un medio de la resistencia del material y con centro en el eje real a $(R_b/2,0)$. En la **Figura 5.1** los puntos situados a la derecha del diagrama corresponden a los de menor frecuencia y R_b es la resistencia óhmica del material en corriente continua.

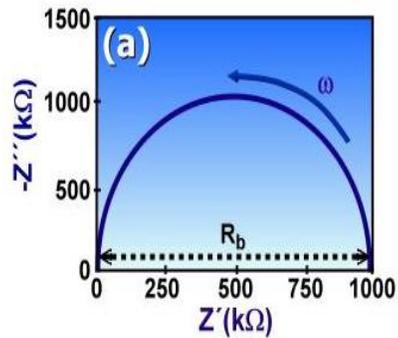


Figura 5.1. (a) Esquema del Diagrama Nyquist.

Es nuestro interés preparar films de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ y obtener la Resistencia de Polarización de estos materiales teniendo en cuenta que materiales de perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ han sido utilizados para disminuir la polarización del electrodo, de reducción de oxígeno en temperaturas más bajas y posibilitar la operación de la SOFC en temperaturas moderadas [2].

5.2 Equipo utilizado en la medición

El equipo de medición está constituido por el equipo de medición y el equipo de control. En la **Figura 5.2** se observa el equipo de medición utilizado, donde se pueden apreciar las siguientes partes: 1-horno termostatzado, construido *in situ*, con control de temperatura; 2-programador del tratamiento térmico con sus tiempos; 3- tubos de gas de argón, oxígeno, que se utilizan para mezclas y/o para lograr presiones parciales en las muestras a medir y 4- indicador del caudal de flujo de aire que se fija para la medición.

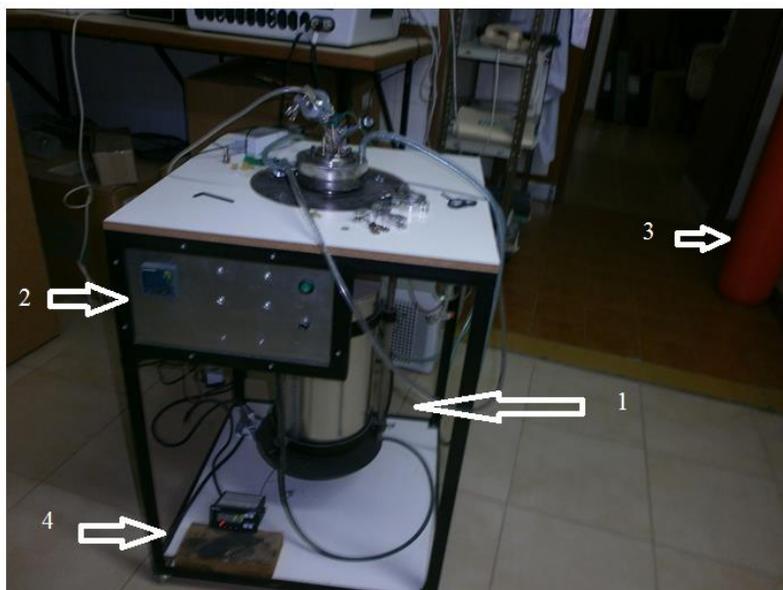


Figura 5.2. Fotografía del equipo de medición de impedancia utilizado en el presente trabajo. 1-horno, 2-programador del tratamiento térmico, 3- tubos de gas de argón, oxígeno, 4- indicador del caudal de flujo de aire.

En la **Figura 5.3** del portamuestras del equipo de medición se pueden apreciar las siguientes partes:

- A- Línea para inyección de gases. Se utilizó Argón, Oxígeno, Aire y mezcla de gases para lograr presiones parciales de Oxígeno en la medición de las muestras.
- B- Cabezal que contiene el portamuestras. Se trabaja con tres muestras simultáneamente para medir impedancia.
- C- Contactos que transmiten los datos de la medición a la computadora.
- D- Enfriamiento con agua para mantener un baño termostatzado.

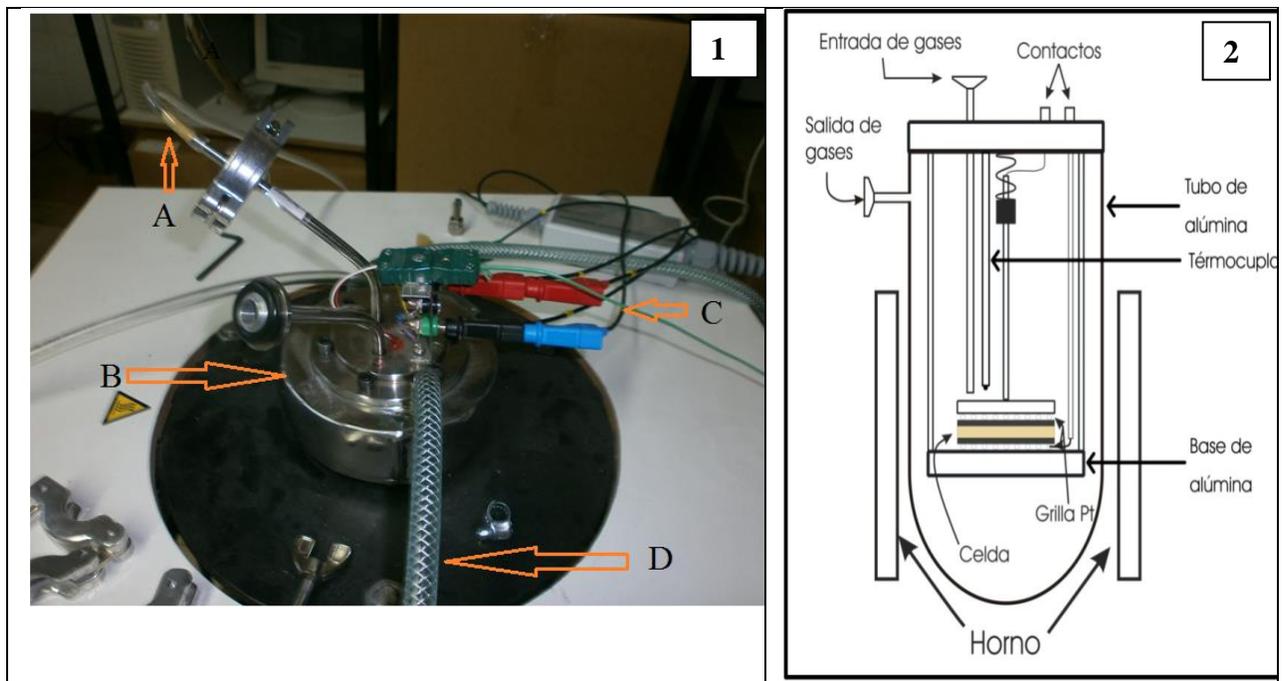


Figura 5.3. 1 Fotografía -A línea para inyección de gases. B-cabezal que contiene el portamuestras. C-contactos que transmiten los datos de la medición a la computadora. D- enfriamiento con agua. **2** Esquema del equipo.

La **Figura 5.4** corresponde al equipo de control donde las mediciones obtenidas se procesan utilizando un equipo Autolab con controlador NOVA. Se fijan las condiciones de frecuencia, voltaje y corriente necesarias para lograr la medición.



Figura 5.4. Fotografía del equipo de control Nova diseñado por Autolab con potencióstato / galvanómetro posee puertos USB.

5.3 Selección del circuito eléctrico

Es de vital importancia la selección de un circuito eléctrico que sea coincidente con las mediciones de impedancia.

La interpretación del espectro de impedancia requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la celda, la resistencia y la capacitancia de distintos procesos de polarización. La resistencia de la celda se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. En este caso la función de transferencia teórica $Z(\omega)$ correspondiente a la celda simétrica se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p , ambas en serie con otra resistencia R_s :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i\omega C_p} \quad (5.5)$$

La **Figura 5.5** corresponde al circuito equivalente donde R_s representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias, R_p es el término de la resistencia a la transferencia de la carga. La capacitancia de la doble capa (C_p), está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo – electrolito. Además $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia en rad/s (siendo f la frecuencia en Hz). Para sistemas más complejos se pueden proponer circuitos equivalentes más complicados.

Circuito Equivalente.

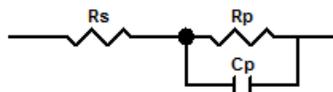


Figura 5.5. Circuitos Equivalente.

El modelado de circuitos equivalentes utilizados en Espectroscopia de Impedancia para diferentes materiales de SOFC se presenta en la **Figura 5.6**. Dos elementos RC en serie conducen a dos semicírculos bien separados en el plano de impedancia compleja si sus frecuencias de relajación son lo suficientemente diferentes. En un sistema real esto se puede realizar por ejemplo, mediante una gran diferencia en la magnitud de las capacidades y valores similares para las resistencias. La magnitud de una capacitancia es a menudo una indicación fuerte de su origen físico. En general el gráfico de Nyquist muestra la impedancia real frente a la impedancia imaginaria que muestra las características inductivas y capacitivas. Además, estas gráficas tienen algunas ventajas de que los procesos de activación controlados con diferentes constantes de tiempo muestran los arcos de impedancia y su forma da una idea de sus mecanismos o su fenómeno gobernado [3].

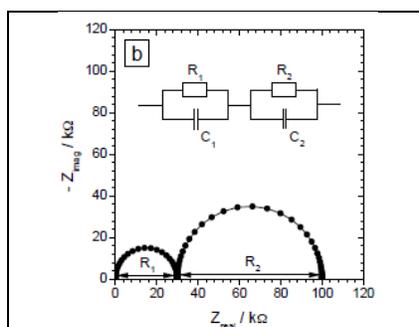


Figura 5.6. Espectro de Impedancia de dos elementos RC.

El diagrama de impedancia de las muestras consiste en dos arcos referidos como de baja frecuencia (bf) y de alta frecuencia (af) dependiendo del rango de frecuencia que describan. Se ha observado que en el límite de altas frecuencias los valores de impedancia se vuelven positivos, debido a una contribución inductiva del instrumental y de los cables. Teniendo en cuenta esta realidad y siguiendo con la línea de investigación para Cátodos de Celdas de Combustible de Óxido sólido a temperatura Intermedia (IT-SOFC) investigado en el Instituto Balseiro [4], seleccionamos los siguientes elementos para nuestro circuito equivalente:

- R1: resistencia. Representa la resistencia óhmica de los contactos eléctricos.
- L1: inductancia. Representa las pérdidas inductivas por las conexiones de los cables.
- Raf// CPEaf: subcircuito en paralelo formado por Resistencia para alta frecuencia (Raf) y Condensador de fase constante para alta frecuencia (CPEaf). *Representan al electrolito.*

- Rbf// CPEbf: subcircuito en paralelo formado por Resistencia para baja frecuencia (Rbf) y condensador de fase constante para baja frecuencia (CPEbf). *Representan la difusión del oxígeno en fase gaseosa a altas temperaturas.*

El elemento de fase constante

$$CPE = \frac{1}{B(j\omega)^p} \quad (5.6)$$

B es una constante que no depende de la frecuencia y el parámetro p puede variar desde $p = 1$ para un capacitor puro, a $p = -1$ para una inductancia pura. La elección de un circuito R// CPE en vez de un elemento Warburg se utiliza debido a la mejor calidad de ajuste. En el diagrama de Nyquist de la impedancia de Warburg la forma del arco de impedancia en el rango de alta frecuencia resulta una recta con una pendiente de 45° si el valor de $p \approx 0.5$. Investigaciones realizadas utilizando el elemento de Warburg y un circuito en paralelo R// CPE, para muestra de perovskitas ABO_3 (A= La, Ba y B= Co, Fe) como material de cátodo en celdas de combustible IT-SOFC muestran que *los ajustes con el elemento de Warburg, resultan inferior o similar al obtenido utilizando dos elementos* [5], por ello nuestra elección de elegir el circuito en paralelo R// CPE para el circuito equivalente.

Investigaciones realizadas para medir impedancia de cátodos de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ utilizan un circuito equivalente con elemento R// CPE donde este elemento representa la etapa de intercambio iónico en la interface electrodo/electrolito [6].

Se realizaron mediciones de impedancia de celdas simétricas de $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ obtenidas al depositar este electrodo sinterizado a $600^\circ C$, sobre un disco de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1-\alpha}$ sinterizado a $1550^\circ C$ y que constituye el electrolito. Para lograr la celda simétrica se depositaron capas de films delgadas del electrodo sobre el electrolito siguiendo la técnica explicada en el presente capítulo (5.4 Preparación de Films) y se calentó la pastilla obtenida hasta $1000^\circ C$; logrando el sinterizado de la perovskita de Cobalto y la adherencia entre el film depositado en capas de $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ y el bulk del disco de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1-\alpha}$.

Se realizan estudios de impedancia para 2, 4 y 6 capas de $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ en el rango de temperaturas entre $400^\circ C$ y $800^\circ C$, con un incremento de $50^\circ C$.

En los ajustes de medición realizados previamente antes de reportar datos, se setea un incremento térmico de $2^\circ C/$ minuto, posteriormente se llevó a $0,05^\circ C/$ minuto. Se observó que en $0,2^\circ C/$ minuto y un flujo de aire de 160 ml/ minuto se logra la estabilización térmica.

Los datos de las mediciones reportados se han realizado teniendo en cuenta que se ha producido el equilibrio térmico, con la consecuente estabilización de la muestra durante un tiempo aproximado de 30 minutos después de alcanzar la temperatura requerida. Esta consideración será de suma importancia en la obtención de los Diagramas de Impedancia Complejo como el que se muestra en la **Figura 5.12**. En el caso de una celda simétrica consistente de un electrolito denso con un electrodo en cada una de sus caras se utiliza usualmente el circuito equivalente representado en la **Figura 5.12**, por ejemplo, para determinar la transferencia de carga en una interfaz. Los arcos de baja frecuencia (Rbf) y arcos de alta frecuencia (Raf) reflejan los procesos que involucran en la reacción de reducción de oxígeno en el electrodo poroso a la temperatura dada, en el aire, incluida la difusión de fase gaseosa, el intercambio de oxígeno en la superficie del electrodo, la difusión de volumen y la superficie de

las especies de oxígeno y la transferencia de carga en el colector / electrodo actual y las interfaces electrodo/electrolito [8].

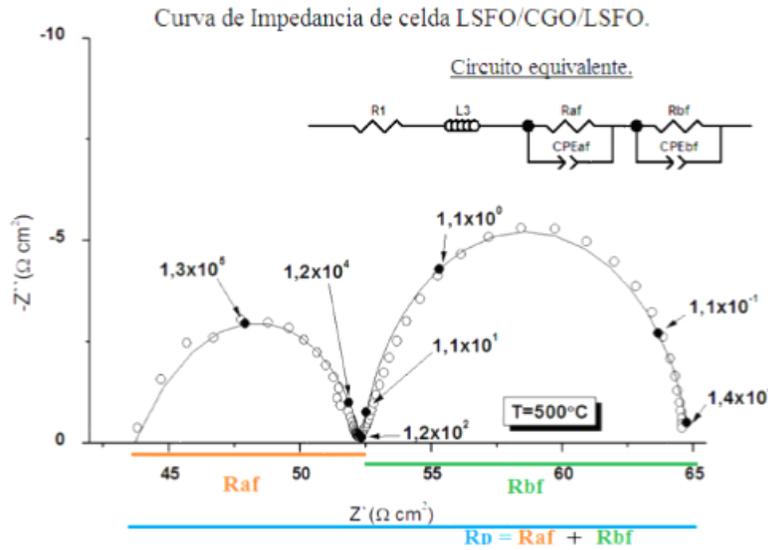


Figura 5.7. Espectros EI Ajuste de celdas simétricas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ para 6 capas a 500 °C. Se presentan las curvas medida y ajustada, con la variación de frecuencias.

Se ha seleccionado el circuito equivalente de dos elementos que se muestra en la **Figura 5.7**, ya se ha aclarado previamente el motivo de su selección. El circuito equivalente es un artificio matemático por medio del cual se consigue estudiar el comportamiento de un circuito mediante otro más sencillo, por ende, el circuito equivalente no es igual que el original, tan solo su comportamiento hacia el exterior es igual al original [9].

En esta curva Raf se refiere al oxígeno transportado a través de la interface del electrolito de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha}$ en un proceso iónico.

El arco de alta frecuencia fue asignado a la transferencia de iones O^{2-} entre el electrodo y el electrolito, según algunos investigadores referido a $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3-(\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_3$ [10].

La resistencia de polarización resulta del oxígeno total transportado a través de la celda simétrica en el proceso de medición de Impedancia Compleja a 500 °C, para esta celda que posee 6 films de electrodo. Para este caso dos procesos de reacción con el oxígeno tienen lugar y la resistencia de polarización aumenta.

En la curva con línea llena, se indica el ajuste realizado utilizando el programa Z-View. Con círculos blancos se indican los datos experimentales obtenidos en la medición. Con una flecha se indican las frecuencias características que varían al realizar nuevas mediciones a distinta temperatura. La resistencia de polarización (R_p) resulta en el eje real como la suma de resistencias de la curva.

Posteriormente se utiliza un circuito eléctrico (teórico) y se ajustan sus valores de elementos hasta lograr que los datos procesados (prácticos), sean coincidentes.

El circuito eléctrico que mejor ajusta los datos experimentales es el compuesto por:

R: Resistencia.

L: Inductancia.

Raf: Resistencia para alta frecuencia.

CPEaf: Condensador para alta frecuencia. Este elemento de fase constante CPEaf representa al

electrolito. El elemento de fase constante $CPE = 1/B(j\omega)^p$ donde B es una constante que no depende de la frecuencia y el parámetro p puede variar desde $p = 1$ para un capacitor puro a $p = -1$ para una inductancia pura. Se utiliza CPEaf en paralelo con la resistencia (se nota R//CPE), debido al mejor ajuste obtenido y cuyos arcos permiten reflejar los procesos que tienen lugar durante la reacción de reducción de oxígeno en el electrodo a una dada temperatura, en aire, que incluye la difusión de las moléculas de oxígeno en el electrodo a una dada temperatura, en aire, que incluye la difusión de las moléculas de oxígeno a través de los poros del electrodo, la adsorción y disociación de la molécula de oxígeno, la incorporación de oxígeno en la superficie del electrodo, la difusión en la superficie a través de la red cristalina de las distintas especies de oxígeno, y el intercambio de carga tanto en la interfaz electrodo-electrolito como en la interfaz colector de corriente-electrodo [11].

El circuito Raf //CPEaf cuya impedancia depende de la pO_2 de la forma Raf es proporcional pO_2^{-1} , se relaciona con la difusión gaseosa [12].

Rbf: Resistencia para baja frecuencia.

CPEbf: Condensador para baja frecuencia. Este elemento de fase constante CPEbf representa la difusión del oxígeno en fase gaseosa con adsorción disociativa. En el párrafo anterior de CPEaf, se ha mencionado el motivo de su uso y que representa.

El circuito Rbf //CPEbf cuya impedancia depende de la pO_2 de la forma Rbf es proporcional pO_2^{-1} , este aporte podría estar relacionado con el proceso de adsorción disociativa.

Las Resistencias para alta y baja frecuencia se encuentran en paralelo con los condensadores de alta y baja frecuencia respectivos.

Por otro lado, los componentes de alta frecuencia se ubican en serie respecto de los componentes del circuito eléctrico a baja frecuencia.

Con el fin de lograr el mejor ajuste de los datos obtenidos en este trabajo de investigación, analizaremos los mismos con dos circuitos equivalentes representados en la **Figura 5.8** con dos y tres elementos RC. Esto nos permitirá observar las desviaciones respecto de las resistencias y de todos los componentes de los circuitos, para poder seleccionar el circuito adecuado.

Circuitos Eléctricos

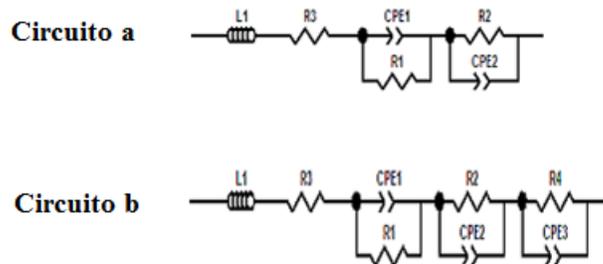


Figura 5.8. Circuitos eléctricos con 2 y 3 elementos RC, considerados para ajuste de las curvas de Impedancia Compleja de celdas $La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta} / Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1-\alpha} / La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta}$ para 6 capas a $500\text{ }^{\circ}C$

Al realizar el ajuste se utilizan dos circuitos equivalentes con dos y tres elementos. Los ajustes realizados con un circuito de 2 elementos y de 3 elementos se muestran en las **Figura 5.9** y **Figura 5.10**.

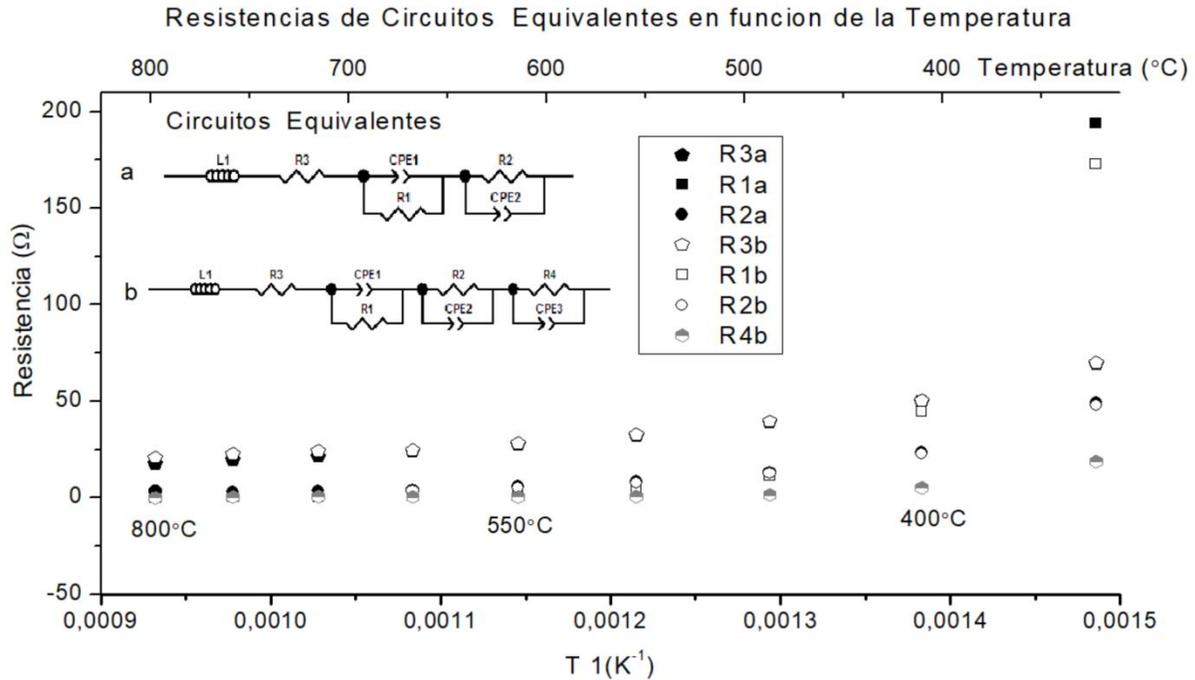


Figura 5.9. Ajuste de las resistencias en función de la Temperatura, para los circuitos equivalentes a y b. Ajuste de las curvas de Impedancia Compleja de celdas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ para 6 capas de 800 °C a 400 °C, con un salto térmico de 50 °C.

*Se indica con una flecha un desvío de la inductancia a 500 °C, donde no se produce la degradación del contacto entre el colector de Pt y el cátodo, porque mediciones posteriores realizadas a 450 °C y 400 °C no indican falla de contacto (**Figura 5.10**).*

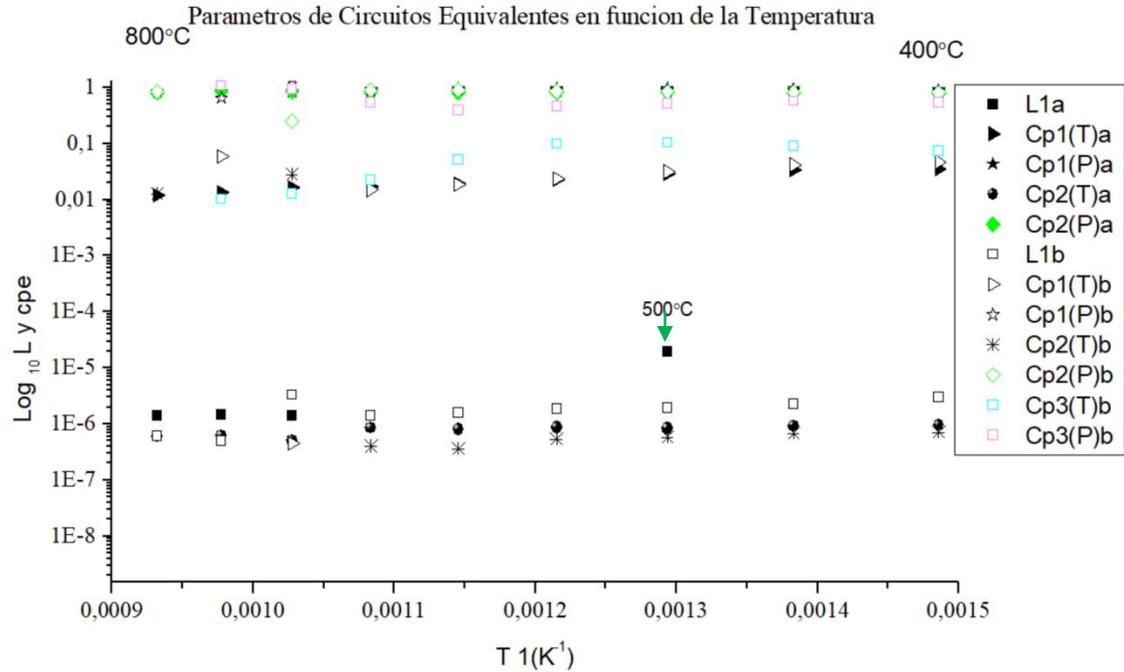


Figura 5.10. Ajuste de los parámetros del circuito eléctrico para los circuitos equivalentes a y b. Ajuste de las curvas de Impedancia Compleja de celdas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ para 6 capas de 800 °C a 400 °C, con un salto térmico de 50 °C.

En la **Figura 5.11** se considera la Resistencia de Polarización de una celda $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ de 6 capas de 800 °C hasta 400 °C, con un salto térmico de 50 °C. Se observa que las Resistencias de Polarización del circuito equivalente (a) y del circuito equivalente (b) *son coincidentes en casi todo el rango de temperaturas*, solo se nota una discrepancia a bajas temperaturas del orden de 400 °C. En la **Figura 5.37** se observan 2 arcos de impedancia a 500 °C y un solo arco a 800 °C, por ello *se elige el circuito a* de dos elementos como el circuito equivalente, que representa las mediciones de impedancia.

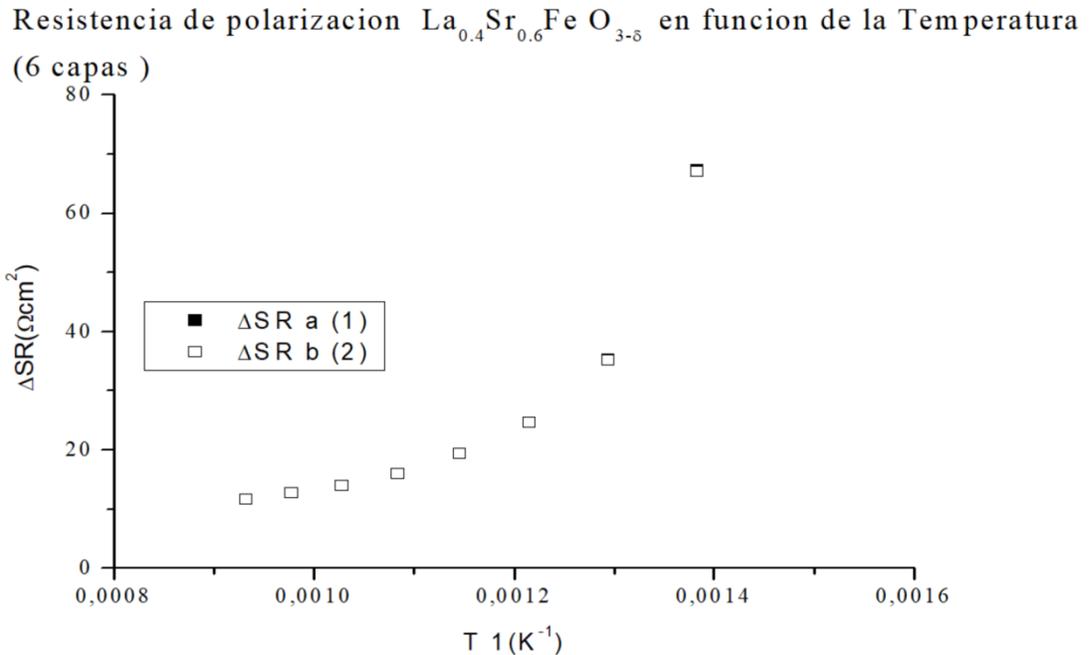


Figura 5.11. Resistencias de Polarización para circuito eléctrico equivalentes (a) y (b) con temperatura en grados kelvin (K). Ajuste de las curvas de impedancia compleja de una celda $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ de 6 capas de 800 °C hasta 400 °C, con un salto térmico de 50 °C.

En electrónica, un circuito equivalente es un circuito que conserva todas las características eléctricas de un circuito dado. Con frecuencia, se busca que un circuito equivalente sea la forma más simple de un circuito más complejo para así facilitar el análisis. También se usan circuitos equivalentes más complejos para aproximar el comportamiento no lineal del circuito original [7]. De las **Figura 5.9** y **Figura 5.10** se concluye que se logra el mejor ajuste con el circuito equivalentes de 2 elementos debido a:

- Los espectros de las curvas de impedancia de las muestras obtenidas experimentalmente, registran dos arcos, lo que es coincidente con el circuito (a), que posee 2 circuitos de resistencia y condensadores en serie.
- El circuito (a) interpreta mejor el proceso que nos interesa, que consiste en considerar las resistencias de alta frecuencia y baja frecuencia, para analizar los procesos electroquímicos que tienen lugar a distinta temperatura. Recordemos que el objetivo de la presente tesis es optimizar la Resistencia de Polarización (R_p).
- Los ajustes realizados con el circuito de 2 elementos equivalentes poseen el mejor ajuste, el cual se observa en el valor de χ^2 del programa Z-View.

A partir de ahora solo consideraremos el circuito (a), de 2 elementos como el circuito equivalente.

En la **Figura 5.12** se considera como varía la frecuencia máxima de relajación al disminuir la temperatura gradualmente en una celda simétrica de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ de 6 capas de 800 °C hasta 400 °C, con un decremento térmico de 50 °C. La variación de la frecuencia alta, nos indica que existen procesos electroquímicos que tienen lugar en esta celda frente a una variación térmica en el rango de temperatura de nuestro interés entre 500 °C – 800 °C para celdas IT-SOFC.

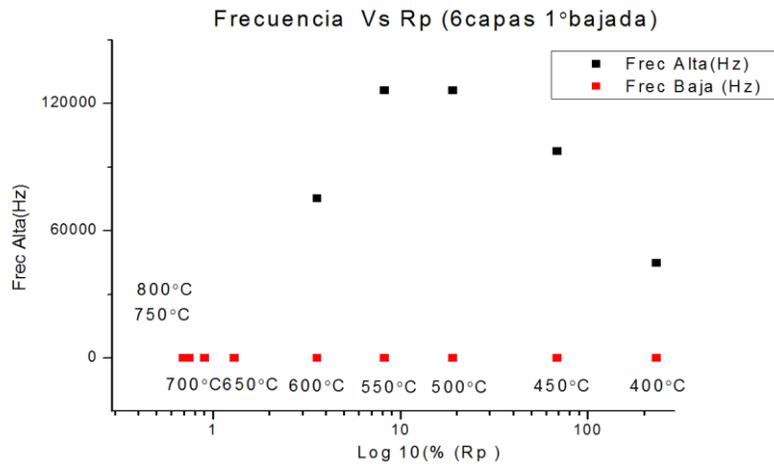


Figura 5.12. Frecuencias Máximas obtenidas de las curvas ajustadas en función de la Resistencia de Polarización, a distintas temperaturas. Ajuste de celda simétrica de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\delta}/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ de 6 capas de 800 °C hasta 400 °C, con un decremento térmico de 50 °C.

Con el fin de lograr el mejor ajuste de los datos obtenidos en este trabajo de investigación, analizaremos los mismos con dos circuitos equivalentes representados en la **Figura 5.7** con dos y tres elementos RC. Esto nos permitirá observar las desviaciones respecto de las resistencias y de todos los componentes de los circuitos, para poder seleccionar el circuito adecuado.

5.4 Preparación de Films

Los materiales investigados para ser utilizados como cátodos basados en los sistemas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_y$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_y$ han demostrado ser muy estables cuando se utilizan en conjunto con electrolitos de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, debido a que presentan *muy baja resistividad del electrodo, una mayor superficie de intercambio y coeficiente de difusión medio* [12].

Se han realizado varios estudios sobre la reacción de reducción de oxígeno en cátodos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, las etapas limitantes reportadas para estos electrodos son principalmente *la adsorción disociativa, la incorporación de oxígeno al electrodo y la difusión de oxígeno dentro del material del electrodo*. A altas temperaturas y bajas presiones parciales de oxígeno se produce la difusión en fase gaseosa. Además, comparado con la zirconia, el cerio ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$) posee una *mayor conductividad* particularmente a menores temperaturas ($T \leq 700$ °C), *menor resistencia de polarización y buena estabilidad con materiales catódicos porosos* como $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. La primera desventaja del electrolito cerio, está basado en la conductividad electrónica a menor presión parcial de oxígeno [13]. Mayores mejoras en la performance de la conductividad han sido encontradas sustituyendo Fe en el sitio del Cobalto de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCFO).

Óxidos de tipo perovskita, contienen metales de transición en sitios B, por ejemplo, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, parecen ser conductores mixtos prominentes con alta conductividad iónica y electrónica [14].

Los trabajos publicados nos motivan a utilizar perovskitas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ como cátodos, y esto se logra depositando films que son películas delgadas, a través del Método de Spray sobre un disco denso de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

5.4.1 Método de spray. Técnica de preparación

- Se utiliza un compresor de aire, a través de equipo se ajusta una presión de trabajo en 0.26 Mpa.
- Se pulveriza la solución o pintura sobre la pastilla de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, con un ángulo de 90° , durante un periodo de tiempo de 10 segundos, realizado a 30 cm del disco.
- Es importante utilizar los mismos parámetros de tiempos, presión y ángulos para evitar errores por paralaje.
- Luego de depositado cada capa de film se seca en el horno a 80°C , durante 30 minutos. Posteriormente se procede de igual manera para incrementar el número de capas. En nuestro caso hemos realizado un estudio de 2 capas, 4 capas y 6 capas respectivamente.
- El sinterizado del film de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$, sobre el disco de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, se logra calentando a 1100°C , durante 24 hs. en aire.
- Se obtienen espesores de films de entre $50\ \mu\text{m}$ y $80\ \mu\text{m}$ para 4 capas.

La **Figura 5.13** muestra fotografías del aerógrafo utilizado experimentalmente para aplicar la pintura de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ sobre el disco de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

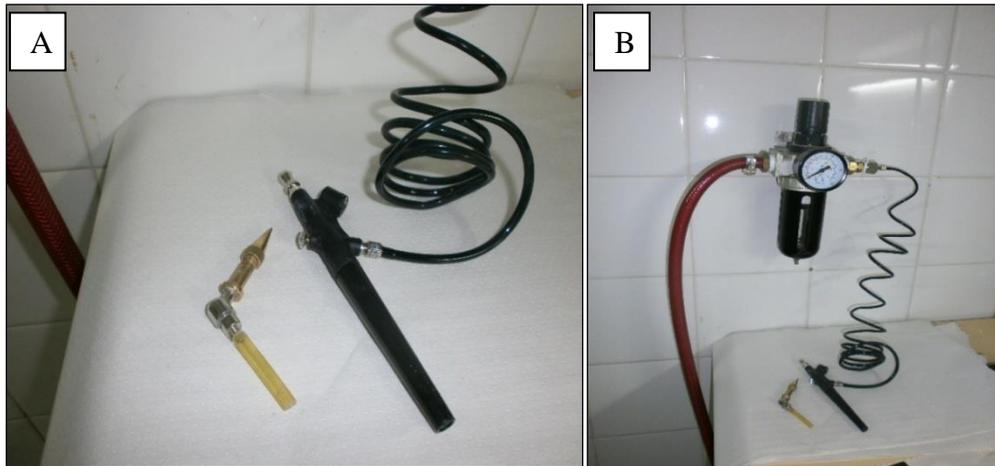


Figura 5.13. A) Fotografías del aerógrafo utilizado para depositar los films de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ y B) regulador de presión para realizar el “spray” sobre el disco de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

Se utiliza un compresor y con un regulador de presión, se ajusta la presión necesaria, logrando un ajuste grueso. La válvula aguja del aerógrafo permite el ajuste fino.

En el estudio de Impedancia se prepararon celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-a}/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ la **Figura 5.14** presenta los pasos de preparación.

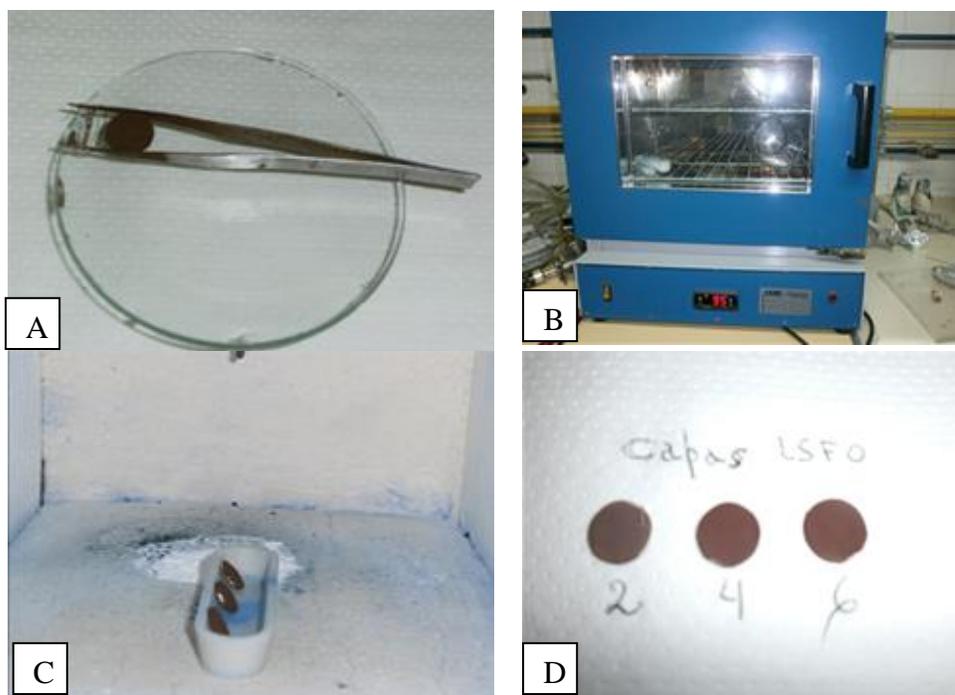


Figura 5.14. Pasos de preparación de celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha}$ / $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$. Fotografías: A- Aplicación de la película delgada, B- Secado de la película delgada C- Celdas simétricas en el horno antes de sinterizar la película depositada, D- Obtención de celdas sinterizadas simétricas de LSFO/ GDC/LSFO.

En la **Figura 5.14** A) deposición de la película delgada. Se realiza mediante el uso de la técnica de “spray”, se deja secar unos minutos para evitar el desplazamiento de la pintura.

B) secado durante 15 minutos en una mufla a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde se produce la evaporación total del solvente de la pintura y el secado del film recién aplicado. Debe cuidarse de lograr el secado completo de la pastilla antes de aplicar una nueva capa.

C) celdas preparadas con $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ al momento de colocarse en la mufla han sido obtenidas con perovskita preparada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se realiza el sinterizado a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, siguiendo la curva de temperatura en horno, durante 24 horas en aire.

D) celdas simétricas de LSFO/ GDC/LSFO, con 2, 4 y 6 capas obtenidas en el laboratorio, que se utilizaron para realizar mediciones de impedancia.

En la **Figura 5.15** se muestran las celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha}$ / $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha}$ / $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ utilizadas en este trabajo experimental.



Figura 5.15. Fotografía de a) celdas simétricas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y b) matriz de acero inoxidable utilizada para el prensado y posterior sinterizado de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ a $1550\text{ }^\circ\text{C}$. c) celda simétrica $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ con 6 capas obtenida a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, después del sinterizado.

Se preparan celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ para el estudio de impedancia de estas perovskitas.

5.4.2 Preparación de films de cátodos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$

Para superar los problemas tecnológicos asociados con la operación de materiales $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ tipo LSC en temperaturas elevadas, se han desarrollado estrategias de dopaje, y si bien las sustituciones del sitio A ya se han intentado, son más frecuentes las sustituciones en el sitio B (Capítulo 4), que es de mayor importancia. Hasta la fecha, uno de los sistemas más prometedores en el *dopaje del sitio B*, se ha producido a partir de Fe por Co. Se observaron varios aspectos de interés en los gráficos de conductividad/temperatura, se encontró que *la conductividad disminuye en relación al contenido de Fe*, y esta conductividad cambia de $200\text{ }^\circ\text{C}$ a $920\text{ }^\circ\text{C}$ al aumentar el contenido de Fe. La mayor conductividad se encontró a $550\text{ }^\circ\text{C}$. Estos resultados sugieren que la composición $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ es un aceptable candidato a material catódico [15].

Esto nos motiva a preparar películas delgadas de perovskitas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$, para construir celdas de IT-SOFC.

5.4.2.1 Síntesis del cátodo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$

La obtención de este cerámico $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ se realizó utilizando el método de Pechini. La utilización de este método químico nos ha permitido obtener un compuesto que posee muy buenas características cristalográficas. Esto se ha podido corroborar utilizando el programa full Prof, con el fin de analizar su micro-estructura.

En el presente estudio $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ preparado a través del método de Pechini fue calcinado hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente fue mezclado con el agente formador de poros, en nuestro caso se utilizó almidón modificado de laboratorios Sigma - Aldrich el cual fue agregado en distintos porcentajes 0%, 10 %, 20 %, 30 % y 40 % respectivamente calentado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas.

5.4.2.2 Preparación del Electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (GDC)

Se ha observado que para el cátodo de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ el mejor electrolito a utilizar es el de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (GDC), en el intervalo de 600 °C a 800 °C. Se ha determinado que los electrolitos de GDC poseen la mejor performance electroquímica.

Por su parte se presenta una incompatibilidad química y mecánica entre cátodos de LSCF y electrolitos Circonia estabilizada con Itrio.

Los coeficiente de expansión térmica fueron estudiados para cátodos de sistemas $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe,Ni})\text{O}_3$ y electrolitos de $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$. Los resultados obtenidos a 800 °C, 1000 °C y 1200 °C, reportan que ese coeficiente de expansión térmica no ha excedido el 30% para electrodo- electrolito, durante un lapso de tiempo de 6 a 100 hs. [16].

Finos films de cátodos nanoestructurados de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO) y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCFO) obtenidos a través de la técnica VANP (vertical alineación de nanoporos) fueron depositados sobre sustratos de zirconia estabilizado con itria (YSZ), Si y discos prensados de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (GDC). La caracterización realizada a través de técnicas TEM, HRTEM, SEM y mediciones electroquímicas revelan que el relieve interno de las estructuras *posee estrés térmico y tensión de la red cristalina causado por las diferencias de los coeficientes de expansión termal debido al desajuste de la red entre el electrodo y el electrolito* [17].

La celda NiCu GDC / GDC / BSCNF posee un electrolito de $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.9}$ el cual resultó ser más poroso, debido a que la ceria es difícil de sinterizar a temperaturas por debajo de 1500 °C, sin embargo, la densificación es suficiente para separar los gases que reaccionarán en los electrodos de la celda. Esta celda posee un ASR a 800 °C de $5.5 \Omega/\text{cm}^2$, gracias a la *buena conductividad iónica del GDC a la temperatura de operación* [18].

La compatibilidad química y mecánica, una mayor conductividad particularmente a menores temperaturas ($T \leq 700$ °C), menor resistencia de polarización y buena estabilidad con materiales catódicos porosos además posee una buena conductividad iónica del GDC a la temperatura de operación de las celdas *IT-SOFC*. Estas consideraciones motivan que para los electrodos $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ se utilice el electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$. En consecuencia, se preparan discos densos de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ para depositar sobre ellos el film de perovskita.

Las fotografías de la **Figura 5.16** corresponden a los polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y disco denso de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (GDC) utilizados para la preparación de celdas simétricas en este trabajo de tesis.



Figura 5.16. Fotografía de polvos y discos denso de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (GDC) sinterizados a 1550 °C.

5.4.2.3 Deposition de films de electrodos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$

La deposición de perovskitas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ se realizó sobre discos densos de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (GDC) utilizando la técnica de spray, para depositar las películas delgadas utilizando una pintura. La pintura que se utiliza para la deposición está compuesta por una mezcla de los polvos cerámicos de perovskitas con polivinilbutiral (PVB), polivinilpirolidona (PVP), α -terpineol y etanol en la proporción en peso 40:2:1:27:30 formando una solución en la cual las partículas cerámicas se encuentran homogéneamente dispersas. La Figura 5.16. a) corresponde a la preparación de la pintura.

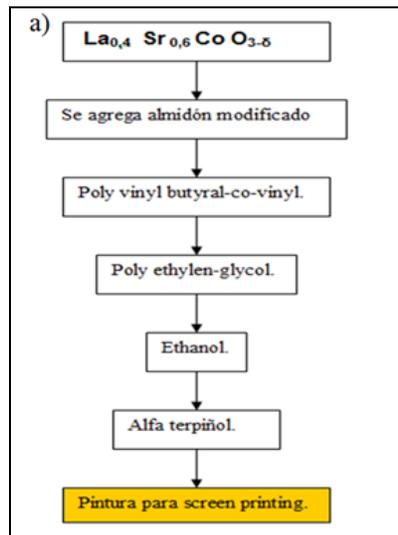


Figura 5.17. a) Diagrama de flujo de la preparación de pintura para lograr películas delgadas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}(\text{Fe}/\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$.

5.5 Microscopía SEM de films

5.5.1 Films con incremento de porosidad

Para lograr el incremento de porosidad utilizamos la pintura de perovskita utilizada previamente con un porcentaje de almidón modificado determinado, obtenido por un procedimiento explicado detalladamente en el Capítulo 4. Se han realizado estudios previos con almidón de patata y de arroz [19].

La perovskita $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}(\text{Fe}/\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ utilizada, ha sido obtenida previamente a través del método de Pechini a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Posteriormente se determina el espesor de la película de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, sobre el disco denso de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, al realizar 4 capas de spray. La **Figura 5.18** muestra la imagen SEM de los films de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ porosos obtenidos sobre el electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ correspondientes a la superficie de la pastilla y a la película delgada depositada. Ambos son films porosos porque la perovskita posee una porosidad propia aún sin agregado de generador de porosidad.

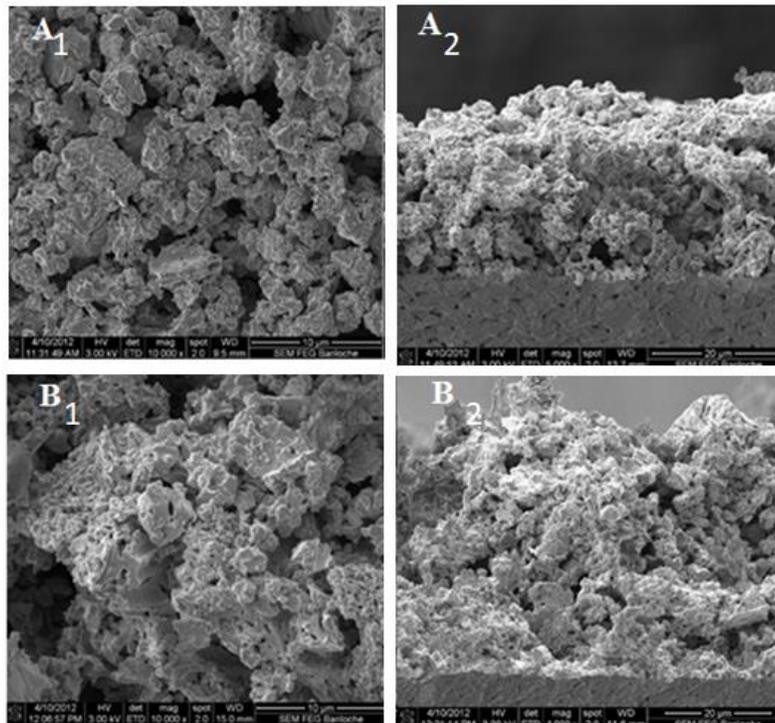


Figura 5.18. Microscopía electrónica de films de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, preparados con distinta porosidad. A1) film con 0 % (superficie), A2) film con 0% (interior), B1) film con 40% de generadores de poros (superficie), B2) film con 40 % (interior).

La relación de porosidad en la etapa de sinterizado podría ser controlada con el volumen de almidón agregado debido a que su incremento produce un gradual incremento en la interconectividad de los poros en la estructura. Por otro lado, es bien conocido que la permeabilidad del gas y la conductividad eléctrica de los ánodos de celdas SOFC son fuertemente dependientes de los parámetros micro-estructurales tales como la porosidad, la distribución de fase y el tamaño de la partícula [20].

La **Figura 5.19** muestra la superficie de un film de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ obtenida al aplicar el Método de Spray sobre una pastilla de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$.

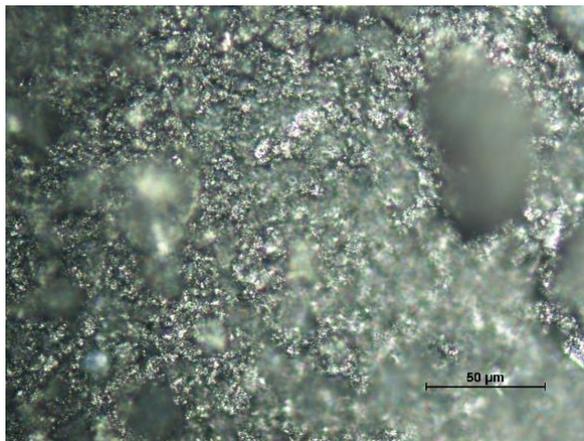


Figura 5.19. Imagen de microscopio óptico de un film de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ obtenida al aplicar la técnica de Spray sobre una pastilla de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

5.5.2 Films sin incremento de porosidad

Se basa en la deposición de películas delgadas de electrodo denominado film, de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ sobre una pastilla del electrolito de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

5.5.2.1 Films de cátodo $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$

Se ha preparado un film de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ utilizando la técnica de spray. Se reportan en la imagen SEM, los resultados obtenidos corresponden a 4 capas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

La **Figura 5.20** es una Micrografía SEM de la sección transversal, corresponde a un film de 4 capas de electrodo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ depositado sobre una pastilla de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ después de realizada la medición de impedancia. La imagen SEM nos permite apreciar la *porosidad* del film de perovskita respecto de lo *compacto* de la pastilla de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

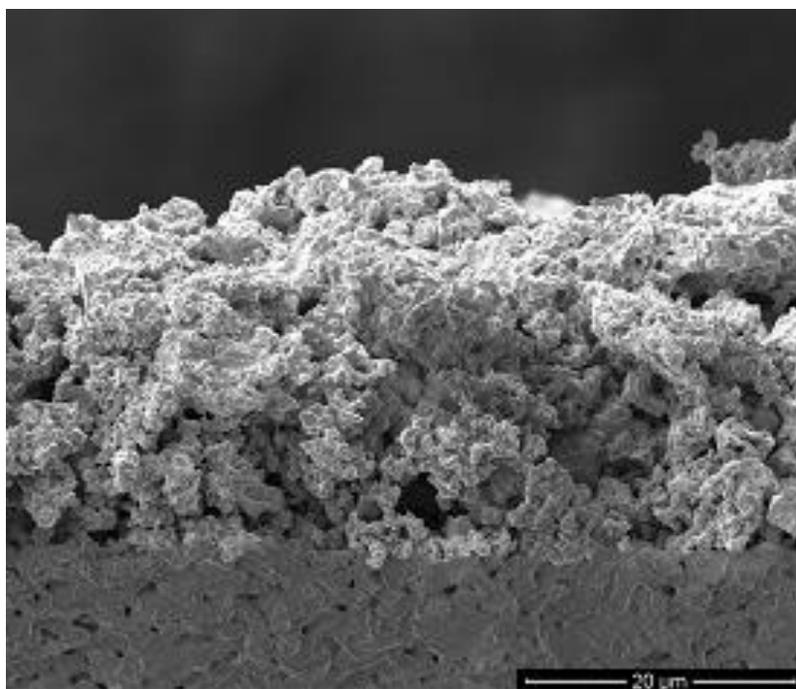


Figura 5.20. Micrografía SEM de la sección transversal, corresponde a un film de 4 capas de electrodo de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ depositado sobre una pastilla de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

5.5.2.2 Films de cátodo $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$

La preparación de films se logra a partir de polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ preparados utilizando el método de Pechini. Se prepararon polvos a 600 °C, molidos y luego fueron utilizados a través de la técnica de spray, para lograr un film.

La **Figura 5.19** presenta fotografías de morteros utilizados para molienda y preparación de polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ obtenidos por el método de Pechini a 600 °C. Se observa la característica de polvos finos colorados por la presencia de hierro y a diferencia de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ presentan partículas de granulometría más pequeñas. En este trabajo se mantienen los polvos de perovskitas a 25 °C de temperatura para evitar la posible humedad y que afecten su granulometría [21].

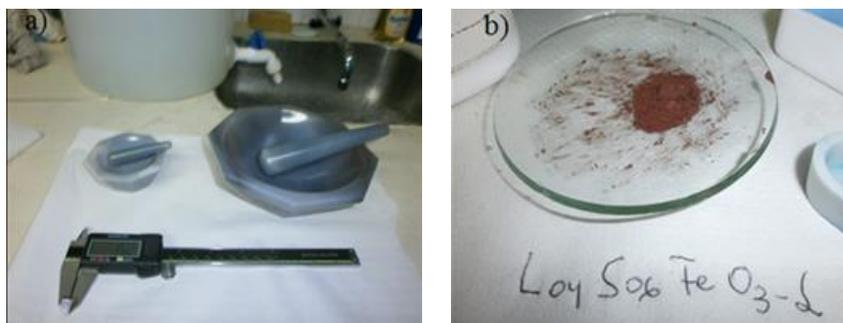


Figura 5.21. Fotografía de a) morteros utilizados para molienda y b) polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ preparados por el método de Pechini a 600 °C para preparar films.

5.6 Espesor de films

La **Figura 5.22** presenta los films y las celdas simétricas preparadas para un posterior estudio de las perovskitas. El electrolito donde se produce la deposición es una pastilla de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha}$. Los electrodos seleccionados son $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO) y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSFO).

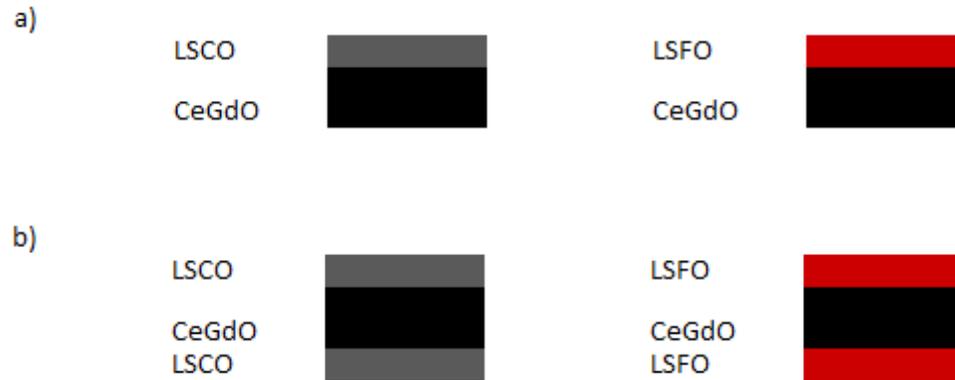
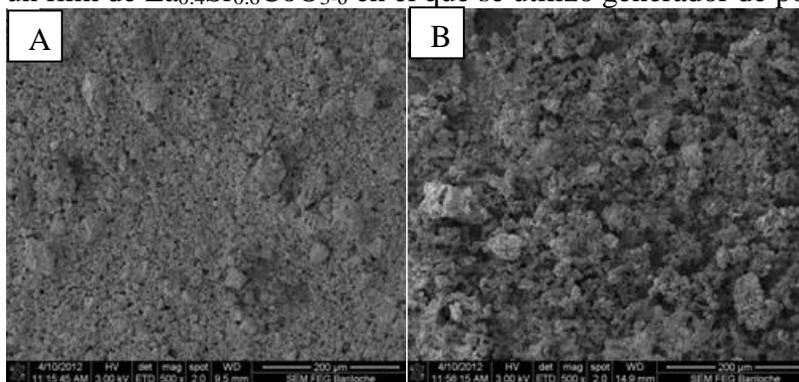


Figura 5.22. a) Esquema de Films y de b) Celdas simétricas preparadas para este trabajo experimental.

5.6.1 Films porosos

Los films porosos corresponden a los depositados utilizando algún agente generador de poros. Se prepararon films de LSCO con generadores de porosidad almidón al 0 % y 40 % respectivamente.

Las micrografías SEM de las **Figuras 5.23**, **Figura 5.24** y **Figura 5.25** nos permiten apreciar la diferencia de porosidad lograda al utilizar como generador de poros almidón en un porcentaje de 40 % P/P. Para distinguir el incremento de porosidad obtenido se presentan micrografías SEM utilizando distintas escalas y diferentes posiciones donde se aprecia una marcada diferencia entre un film de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ sin utilizar agentes de generación de poros y un film de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ en el que se utilizó generador de poros.



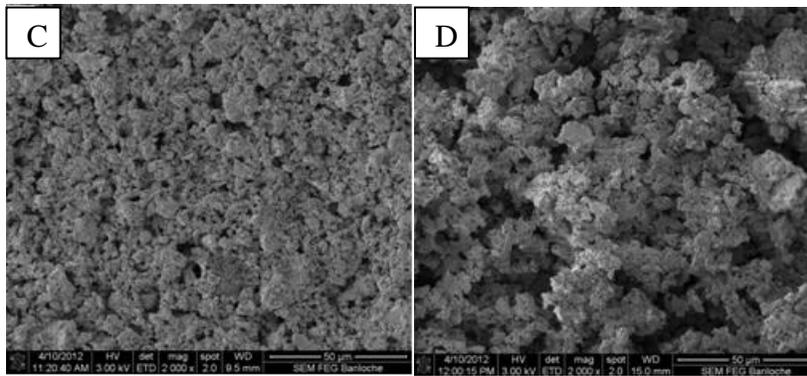


Figura 5.23. Micrografías de la superficie de pastillas de LSCO en distintas escalas para composición al 0% y 40 % de almidón agregado. Detalle A) composición 0% escala 200 µm, B) composición 40% escala 200 µm, C) composición 0% escala 50 µm, D) composición 40% escala 50 µm.

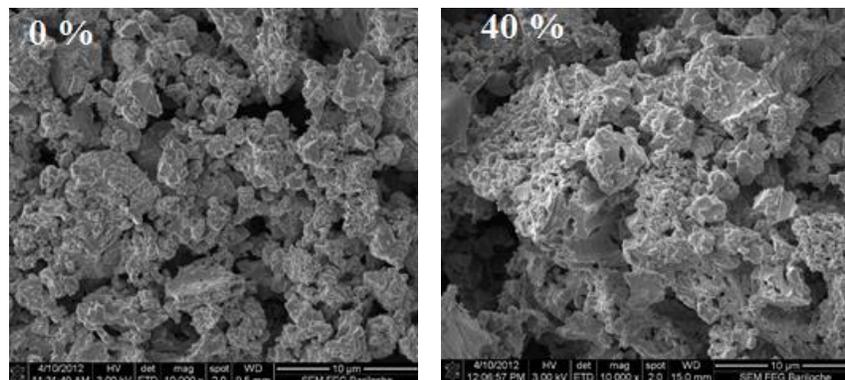


Figura 5.24. Micrografías de la superficie de pastillas de LSCO en escalas de 10 µm para composición al 0 % (izquierda) y 40 % de almidón agregado (derecha).

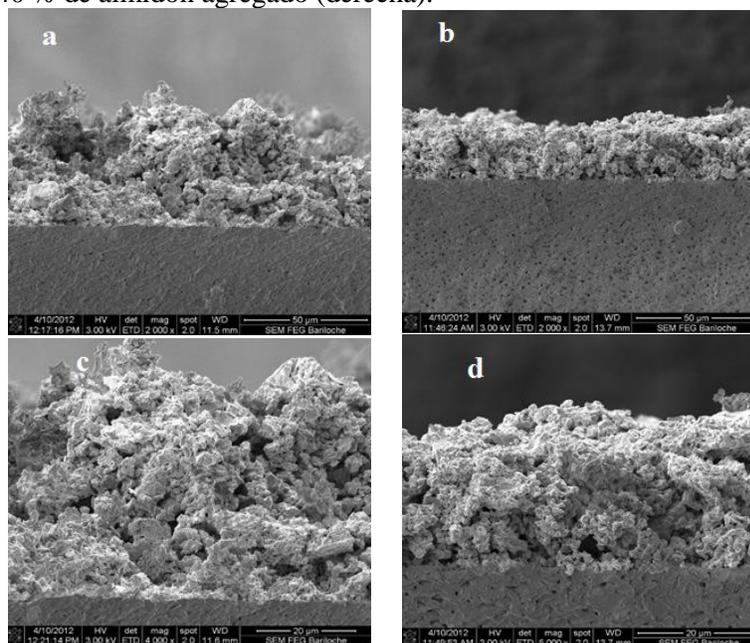


Figura 5.25. Micrografías del film de pastillas de LSCO en distintas escalas para composición al 0% y 40 % de almidón agregado. Detalle A) composición 0% escala 50 μm , B) composición 40% escala 50 μm , C) composición 0% escala 20 μm , D) composición 40% escala 20 μm .

5.6.2 Films no porosos

Los films no porosos corresponden a los depositados sin utilizar ningún agente generador de poros.

Se prepararon una serie de celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha}/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y celdas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha}/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Posteriormente se determina el espesor de film de películas de 2, 4 y 6 capas compuestas por $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$, utilizando para ello el análisis SEM.

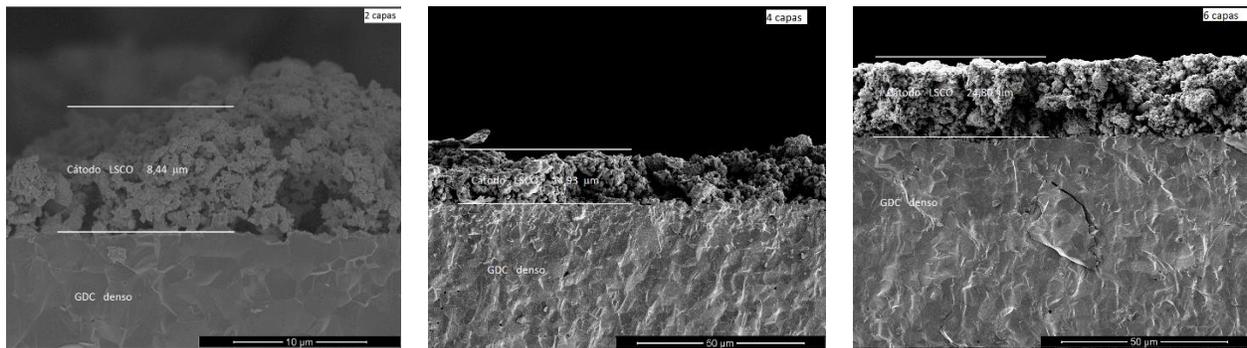


Figura 5.26. Micrografías SEM de la sección transversal de celdas simétricas obtenidas al realizar una deposición de 2, 4 y 6 capas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Imágenes obtenidas posteriormente de realizada la medición de impedancia. El espesor promedio obtenido para film de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ de 2 capas es 8.44 μm , de 4 capas es 14.93 μm y de 6 capas es 24.80 μm

La **Figura 5.26** corresponde a las micrografías SEM de la superficie de una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ comparada con la superficie de un film de 2 capas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$. Se observa un cambio morfológico importante en la superficie de 2 capas, el tamaño de las partículas de perovskitas son semejantes, bien definidas y de un tamaño menor a 0.3 μm . Por otro lado, la modificación de la composición de la superficie después de una operación a largo plazo es uno de los mecanismos más reportados de *degradación de los cátodos* (La, Sr) (Co, Fe) $\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFO) para las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) [22].

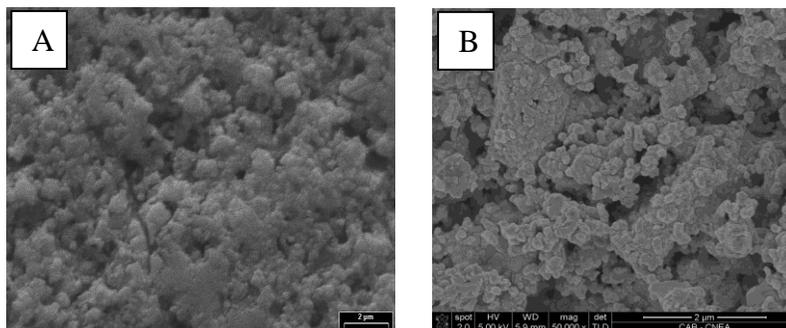


Figura 5.27. Micrografías SEM de la superficie de una pastilla de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (A) y film de 2 capas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (B).

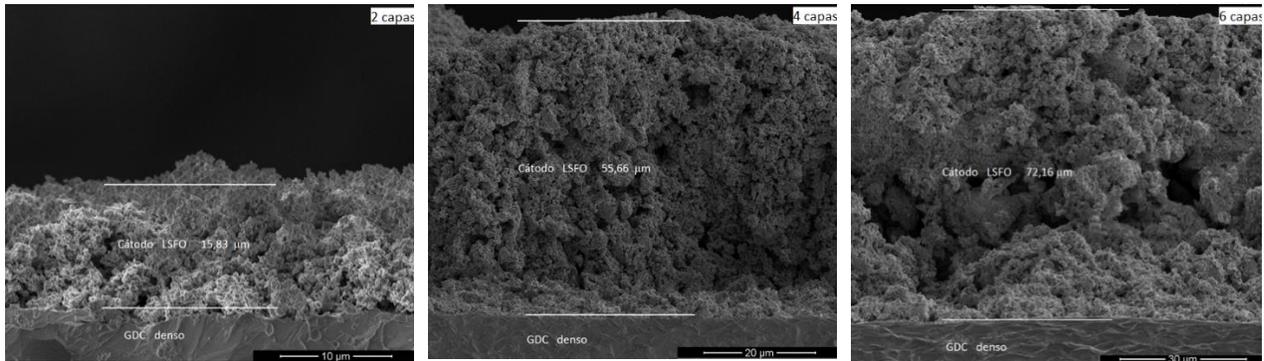


Figura 5.28. Micrografías SEM de la sección transversal de celdas simétricas obtenidas al realizar una deposición de 2,4 y 6 capas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Los espesores promedio obtenidos para film de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ de 2 capas es 15.83 μm , de 4 capas es 55.66 μm y de 6 capas es de 72.16 μm .

La **Figura 5.27** y la **Tabla 5.1** reportan los datos experimentales obtenidos del espesor de los films de cada celda de LSFO y LSCO.

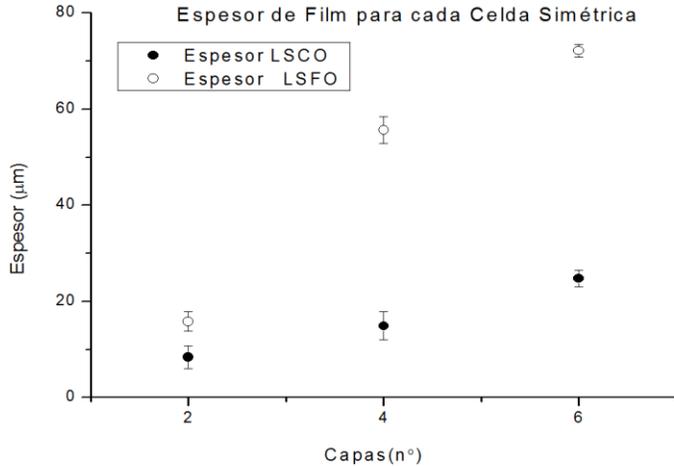


Figura 5.29. Espesor de Films de 2,4 y 6 capas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSFO) y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO).

Tabla 5.1. Datos experimentales de Espesor de Films de 2,4 y 6 capas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSFO) y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO).

Tabla 5.1.	Capas	Espesor LSCO	Error	Espesor LSFO	Error
	2	8.438	2.33 ± 0.01	15.828	2.03 ± 0.01
	4	14.930	2.93 ± 0.01	55.66	2.79 ± 0.01
	6	24.794	1.76 ± 0.01	72.158	1.34 ± 0.01

5.6.3 Celdas simétricas de LSCO y LSFO

Se reportarán las medidas de impedancia tomadas durante el proceso de calentamiento y enfriamiento de las celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ y celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Se realizaron mediciones calentando desde 400 °C hasta 800 °C con un incremento de 50 °C y por otra parte enfriando desde 800 °C hasta 400 °C, con un decremento cada 50 °C. La resistencia de polarización se reporta en la **Figura 5.30**, para film de 2, 4 y 6 capas.

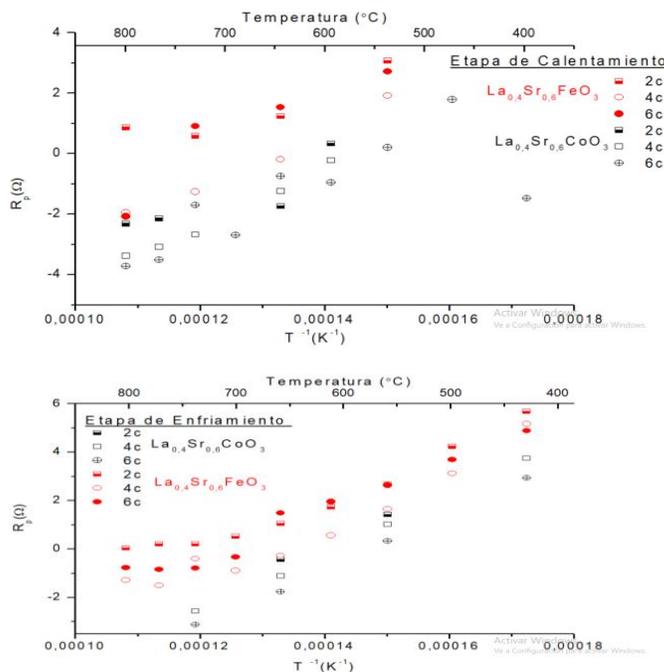


Figura 5.30. Resistencia de polarización para films de 2, 4 y 6 capas respectivamente de celdas simétricas de LSFO/CeGd/LSFO y LSCO/CeGd/LSCO etapas de Calentamiento y enfriamiento.

5.7 Curvas de impedancia compleja

Se utiliza el programa Z-View para realizar el ajuste entre la curva teórica, obtenida de las mediciones realizadas con el equipo de impedancia y una curva simulada, utilizando para ello un circuito eléctrico equivalente. El circuito (a), de 2 elementos se ha considerado como el circuito equivalente (ver 5.3).

Este circuito eléctrico permite ajustar los parámetros, de forma tal que la curva ajustada a través de la simulación, sea aproximadamente igual que la curva obtenida por impedancia. En ese caso las resistencias se pueden relacionar con la resistencia de polarización de la celda.

La **Figura 5.31** muestra el programa Z-View, utilizado para realizar simulaciones.

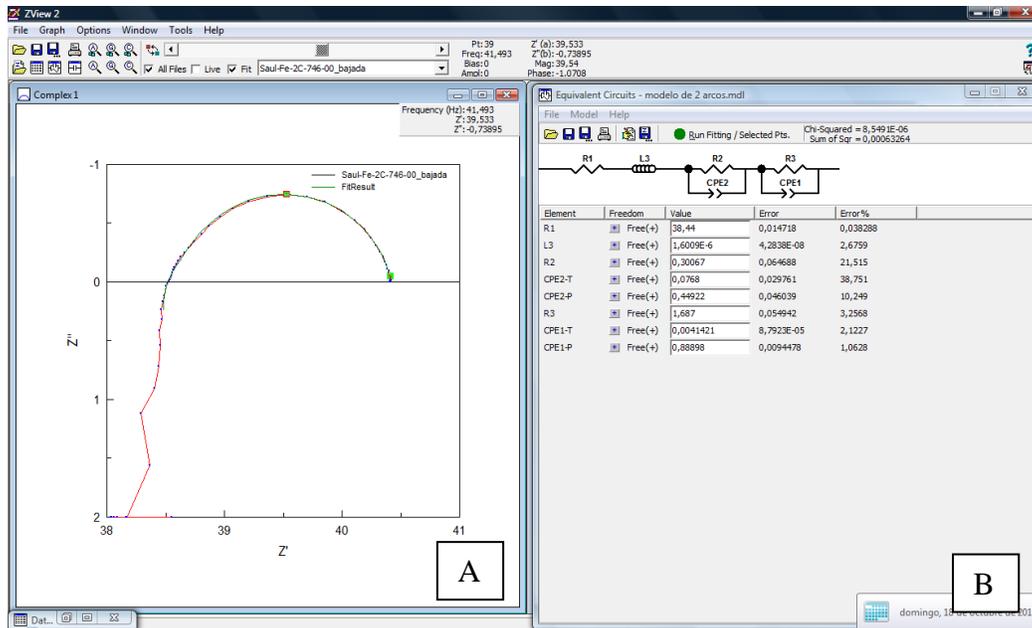


Figura 5.31. A) Programa Z-View. Se muestra el ajuste realizado para celda de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ para 2 capas a 746 °C. B) el circuito eléctrico equivalente.

A continuación se muestran los ajustes de impedancia obtenidos para celdas simétricas de cobaltitas de Fe y Co. Los ajustes de resistencias, nos permitirán posteriormente obtener los valores de resistencia de polarización.

5.7.1 Curvas de EI para celdas simétricas de LSCO /CGO/ LSCO y LSFO /CGO/ LSFO

Los datos procesados de las mediciones de impedancia son representados en las curvas ajustadas representadas en línea llena. En círculos vacíos se indican las medidas experimentales y la variación de las frecuencias se indican con flecha para una serie de temperaturas consideradas. Se presentan primero las curvas de celdas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, para 2, 4 y 6 capas de films, posteriormente las curvas de celdas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$, para 2, 4 y 6 capas de film. Se han obtenido las curvas a una presión de trabajo $p_{\text{O}_2} = 0,007610$ [atm] de O_2 .

La **Figura 5.32** muestra el EI correspondiente a una celda simétrica LSCO /CGO/LSCO de 2 capas de film al incrementarse la temperatura desde 400 °C hasta 800 °C, con un incremento de 50 °C a $p_{\text{O}_2} = 0,007610$ [atm] de O_2 preparada por el método Pechini. Se observa que, en este caso, de la perovskita de cobalto se obtiene un arco a 600 °C, que comienza a formar dos arcos al incrementarse la temperatura por encima de 750 °C. En este caso no se puede hablar de la existencia de *dos arcos uno de alta frecuencia relacionado con el electrolito y otro de baja frecuencia relacionado con el cátodo*. Como conclusión podemos decir que la frecuencia de relajación se mantiene aproximadamente constante en el orden de 10^1 Hz y la resistencia R_2 del electrolito disminuye $\approx 57\%$ a 800 °C (desde 15 Ω hasta 8.65 Ω) lo que indicaría el comienzo de la difusión de vacancias dentro del electrolito.

Para analizar los procesos que tienen lugar en la perovskita de cobalto, lo comparo con el Diagrama de impedancia complejo de la perovskita de hierro correspondiente a la **Figura 5.33**.

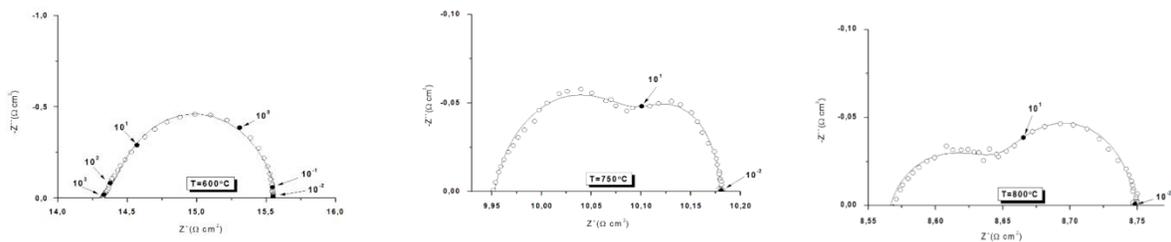


Figura 5.32. Diagrama de impedancia complejo. Ajuste de celdas simétricas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ para 2 capas a 600 °C, 750 °C y 800 °C. Se presentan las curvas medida y ajustada, con la variación de frecuencias.

En el caso de la perovskita de Fe de la **Figura 5.33** se parte de dos arcos a 450 °C y al incrementar la temperatura a 500 °C comienza a desaparecer hasta quedar un solo arco a la temperatura de 800 °C. El efecto del electrolito desaparece al incrementarse la temperatura y disminuir la resistencia R_p (desde 140 Ω hasta 2,5 Ω). A 800 °C, se observa *la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo*.

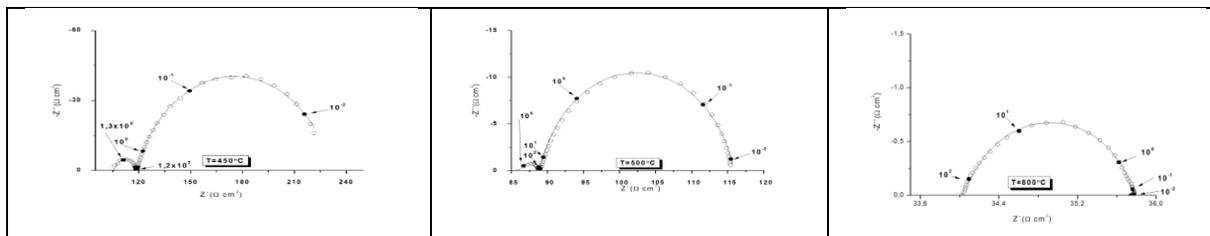


Figura 5.33. Diagrama de impedancia complejo. Ajuste de celdas simétricas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ para 2 capas a 450 °C, 500 °C, y 800 °C. Se presentan las curvas medida y ajustada, con la variación de frecuencias.

Al incrementarse el número de capas de 2 a 4 en la **Figura 5.34** correspondiente a la celda simétrica $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, en este caso se incrementa más el efecto en el electrolito. Podemos decir que la frecuencia se incrementa en el orden de 10^2 Hz y la resistencia R_p disminuye desde 2,5 Ω hasta 0,07 Ω) lo que *indicaría el comienzo de la difusión de vacancias dentro del electrolito*.

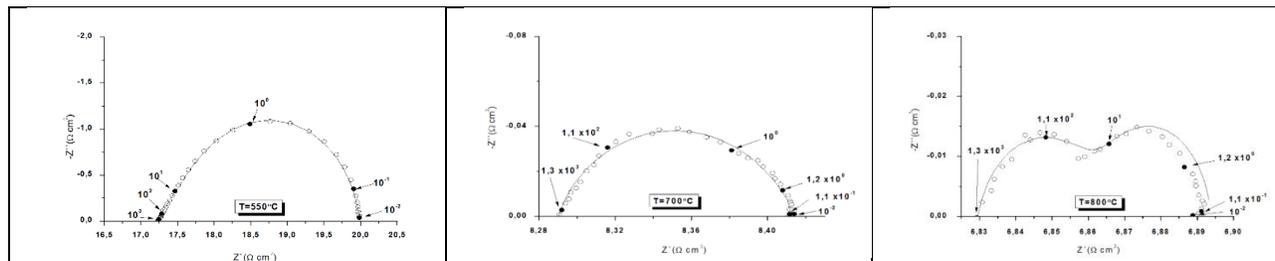


Figura 5.34. Diagrama de impedancia complejo. Ajuste de celdas simétricas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ para 4 capas a 550 °C, 700 °C, y 800 °C. Se presentan las curvas medida y

ajustada, con la variación de frecuencias.

En el caso de la perovskita de Fe de la **Figura 5.35** para 4 capas, se parte de dos arcos a 400 °C y al incrementar la temperatura a 550°C comienza a desaparecer hasta quedar un solo arco a la temperatura de 750 °C. El efecto del electrolito que es mínimo a baja temperatura desaparece al incrementarse y disminuye la resistencia R_p desde 200 Ω hasta 0.4 Ω .

A 750 °C, se observa la variación en función del tiempo de la resistencia R_3 relacionada a la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. Podemos decir que la frecuencia se incrementa en el orden de 10^{-2} Hz hasta 10^2 Hz y la disminución de la resistencia R_2 del electrolito *indicaría el comienzo de la difusión de vacancias dentro del electrolito*.

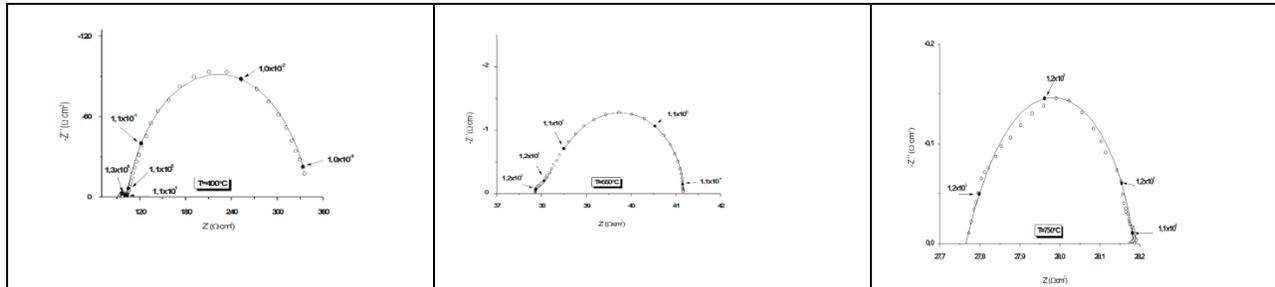
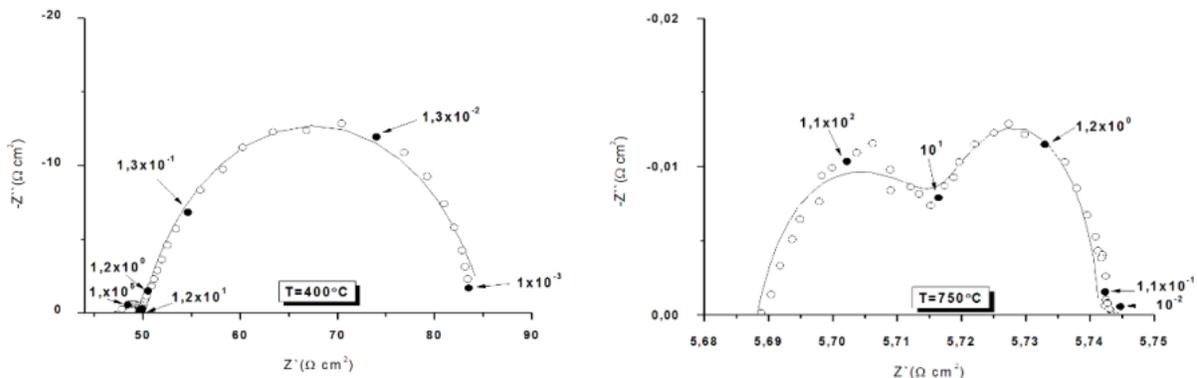


Figura 5.35. Diagrama de impedancia complejo. Ajuste de celdas simétricas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ para 4 capas a 400 °C, 550 °C y 750 °C. Se presentan las curvas medida y ajustada, con la variación de frecuencias.

Al incrementarse el número de capas de 4 a 6 en la **Figura 5.34** correspondiente a la celda simétrica $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$. En este caso se incrementa más el efecto en el electrolito. Se observan 2 arcos de distinta magnitud en el proceso de calentamiento, con ello podemos suponer reacciones en el electrolito y en el cátodo en todo momento. La frecuencia se incrementa en el orden de 10^{-2} Hz hasta 1Hz y la resistencia R_p disminuye en el intervalo de temperatura de 400 °C a 800 °C (desde 35 Ω hasta 0,03 Ω) lo que *indicaría el comienzo de la difusión de vacancias dentro del electrolito*.



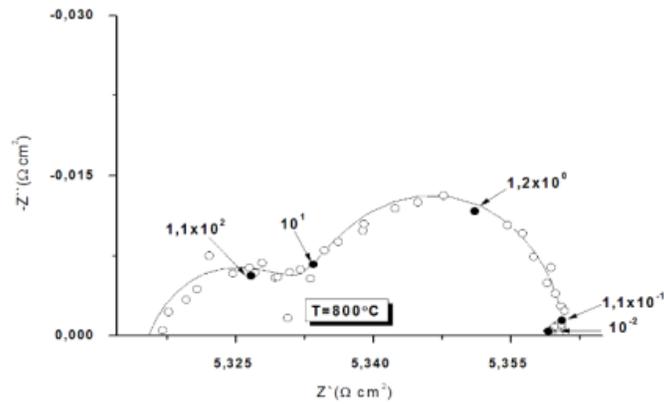


Figura 5.36. Diagrama de impedancia complejo. Ajuste de celdas simétricas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ para 6 capas a 400 °C, 750 °C y 800 °C. Se presentan las curvas medida y ajustada, con la variación de frecuencias.

En el caso de la perovskita de Fe de la **Figura 5.37** para 6 capas, se parte de 2 arcos bien delimitados a 500 °C. Al incrementar la temperatura a 600 °C **comienza a desaparecer el arco de alta frecuencia** hasta quedar un solo arco a la temperatura de 800 °C de baja frecuencia. La resistencia R_2 disminuye a 600 °C. A 800 °C, *se da la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo*. Podemos ver que disminuye la frecuencia en el orden de 10^5 Hz hasta 10 Hz y la resistencia R_p desde 20 Ω hasta 1 Ω.

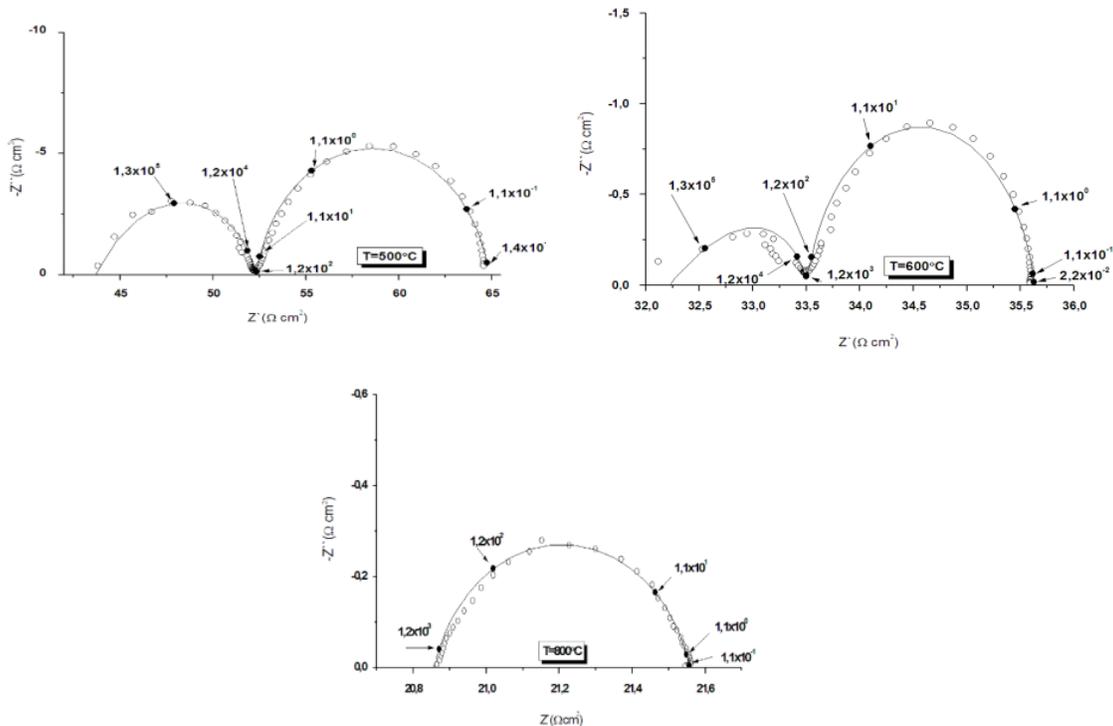


Figura 5.37. Diagrama de impedancia complejo. Ajuste de celdas simétricas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ para 6 capas a 500 °C, 600 °C, y 800 °C. Se presentan las curvas medida y ajustada, con la variación de frecuencias.

ajustada, con la variación de frecuencias.

Las curvas de impedancia nos han permitido obtener la resistencia de polarización para cada celda simétrica de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ a una determinada temperatura. Podemos observar que posee dos arcos, un arco para alta frecuencia y un arco para baja frecuencia, los que se corresponden con un tipo de reacción característica. El trabajo realizado por investigadores para celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ constan de dos arcos, uno de alta frecuencia relacionado con el electrolito y otro de baja frecuencia relacionado con el cátodo [4].

En el límite de alta frecuencia los valores de impedancia se vuelven positivos, lo que indica una contribución inductiva del instrumental de medición y de los cables.

Los arcos de alta frecuencia y baja frecuencia (ambos) reflejan los procesos que tienen lugar durante la reacción de reducción de oxígeno en el electrodo a una dada temperatura, y corresponde a la resistencia de polarización.

Los procesos que tienen lugar durante la reacción de reducción de oxígeno en el electrodo en aire que incluye *la difusión de las moléculas de oxígeno a través de los poros del electrodo, la adsorción y disociación de la molécula de oxígeno, la incorporación de oxígeno en la superficie del electrodo, la difusión en la superficie o a través de la red cristalina de las distintas especies de oxígeno, y el intercambio de carga tanto en la interfaz electrodo-electrolito, como en la interfaz colector de corriente-electrodo* [5].

Algunos autores señalan que la contribución de baja frecuencia depende de las características microestructurales de los cátodos (porosidad, conectividad entre los poros y tortuosidad) [23]. Además, cátodos porosos respecto de muy poco porosos muestran un comportamiento diferente. La resistencia de polarización total que presenta un cátodo denso es casi el doble al correspondiente al cátodo de mayor porosidad para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [6].

Las frecuencias características se encuentran indicadas, con flechas. La frecuencia máxima resulta en el ajuste al utilizar el programa Z-View.

5.7.2 Resistencia de polarización

Se ha determinado la resistencia de polarización de las celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ con un ajuste de 2 curvas para $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$. Se ha realizado la lectura entre 400 °C y 800 °C, con un salto térmico de 50 °C. Los datos experimentales se resumen en la **Tabla 5.2**.

Tabla 5.2. El logaritmo de la resistencia de polarización obtenida en este trabajo para Co y Fe, en un rango de 400 °C y 800 °C.

Temperatura (°C)	Resistencia Polarización Co 2 capas	Resistencia Polarización Co 4 capas	Resistencia Polarización Co 6 capas	Resistencia Polarización Fe 2 capas	Resistencia Polarización Fe 4 capas	Resistencia Polarización Fe 6 capas
400	-	-	20.3690	294.0963	131.4151	132.2770
450	-	-	5.9880	69.5166	21.8583	40.2244
500	-	-	1.2300	19.2956	5.5220	13.9788
550	0.7145	0.4089	0.3840	5.5550	1.7505	7.0764
600	0.3141	0.1477	0.1412	2.8353	0.7619	4.4518
650	-	-	0.0678	1.6182	0.4096	2.9077
700	0.0936	0.0352	-	1.1919	0.1867	2.3490
750	0.0609	0.0234	0.0298	1.0433	0.2368	2.1273
800	0.0492	0.0174	0.0244	0.9976	0.2940	2.2266

La **Figura 5.38** presenta el logaritmo de la resistencia de polarización para celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, obtenidos en este trabajo.

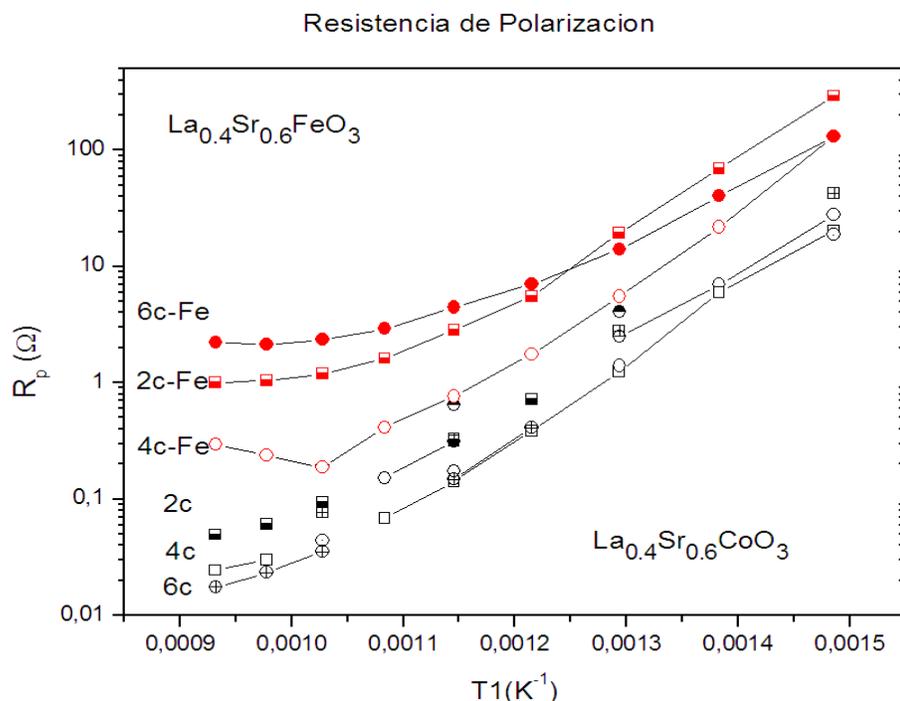


Figura 5.38. Resistencia de polarización para celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.

La menor resistencia de polarización (R_p) se obtiene para celdas simétricas de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{CGO}/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ para 6 capas de 0.024 (Ω) lograda a 800 °C.

5.7.3 Mediciones de impedancia con presión parcial de oxígeno.

En este trabajo se han realizado mediciones a las siguientes presiones parciales de oxígeno, con la finalidad de evaluar la resistencia de polarización: 0.007610; 0.006050; 0.032000; 0.097000; 0.210000; 0.492000; 0.524700; 1,000000 [atm].

Las presiones parciales se han logrado ajustando el equipo de impedancia con un flujo de Oxígeno y gas Argón a 100 ml/minuto. Se ha trabajado a 500 °C, 600 °C y 700 °C, utilizando para ellos celdas simétricas de LSCO y de LSFO, con 2 capas, 4 capas y 6 capas respectivamente.

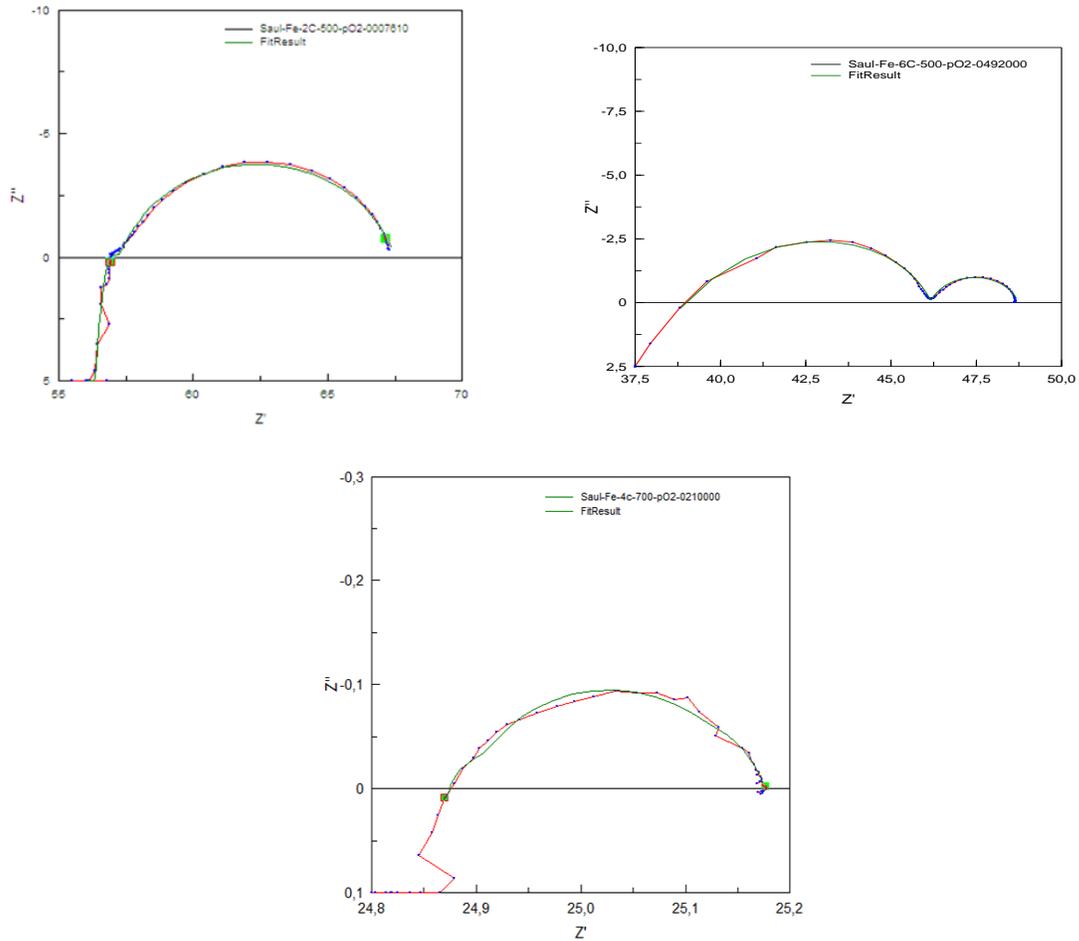


Figura 5.39. Curvas de celdas simétricas de LSF0/CGO/LSF0. Impedancia a distintas temperaturas y presiones parciales de oxígeno.

En esta experimentación realizada se observa que con 2 capas solo tiene lugar un paso necesario para que ocurra la reacción.

Mientras que con 6 capas es posible que en la celda son necesarios 2 pasos para que se produzca la reacción. Es probable que al aumentar el espesor de las capas el proceso se vea dificultado. Estos 2 pasos a los que hacemos mención, son la difusión de las moléculas de oxígeno (O_2), a través de los poros del electrodo y el proceso de adsorción disociativa.

Celda de 2 capas a 500 °C con una presión de oxígeno de 0.007610 [atm].

Celda de 4 capas a 700 °C con una presión de oxígeno de 0.210000 [atm].

Celda de 6 capas a 500 °C con una presión de oxígeno de 0.492000 [atm].

5.7.3.1 Celdas simétricas de LSF0/CGO/LSF0

Se muestran las respectivas resistencias de polarización a diferentes presiones parciales de oxígeno, utilizando celdas simétricas de 2 capas, 4 capas y 6 capas respectivamente.

En todos los casos consideraremos solo las lecturas realizadas al bajar de temperatura desde 700 °C a 500 °C, con un decremento de 100 °C.

Se ha considerado en todas las lecturas un tiempo previo a tomar las lecturas, del orden de los 15 minutos de estabilización de las muestras.

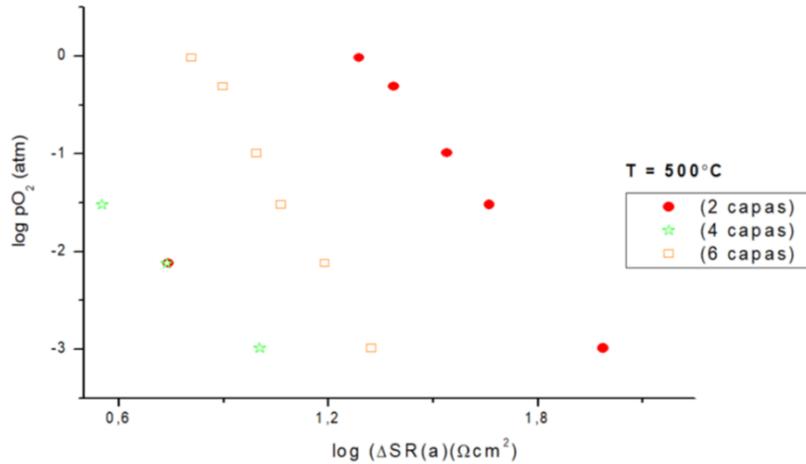


Figura 5.40. Presión parcial de oxígeno a 500 °C vs Resistencia de Polarización, para celda simétricas $La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta}$ 2 capas, 4 capas y 6 capas 2° bajada.

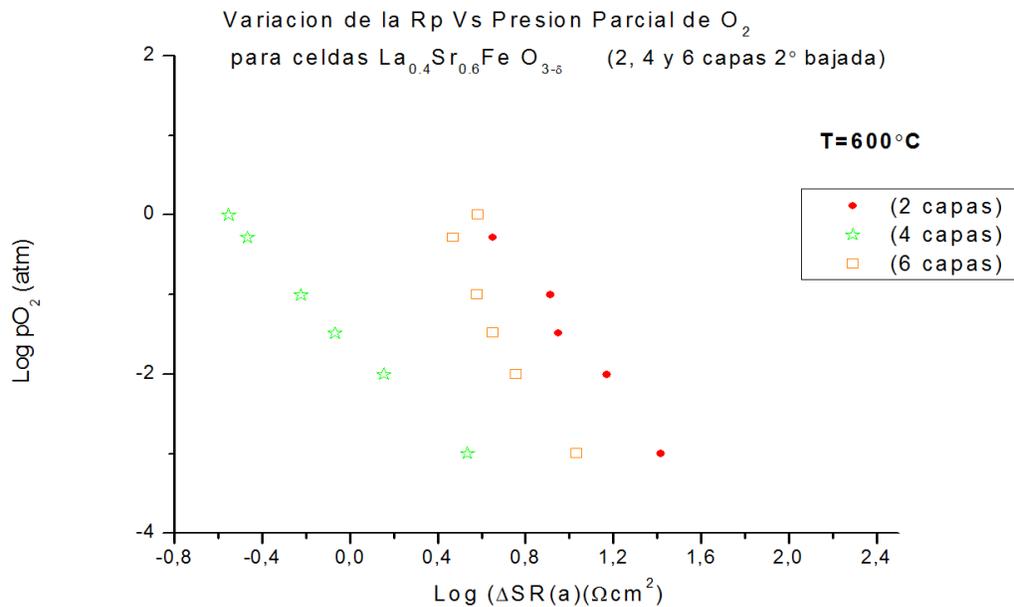


Figura 5.41. Presión parcial de oxígeno a 600 °C vs Resistencia de Polarización, para celda simétricas $La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta}$ 2 capas, 4 capas y 6 capas 2° bajada.

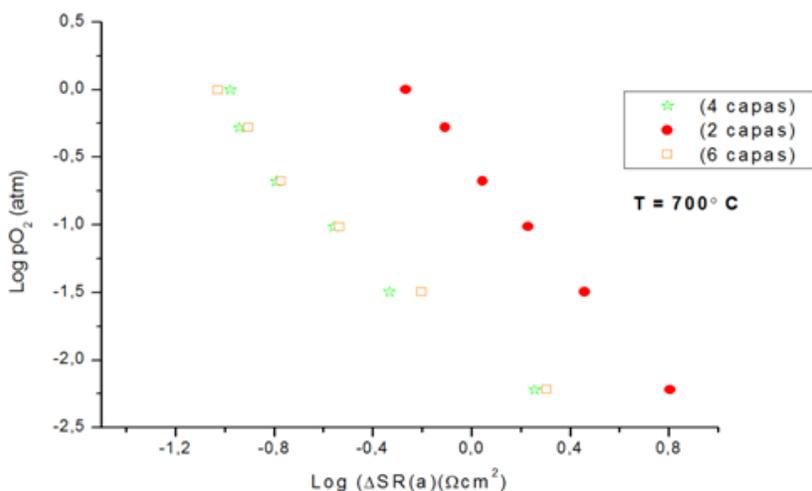


Figura 5.42. Presión parcial de oxígeno a 700 °C vs Resistencia de Polarización, para celda simétricas $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$. 2 capas, 4 capas y 6 capas 2° bajada.

Se ha realizado con ajuste de 3 elementos equivalentes en el circuito eléctrico de Z-View.

5.7.3.2 Ajustes de curvas de resistencia de polarización con respecto a la presión parcial de oxígeno

En los estudios de perovskitas $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ se determinó la variación de los espectros de impedancia compleja en función de la $p\text{O}_2$ en el rango de $4 \times 10^{-4} < p\text{O}_2 < 1$ atm. Se observó que a $p\text{O}_2 = 1$ atm de O_2 el espectro se compone de un solo arco a medida que la presión decrece se puede observar la aparición de un segundo arco que corresponde al proceso que ocurre a baja frecuencia. *Con la disminución de la $p\text{O}_2$ ambos arcos aumentan su tamaño*, pero el de baja frecuencia crece más rápido que el arco de frecuencia intermedia. Las curvas obtenidas indican dos procesos distintos, incorporación de iones entre el electrodo y el electrolito a altas frecuencias, y difusión gaseosa de O_2 a través de los poros de los electrodos a bajas frecuencias. Los diagramas de impedancia para esta muestra también permiten identificar un arco de frecuencia intermedia a la que se le asocian procesos como incorporación de iones entre el electrodo y el electrolito, transferencia de carga en la superficie para la disociación de la molécula de O_2 y disociación de la molécula de oxígeno sobre la superficie del electrodo.

Según el valor de pendiente m de la curva $\log(R)$ vs $\log(p\text{O}_2)$:

- $m \approx 0$ para la *incorporación de iones entre el electrodo y el electrolito*.
- $m \approx -0.25$ para la *transferencia de carga en la superficie para la disociación de la molécula de O_2* .
- $m \approx -0.50$ para la *disociación de la molécula de oxígeno sobre la superficie del electrodo* [11].

Las **Figura 5.43**, **Figura 5.44**, **Figura 5.45**, presentan las resistencias de área específica (ASR) para cada celda en función de la $p\text{O}_2$ a 500 °C, 600 °C y 700 °C respectivamente. En esta figura puede apreciarse el cambio de dependencia que permite asignar a cada celda un proceso interno de difusión de oxígeno en el electrodo a través de los films de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$.

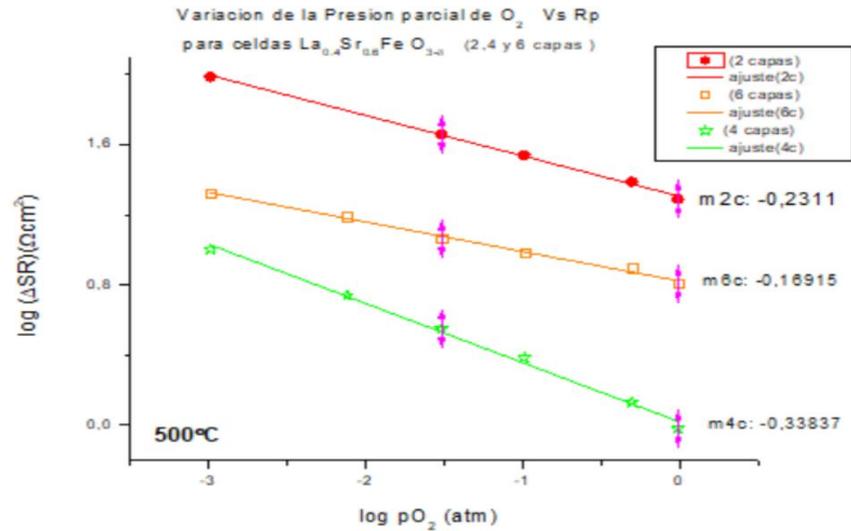


Figura 5.43. Dependencia de los valores del logaritmo de ASR en función de la presión parcial de oxígeno de las celdas simétricas LSFO/CeGdO/LSFO a la temperatura de 500 °C, los valores y ajustes se corresponden a 2 capas, 4 capas y 6 capas de films. En las gráficas se indican los valores de las pendientes y la dispersión correspondiente.

En la **Figura 5.43** se ve que no hay una variación significativa de la isoterma $\log \Delta SR$ con $\log (pO_2)$. Se puede apreciar una pendiente negativa pequeña y distinta para cada capa considerada. Se observa que ΔSR (Resistencia de polarización) disminuye levemente cuando disminuye la pO_2 . Teniendo en cuenta que la concentración de vacancias del compuesto aumenta cuando la presión de pO_2 disminuye esta dependencia podría ser debida a un aumento de la conductividad iónica y que sugiere que ΔSR correspondería a un *proceso controlado por la difusión de O^{2-} en el seno del material del electrodo*. La difusión en el interior del sólido se da mayormente a 500 °C para 2 capas ($R \approx pO_2^{-0.2311}$), 6 capas ($R \approx pO_2^{-0.16915}$) y 4 capas ($R \approx pO_2^{-0.33837}$).

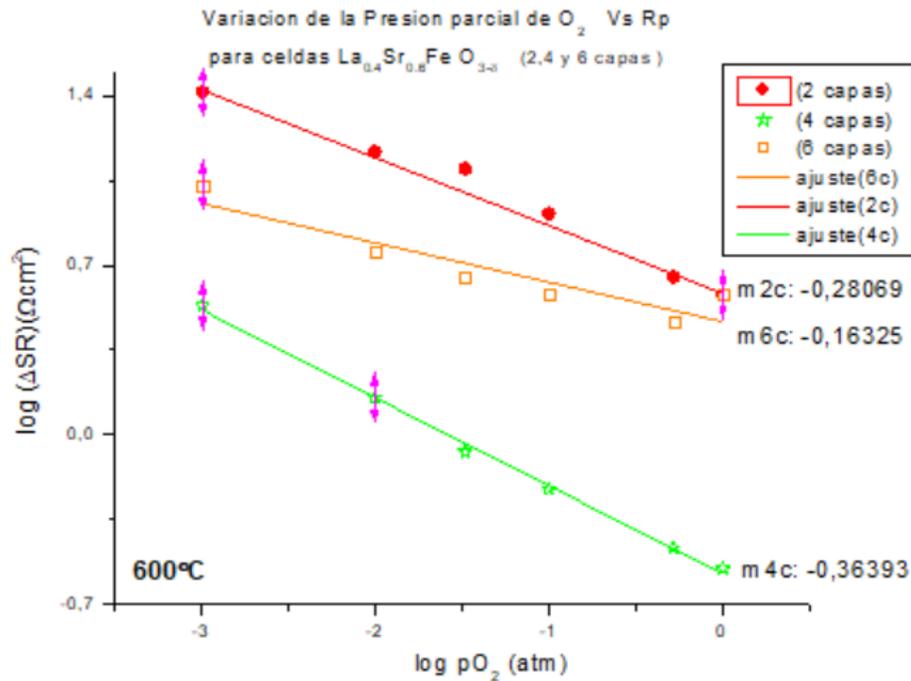


Figura 5.44. Dependencia de los valores del logaritmo de ASR en función de la presión parcial de oxígeno de las celdas simétricas LSFO/CeGdO/LSFO a la temperatura de 600 °C los valores y ajustes se corresponden a 2 capas, 4 capas y 6 capas de films. En las gráficas se indican los valores de las pendientes y la dispersión correspondiente.

En la **Figura 5.44** podemos hacer la misma consideración que en el caso precedente, teniendo en cuenta que *la concentración de vacancias del compuesto aumenta cuando la presión de pO_2 disminuye, esta dependencia podría ser debida a un aumento de la conductividad iónica y que sugiere que ΔSR correspondería a un proceso controlado por la difusión de O^{2-} en el seno del material del electrodo.* El aumento de densificación que se provoca al incrementar la temperatura 100 °C, permite ver un incremento en la pendiente de las curvas lo que estaría asociado a un cambio de mecanismo de la reacción del electrodo para altas temperaturas. La difusión en el interior del sólido se da mayormente a 600 °C ($R \approx pO_2^{-0.28069}$) ($R \approx pO_2^{-0.16325}$) ($R \approx pO_2^{-0.36393}$), para 2 capas, 6 capas y 4 capas respectivamente.

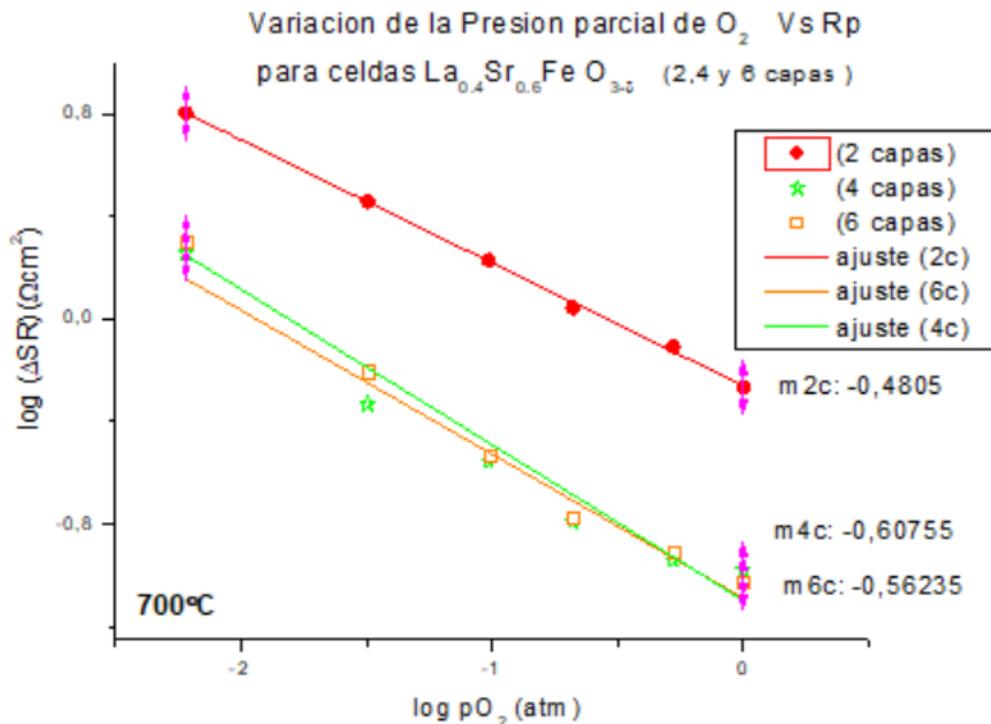


Figura 5.45. Dependencia de los valores del logaritmo de ASR en función de la presión parcial de oxígeno de las celdas simétricas LSFO/CeGdO/LSFO a la temperatura de 700 °C, los valores y ajustes se corresponden a 2 capas, 4 capas y 6 capas de films. En las gráficas se indican los valores de las pendientes y la dispersión correspondiente.

En el caso de las isoterms a 700 °C de la **Figura 5.45**, se observa que las pendientes son cercanas a -0.5. *El mecanismo que controla la reacción del electrodo a 700 °C es la adsorción disociativa ya que la pendiente de la isoterma (log ΔSR vs log (pO₂)) tiene un valor aproximado de -0.5.* Se observa además que no se muestra un cambio de mecanismo, lo cual sugiere que el mismo estaría asociado a la porosidad del material. La adsorción disociativa se da mayormente a 700 °C para 2 capas ($R \approx pO_2^{-0.4805}$), 4 capas ($R \approx pO_2^{-0.60755}$) y 6 capas ($R \approx pO_2^{-0.56235}$).

La resistencia de polarización que presenta el cátodo a 700 °C, es casi el doble de la Resistencia de Polarización que presentaba a 500 °C, se debe principalmente a la densificación del material debido a que los espesores de los electrolitos son diferentes y por lo tanto sus correspondientes resistencias.

De acuerdo a las pendientes obtenidas para las curvas log ΔSR vs log (pO₂) a

- $m \approx -0.25$ se daría la *transferencia de carga en la superficie para la disociación de la molécula de O₂* a 500 °C y 600 °C.
- $m \approx -0.50$ se daría la *disociación de la molécula de oxígeno sobre la superficie del electrodo* a 700 °C.

5.8 Conclusiones

1. Se midieron las celdas con distintas presiones parciales de oxígeno sobre muestras preparadas a través de reacción del estado sólido. Se han utilizado celdas simétricas con

una serie de capas depositadas del material catódico 2 capas, 4 capas y 6 capas pulverizadas con spray. La menor resistencia de polarización a 800 °C, $R_p \sim 0.0244 \Omega$ se obtuvo para la celda simétrica $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ para 6 capas (**Tabla 5.2**).

2. Nuestros resultados sugieren que el reemplazo de cobalto por hierro, conjuntamente con la cantidad de capas, incide en la resistencia de polarización. Para 6 capas a 800 °C la diferencia entre las resistencias de polarización entre Co y Fe se incrementa 100 veces.
3. Las pendientes obtenidas para las curvas $\log \Delta SR$ vs $\log p\text{O}_2$ de la celda simétrica $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ a 500 °C y 600 °C, es $m \approx -0.25$ que corresponde a transferencia de carga en la superficie para la disociación de la molécula de O_2 . A 700 °C $m \approx -0.50$ corresponde a la disociación de la molécula de oxígeno sobre la superficie del electrodo.

Referencias bibliográficas

[1] MacDonald, James Ross. Impedance Spectroscopy: Old Problems and New Developments. Electrochemical acta (1990). Vol. 35, No. 10, pp. 1483-1492.

[2] De Melo, Emanuel Benedito. Reacción de reducción de oxígeno sobre perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Universidad Estatal Paulista. Botucatu 2010.

[3] Khan, Shuab; Aijaz Rizvi, S. M.; Urooj, Shabana. Equivalent Circuit Modelling using Electrochemical Impedance Spectroscopy for Different Materials of SOFC. Bharati Vidyapeeth's Institute of Computer Applications and Management. New Delhi (INDIA) March, 2016.

[4] Baqué, Laura. Tesis Doctoral. "Preparación y Caracterización de Cátodos de Alto Rendimiento para Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia". Instituto Balseiro (2011).

[5] Martinez-Setevich, Cristian F. Tesis Doctoral. "Propiedades de las perovskitas ABO_3 (A= La, Ba y B= Co, Fe) como material de cátodo en celdas de combustible IT-SOFC. Universidad Nacional del Sur (2014).

[6] Santillán, María José. Tesis de Maestría en Ciencias Físicas. Disposición Electroforética y Caracterización Electroquímica de Cátodos para IT-SOFC. Comisión Nacional de Energía Atómica. Universidad Nacional de Cuyo (2006).

[7] Dorf, Richard C. Libro "The Electrical Engineering Handbook". Nueva York.p.711. Editorial CRC Press. Segunda edición. (1997).

[8] Setevich, C.; Mogni, L.; Caneiro A.; Prado, F. The Electrochemical Society Characterization of the $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) System as Cathode Material for IT-SOFC. Journal of the Electrochemical Society, 159 (1) B72-B79 (2012).

[9] Molina. Circuitos Equivalentes.

http://www.profesormolina.com.ar/electronica/laboratorio/circ_equiv.htm

[10] Murray, Perry; Sever, M. J.; Barnett, S. A. Electrochemical performance of (La,Sr)(Co,Fe)O₃-(Ce,Gd)O₃ composite cathodes, Solid State Ionics,148 (1-2). 2002.

[11] Garcés Diana Andrea. Tesis de Maestría en Física. “Estudio de Perovskitas LaBaCo₂O_{6-δ}: Propiedades de Alta Temperatura y su Evaluación como Potenciales Materiales para Celdas de Combustible o Electrolíticas de Óxido Sólido”. Universidad Nacional de Cuyo. Instituto Balseiro. Argentina (2012).

[12] Coccia, Luigi G.; Tyrrell Glenn C.; Kilner, John A.; Waller, David; Chater Richard J., Boyd, Ian W.. Pulsed laser deposition of novel materials for thin film solid oxide fuel cell applications: Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_y and La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.80}O_y. Applied Surface Science 96-98(1996)795-801.

[13] Vestli, Mihkel; Nurk, Gunnar; Lust, Enn. Electrical Properties of Tb and Sm Co-doped Ceria Electrolyte at Different Oxygen Partial Pressure. ECS Transactions, p.1219-1224 (2011).

[14] Wang, Zhenbin; Peng, Ranran; Zhang, Wenhua; Wu, Xiaojun; Xia, Changrong; Lu, Yalin. Oxygen reduction and transport on the La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} cathode in solid oxide fuel cells: a first-principles study. Journal of Materials Chemistry A, 1-12932 (2013).

[15] Alvarado-Flores, J.; Espino-Valencia, J.; Avalos-Rodríguez, L. Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido, sofcs Revista Mexicana de Física 61 (2015) 32–57 (2015).

[16] Zajac, Wojciech; Swierczek, Konrad, Molenda, Janina. Thermochemical compatibility between selected (La,Sr)(Co,Fe,Ni)O₃ cathodes and rare earth doped ceria electrolytes. Journal of Power Sources 173 (2007) 675–680.

[17] Yoon, J.; Araujo, R.; Grunbaum, N.; Baqué, L.; Serquis, A. ;Caneiro, A.; Zhang, X.; Wang, H. Nanostructured cathodes thin films with vertically-aligned nanopores for thin film SOFC and their characteristics. Journal Applied Surface Science, vol 254. (2008) Pages 266-269.

[18] Concha Balderrama, Alonso. Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales. Evaluación del Desempeño de una Celda de Combustible de Oxido Sólido Usando un Nuevo Ánodo Ni-Cu GDC y Cátodo BSCNF. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. México (2014).

[19] Jane, J.; Shen, L.; Wang, L. C.C. Maningat. Preparation and Properties of Small-Particle Corn Starch. Cereal Chemical 69(1992). 280-283.

[20] Sanson, A.; Pinasco, P.; Roncari, E. Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs. Journal of the European Ceramics

Society 28(2008)1221-1226.

[21] Formoso, Antonio; Moro, Alfredo; Fernández-Pello, Gerardo; Muñiz, Moisés; Jiménez, Juan; Moro, Aníbal; Cores, Alejandro. Estudio de la granulación de la mezcla de minerales de hierro en el proceso de sinterización. I parte. Granulación. Revista de Metalurgia. 36 (2000) 244-253. Madrid (España).

[22] Baqué, Laura C.; Soldati, Analía L.; Teixeira-Neto, Erico; Troiani, ;Schreiber, Anja; Serquis, Adriana C. Degradation of oxygen reduction reaction kinetics in porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes due to aging-induced changes in surface chemistry. Journal of Power Sources. Volume 337(2017). Pages 166-172.

[23] Xu, Xingyan; Xia, Changrong; Xiao, Guoliang; Peng, Dingkun. Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT- SOFCs base on doped ceria electrolytes. Solid State Ionics volumen 176, pages 1513-1520. (2005).

Conclusiones Generales

- Durante el transcurso de la presente Tesis de Magister se estudió la respuesta electroquímica de materiales para cátodos de celdas de combustibles tipo IT-SOFC (Celdas de combustibles de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia) utilizando conductores mixtos (perovskitas), que poseen un determinado grado de porosidad, necesario para aumentar la difusión de las especies.
- Para la preparación del material se ha considerado en principio preparar los polvos utilizando el Método de reacción de Estado Sólido, en el que se observó repetitividad y reproducibilidad de los resultados a través de los patrones de Difracción de Rayos X. También se utilizó el método de Pechini que permitió obtener polvos de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ homogéneos y por ello se utilizaron en este trabajo de investigación. La elección de este método se fundamentó en que la síntesis es a bajas temperaturas, mayor pureza y resultan polvos nanométricos.
- En este trabajo se propuso analizar la respuesta electroquímica del material $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO) y de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSFO). La selección de esta perovskita se fundamenta en que posee una alta conductividad iónica. Considerando que en el rango de δ entre 0.12 y 0.38 existe un equilibrio de oxígeno como función de las temperaturas y presiones parciales de oxígeno, comprobando que las vacancias de oxígeno impactan en la termodinámica y el transporte en $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$.
- El aumento de la porosidad se realizó utilizando almidón y urea, para generar poros de menor tamaño.
- Se observó que la conductividad global aumenta con la presencia de mayor presión parcial de oxígeno y disminuye a medida que aumenta el porcentaje de poros.
- La muestra con 40% de almidón experimenta un reacomodamiento de su estructura y difiere de lo observado entre 0 y 30%.
- El análisis utilizando Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), permitió determinar que las partículas del material son $< 1 \mu\text{m}$ y poseen micro-nano porosidad.
- Se han realizado mediciones de la respuesta eléctrica a diferentes presiones parciales de oxígeno sobre las muestras preparadas a través de reacción del estado sólido, pulverizando por spray 2 capas, 4 capas y 6 capas. La menor resistencia de polarización a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvo para la composición $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ para 6 capas.
- Las pendientes obtenidas para las curvas $\log \Delta\text{SR}$ vs $\log p\text{O}_2$ de la celda simétrica $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1-\alpha} / \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y $600 \text{ }^\circ\text{C}$, es $m \approx -0.25$ que corresponde a transferencia de carga en la superficie para la disociación de la molécula de O_2 . A $700 \text{ }^\circ\text{C}$ $m \approx -0.50$ corresponde a la disociación de la molécula de oxígeno sobre la superficie del electrodo.