

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sabato"**

**Desarrollo de materiales para dispositivos de
conversión de energía**

Por Lic. Bernardo Sievers

**Director
Joaquín Sacanell
Codirectora
Leticia Granja**

(*) Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Física

**República Argentina
Julio 2025**

Resumen

En esta tesis se investigó el diseño, síntesis y caracterización de películas delgadas mesoporosas de zirconia estabilizada con itria (YSZ), enfocándose en la influencia de la nanoestructuración y la mesoporosidad sobre el transporte iónico, con vistas a su aplicación como interfaz entre el electrodo y el electrolito en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). El trabajo combinó enfoques experimentales y teóricos, integrando técnicas avanzadas de caracterización estructural, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y simulaciones ab initio basadas en teoría del funcional de la densidad (DFT).

Se desarrollaron películas delgadas densas y mesoporosas de YSZ con concentraciones de dopante de 4 % y 10 % molar de itrio, depositadas sobre diversos sustratos mediante el método sol-gel asistido por autoensamblado inducido por evaporación. El uso de diferentes agentes moldeantes permitió controlar el grado de porosidad y evaluar su efecto sobre las propiedades funcionales del material.

Se exploraron distintos tratamientos térmicos con el objeto de preservar la estructura mesoporosa. La caracterización estructural mediante, microscopía electrónica, difracción y reflectometría de rayos X, reveló que la morfología de los films logra mantenerse ordenada y homogénea sometiendo los films a tratamientos térmicos a 500 °C previamente a ser sometidos a la caracterización de EIE.

Las mediciones de impedancia electroquímica en configuración paralela al sustrato permitieron analizar el comportamiento del transporte iónico en función de la temperatura. Los resultados demostraron que la presencia de una mesoporosidad altamente accesible mejora la conductividad superficial y reduce la energía de activación del proceso global de conducción iónica. Se identificó un mecanismo dominante consistente con la migración de iones de oxígeno a lo largo de los bordes de grano y superficies internas. Las simulaciones DFT-NEB confirmaron que las barreras de energía para la migración iónica son menores en trayectorias superficiales, particularmente en regiones pobres en itrio, confirmando los resultados experimentales.

Asimismo, se fabricaron y evaluaron celdas simétricas compuestas por películas delgadas mesoporosas sobre sustratos monocristalinos de YSZ. Estas celdas exhibieron mejoras sustanciales en la respuesta electroquímica, lo cual se atribuye a una mayor área activa y mejor conectividad del transporte superficial.

Los resultados de esta tesis demuestran que el control de la microestructura a través de la síntesis mesoporosa permite optimizar el desempeño de materiales cerámicos para dispositivos de conversión de energía y constituye un avance en el uso de películas delgadas para SOFC. Esto abre nuevas líneas dentro de este tema del diseño racional de electrolitos

nanoestructurados, con potencial para contribuir al desarrollo de SOFCs más eficientes y operativas a temperaturas intermedias.

Abstract

This thesis investigate the design, synthesis, and characterization of mesoporous thin films of yttria-stabilized zirconia (YSZ), focusing on the influence of nanostructuring and mesoporosity on ionic transport, with a view toward their application as an interface between the electrode and the electrolyte in solid oxide fuel cells (SOFCs). The work combined experimental and theoretical approaches, integrating advanced structural characterization techniques, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and ab initio simulations based on density functional theory (DFT).

Dense and mesoporous YSZ thin films with 4 % and 10 % molar yttria doping were developed and deposited on various substrates using the sol-gel method assisted by evaporation-induced self-assembly. The use of different templating agents enabled control over the degree of porosity and allowed evaluation of its effect on the material's functional properties.

Various thermal treatments were explored in order to preserve the mesoporous structure. Structural characterization by electron microscopy, X-ray diffraction, and reflectometry revealed that the film morphology remained ordered and homogeneous when thermally treated at 500 °C prior to EIS characterization. This approach enabled tunable accessible porosity depending on the templating agent and calcination conditions.

Electrochemical impedance measurements in an in-plane configuration were used to analyze the ionic transport behavior as a function of temperature. The results showed that the presence of highly accessible mesoporosity enhance surface conductivity and reduces the activation energy of the overall ionic conduction process. A dominant mechanism was identified, consistent with oxygen ion migration along grain boundaries and internal surfaces. DFT-NEB simulations confirmed that energy barriers for ionic migration are lower along surface pathways, particularly in yttria-deficient regions, supporting the experimental findings.

Additionally, symmetric cells composed of mesoporous thin films on single-crystal YSZ substrates were fabricated and evaluated. These cells exhibited substantial improvements in electrochemical response, attributed to a larger active area and improved connectivity for surface transport.

The results of this thesis demonstrate that controlling microstructure through mesoporous synthesis allows optimization of ceramic materials performance for energy conversion devices. This represents a significant step forward in the application of thin films for SOFCs and opens new avenues in the rational design of nanostructured electrolytes, with the potential to contribute to the development of more efficient SOFCs operating at intermediate temperatures.

Índice general

Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XIII
Nomenclatura	XVII
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Celdas de Combustible	2
1.2.1. Clasificación de las Celdas de Combustible	3
1.2.2. Celdas de combustible de óxido sólido	5
1.2.3. Zirconia estabilizada con itria	7
1.2.4. Influencia de la composición y la estructura	9
1.3. Síntesis de óxidos mesoporosos	10
1.3.1. Precursores y reacciones sol-gel	10
1.3.2. Surfactantes y procesos de autoensamblado	11
1.3.3. Autoensamblado inducido por evaporación	12
1.4. Organización de la tesis	14
2. Metodología	17
2.1. Procedimientos de Síntesis	17
2.1.1. Esquema General del Proceso	17
2.1.2. Preparación de los soles	18
2.1.3. Depósito de películas delgadas	18
2.1.4. Selección de sustratos	18
2.1.5. Depósito por el método de dip coating	19
2.1.6. Tratamientos post-síntesis	20
2.2. Caracterización estructural y morfológica	21
2.2.1. Microscopía electrónica de barrido	22

2.2.2.	Difracción de rayos X	22
2.2.3.	Medición de espesor y porosidad accesible	22
2.3.	Caracterización electroquímica	28
2.3.1.	Espectroscopía de impedancia electroquímica	28
2.3.2.	Método de distribución de tiempos de relajación	31
2.3.3.	Fabricación de contactos eléctricos	32
2.3.4.	Desarrollo de una estación de prueba para la caracterización por espectroscopia	33
2.3.5.	Equipo para la caracterización por espectroscopia perpendicular al sustrato	34
2.3.6.	Caracterización de espectroscopía de impedancia electroquímica en función de la presión parcial de oxígeno	35
2.4.	Simulaciones computacionales	39
2.4.1.	Métodos Ab Initio	40
2.4.2.	Aproximación de Born-Oppenheimer	40
2.4.3.	Teoría del funcional de la densidad	41
2.4.4.	Estructura electrónica en sistemas periódicos	45
2.4.5.	Pseudopotenciales	48
2.4.6.	Determinación de estados de equilibrio	50
2.4.7.	Método de la banda elástica	51
2.4.8.	Detalles de las simulaciones computacionales	53
3.	Películas de zirconia estabilizada con 4 % de itria	55
3.1.	Procedimiento de Síntesis	56
3.2.	Caracterización estructural y morfológica	57
3.2.1.	Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido	58
3.2.2.	Análisis por difracción de rayos X	60
3.2.3.	Análisis por reflectometría de rayos X	61
3.3.	Evaluación de propiedades electroquímicas	66
3.3.1.	Resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica	66
3.3.2.	Determinación de la conductividad iónica	72
3.3.3.	Análisis de Arrhenius de la conductividad iónica	73
3.3.4.	Energías de activación	73
3.4.	Conclusiones del capítulo	75
4.	Simulaciones computacionales	77
4.1.	Zirconia estabilizada con itria en volumen	78

4.1.1.	Determinación de parámetros para el cálculo	78
4.1.2.	Modelado de celdas para los cálculos de volumen	81
4.1.3.	Cálculos NEB en Volumen	82
4.2.	Superficies de zirconia estabilizada con itria	85
4.2.1.	Determinación de parámetros para el cálculo	86
4.2.2.	Modelado de celdas para los cálculos de superficie YSZ (110) . . .	86
4.2.3.	Cálculos NEB en Superficies (110)	89
4.3.	Comparación con los resultados experimentales	92
5.	Materiales basados en zirconia estabilizada con 10 % de itria	95
5.1.	Síntesis	95
5.1.1.	Detalles de la solución precursora	95
5.1.2.	Sustratos	96
5.2.	Optimización de la síntesis de las películas de YSZ10	97
5.2.1.	Primera serie de muestras: condiciones iniciales	98
5.2.2.	Segunda serie de Muestras	101
5.2.3.	Tercera serie de muestras: tratamiento con vapor	101
5.2.4.	Composición final optimizada	103
5.3.	Caracterización estructural y morfológica	104
5.3.1.	Tratamientos térmicos aplicados post-síntesis	104
5.3.2.	Microscopia electrónica de barrido	106
5.3.3.	Reflectometría de rayos X	108
5.3.4.	Difracción de rayos X	111
5.3.5.	Aspectos destacables de la síntesis y caracterización	113
5.4.	Propiedades electroquímicas de las películas delgadas de YSZ10	114
5.4.1.	Análisis por microscopía posterior a la medición	117
5.5.	Evaluación de la geometría simétrica de YSZ10	120
5.5.1.	Dependencia de las propiedades electroquímicas con la temperatura	121
5.5.2.	Dependencia con la presión parcial de oxígeno	133
5.6.	Conclusiones del capítulo	147
6.	Conclusiones	149
6.1.	Conclusiones generales	149
6.2.	Perspectivas a futuro	151
	Bibliografía	153

A. Gráficos de Arrhenius para la Determinación de Energías de Activación	159
B. Reflectometría de rayos X para YSZ10	161

Índice de figuras

1.1. Relación entre eficiencia y densidad de potencia	3
1.2. Tipos de celdas de combustible y sus características	4
1.3. Rango de potencia y aplicaciones de celdas de combustible	5
1.4. Esquema de funcionamiento de una celda SOFC	6
1.5. Conductividad iónica de electrolitos para SOFC	7
1.6. Estructuras cristalinas de YSZ	8
1.7. esquematiza las etapas de reducción del oxígeno	10
1.8. Esquema del proceso de autoensamblado	11
1.9. Esquema del proceso de evaporación	13
1.10. Esquema de los resultados de la carrera por el orden	14
2.1. Esquema general del proceso de obtención de films delgados mesoporosos .	17
2.2. Esquema del proceso de dip coating	19
2.3. Equipo para realizar dip coating	21
2.4. Difractograma en modo reflectometría	23
2.5. Programa para cálculo de máximos y mínimos en reflectometría	25
2.6. Ángulo crítico y ajuste de ley de Bragg modificado	26
2.7. Gráfico Nyquist de la muestra $F - YSZ - F$	29
2.8. Diagrama de geometrías de medición EIE	29
2.9. Esquema del modelo de ladrillos en capas	30
2.10. Ejemplo de máscara y contactos de platino	33
2.11. Esquema de la probstation y puntas de platino	33
2.12. Esquema del horno vertical para mediciones de impedancia	35
2.13. Sistema de control de atmósfera de gases	36
2.14. Curvas de resistencia asociadas al electrodo frente a presión parcial de oxígeno	39
2.15. Esquemización del potencial <i>all electron</i> y el pseudopotencial efectivo . .	49
2.16. Curvas de nivel de una superficie de energía potencial en un modelo unidi- mensional	52

3.1. Esquema de preparación del sol para deposición de películas	56
3.2. MEB de films mesoporosos y densos a distintas temperaturas	59
3.3. Patrones DRX y tamaño de cristalita vs temperatura	61
3.4. Resultados XRR para muestras mesoporosas y densas de YSZ4	62
3.5. Mediciones XRR en seco y con humedad	63
3.6. Mediciones individuales de XRR en seco y con alta humedad	64
3.7. Espesor y porosidad accesible vs temperatura de tratamiento	65
3.8. Gráficos Nyquist de EIE para distintas temperaturas de tratamiento	67
3.9. Superficie del film antes y después de las mediciones EIE	71
3.10. Conductividad iónica en función del tratamiento térmico y de la porosidad accesible	72
3.11. Gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica y energía de activación . . .	73
3.12. Energía de activación en función de las rampas térmicas	74
4.1. Convergencia de los parámetros de cálculo para la celda de volumen estudia- da mediante el código QUANTUM ESPRESSO	79
4.2. Curva energía-parámetro de red para ZrO_2 y YSZ	80
4.3. Estructuras utilizadas en cálculos <i>bulk</i>	82
4.4. Perfil energético de la migración del ion oxígeno	84
4.5. Energía en función del tamaño vacío y del mallado de puntos k	87
4.6. Supercelda utilizada para los cálculos en los slab (110)	88
4.7. Perfil energético de la migración del ion oxígeno en los caminos <i>NEB</i> de los slabs de YSZ	90
4.8. Modelo mesoporoso y trayectorias de conducción iónica	93
5.1. MEB de películas delgadas de la primera serie	99
5.2. Curvas de reflectometría de rayos X por surfactante	100
5.3. Imágenes MEB de las muestras YSZ10	107
5.4. XRR para películas delgadas densas y mesoporosas con Brij58 y F127	109
5.5. Difractogramas para YSZ10 tratados a 500 °C y 750 °C Flash	112
5.6. Nyquist vs Temperatura para la densa con TT 500 °C	115
5.7. Nyquist vs Temperatura para F1 con TT 750 °C	116
5.8. Análisis por microscopía óptica posterior a la medición	118
5.9. Representación de la celda simétrica	120
5.10. EIE de YSZ10 vs Temperatura	121
5.11. Esquema de los circuitos equivalentes	124
5.12. Ajuste de espectros EIE a baja temperatura	124

5.13. Ajuste de espectros EIE a alta temperatura	126
5.14. Distribución de tiempos de relajación vs temperatura de medición	129
5.15. Arrhenius de la conductividad del electrolito	131
5.16. Diagramas de Nyquist a 582 °C en función de pO_2	134
5.17. Distribución de tiempos de relajación a 582 °C en función de pO_2 para diferentes recubrimientos y YSZ10	136
5.18. Ajustes de espectros Nyquist en función de la presión parcial de oxígeno . .	138
5.19. Resistividad del electrodo y del electrolito en función de la pO_2 a T=582 °C	140
5.20. Resistencias individuales en función de la pO_2	142
5.21. Esquema conceptual del YSZ frente al YSZ con película mesoporosa	146
A.1. Gráficos de Arrhenius diferenciados por rampa térmica	160
B.1. Reflectometrías de rayos X para películas de YSZ10	162

Índice de tablas

1.1. Temperatura de operación, electrolitos, ánodos y cátodos típicos, eficiencia eléctrica y grado posible de aprovechamiento del calor generado para la co-generación para cada tipo de celda de combustible [1] [2]	4
3.1. Ángulos críticos obtenidos de las mediciones de XRR en películas mesoporosas y densas, para la composición YSZ4	64
3.2. Valores de R obtenidos a partir del ajuste de los resultados de EIE medidos a diferentes temperaturas para cada muestra.	68
3.4. Los valores de C obtenidos para cada muestra	69
4.1. Valores calculados usando DFT y valores experimentales del parámetro de red de la celda unidad, para $ZrO_2(c)$ y YSZ6,7% en [Å]. En la referencia teórica, al igual que en este trabajo, su utilizó un potencial Ultrasoft en la aproximación GGA	81
4.2. Coordenadas cristalinas correspondientes a los extremos de los caminos NEB para las estructuras bulk (en Å). La etiqueta de los caminos NEB distingue la dirección de movimiento del ion oxígeno con respecto a la posición inicial común de la vacancia.	83
4.3. Barreras de energía extraídas de la figura 4.4. La etiqueta NEB indica el camino correspondiente del ion de oxígeno con respecto a la posición común de la vacancia, el subíndice designa a que estructura se refiere. Ver tabla 4.2 para detalles de la dirección de los caminos NEB	85
4.4. Coordenadas cristalinas correspondientes a los extremos de los caminos NEB para las estructuras <i>slab</i> (Å). La etiqueta NEB indica el camino correspondiente, el subíndice designa al Slab, y el superíndice indica si el camino NEB es paralelo ($ $) o si tiene una componente en Z ($\perp$).	89

4.5. Barreras de energía extraídas de la figura 4.7. La etiqueta <i>NEB</i> indica el camino correspondiente, el subíndice designa al Slab, y el superíndice indica si el camino <i>NEB</i> es paralelo ($\parallel$) o si tiene una componente en Z ($\perp$). . . .	91
5.1. Composición de las soluciones precursoras para YSZ10 con y sin agente moldeante.	96
5.2. Espesor y porosidad accesible de las muestras de la serie 1, junto con el tipo de sustrato y el número de dip coating.	101
5.3. Porosidad accesible (PA) de las muestras tratadas con vapor y distinta ruta de tratamiento.	103
5.4. Condiciones de fabricación y tratamientos térmicos de síntesis aplicados a las muestras de YSZ10.	104
5.5. Condiciones de fabricación y tratamientos térmicos aplicados a las muestras de la Serie 4, desglosadas por muestra individual.	106
5.6. Porosidad accesible y espesores de las muestras en función del TT aplicado. Los valores de porosidad están expresados en porcentaje y los espesores en nanómetros.	110
5.7. Resumen de las muestras y su tamaño de cristalita (L) obtenido con la ecuación 2.1 del pico principal para los tratamientos térmicos 500 °C y 750 °C flash.	113
5.8. Parámetros ajustados de los Nyquist a temperaturas de medición 352 °C, 397 °C y 440 °C para las muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y para films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F).	125
5.9. Parámetros ajustados de los espectros de impedancia a alta temperatura en función de la temperatura para las muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y para films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F). Dentro de cada fila, los pares (R, Q, n) están ordenados de menor a mayor resistencia entre R_1 y R_2 . 127	
5.10. Parámetros de ajuste del modelo equivalente para las tres muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y las películas mesoporosas depositadas sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F), en función de la presión parcial de oxígeno (pO_2). Los parámetros Q y n corresponden a los elementos de fase constante (CPE). Dentro de cada fila, los pares (R, Q, n) están ordenados de menor a mayor resistencia entre R_1 y R_2 . 139	

- 5.11. Exponentes m de la dependencia con la pO_2 de los parámetros resistivos ajustados a los espectros de impedancia a 582 °C. Se presentan los valores correspondientes a $m(R_1)$, $m(R_2)$ y a la resistencia total del electrodo $m(R_1 + R_2)$ para las tres muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y los films mesoporosos depositados con Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F). 143

Nomenclatura

Acrónimos / Abreviaturas

pO_2 Presión parcial de oxígeno

AEIE Autoensamblado Inducido por Evaporación

BFGS Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

CPE Constant Phase Element

CTE Coeficiente de expansión térmica

DFPT Teoría de Perturbación de la Función de Densidad

DFT Teoría Funcional de la Densidad

DOS Densidad de Estados

DRT Distribución de Tiempos de Relajación

DRX Difracción de Rayos X

EIE Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

FFT Transformada Rápida de Fourier

GGA Aproximación de Gradientes Generalizados

HR Humedad Relativa

LDA Aproximación Local de la densidad

MEB Microscopio Electrónico de Barrido

MEP Camino de Mínima Energía

NCP	Potencial de conservación de la norma
NEB	Nudged Elastic Band
PA	Porosidad Accesible
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PES	Superficie de Energía Potencial
QE	Quantum ESPRESSO
SOFC	Celda de Combustible de Óxido Sólido
TPB	Triple Phase Boundary
TT	Tratamiento Térmico
USP	Potenciales Ultra Suaves
WVT	Water Vapor Treatment
XRR	Reflectometría de rayos X
YSZ10	Zirconia Estabilizada con 10 % molar de Itria
YSZ4	Zirconia Estabilizada con 4 % molar de Itria
YSZ	Zirconia Estabilizada con Itria

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Los óxidos mesoporosos, sintetizados mediante una combinación del método sol-gel y autoensamblaje inducido por evaporación, presentan características excepcionales, incluyendo una alta área superficial, porosidad controlada y una estructura ordenada de poros ajustable en el rango de diámetro de 2–20 nm. El moldeado de estos materiales en forma de películas delgadas abre una amplia variedad de aplicaciones, que van desde sensores hasta supercapacitores y biodispositivos. Es importante destacar que la alta calidad de las películas mesoporosas, caracterizadas por su mínima rugosidad superficial, las hace especialmente adecuadas para su integración en procesos de fabricación de microdispositivos. Además, los poros dentro de estas películas son altamente accesibles y pueden ser diseñados para incorporar diversas especies como solventes, moléculas orgánicas y nanopartículas, permitiendo un control preciso sobre las propiedades del material. La integración potencial de las películas delgadas mesoporosas (*MTF*, por sus siglas en inglés) en las tecnologías contemporáneas de procesamiento de materiales tiene un gran potencial. Su capacidad para ser depositadas sobre diversos sustratos, combinada con su alta área superficial específica y estructura mesoporosa 3D ordenada y accesible, abre numerosas posibilidades. Por ejemplo, se pueden preparar interfaces diseñadas entre diferentes materiales depositando películas sobre varios sustratos o incorporando diversos materiales dentro de la estructura porosa, lo que lleva a alteraciones en la densidad electrónica superficial. En tales casos, se puede inducir la formación de una región de carga espacial, afectando significativamente la química superficial en comparación con los materiales bulk [6], [7]. Además, debido al papel crucial que juegan las interacciones interfaciales, se espera que la conductividad electrónica y/o iónica de las MTF se vea especialmente mejorada. La zirconia estabilizada con itria (*YSZ*) es considerada el material

estándar de electrolito para las celdas de combustible de óxido sólido (*SOFC*, por sus siglas en inglés). Su estabilidad térmica, química y mecánica, además de su alta conductividad iónica, lo convierte en un material funcional interesante y un componente confiable para las *SOFC* y los detectores de oxígeno. Uno de los principales inconvenientes del YSZ para su implementación en *SOFC* es la alta temperatura de operación, que generalmente ronda los 1000 °C. Tales temperaturas altas imponen estrictos requisitos a los materiales utilizados para la construcción de la celda, ya que provocan la degradación de los materiales que componen la celda. Por lo tanto, se invierten esfuerzos significativos en el desarrollo tanto de nuevos materiales como de nuevas morfologías que puedan operar a temperaturas más bajas [9]. En este contexto, el polvo ha sido la morfología más ampliamente explorada para los materiales cerámicos y compuestos, donde la presencia de límites de grano (*GB*, por sus siglas en inglés) juega un papel crucial en las propiedades de transporte iónico, especialmente a escala nanométrica [12], [13]. Knöner et al. [14] han demostrado una mejora significativa (de hasta tres órdenes de magnitud) en la difusión de iones óxido en los bordes de grano en comparación con el YSZ a través del grano en tamaño nanométrico. Estas características destacan el papel crítico de las interfaces en el rendimiento general de las *SOFC*. En busca de reducir las temperaturas de operación, las investigaciones recientes se han centrado en explorar la geometría de las películas delgadas para minimizar el recorrido de los iones óxido dentro del electrolito, mientras se maximiza la interfaz entre el electrolito y el electrodo

1.2. Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten energía química en energía eléctrica y presentan las siguientes ventajas:

- Cuando el combustible es hidrógeno el único residuo 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. Ver Fig 1.1
- Operan silenciosamente, por lo que reducen la contaminación auditiva
- Requieren bajo mantenimiento

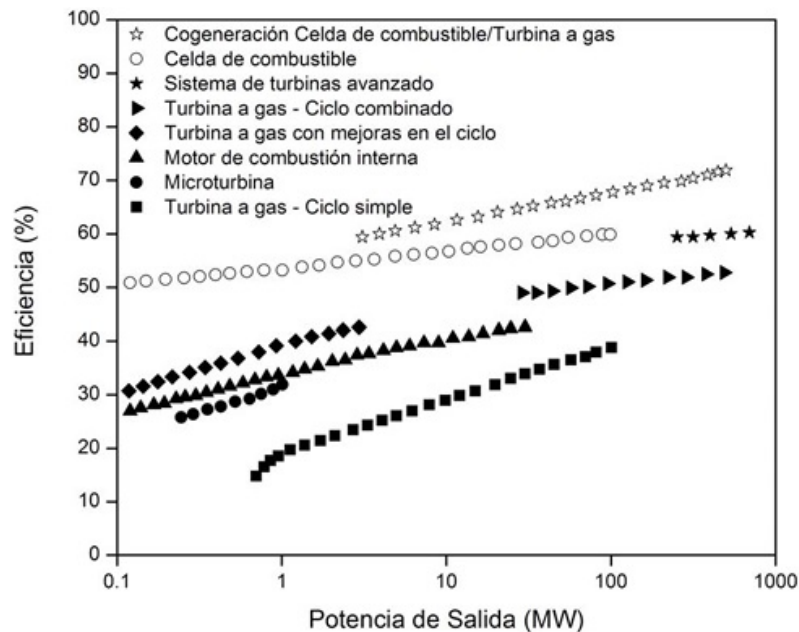


Figura 1.1 Relación entre eficiencia y densidad de potencia para distintos dispositivos de conversión de energía. Adaptado de [3].

1.2.1. Clasificación de las Celdas de Combustible

El principio de funcionamiento de una celda de combustible involucra la reacción electroquímica entre un combustible y un oxidante para producir una corriente eléctrica. Estos dispositivos constan de dos electrodos donde se producen las reacciones de oxidación y reducción y de 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, lo que a su vez determina las condiciones de operación y las características de la energía producida.

La Tabla 1.1 resume los electrolitos típicos utilizados en cada tipo de celda, la temperatura de operación, el rendimiento y el grado de aprovechamiento posible del calor generado para la co-generación ¹; mientras que la Figura 1.2 muestra los reactivos, productos y portadores de carga involucrados en su operación.

Cada tipo de celda puede operar en un determinado rango de potencia (ver Figura 1.3) y tiene sus ventajas y desventajas, todos determinados por las características intrínsecas de la misma [3]. 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

¹Se le llama co-generación al proceso de utilizar el calor residual generado en una celda de combustible para generar energía eléctrica en una central térmica

Tabla 1.1 Temperatura de operación, electrolitos, ánodos y cátodos típicos, eficiencia eléctrica y grado posible de aprovechamiento del calor generado para la co-generación para cada tipo de celda de combustible [1] [2]

Parámetro	<i>AFC</i>	<i>PEMFC</i>	<i>DMFC</i>	<i>PAFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
Temperatura (°C)	60 – 90	70 – 110	80 – 110	150 – 220	600 – 800	650 – 1000
Electrolito	<i>KOH</i> acuoso	Polímero Nafión	Polímero Nafión	Ácido Fosfórico	Li_2CO_3 / Na_2CO_3	$ZrO_2 : Y_2O_3$
Ánodo	<i>Ni</i>	<i>Pt</i>	<i>Pt – Ru</i>	<i>Pt</i>	Cermet	Cermet $Ni/ZrO_2 : Y_2O_3$ $La_{1-x}Sr_xMnO_3$
Cátodo	<i>Pt</i> o <i>Li/NiO</i>	<i>Pt</i>	<i>Pt – Ru</i>	<i>Pt</i>	<i>NiO</i>	
Eficiencia Eléctrica (%)	60	40 – 45	30 – 35	40 – 45	50 – 70	50 – 60
Co-generación	Ninguno	Bajo	Ninguno	Aceptable	Alto	Alto

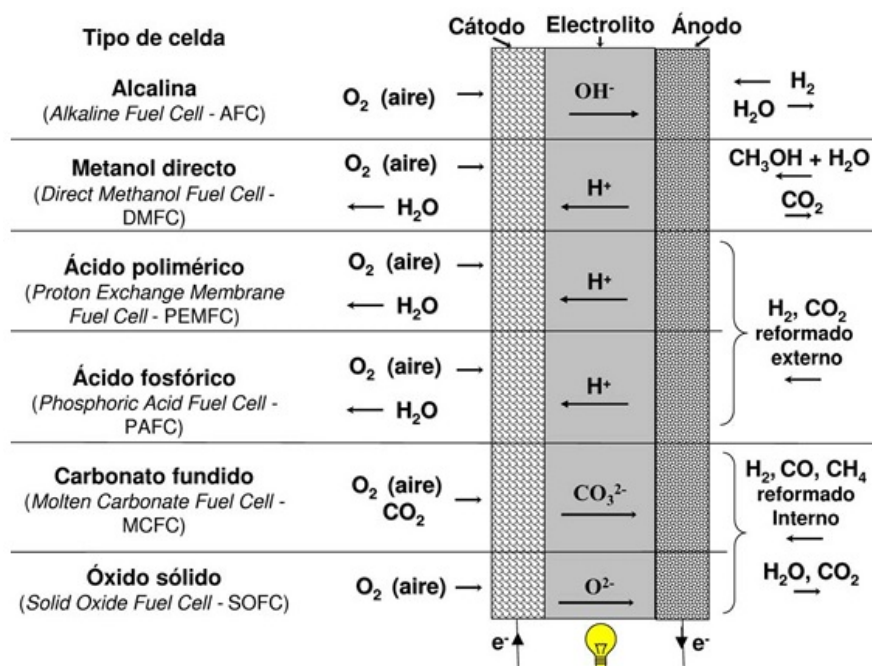


Figura 1.2 Resumen de los principales tipos de celdas de combustible, junto con sus reactivos y productos característicos. Tomado de [4].

(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.

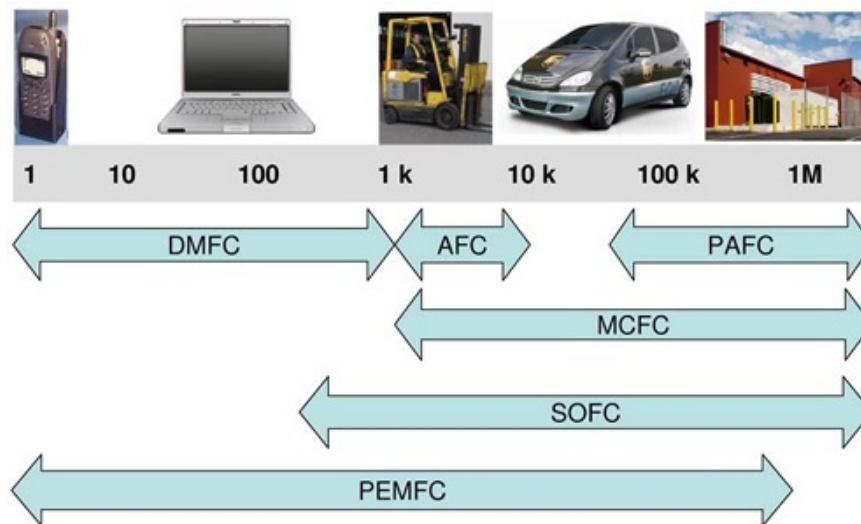


Figura 1.3 Rango de potencia típico de distintos tipos de celdas de combustible y sus aplicaciones asociadas. Tomado de [3].

En la actualidad, el mercado de las celdas de combustible es aún 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 [3]. Además, en el caso de las celdas que requieren hidrógeno para operar, la falta de infraestructura que permita el abastecimiento de ese combustible también limita su comercialización. Por ese motivo, son muy importantes

los esfuerzos tendientes a mejorar el diseño y balance de planta ² y a disminuir el costo de los componentes de las celdas sin perjudicar la vida útil y el rendimiento de las mismas. En este trabajo nos enfocaremos en las *SOFC*.

1.2.2. Celdas de combustible de óxido sólido

Las celdas de combustible de oxido solido pueden generar potencia eléctrica en un amplio rango (ver Figura 1.3) y el calor producido puede ser utilizado en ciclos de co-generación con centrales térmicas. Además, pueden operar con combustibles fósiles como metano y

²Se llama Balance de planta a todos los sistemas auxiliares de la celda que incluyen el suministro de reactivos, el manejo térmico y la evacuación de productos.

monóxido de carbono, lo que las hace atractivas para su utilización en una etapa de transición entre estos y el hidrógeno.

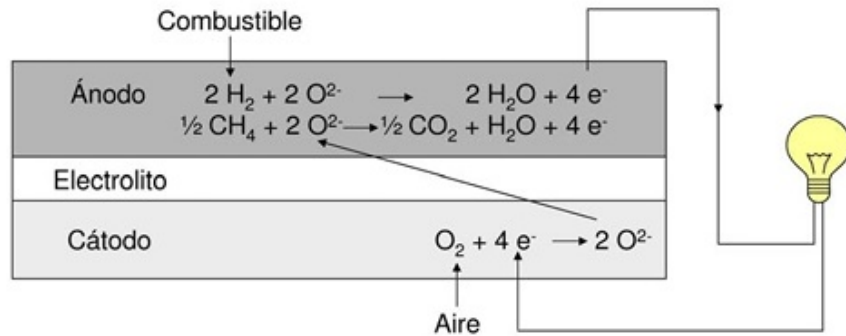


Figura 1.4 Esquema del principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) y del flujo de carga involucrado. Tomado de [5].

En la Figura 1.4 se observa el principio de operación y el flujo de carga para una celda de combustible de óxido sólido. El oxígeno, tomado generalmente del aire, se reduce en el cátodo con los electrones provenientes del circuito externo. Luego, los iones de oxígeno (O_2) atraviesan el electrolito hacia el ánodo, donde se produce la oxidación del combustible y la liberación de electrones al circuito exterior.

Las SOFCs convencionales utilizan como cátodo el óxido mixto de lantano y estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), como ánodo una mezcla de níquel y YSZ $\text{Ni} - (\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($\text{Ni} - \text{YSZ}$). Para que los iones de oxígeno puedan difundirse eficientemente a través del electrolito, estas celdas deben operar a altas temperaturas, típicamente entre 800 y 1000 °C [6] (ver Figura 1.5). Sin embargo, este requerimiento térmico impone el uso de materiales costosos para los interconectores, como las cromitas de lantano (LaCrO_3). Con el objetivo de reducir la temperatura de operación, se han desarrollado dos estrategias principales: la utilización de electrolitos más delgados [7] y la incorporación de nuevos materiales con mayor conductividad iónica, como el $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ (ver Figura 1.5). Estas mejoras permiten el funcionamiento eficiente de las celdas en un rango de temperatura más bajo, entre 500 y 700°C, dando lugar a las llamadas SOFC de temperatura intermedia (IT-SOFC). Esto, a su vez, permite emplear materiales de interconexión menos costosos.

El voltaje de salida de una SOFC (E) está dado por:

$$E = E_0 - (\Delta U_{\text{Catodo}} + \Delta U_{\text{Anodo}} + \Delta U_{\text{Electrolito}}) \quad (1.1)$$

donde E_0 es voltaje de la celda a circuito abierto y ΔU_{Catodo} , ΔU_{Anodo} y $\Delta U_{Electrolito}$ son los sobrepotenciales en el cátodo, el ánodo y el electrolito, respectivamente.

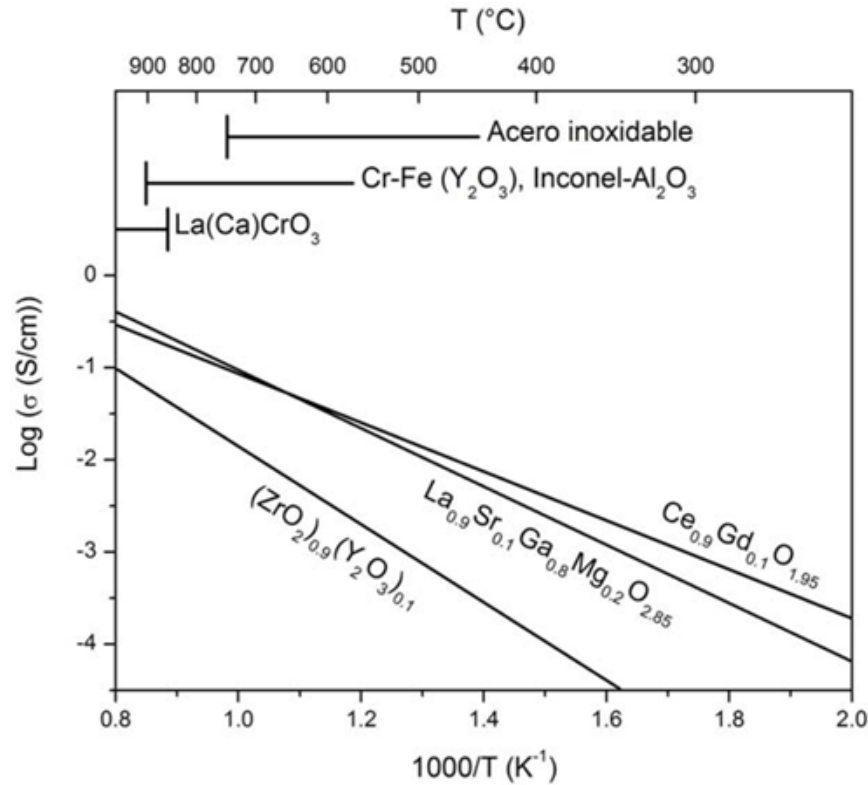


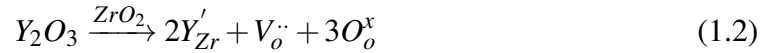
Figura 1.5 Conductividad específica en función de la inversa de la temperatura para diversos electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Se indica además el rango de operación térmica de algunos materiales típicos de interconexión. Tomado de [4].

A medida que disminuye la temperatura de operación, el voltaje de salida disminuye porque aumentan los sobrepotenciales de cada uno de sus componentes (Ver figura 1.4). Dado que el sobrepotencial catódico es el que más aumenta, el rendimiento de las *IT – SOFCs* se encuentra limitado principalmente por este sobrepotencial. Por lo tanto, es necesario mejorar el rendimiento electroquímico de los cátodos optimizando su microestructura y composición.

1.2.3. Zirconia estabilizada con itria

La zirconia estabilizada con itria (YSZ) es ampliamente considerada el material estándar para el electrolito en las *SOFC* [8]. Su estabilidad térmica, química y mecánica, además de su alta conductividad iónica [9], lo convierte en un material funcional interesante y un componente confiable para este tipo de dispositivos.

Al dopar ZrO_2 con Y_2O_3 , algunos iones Zr^{4+} en la red son reemplazados por iones Y^{3+} . Para mantener la neutralidad de carga, por cada dos iones Y^3 incorporados se genera una vacante de oxígeno ($V_o^{\cdot\cdot}$). En la notación de Kröger-Vink, esto es:



Donde Y'_{Zr} representa un ion de itrio ocupando un sitio de zirconio con carga efectiva negativa, $V_o^{\cdot\cdot}$ indica una vacante de oxígeno con carga efectiva +2, y O_o^x corresponde a un ion oxígeno en su sitio regular sin carga neta. Estas vacantes favorecen la movilidad de los iones O^{2-} en la red, por lo que la conductividad iónica de la YSZ depende directamente de la concentración de Y_2O_3 .

El YSZ existe en diversas estructuras cristalinas según el dopaje, algunas de las cuales se muestran en la Figura 1.6. En la Figura 1.6(a), se muestra ZrO_2 /YSZ monoclinico (para YSZ, la única diferencia es que algunos de los átomos de Zr son sustituidos por Y y por cada dos Y hay una vacancia de Oxígeno, por lo que los parámetros de la red difieren). En esta estructura, se forman poliedros compartidos en los bordes por átomos de Zr coordinados en siete lugares. Para la zirconia tetragonal, mostrada en la Figura 1.6(b), el número de coordinación de Zr aumenta en uno, resultando en cubos distorsionados. La zirconia cúbica (Figura 1.6(c)), que exhibe la estructura CaF_2 , también presenta átomos de zirconio coordinados de manera cúbica (sin distorsión).

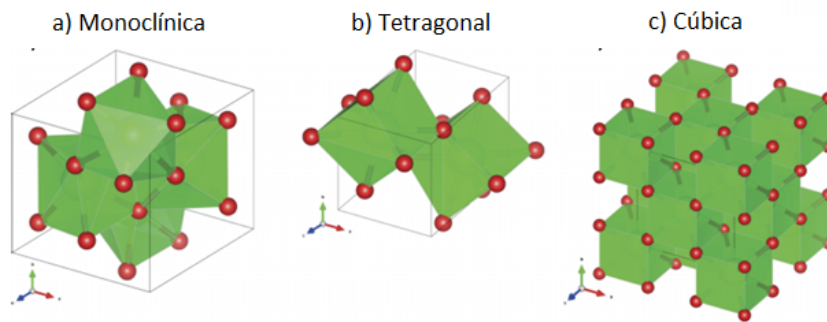


Figura 1.6 Diversas estructuras cristalinas de zirconia estabilizado con itria (YSZ) identificadas en diagramas de fase. Tomado de [10][11].

Para bajas concentraciones, la conductividad iónica aumenta rápidamente con el número de defectos, pero alcanza un máximo en $8mol\%$ donde presenta estructura cúbica. Se ha argumentado que, para concentraciones más altas, las interacciones entre defectos reducen la conductividad, siendo el aumento de la interacción electrostática entre los cationes dopantes y las vacantes el factor dominante [12]. La estructura atómica local y la distribución de los

dopantes en *YSZ* ha sido el tema de mucha investigación teórica y experimental. Según los resultados de dispersión de neutrones difusa, se ha informado que las $V_o^{\cdot\cdot}$ se asocian preferentemente en pares a lo largo de direcciones $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ para concentraciones de dopantes entre 10 y 24 mol %, sin formar una fase con orden de largo alcance [13]. También se ha estudiado la coordinación de oxígeno de los iones metálicos dentro de *YSZ*. Trabajos iniciales sugirieron que una estructura de defectos tipo vecino más cercano (*NN*), con $V_o^{\cdot\cdot}$ en la primera capa de coordinación de Y^{3+} , era prevalente en base a la difracción de neutrones, espectroscopía de absorción de rayos X (*EXAFS*) y a resultados de un modelo simple de carga puntual [14][15].

1.2.4. Influencia de la composición y la estructura

Las celdas convencionales utilizan un conductor electrónico como material de cátodo. En este caso, la reacción de reducción de oxígeno solo puede ocurrir donde el oxígeno, el cátodo y el electrolito están en contacto para que los iones O_2 puedan pasar al electrolito. Esta zona se denomina Triple Phase Boundary- *TPB*. En cambio, conductores mixtos pueden conducir electrones e iones por lo que la reacción de reducción de oxígeno puede ocurrir dentro del electrodo en una región continua a la interfase electrodo-oxígeno, presentando mayor actividad catalítica que los conductores electrónicos puros para la reducción del oxígeno [16]. La figura 1.7 esquematiza las etapas de reducción del oxígeno y sus correspondientes ecuaciones en la notación Kröger-Vink [17].

El estudio de nuevas composiciones es la estrategia para disminuir el sobrepotencial catódico que más se encuentra desarrollada en la literatura [4][18]. Estas investigaciones se encuentran orientadas principalmente a tres tipos de óxidos: las perovskitas, los de estructura tipo K_2NiF_4 y las perovskitas dobles, aunque también se orienta al diseño de compuestos del mismo material que el electrolito y de conductores electrónicos [19] o del mismo material que el electrolito y de conductores mixtos[20].

Otra estrategia para reducir el sobrepotencial es optimizar la estructura. En general, los estudios sobre el rol de la estructura en el rendimiento catódico se orientan a la variación del tamaño de partícula, del tamaño de cristalita y del área superficial. Esto se logra, en la mayoría de los casos, variando los parámetros de deposición de cada técnica en particular.

El uso de cátodos nanoestructurados con alta relación área/volumen mejorara la actividad catalítica de los mismos para la reacción de reducción de oxígeno y el rendimiento de la celda [18]. Sin embargo, existe la gran dificultad de que los materiales deben ser química, estructural y morfológicamente estables en las condiciones de operación de las celdas (temperatura y atmósfera).

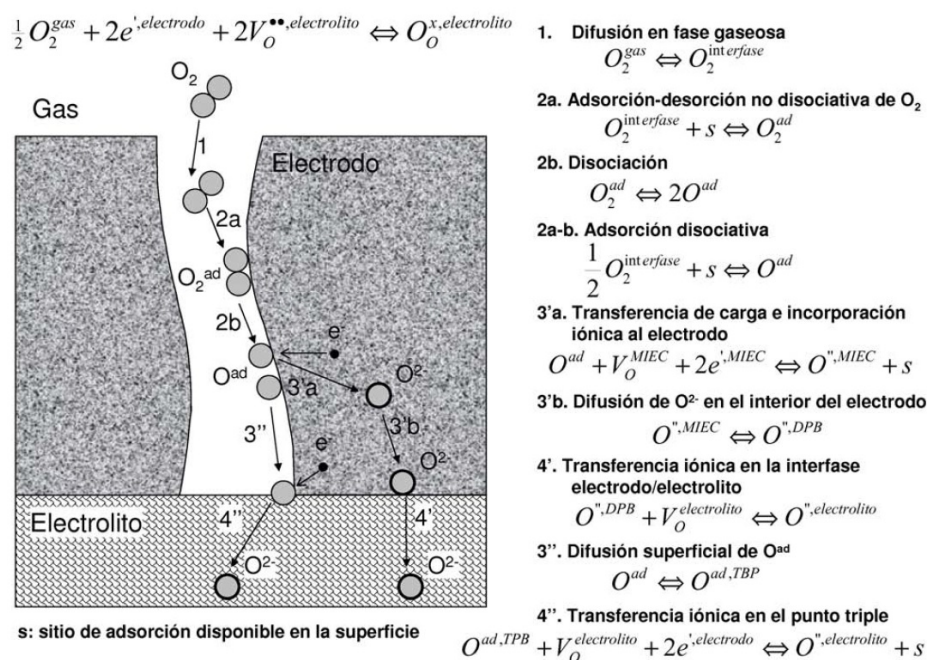


Figura 1.7 Etapas de la reacción de reducción de oxígeno reportados o teorizados en la literatura y sus correspondientes ecuaciones en la notación de Kröger-Vink. [17]

1.3. Síntesis de óxidos mesoporosos

1.3.1. Precursores y reacciones sol-gel

La síntesis de óxidos mesoporosos combina el autoensamblado de surfactantes con las reacciones de tipo sol-gel, es decir la hidrólisis-condensación de precursores inorgánicos.

Los soles y los geles son dos formas de la materia conocidas desde hace muchísimo tiempo debido a que existen en la naturaleza. El primer sol preparado en el laboratorio fue una suspensión coloidal de oro sintetizada por Faraday en 1853. Un sol es una suspensión coloidal estable de partículas en un líquido y un gel es una estructura porosa tridimensional continua de sólido interconectada con una fase líquida también continua. El proceso sol-gel puede definirse como una ruta coloidal que permite obtener un cerámico con una etapa intermedia que incluye los estados sol y/o gel. Este tipo de síntesis se realiza a temperaturas moderadas y en solventes acuosos u orgánicos. Estas condiciones de síntesis “suaves” hacen que sea posible:

- obtener fases amorfas o cristalinas metaestables
- incorporar moléculas orgánicas o biológicas al material final
- procesar los materiales obtenidos de diversas maneras

Por lo tanto, pueden obtenerse mediante esta técnica óxidos, materiales híbridos orgánico inorgánicos y otros compuestos procesados como films, polvos, fibras, etc. La combinación de las distintas particularidades de esta técnica explican la gran cantidad de usos y aplicaciones que presentan los productos obtenidos mediante la misma.

Un control preciso del tipo de precursor, el tipo de solvente y su pH , incorporación de catalizadores y las concentraciones de las distintas especies permite controlar el tamaño, la forma y la química superficial de los polímeros inorgánicos y, por ende, influye en las características del material final. Además, es importante tener en cuenta que en las reacciones sol-gel la cinética juega un papel fundamental, resultando posible obtener ordenes muy distintos, por ejemplo, fases metaestables o materiales amorfos. Para mas detalles del proceso sol-gel puede consultarse la referencia [21]

1.3.2. Surfactantes y procesos de autoensamblado

Hay una gran familia de agentes moldeantes, en este trabajo hemos utilizado copolímeros tribloque pluronic F127 (F127) y óxidos de etileno Brij58 (B58). Los agentes moldeantes son anfifílicos, es decir: presentan una o mas regiones hidrofóbicas y una o mas regiones hidrofílicas. Cuando la concentración es baja estos compuestos se encuentran solubilizados en el medio y no interactúan entre ellos. Al aumentar su concentración en un medio polar, cada parte de la molécula comienza a interactuar buscando formas mas estables. Las partes hidrofóbicas se repliegan entre si solubilizandose mutuamente, mientras que las secciones hidrofóbicas quedan expuestas. Esta nueva configuración se la denomina micela y la concentración a la cual comienzan a aparecer se conoce como concentración micelar crítica (CMC). A medida que la concentración aumenta, estas micelas pueden comenzar a interactuar entre si, dando lugar a uno o más arreglos ordenados, conocidos como cristales líquidos. Este proceso (figura 1.8) se denomina autoensamblado y puede definirse como el ordenamiento de moléculas sin influencia externa.

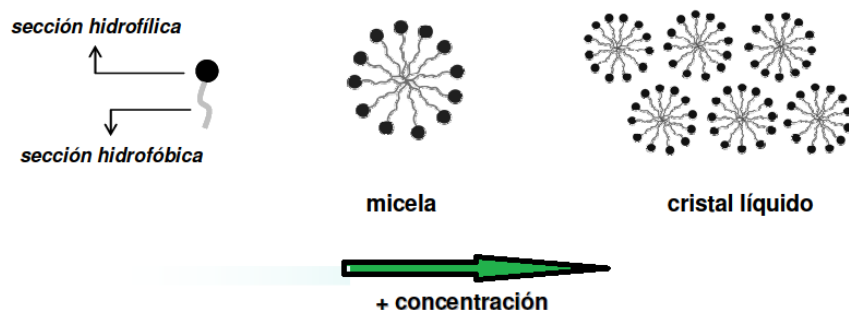


Figura 1.8 Esquema representativo del proceso de autoensamblado.

Por último, es importante destacar que, gracias al estudio profundo realizado por las comunidades de polímeros y surfactantes, en la actualidad se conocen una gran variedad de moléculas que dan lugar a arreglos supramoleculares. Además, existe un gran conocimiento de sus características fisicoquímicas, como sus diagramas de fase, etc. Para una descripción más profunda de estos sistemas pueden consultarse las referencias [22]

1.3.3. Autoensamblado inducido por evaporación

Previamente se describió la base de la síntesis de materiales mesoporosos: las reacciones sol-gel y el autoensamblado de moléculas anfifílicas. Para obtener un material mesoporoso ordenado es necesario que ambos procesos ocurran en sincronía y que ambos bloques de construcción (micelas y óxido en formación) interactúen de manera apropiada. Más allá del método de síntesis elegido, todos los estudios mecanísticos de la formación de materiales mesoporosos indican que la interacción entre el precursor inorgánico y el molde es crucial para controlar el material final obtenido. En 1997, el grupo de Brinker presentó la síntesis de films delgados mesoporosos mediante dip coating, a partir de soluciones diluidas de agente moldeante, precursor y agua en un solvente volátil [23][24]. Este método, que se denominó Autoensamblado Inducido por Evaporación (AEIE) fue, a partir de ese momento, el más utilizado para obtener films delgados mesoporosos de las más diversas composiciones y estructuras. Un esquema de lo que ocurre durante el AEIE puede observarse en la Figura 1.9.

Para preparar un óxido mediante AEIE se parte de una solución de un precursor inorgánico y un agente moldeante en una mezcla agua/alcohol (u otro solvente volátil), en la cual la concentración del molde es menor a la CMC. Es decir, la solución de partida es homogénea y no presenta micelas. A medida que el solvente se evapora (en el caso de dip coating, al extraer el sustrato), la concentración del agente moldeante aumenta en forma progresiva hasta que comienza el autoensamblado en micelas y, a mayores concentraciones, en cristales líquidos.

Desde el primer reporte de este tipo de síntesis, se han realizado una gran cantidad de estudios para determinar cómo ocurre el AEIE y cuáles son los factores que afectan el tipo de material obtenido. Este tipo de estudios se ha realizado mediante diversas técnicas que permiten seguir *insitu* la evolución del sistema. Estas permitieron afirmar que la formación de una dada fase ordenada o no depende de muchas variables, siendo las principales:

- El precursor y su grado de condensación.
- El molde.

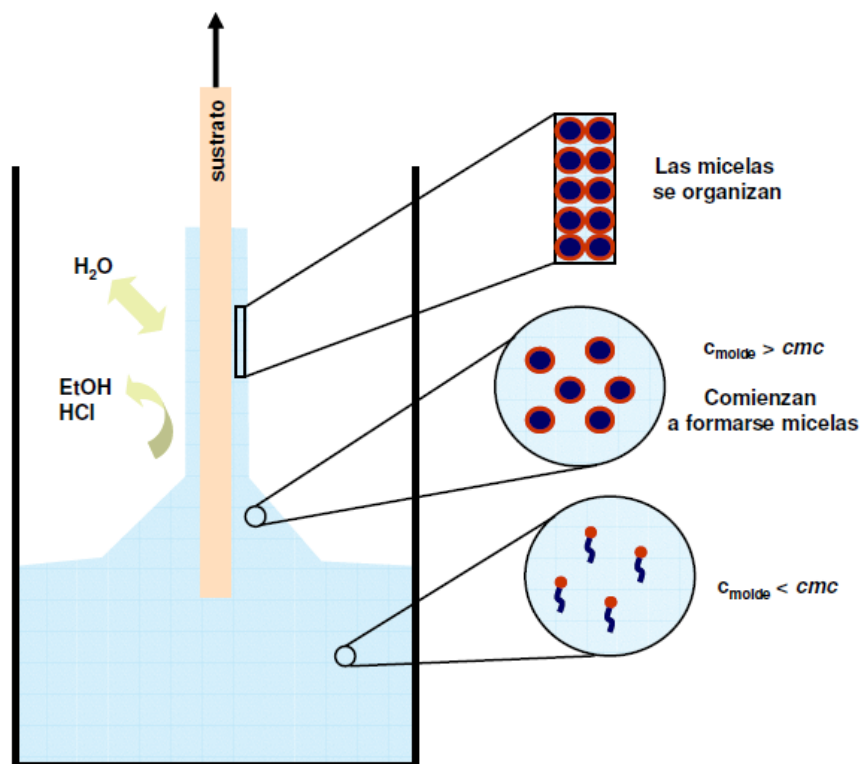


Figura 1.9 Esquema del proceso de autoensamblado inducido por evaporación. Extraído de [25].

- La concentración de las especies presentes en solución y el espesor final del film que ésta determina.
- La velocidad de evaporación del solvente.
- La humedad ambiente.

Se ha establecido claramente que es necesario que ocurra la separación de fases y la organización de las micelas antes de que el medio se vuelva demasiado rígido (debido a la condensación y el aumento de la viscosidad por evaporación) como para que la transición desorden orden tenga lugar [26]. Un esquema de esta “carrera por el orden” y sus consecuencias puede verse en la Figura 1.10.

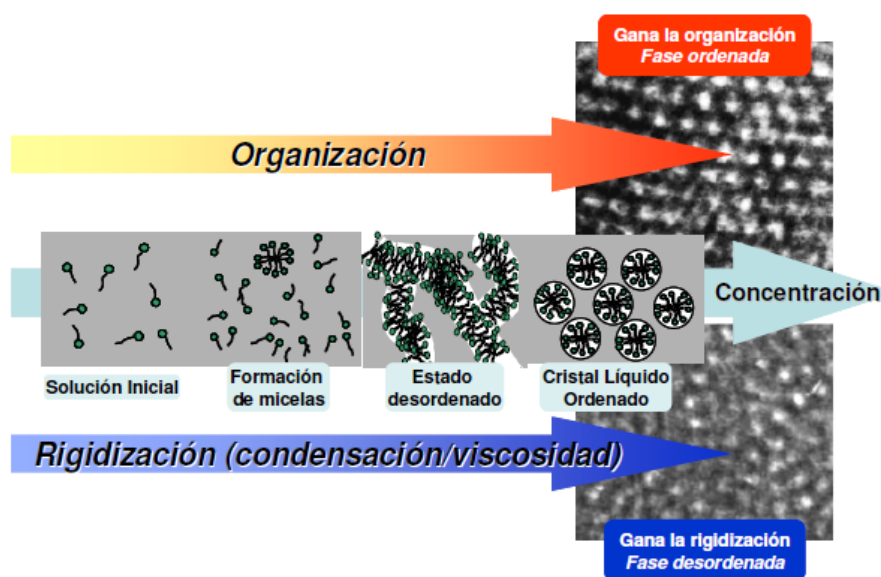


Figura 1.10 Esquema de los posibles resultados de la “carrera por el orden” durante la formación de mesoestructuras por autoensamblado inducido por evaporación (AEIE). Adaptado de la referencia [26].

1.4. Organización de la tesis

Esta tesis se centra en el estudio del Zirconia estabilizada con itria, un material ampliamente utilizado como electrolito sólido en celdas de combustible de óxido sólido. La motivación principal de este trabajo es desarrollar una versión nanoestructurada de este material mediante el método sol-gel, combinado con una técnica de fabricación basada en autoensamblado inducido por evaporación. Se espera que esta estrategia mejore el rendimiento electroquímico de las celdas, como se discute en el presente capítulo.

En el Capítulo 2 se describen de manera general los distintos métodos empleados a lo largo del trabajo. Se detalla la síntesis de películas delgadas mediante el método sol-gel, así como los tratamientos térmicos aplicados posteriormente. También se describen las técnicas utilizadas para la caracterización estructural y morfológica, junto con los procedimientos empleados en la caracterización electroquímica. Por otra parte, se presenta la implementación de simulaciones basadas en teoría del funcional de la densidad con el método del camino de mínima energía (*DFT-NEB*), enfocadas en la determinación de la energía de activación asociada al transporte iónico, cuyos resultados se discutirán en el capítulo 4.

El Capítulo 3 está dedicado a la caracterización estructural y electroquímica de muestras de *YSZ* con una concentración del 4% molar de itria. Uno de los principales desafíos asociados al uso de óxidos mesoporosos es mantener un adecuado transporte iónico sin

comprometer la integridad de la estructura porosa. Con este objetivo, las muestras fueron sometidas a distintos tratamientos térmicos en un rango de temperaturas entre 350°C y 800°C. Se analizó cómo responde la estructura mesoporosa ante estas condiciones y luego de ser sometidas a la caracterización por EIE hasta 650 °C. Se compararon los resultados con los obtenidos en muestras densas.

Para entender a escala subnanométrica las propiedades del material y sustentar los resultados experimentales del capítulo 3, en el Capítulo 4 se abordó el estudio de *YSZ* mediante simulaciones computacionales basadas en la teoría del funcional de la densidad (*DFT*). Para esto, se contó con la guía de la Dra. Valeria Ferrari y del Dr. Dilson Juan en la planificación y análisis de las simulaciones computacionales. Se comenzó analizando una celda cúbica representativa del material en su fase volumétrica (bulk), con el fin de entender el transporte iónico en un monocristal ideal de *YSZ*. A continuación, se realizaron simulaciones de superficies, específicamente la cara [111], para explorar los efectos estructurales asociados a la nanoestructuración. Mediante cálculos del tipo *NEB*, se simuló el mecanismo de migración de iones oxígeno tanto en el bulk como en la superficie, y posteriormente se estableció una relación entre los resultados obtenidos y los mecanismos de transporte iónico en interfaces mesoporosas reales.

El Capítulo 5 extiende el estudio experimental realizado en el capítulo 3, pero enfocado en composiciones de *YSZ* con un 10 % molar de itria. Se sintetizaron películas densas y mesoporosas por el método sol-gel, utilizando distintos agentes moldeantes: Pluronic F127 y Brij58, lo que permitió explorar tres niveles de porosidad (películas densas, y películas mesoporosas obtenidas con B58 y F127, respectivamente). Las muestras se sometieron a tratamientos térmicos controlados, incluyendo un tratamiento prolongado y suave (2 horas a 500 °C) y un tratamiento tipo flash (30 minutos a 750 °C), con el objetivo de evaluar los efectos de condiciones térmicas contrastantes sobre la microestructura del material.

Posteriormente, se realizaron mediciones de impedancia electroquímica de forma transversal sobre las películas, así como en configuraciones de celda simétrica del tipo film + *YSZ*10 cristalino + film. El análisis de los resultados se centró en comparar el comportamiento electroquímico en función de la porosidad de las películas. Las mediciones se llevaron a cabo en un amplio rango de temperaturas y bajo distintas presiones parciales de oxígeno, lo que permitió discriminar los distintos procesos electroquímicos y su dependencia con la disponibilidad de oxígeno en el sistema.

Finalmente, el Capítulo 6 estará dedicado a presentar las conclusiones generales del trabajo. Allí se discutirán los principales hallazgos obtenidos a lo largo de los capítulos anteriores, así como su relevancia en el contexto del diseño de materiales nanoestructurados para aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido.

Capítulo 2

Metodología

En este capítulo se describirán los métodos de síntesis, caracterización y las herramientas para la implementación de calculo computacional. Los procedimientos empleados se describirán en forma genérica, ya que las particularidades se tratarán en los capítulos correspondientes.

2.1. Procedimientos de Síntesis

2.1.1. Esquema General del Proceso

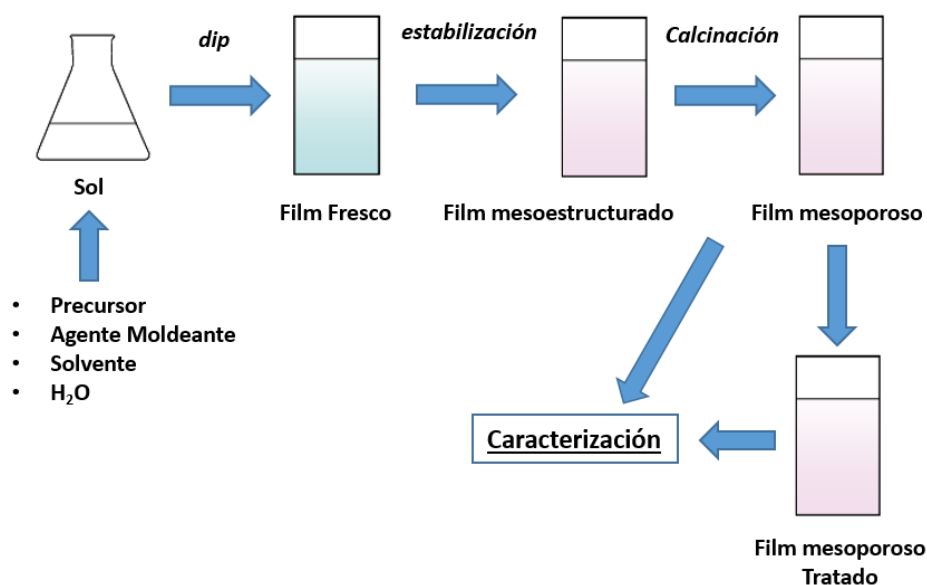


Figura 2.1 Esquema general del proceso para la obtención de películas delgadas mesoporosas.

2.1.2. Preparación de los soles

A lo largo de este trabajo se prepararon diversos tipos de soles, con el objetivo de obtener óxidos de distinta composición y morfología. La receta y el desarrollo del método de síntesis fueron realizados por el Dr. Andrés Zelcer, con quien se colaboró.

La composición de todos los soles incluyó siempre:

- Precursores de los metales que formarán el óxido.
- Agente moldeante, que da lugar a los poros.
- Solvente volátil.
- Agua, que actúa como reactivo para la formación del óxido.

Los soles se prepararon mezclando, bajo agitación continua, en primer lugar el precursor con el solvente, luego el agente moldeante y finalmente el agua (el agua utilizada fue obtenida a partir de un equipo E-pure (Millipore)). Es a partir de este último agregado que pueden comenzar las reacciones de hidrólisis y condensación, por lo que se considera éste como el tiempo de inicio de la reacción sol gel.

La agitación del sol es fundamental, ya que es necesario minimizar la presencia de gradientes de concentración en la solución, que podrían provocar reacciones no deseadas (por ejemplo, la hidrólisis no controlada del precursor).

Los soles se mantuvieron a -18°C a lo largo de toda su vida útil, llevándose a temperatura ambiente únicamente para la preparación de los films. De esta manera, las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación del precursor disminuyen de tal manera que pueden considerarse nulas. A continuación se detallan los reactivos y procedimientos empleados.

2.1.3. Depósito de películas delgadas

A continuación se detalla el procedimiento de preparación de films así como el tratamiento que recibieron tras la síntesis.

2.1.4. Selección de sustratos

Como sustratos para la preparación de los films se utilizaron:

- portaobjetos de vidrio
- obleas de Silica fundida amorfa

- Si con capa térmicamente crecida de SiO_2
- cristales comerciales de YSZ con orientación $\langle 100 \rangle$, 2 pulgadas, espesor 0,5mm, pulido de ambas caras [27]

Los portaobjetos de vidrio fueron lavados con potasa cáustica y luego enjuagados con agua corriente, agua destilada y agua ultrapura (18 M Ω ·cm), en ese orden. Inmediatamente antes de preparar el film todos los sustratos se limpiaron con acetona, luego alcohol etílico, en ambos se usó papel tissue para físicamente frotar la superficie. Finalmente fueron secados al aire en una estufa a 130 °C. Las obleas de Si fueron cortadas del tamaño apropiado, utilizando una punta diamantada en las obleas de Si, enjuagadas con etanol momentos antes de ser utilizadas. En todos los casos, los sustratos se manipularon cuidadosamente utilizando pinzas y/o guantes, para evitar la contaminación por el contacto con la piel, que impide que el film se adhiera en forma pareja.

2.1.5. Depósito por el método de dip coating

La técnica de dip coating implica sumergir el sustrato a recubrir en una solución (en este caso el sol), retirar el sustrato a velocidad controlada y dejar evaporar el solvente para que se conforme el recubrimiento por reacción de los elementos presentes en la solución. Las etapas del proceso se muestran en la Figura 2.2.

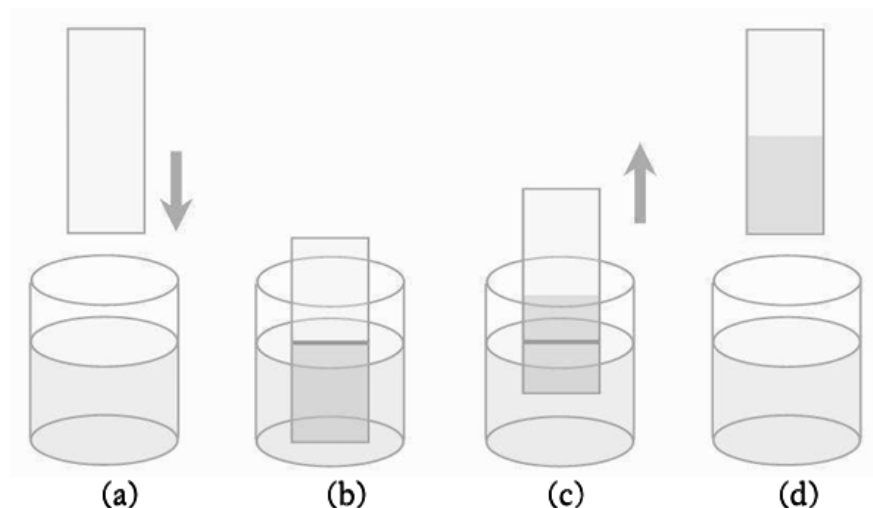


Figura 2.2 Esquema del proceso de dip coating: a) Inmersión de la muestra en la solución; b) La zona a recubrir permanece sumergida en la solución; c) Inicio del proceso de deposición; d) Formación del film delgado mediante la evaporación del solvente y la reacción de las especies presentes en la solución.

La velocidad de extracción del sustrato y la humedad relativa (HR) del ambiente son factores que determinan tanto la calidad de la mesoestructura obtenida como el espesor del film, por lo que deben ser cuidadosamente controlados. El equipo de dip coating pertenece al grupo de química de nanomateriales de la gerencia química del CAC–CNEA y se muestra en la figura 2.3). El mismo consta de una estructura metálica con un cabezal móvil ascendente-descendente, dirigido por un tornillo de avance que es girado por un motor eléctrico de corriente continua. La velocidad del motor, y en consecuencia, del depósito de la película, es controlada por medio de una fuente de tensión variable.

Todo el conjunto se encuentra dentro de una caja de acrílico, lo que permite modificar la atmósfera en la que se realiza el film y eliminar la presencia de corrientes de aire, que impedirían un secado uniforme del mismo. La humedad dentro de la caja se controló mediante el ingreso de vapor de agua, si se deseaba aumentar la humedad relativa (HR). Para la preparación del film, el sustrato fue fijado al cabezal móvil mediante una pinza y bajo él se colocó un vaso de precipitado con el sol elegido. El equipo permite realizar films a velocidad constante, que puede variarse entre $0,2\text{mm/s}$ y 4mm/s .

En algunos casos, la preparación se realizó mediante un tratamiento de dos etapas denominado *WVT* (del inglés, Water Vapor Treatment): en primer lugar se deposita el film y una vez que se hubo secado se lo expone por unos segundos a vapor de agua. Luego del primer secado, el aspecto del film es inhomogéneo y blanquecino. Con el tratamiento con vapor se promueve la difusión de agua en el film, permitiendo la reorganización de la estructura y después del segundo secado, el film tiene un aspecto homogéneo y transparente y la mesoestructura está desarrollada[28][29].

2.1.6. Tratamientos post-síntesis

Para “congelar” la estructura obtenida y evitar su deterioro durante la eliminación del agente moldeante, se ha determinado la necesidad de exponer los films a una serie de pasos de estabilización antes de la calcinación. Este tratamiento permite eliminar gradualmente el etanol y el ácido que contienen los films, aumentando el grado de polimerización de la red inorgánica, al mismo tiempo que se optimiza la separación de fases entre el agente moldeante y el óxido[30]. En primer lugar, los films fueron conservados en una cámara de humedad relativa controlada. Para 50 % de HR , se utilizó una solución saturada de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : 5\text{H}_2\text{O}$. Una vez transcurridas la etapa de humedad controlada, los films se trasladaron a una estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y, finalmente, se colocaron en una estufa a $130\text{ }^\circ\text{C}$. La calcinación se realizó en un horno de mufla provisto de un controlador de temperatura, con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de calcinación de $350\text{ }^\circ\text{C}$, manteniendo ésta durante dos

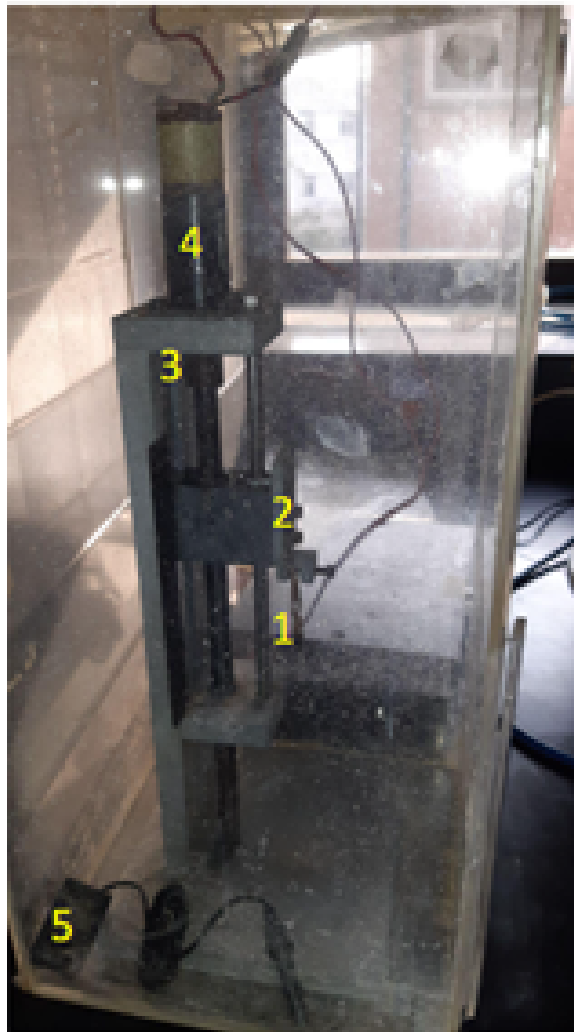


Figura 2.3 Equipo utilizado para realizar el proceso de dip coating: 1) Pinza, 2) Cabezal móvil ascendente-descendente, 3) Tornillo de avance, 4) Motor eléctrico y 5) Sensor de humedad y temperatura.

horas. El enfriamiento se realizó por convección dentro del horno abriendo completamente la puerta para favorecer la disipación del calor. La temperatura de 350 °C permite la máxima eliminación del agente moldeante con el mínimo deterioro de la estructura tridimensional del óxido [30].

2.2. Caracterización estructural y morfológica

A continuación se describirán las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales obtenidos, incluyendo detalles sobre el tipo de preparación de la muestra requerido para cada

caso. En aquellas técnicas de uso poco habitual, se hará una descripción más detallada de los procedimientos.

2.2.1. Microscopía electrónica de barrido

A lo largo de este trabajo, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). Las medidas de MEB se llevaron a cabo en un microscopio: un equipo Zeiss, modelo SUPRA 40 (CMA, FCEyN - UBA). En el Microscopio Electrónico de Barrido se realizaron observaciones del arreglo poroso superficial y en algunos casos medidas de espesor de los films. En este último caso, fue necesario colocar los films de canto adheridos mediante cinta conductora al soporte de aluminio o latón. En todos los casos, las micrografías obtenidas fueron analizadas mediante el programa *ImageJ*.

2.2.2. Difracción de rayos X

Para detectar la presencia de fases cristalinas en los materiales sintetizados, se utilizó Difracción de rayos X (DRX) en modo incidencia rasante. En esta modalidad, el sustrato se encuentra fijo a un dado ángulo y únicamente rota el detector. Esto hace que el haz irradie una zona más amplia de la muestra y penetre en el film sin impactar sobre el sustrato, permitiendo maximizar la señal. Las medidas se realizaron de 20° a 80° en un equipo panalytical empyrean perteneciente al grupo de química de nanomateriales de la gerencia química del CAC-CNEA. Cuando los óxidos resultaron cristalinos, se utilizó la ecuación de Scherrer (2.1), que incorpora la corrección por el ancho instrumental, como aproximación al tamaño de cristalita (L).

$$L = \frac{0,9\lambda}{\sqrt{B^2(2\theta) - b^2\cos\theta}} \quad (2.1)$$

Donde: θ = posición angular del máximo del pico analizado, B = ancho de pico a media altura en 2θ en radianes b = ancho instrumental, λ = longitud de onda de irradiación; $Cu - K\alpha = 1,5418\text{\AA}$. El ancho instrumental fue previamente caracterizado para el equipo y se registró $b = 0,00135 + 0,00008.\theta + 0,00147.\theta^2$

2.2.3. Medición de espesor y porosidad accesible

El espesor y la porosidad de los films son variables fundamentales a la hora de interpretar resultados y pensar en aplicaciones, y por lo tanto deben medirse de manera confiable. A

continuación se describen los métodos utilizados en este trabajo, que permiten obtener en forma conjunta el espesor, la porosidad accesible y otras propiedades de films delgados mesoporosos, como la densidad. En el caso de espesor, se realizaron además medidas de *MEB*.

Reflectometría de rayos X

La Reflectometría de Rayos X (*XRR*) permite obtener con gran confiabilidad, el espesor y el ángulo crítico de films delgados altamente homogéneos, depositados sobre sustratos planos. Las mediciones se realizaron en el mismo equipo que las de *DRX*. Se utilizó un paso de $0,008^\circ$ y se realizó un barrido de $0,1^\circ$ a 4° .

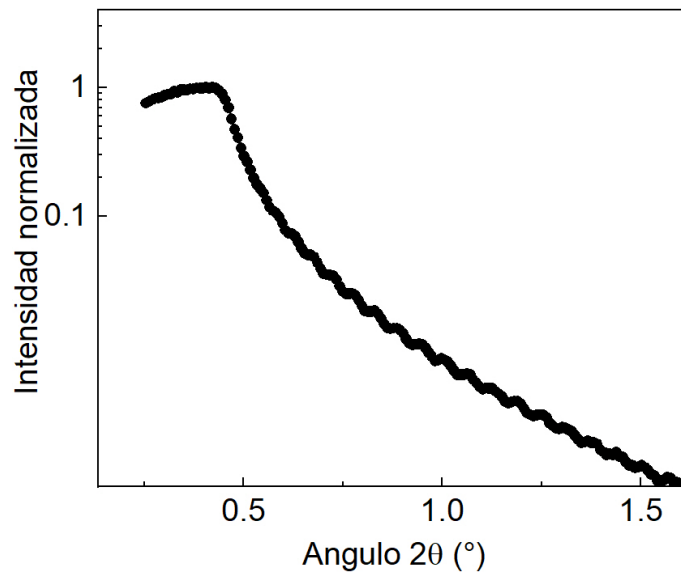


Figura 2.4 Difractograma obtenido en modo reflectometría para un film delgado mesoporoso de YSZ.

A partir del difractograma (véase un ejemplo en la Figura (2.4)), se puede obtener el espesor (d) y el ángulo crítico (θ_c) utilizando la Ley de Bragg modificada (en eq:2.2).[31]).

$$\text{sen}^2 \theta_M = \text{sen}^2 \theta_c + \frac{\lambda^2}{4d^2} (M + \Delta M)^2 \quad (2.2)$$

Donde:

θ_M es el ángulo donde se dan los máximos o mínimos de los batidos. θ_c es el ángulo crítico. M es el número del orden del máximo o mínimo. λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados. d es el espesor. ΔM es un número, $\Delta M = 1/2$ y $\Delta M = 0$ para máximos y

mínimos respectivamente (es un salto de fase debido a las densidades electrónicas relativas de los materiales involucrados)

Para determinar d y θ_c desarrollamos un programa que encuentra los máximos y mínimos de los batidos en las curvas de reflectometría.

En una curva de reflectometría típica, la intensidad reflejada se mantiene cercana al 100% hasta alcanzar un cierto ángulo denominado *ángulo crítico* (θ_c), a partir del cual comienza a decrecer rápidamente debido a la pérdida de reflexión total externa. Sobre esta base decreciente se superponen oscilaciones periódicas (batidos o *fringes* de interferencia), que surgen por la interferencia entre los rayos reflejados en la superficie aire/film y film/sustrato. La posición y amplitud de estos batidos contienen información sobre el espesor de la película y el índice de refracción relativo. Por lo tanto, identificar con precisión tanto el ángulo crítico como la secuencia de máximos y mínimos en la curva resulta esencial para extraer los parámetros estructurales de la muestra.

En primer lugar, el programa elimina los primeros datos antes de que la curva empiece a decrecer. Para esto, se queda con los datos a partir de que la intensidad normalizada llega a 0,5 (y no vuelve a crecer) hasta el ángulo donde la intensidad es menor a un parámetro; los ángulos superiores presentan mucho ruido, por lo que son descartados, y los inferiores no presentan batidos.

Luego, toma logaritmo en base 10 de la intensidad, ya que los batidos se presentan en esta escala, y ajusta la curva mediante un polinomio de grado 10. El polinomio se ajusta a la base decreciente de la curva pero no a los batidos, como se puede ver en la figura 2.5a. A la curva se le resta el polinomio resultante del ajuste para obtener una curva que oscile alrededor del cero, aislando solamente las oscilaciones. A esta curva se le aplica un suavizado de Savitsky-Golay de orden cúbico tomando una ventana de 5 puntos para minimizar el ruido.

Al resultado se le aplica un spline cúbico para obtener mayor densidad de puntos y, tras esto, se buscan los máximos y mínimos a partir de una altura mínima desde la cual consideramos que un pico pertenece a un batido, que se fija para cada medición en particular, como se observa en la figura 2.5b. En la figura 2.5c podemos ver los máximos y mínimos encontrados sobre el logaritmo de la curva experimental, y al compararla con la figura 2.5a se aprecia que el programa cumple con su finalidad.

Es importante destacar que este método elimina la subjetividad de tomar los puntos a mano, y el tiempo que lleva hacerlo. Aun así, queda un problema adicional. Para obtener correctamente el ángulo crítico, hay que tener en cuenta un corrimiento del número de orden que puede deberse a que los primeros batidos sean demasiado pequeños como para ser detectados o que simplemente no puedan ser medidos debido a la geometría de la muestra.

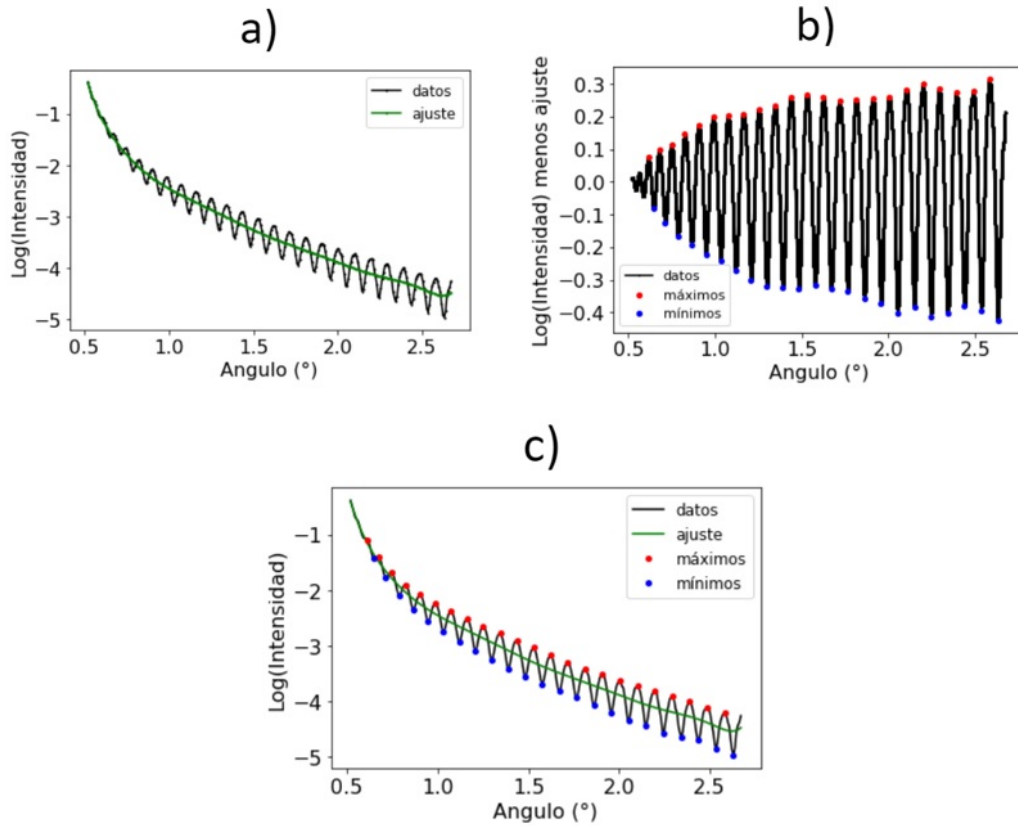


Figura 2.5 Programa implementado para calcular los máximos y mínimos de las fluctuaciones en los datos de reflectometría. *a)* Un polinomio de grado 10 ajusta la tendencia decreciente de la curva. *b)* Se resta el polinomio a la curva experimental, seguido de un suavizado y la aplicación de un spline para calcular los máximos y mínimos. *c)* Los máximos y mínimos calculados sobre la curva original, demostrando que el método es preciso. Muestra de YSZ4, con F127, $v_{dip} = 2$ mm/s, a $TT = 350$ °C.

Es decir, no sabemos si el primer batido que vemos es el 4 o el 5, por ejemplo. Por lo tanto, aplicamos un corrimiento del orden y ajustamos para obtener distintos ángulos críticos variando dicho corrimiento. Observamos los ángulos críticos obtenidos y nos fijamos en qué lugar de la curva caen, como se ve en la figura 2.6a. En este caso, para $\Delta M = 3$ se ve que la curva no empieza a decrecer, por lo que ese ángulo es inferior al ángulo donde deja de haber reflexión total externa. Para $\Delta M = 2$ la curva ya está decreciendo, y para $\Delta M = 1$ la intensidad disminuyó demasiado, debajo del 10% de su valor máximo. Por lo tanto, el corrimiento a tomar es el que da como resultado el primer ángulo crítico que cae sobre la parte decreciente de la curva, en este caso $\Delta M = 2$. El ajuste lineal para este corrimiento se muestra en la figura 2.6b.

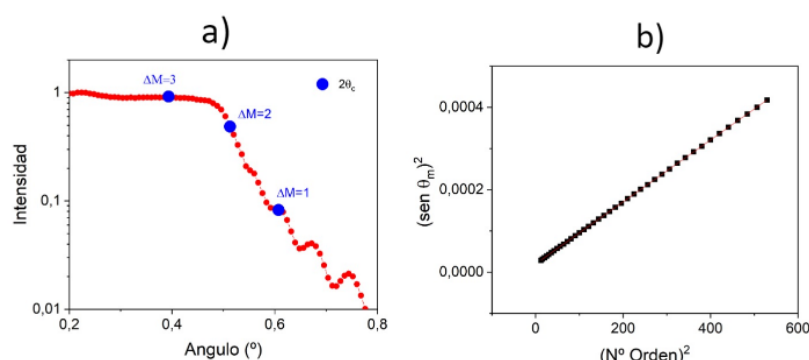


Figura 2.6 a) Determinación del ángulo crítico basado en el desplazamiento del número de orden, tomando el primer valor que cae en la región decreciente de la curva. b) Ajuste lineal utilizando la ley de Bragg modificada para $\Delta M = 2$. Muestra de YSZ, con F127, *dip* a $v = 2$ mm/s, a $TT = 350$ °C.

Los resultados del ajuste lineal realizado dieron como resultado: $\theta_c = (0,2565 \pm 0,0008)$ °, $d = (88,80 \pm 0,03)$ nm y $R^2 = 0,99994$

Los valores de R^2 de las curvas ajustadas a partir de los máximos y mínimos obtenidos mediante el programa de python implementado dieron más cercanos a 1 que los obtenidos previamente con los extremos medidos de forma manual.

En general, las curvas de reflectometría presentan oscilaciones periódicas (batidos) cuando se forman películas de espesor uniforme sobre un sustrato. La visibilidad de estos batidos depende de factores como el espesor de la película, la uniformidad del film y el contraste de índice de refracción entre la película y el sustrato. En muestras muy delgadas, con películas irregulares o con bajo contraste óptico, estas oscilaciones pueden ser demasiado pequeñas para ser detectadas, dando lugar a curvas sin estructura aparente. Por lo tanto, mientras que los métodos basados en la identificación de máximos y mínimos son adecuados para curvas con batidos claros, en las curvas sin estructura se requiere un enfoque alternativo más simple.

Además del método previamente descrito, basado en la ley de Bragg modificada, en ciertos casos fue necesario aplicar un enfoque alternativo. En particular, algunas de las muestras presentadas en el Capítulo 5 no mostraban batidos en la señal de reflectividad.

Para estas situaciones se utilizó un método más simple, basado en la observación del punto en el que la intensidad de la señal decae a la mitad de su valor inicial. Esta caída se interpreta como una estimación del ángulo crítico de reflexión total. Si bien esta aproximación presenta una menor precisión en comparación con el método de ajuste, resulta útil para hacer comparaciones entre muestras en las que el análisis detallado no es posible debido a la ausencia de estructura en el gráfico de reflectometría.

La porosidad es una propiedad fundamental en los materiales mesoporosos. Sin embargo, no sólo es relevante la cantidad de volumen vacío que hay en el material, lo que llamamos porosidad total o absoluta, sino también cuán interconectados están esos poros entre sí y con la atmósfera. Esta última característica se denomina porosidad accesible (PA). Es importante distinguir entre ambas: la porosidad absoluta representa la fracción del volumen total del material que está compuesto por huecos, mientras que la porosidad accesible indica qué fracción de ese volumen poroso puede ser alcanzada desde el exterior del material.

La porosidad accesible cobra particular relevancia en aplicaciones funcionales donde se requiere transporte de especies a través del material. En el caso específico de las celdas de combustible de óxido sólido, uno de los desafíos clave es facilitar el acceso del oxígeno molecular hasta las regiones activas del cátodo, donde debe ser reducido y transformado en iones oxígeno. Estos iones luego deben difundirse hasta llegar al sitio de reacción conocido como punto triple de fase, donde coexisten el conductor iónico (YSZ), el conductor electrónico y el gas. Maximizar la porosidad accesible en estructuras mesoporosas permite no solo aumentar significativamente el área superficial disponible para la reacción, sino también maximizar la porosidad accesible, favoreciendo la difusión de los reactivos y mejorando así la eficiencia electroquímica del dispositivo.

Para las mediciones de *XRR*, las muestras se colocaron en una cámara aislada de plástico con paneles de Kapton, un material seleccionado por su alta transmitancia a los rayos X. Para controlar la humedad dentro de la cámara, se emplearon dos métodos: para aumentar la humedad, se introdujo un vaso de precipitados con agua caliente; mientras que para reducirla, se utilizó sílica gel previamente calentado a 130 °C en una mufla. La humedad relativa fue monitoreada con un higrómetro. Las condiciones de alta humedad correspondieron a valores superiores al 95 %, mientras que en condiciones secas se alcanzaron valores cercanos al 10 %.

Cada medición se realizó primero en condiciones de cámara seca, y luego bajo alta humedad. Es importante destacar que la intensidad absoluta de la señal entre ambas mediciones no debe variar. Si se detecta un cambio en la intensidad, es posible que la muestra se haya desplazado destruyendo la alineación, lo cual compromete la confiabilidad de los datos y obliga a repetir la medición.

Otro punto relevante es el control del nivel de humedad. Aunque una mayor humedad favorece que el vapor de agua ocupe en mayor medida los poros accesibles, una humedad excesiva puede provocar la formación de una película de agua sobre la superficie del film y / o empañar las ventanas de la cámara, afectando la intensidad del haz reflejado.

Para obtener la porosidad accesible se utiliza la ecuación 2.3, en la cual se relacionan las mediciones de *XRR* en atmósferas de alta y baja humedad relativa [32][33].

$$PA = \frac{\delta_{film+H_2O} - \delta_{film+aire}}{\delta_{H_2O} - \delta_{aire}} \quad (2.3)$$

Donde δ_{film+H_2O} es la densidad electrónica del film bajo condiciones de alta humedad, $\delta_{film+aire}$ es la densidad electrónica del film en condiciones de baja humedad, y δ_{H_2O} y δ_{aire} corresponden a las densidades electrónicas del agua y del aire, respectivamente. En este trabajo, se utilizaron los valores $\delta_{H_2O} = 3,35 \times 10^{23} \text{e/cm}^3$ y $\delta_{aire} = 3,61 \times 10^{20} \text{e/cm}^3$ [34]. Esta relación permite estimar la fracción del volumen poroso accesible al vapor de agua, es decir, la porosidad accesible (PA).

La densidad electrónica (δ_e) de un material puede determinarse a partir del ángulo crítico (θ_c) de reflexión total utilizando la siguiente ecuación [35]:

$$\delta_e = \theta_c^2 \frac{\pi}{\lambda^2 r_0} \quad (2.4)$$

Donde θ_c es el ángulo crítico, λ es la longitud de onda de los rayos X y r_0 es el radio clásico del electrón.

2.3. Caracterización electroquímica

2.3.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica muy poderosa a la hora de evaluar las propiedades de los sistemas electroquímicos (baterías, celdas de combustible, recubrimientos sujetos a corrosión) [36]. Esencialmente, consiste en aplicar una señal eléctrica de pequeña amplitud (tensión o corriente) y frecuencia variable al sistema en estudio, en medir su respuesta (corriente o de potencial) y determinar la impedancia como la relación entre la tensión y la corriente. Los espectros de impedancia obtenidos en función de la frecuencia de la señal aplicada, se pueden representar en diagramas de Nyquist (Z_{real} vs $Z_{Imaginario}$) como el mostrado en 2.7.

Al aplicar una señal eléctrica a un material, pueden manifestarse diversos fenómenos microscópicos, tales como transporte de electrones y/o iones, transferencia de carga en las interfases electrodo/electrolito y migración de iones a través del electrolito. La variación de la frecuencia de la señal aplicada permite discriminar procesos con diferentes constantes de tiempo, posibilitando su análisis por separado. Además, el flujo de partículas cargadas

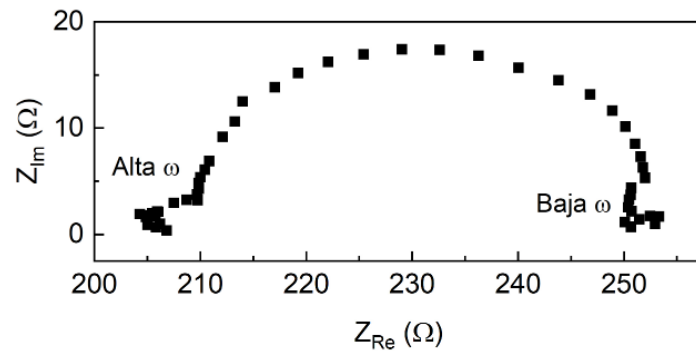


Figura 2.7 Ejemplo de gráfico de Nyquist de una muestra a 582 °C. Se indica qué región de la curva corresponde a baja y alta frecuencia.

(corriente) está determinado tanto por las resistencias óhmicas de los electrodos y del electrolito como por la cinética de las reacciones electroquímicas que ocurren en el sistema. Por estas razones, la EIE constituye una herramienta versátil para estudiar y caracterizar los diferentes procesos que tienen lugar en un sistema electroquímico.

En esta tesis se utilizó la técnica de EIE para estudiar transporte paralelo (conducción paralela al sustrato) en películas delgadas y por otro lado, perpendicularmente en geometrías simétricas de YSZ10 con la geometrías *film|Cristal|film* como se esquematiza en la figura 2.8

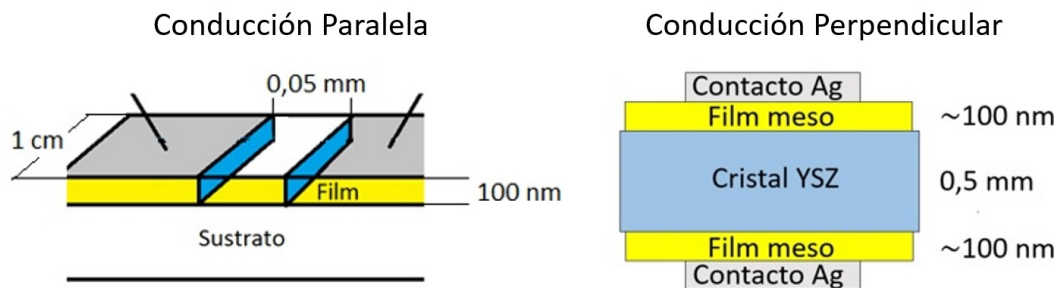


Figura 2.8 Diagrama esquemático de las geometrías para realizar mediciones EIE. El caso paralelo para medir películas delgadas. El caso perpendicular para geometrías simétricas.

Un modelo muy utilizado en cerámicos que solo conducen iones, es el modelo de ladrillos en capas [37]. En el cual se modela al sistema con un circuito equivalente que tiene 3 circuitos R C en paralelo, generando gráficos Nyquist que presentan 3 arcos (Modelo esquematizado en Fig 2.9 con sus respectivos circuitos equivalentes). El primer arco corresponde a la conducción por los granos del material (R_g), el segundo arco conduce a la conducción por el borde de los granos del material (R_{bg}) y el tercer arco es atribuido a las contribuciones superficiales de carga que suceden en los electrodos R_{el} .

Un modelo muy utilizado para describir materiales cerámicos que conducen únicamente iones es el modelo de ladrillos en capas [37], en el cual el sistema se representa mediante un circuito equivalente compuesto por tres ramas RC en paralelo. Este modelo genera gráficos de Nyquist con tres arcos bien diferenciados (ver Fig. 2.9), cada uno asociado a un fenómeno de conducción distinto: el primer arco corresponde al transporte iónico a través de los granos del material (R_g), el segundo está vinculado a la conducción a través de los bordes de grano (R_{bg}) y el tercero se atribuye a procesos de carga superficial en los electrodos (R_{el}).

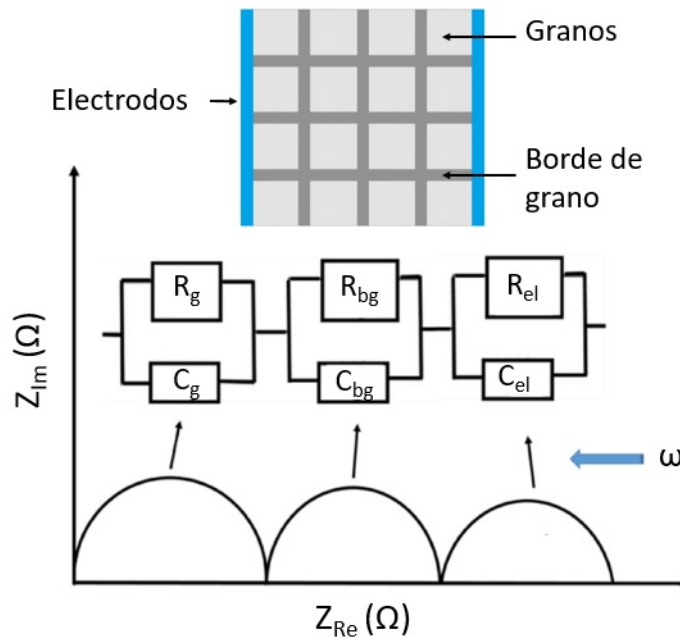


Figura 2.9 Esquema del modelo de ladrillos en capas y sus circuitos equivalentes en un gráfico Nyquist, mostrando las contribuciones de conducción por el grano (R_g), el borde de grano (R_{bg}) y el electrodo (R_{el}).

En muchos sistemas electroquímicos, el comportamiento de los capacitores ideales no es suficiente para describir adecuadamente la respuesta del sistema, especialmente cuando hay heterogeneidades estructurales, rugosidad superficial o distribución de tiempos de relajación. Para capturar estos efectos no ideales, se utiliza el Elemento de Capacidad Constante (Constant Phase Element, CPE), cuya impedancia se expresa como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (2.5)$$

donde Q es un coeficiente pseudo-capacitivo, ω la frecuencia, j la unidad imaginaria, y n un exponente adimensional que varía entre 0 y 1. Cuando $n = 1$, el CPE se comporta como

un capacitor ideal, mientras que para $n < 1$ refleja una desviación del comportamiento ideal, comúnmente asociada a efectos de dispersión o no uniformidad del medio [38].

2.3.2. Método de distribución de tiempos de relajación

Para complementar el análisis convencional basado en circuitos equivalentes, se utilizó el método de la Distribución de Tiempos de Relajación (DRT, por sus siglas en inglés). Esta herramienta permite descomponer la respuesta de impedancia compleja en función de una distribución continua de procesos que ocurren a diferentes escalas temporales, sin necesidad de suponer a priori un modelo eléctrico específico. La impedancia medida se expresa como una superposición de procesos caracterizados por su tiempo de relajación τ , mediante la siguiente integral:

$$Z(\omega) = R_{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\ln \tau \quad (2.6)$$

donde $Z(\omega)$ es la impedancia compleja como función de la frecuencia angular ω , R_{∞} representa la resistencia en alta frecuencia, y $\gamma(\tau)$ es la función de distribución que se busca obtener. Cada pico en $\gamma(\tau)$ puede asociarse a un proceso físico distinto dentro del sistema, como transporte iónico en el volumen, difusión en interfaces, o reacciones superficiales.

La obtención de $\gamma(\tau)$ a partir de los datos experimentales constituye un problema inverso, que se resuelve numéricamente mediante técnicas de regularización. En este trabajo se aplicó una regularización de Tikhonov de primera derivada, que penaliza variaciones bruscas en la distribución para evitar oscilaciones artificiales. El algoritmo minimiza un funcional que equilibra el error entre los datos experimentales y el modelo ajustado, con la suavidad de la solución. Los parámetros definidos para este proceso incluyen el rango de tiempos analizado, el número de discretizaciones en la escala logarítmica y el valor del parámetro de regularización λ , que controla el grado de suavizado.

El análisis de la DRT permite identificar los tiempos característicos de los procesos activos en cada muestra, incluso cuando estos no son claramente distinguibles en los diagramas de Nyquist. Esta información es especialmente valiosa para comparar el efecto de recubrimientos, tratamientos superficiales o variaciones de temperatura sobre el comportamiento electroquímico, permitiendo una interpretación más profunda y menos ambigua que la obtenida por ajuste de circuitos equivalentes únicamente.

En este trabajo, se desarrolló un código en Python basado en el repositorio público del grupo de Ciucci (GP-DRT) [39], el cual implementa el método de distribución de tiempos de relajación utilizando técnicas de regresión bayesiana. Esta herramienta facilitó la obtención

de $\gamma(\tau)$ a partir de nuestros datos experimentales, permitiendo un análisis detallado de los procesos involucrados. Para quienes estén interesados en profundizar en la teoría y aplicación de la DRT, se recomienda consultar la revisión de Schönleber et al. [40], donde se discuten los fundamentos matemáticos y físicos del método, así como su implementación práctica.

2.3.3. Fabricación de contactos eléctricos

Para realizar las mediciones de impedancia en configuración paralela al sustrato sobre las películas delgadas de YSZ, fue necesario depositar electrodos de platino directamente sobre las muestras, con una buena resolución espacial. Este proceso se llevó a cabo en condiciones de sala limpia, utilizando técnicas estándar de microfabricación fotolitográfica.

En primer lugar, las muestras se cortaron a dimensiones aproximadas de 1 cm × 1 cm cuando fue necesario, con el fin de adaptarlas al proceso de fabricación. Posteriormente, se procedió a la limpieza de la superficie: primero con acetona, seguida de un secado; luego con etanol, y nuevamente secadas.

Se aplicó entonces una capa de resina fotosensible (positiva) AZ 1518 mediante spin coating a 4000 rpm, lo cual generó una película de aproximadamente 1,8 μm de espesor. Esta se recoció a 100 °C durante 45 segundos para mejorar la adherencia y uniformidad. La exposición a radiación ultravioleta se realizó con una dosis de 70 mJ/cm² a través de una máscara diseñada para definir múltiples pads de contacto. Esta disposición permite contar con redundancia en las regiones de medición, mitigando posibles fallas por liftoff incompleto o daño durante el proceso de caracterización. La distancia entre contactos es de 50 μm , mientras que el ancho de cada electrodo es de 1,6 mm.

A continuación, se llevó a cabo el revelado de la resina con una solución de AZ 400 diluido en agua des ionizada (DI) en proporción 1:4, con un tiempo de inmersión estándar de 40 segundos. En algunos casos, fue necesario prolongar el tiempo de revelado, asistido mediante inspección bajo microscopía óptica para asegurar la completa remoción de las zonas expuestas. Para detener el ataque químico del revelador, las muestras se enjuagaron en agua DI inmediatamente después del proceso.

Finalmente, se procedió a la evaporación térmica del platino, depositando una capa conductora de aproximadamente 50 nm de espesor. El proceso concluyó con el levantamiento (liftoff) de la resina, que se realizó mediante inmersión en acetona. Para detener la acción del disolvente y limpiar residuos, las muestras se enjuagaron posteriormente con etanol y agua desionizada, finalizando con un secado.

La Figura 2.10 ilustra el diseño de máscara utilizado y una micrografía de una muestra luego del proceso de deposición, donde se observan los múltiples pads de contacto disponibles para medición.

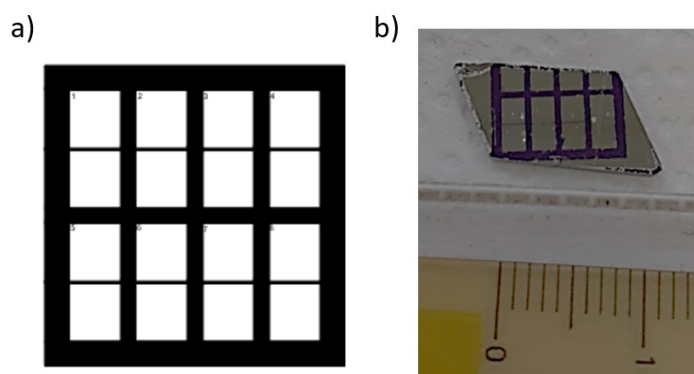


Figura 2.10 (a) Ejemplo de máscara utilizada. Hay 8 secciones para medir y la distancia entre electrodos es de $50\ \mu\text{m}$ (b) Muestra con contactos de platino.

2.3.4. Desarrollo de una estación de prueba para la caracterización por espectroscopia

Utilizamos un analizador de impedancia GAMRY 750 para realizar las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIE*) paralela al sustrato. Para ello, desarrollamos una estación de prueba (probstation, ver figura 2.11 a)) que permite acceder a la superficie de la muestra mediante puntas de *Pt* con control de posicionamiento submilimétrico. La muestra se mantiene firmemente sujeta por vacío contra una placa de acero inoxidable. Esta placa puede ser calentada hasta una temperatura de $700\ ^\circ\text{C}$ mediante dos calefactores resistivos. Una termocupla ubicada en el centro de la placa, entre ambos calefactores (justo detrás del orificio de vacío), permite monitorizar la temperatura en la región activa de medición.

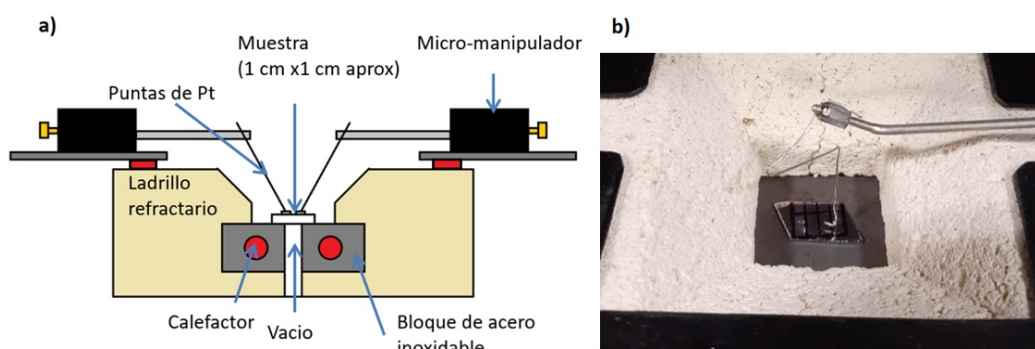


Figura 2.11 (a) Esquema del sistema de probstation. La muestra está en contacto con una placa de acero inoxidable mediante vacío. Las puntas de platino pueden ser posicionadas sobre la superficie de la muestra aplicando una presión controlada. La placa puede ser calentada mediante dos calefactores resistivos. (b) Imagen que muestra una punta de platino cerca de la muestra.

No utilizamos puntas comerciales ya que resultaron ser demasiado cortas y rígidas para nuestras necesidades experimentales. En su lugar, empleamos alambres de platino de 0,5 mm de diámetro, cuya mayor longitud y ductilidad facilitaron un mejor contacto. La figura 2.11 *b)* muestra una fotografía de una de estas puntas montada en el sistema. El uso de puntas de platino, en conjunto con los contactos de platino previamente depositados, tiene además la ventaja de reducir efectos electroquímicos no deseados asociados a pares galvánicos entre metales distintos.

La punta de cada alambre fue doblada en forma de “J”, con el objetivo de maximizar la superficie de contacto sobre la muestra, lo cual permite reducir la presión puntual ejercida por la punta y, al mismo tiempo, minimizar la densidad de corriente local. Hay que destacar que considerando que los espesores de las películas se encuentran en el orden de 100nm, y que aunque las corrientes involucradas en la medición sean bajas (del orden de nA), las densidades de corriente pueden alcanzar valores elevados si el área de contacto es demasiado reducida.

Otro aspecto importante en el diseño fue introducir un pliegue en el alambre cerca del punto de sujeción al brazo manipulador. Este pliegue actúa como un resorte flexible, otorgando a la punta una capacidad de adaptación mecánica durante la variación de temperatura que mejora el contacto, disminuyendo el daño sobre la superficie del contacto de Pt.

Desarrollamos una interfaz en Python que permite controlar automáticamente la temperatura de la probstation y disparar mediciones de *EIE* desde la computadora. Esta herramienta nos permite aplicar protocolos de temperatura programados.

2.3.5. Equipo para la caracterización por espectroscopia perpendicular al sustrato

Para realizar las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica, se utilizó un sistema diseñado para operar en un rango de temperaturas que va desde ambiente hasta 900 °C, y que permite modificar la atmósfera del entorno mediante un sistema de flujos (descrito en una sección posterior). En la Figura 2.12 *a)* se muestra un esquema del sistema experimental, acompañado de una fotografía del montaje real en Fig 2.12 *b)*.

La muestra se colocó sobre la parte superior de un cilindro hueco de alúmina eléctricamente aislante. Este cilindro presenta pequeños orificios en su parte superior, a través de los cuales se guiaron seis cables de platino. Dos de estos cables fueron enrollados cuidadosamente para formar espiras, que se utilizaron como electrodos de contacto colocados por encima y por debajo de la muestra, estableciendo una configuración de medida perpendicular al sustrato.

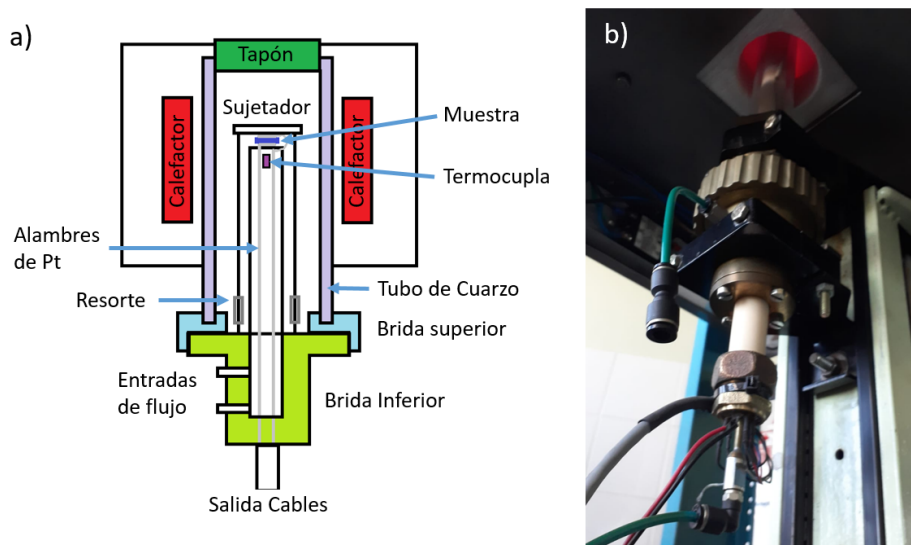


Figura 2.12 (a) Esquema simplificado del sistema experimental utilizado para mediciones de impedancia en configuración perpendicular al sustrato, destacando los componentes principales. (b) Vista desde la parte inferior del sistema real, donde se aprecian las conexiones eléctricas y la entrada de gases.

La muestra, junto con las espiras, fue mantenida en su lugar mediante una barra transversal de alúmina, la cual se presionó hacia abajo mediante resortes ubicados cerca de la brida superior del sistema. El bloque inferior, que contiene la base de alúmina, puede elevarse de forma controlada para insertar la muestra en el interior del horno tubular. Una vez que la muestra alcanzó la posición deseada, el sistema se selló herméticamente mediante el ajuste por rosca entre la brida inferior y la superior.

Justo por debajo de la muestra, se ubicó una termocupla tipo K dentro del tubo de alúmina, con el objetivo de registrar la temperatura lo más cerca posible de la posición de medición. Las salidas de la termocupla, junto con los extremos libres de los cables de platino, emergen en la parte inferior del bloque, donde también se encuentra la entrada del sistema de flujo gaseoso utilizado para modificar las condiciones atmosféricas durante los ensayos.

2.3.6. Caracterización de espectroscopía de impedancia electroquímica en función de la presión parcial de oxígeno

Contamos con un sistema diseñado para mezclar dos gases en proporciones controladas, con el objetivo de estudiar el comportamiento electroquímico de las muestras bajo distintas atmósferas. La Figura 2.13 muestra una foto del sistema.

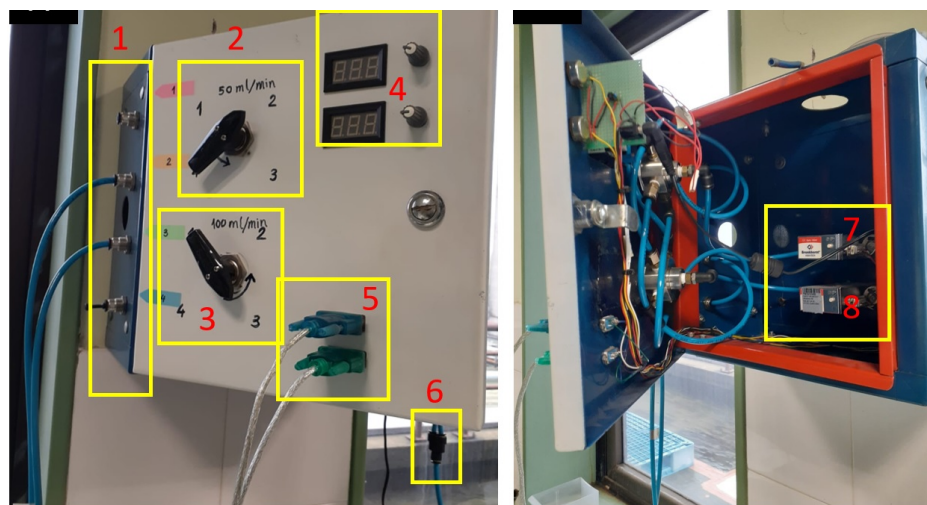


Figura 2.13 Sistema de control de gases utilizado para regular la atmósfera durante las mediciones. (a) Vista externa del equipo, mostrando los accesos y cableado. (b) Vista interna, donde se observan las válvulas selectoras, controladores de flujo másico y conexiones para mezcla de gases.

El equipo permite la entrada de hasta cuatro gases distintos mediante conexiones independientes (1). Dos válvulas selectoras permiten elegir qué pares de gases serán utilizados en cada experimento (2 y 3). A continuación, el flujo de cada gas es regulado individualmente mediante dos controladores de flujo másico (4). Uno de ellos tiene una capacidad máxima de 100 ml/min (8) y está destinado al gas que se utiliza en mayor proporción, mientras que el segundo, de 50 ml/min (7), permite un control más fino sobre el gas diluido. La resolución asociada al controlador de 50 ml/min es de aproximadamente $\pm 0,01\text{ ml/min}$, mientras que el del controlador de 100 ml/min es de $\pm 0,1\text{ ml/min}$. Esta diferencia en la resolución permite ajustar con buena precisión la concentración del gas minoritario, incluso en mezclas donde su proporción es muy baja. Los flujos se controlan desde la computadora con el software FLOWVIEW conectándose por los dos cables (5) DV9 mediante protocolo RS-232.

Ambos gases se mezclan a través de una unión en T (6), tras lo cual la mezcla resultante es conducida por una manguera hacia el equipo donde se realizara la medición de impedancia. Es importante destacar que la cámara de medición no se encuentra completamente sellada, de modo que el gas puede ingresar de forma continua bajo una leve sobrepresión. Esta configuración permite mantener una atmósfera estable durante la medición sin generar acumulación de presión que pueda afectar la muestra.

La incorporación de oxígeno en óxidos conductores durante el funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) puede representarse, en equilibrio, mediante la ec 2.7 [4]:



donde: $O_2(g)$ es oxígeno gaseoso, $V_O^{\bullet\bullet}$ representa una vacancia de oxígeno, e^- son electrones, $O_O^{\times}$ es un ion oxígeno en su sitio de red (estado neutro en la notación de Kröger-Vink). La cinética de esta reacción y los procesos asociados pueden influir directamente en la resistencia del electrodo, la cual suele seguir una dependencia con la presión parcial de oxígeno dado por la ec 2.7[16]:

$$R_{electrodo} = A \cdot pO_2^{-m} \quad (2.8)$$

Donde $R_{electrodo}$ es la resistencia del electrodo, A es una constante, pO_2 y m depende del mecanismo cinético subyacente. El valor del exponente m puede proporcionar información sobre el portador que limita el proceso. Por ejemplo, en materiales donde la conducción se da por huecos (p-tipo), la concentración de portadores varía como $[h^+] \propto pO_2^{1/4}$, y por lo tanto $R \propto pO_2^{-1/4}$. En contraste, en materiales donde el transporte iónico domina (por vacancias de oxígeno), se tiene $[V_O^{\bullet\bullet}] \propto pO_2^{1/4}$, por lo que $R \propto pO_2^{-1/2}$. Entonces como regla general:

- $m \approx 0,25$ indica un proceso controlado por portadores electrónicos (electrones o huecos).
- $m \approx 0,5$ sugiere un proceso limitado por transporte iónico.
- $m \approx 1$ indica que la limitación se debe al transporte de oxígeno molecular a través de los poros del cátodo.

Sin embargo, valores intermedios como $m \approx 0,3$ suelen observarse en sistemas donde coexisten mecanismos mixtos o más complejos, tales como intercambio superficial, difusión química o acumulación de carga mixta. Por ejemplo, Adler et al. reportaron valores de m entre 0,25 y 0,35 en cátodos de *LSM/YSZ*, atribuidos a procesos mixtos de adsorción e incorporación de oxígeno con participación tanto de portadores electrónicos como iónicos en el control cinético global del sistema [41].

En este trabajo se utilizaron mezclas de aire analítico y nitrógeno. Se eligió aire analítico en lugar de oxígeno puro debido a consideraciones de seguridad, ya que el oxígeno en concentraciones elevadas presenta riesgos importantes de inflamabilidad y manejo. Mediante esta combinación fue posible variar la presión parcial de oxígeno (PO_2) en un rango que va

desde 0,21 (aire analítico puro) hasta aproximadamente 0,004, permitiendo así estudiar la respuesta del material en condiciones de atmósfera controlada y pobre en oxígeno.

Para calibrar el sistema de gases, se realizó una serie de mediciones utilizando una mezcla de aire analítico y nitrógeno, la cual fue introducida al horno para geometría vertical con un flujo total constante de 100 ml/min . Como muestra de referencia se empleó un sustrato cristalino de YSZ de 0,5 mm de espesor, orientado en la dirección (100) y pulido en ambas caras. A dicho cristal se le aplicaron contactos de pintura de plata en ambas superficies, permitiendo así la realización de mediciones de impedancia electroquímica. Las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura controlada de $582\text{ }^{\circ}\text{C}$. El procedimiento de calibración consistió en registrar espectros de impedancia en condiciones de presión parcial de oxígeno (pO_2) constantes, seguidos por etapas de variación sistemática de la concentración de oxígeno en la mezcla gaseosa. A partir de los espectros obtenidos se determinó la resistencia asociada al electrodo, la cual fue graficada en función del tiempo mientras se mantuvo constante el flujo de gases, como se muestra en la Figura 2.14.

Para calibrar el sistema de gases, se realizó una serie de mediciones utilizando una mezcla de aire analítico y nitrógeno, la cual fue introducida al horno para geometría vertical con un flujo total constante de 100 ml/min . Como muestra de referencia se empleó un sustrato cristalino de YSZ de 0,5 mm de espesor, orientado en la dirección (100) y pulido en ambas caras. A dicho cristal se le aplicaron contactos de pintura de plata en ambas superficies, que actuaron como electrodos.

Las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura controlada de $582\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se registraron espectros de impedancia electroquímica a diferentes condiciones de presión parcial de oxígeno (pO_2). La resistencia asociada a los electrodos se obtuvo, tal como se explicó previamente, a partir de la intersección del arco de baja frecuencia con el eje real. Estos valores se representaron en función de la presión parcial de oxígeno para construir la curva de calibración del sistema, como se muestra en la Figura 2.14.

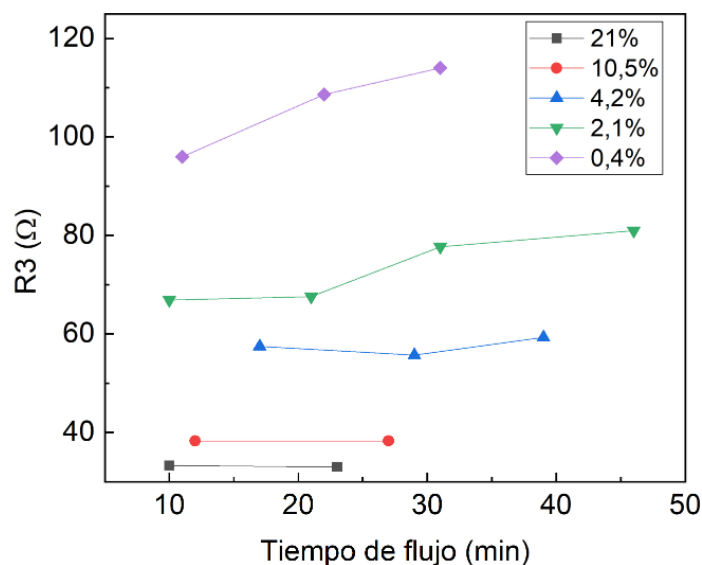


Figura 2.14 Valores de resistencia asociadas al electrodo (R_3) obtenidas a distintas presiones parciales de oxígeno (pO_2) durante el proceso de calibración del sistema de gases. Se observa el comportamiento temporal de R_3 ante variaciones en la composición de la mezcla gaseosa, con un flujo total de 100ml/min .

Se observó que la resistencia R_3 aumenta al disminuir la presión parcial de oxígeno, en concordancia con el comportamiento electroquímico esperado en sistemas donde la transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrolito depende de la disponibilidad de especies redox en la atmósfera gaseosa [16]. A valores altos de pO_2 , R_3 mostró una variación mínima en el tiempo, lo que indica una rápida estabilización del sistema. En contraste, a bajas presiones parciales de oxígeno, se observó que el sistema requiere un tiempo mayor para alcanzar el equilibrio, reflejado en la evolución temporal de R_3 . A partir de estas observaciones, se definió un tiempo de espera de 30 minutos antes de adquirir los espectros finales, asumiendo que en dicho intervalo la atmósfera dentro de la cámara alcanza un equilibrio con la concentración de oxígeno impuesta por el flujo de gases.

2.4. Simulaciones computacionales

En esta sección presentamos una descripción general de los aspectos teóricos empleados en las simulaciones computacionales llevadas a cabo en esta tesis. El objetivo no es presentar una derivación del formalismo matemático involucrado, sino exponer brevemente las ecuaciones y consideraciones más importantes. En principio, todas las propiedades materiales están determinadas por una función de onda de electrones y núcleos atómicos que satisface la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos. Sin embargo, este problema no puede ser

resuelto debido a la enorme cantidad de átomos que se encuentran en un sólido. En ese contexto, los métodos *ab initio* utilizan una serie de aproximaciones a las ecuaciones de Schrödinger con el objeto de determinar las propiedades de los materiales.

2.4.1. Métodos Ab Initio

En las ultimas décadas se ha demostrado que los cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [42][43] constituyen una de las herramientas teóricas más precisas para el estudio de las propiedades electrónicas de los materiales. Los llamados cálculos de primeros principios o *ab initio* (es decir, aquellos que no requieren parámetros empíricos como datos de entrada) que aplican esta teoría, se basan en la idea central de la *DFT* de que las propiedades electrónicas pueden escribirse como funcionales únicos de la densidad del estado fundamental.

A partir de la *DFT*, se han desarrollado una variedad de códigos con diferentes formas de representar la densidad, el potencial y los orbitales del sistema. Podemos clasificar estos códigos en dos grandes grupos, por un lado, los métodos *all electron* y por otro lado, aquellos que emplean pseudopotenciales. Los primeros resuelven la ecuaciones de Schrödinger para todos los electrones del sistema, mientras que los segundos asumen que las interacciones del núcleo y los electrones de las capas internas (electrones carozo) pueden ser representadas mediante el denominado pseudopotencial, y resuelven la ecuaciones de Schrödinger solamente considerando los electrones de valencia sujetos a este potencial efectivo. Existe una diversidad de implementaciones de estos métodos, los cuales eligen diferentes funciones para formar su base. En esta tesis nos centramos en las principales características del método de ondas planas con pseudopotenciales, que es el enfoque empleado en nuestros cálculos. Para ello utilizamos el código de software libre QUANTUM ESPRESSO (QE) [44], el cual implementa este método mediante un conjunto base de ondas planas y pseudopotenciales. El código QE es un software de código abierto y gratuito, lo cual permite interactuar con una amplia comunidad de usuarios y desarrolladores, y acceder a una variedad de herramientas disponibles.

2.4.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Los sólidos conforman un arreglo ordenado de partículas (núcleos y electrones) interactuantes. Debido a que los protones y neutrones son aproximadamente 2000 veces mas pesados que los electrones, es valido utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer. Esto significa que es posible reemplazar el sistema complejo de electrones y núcleos interactuantes por un sistema simplificado en el que los núcleos están “congelados” en sus posiciones (las cuales

pueden tratarse como parámetros) y solamente los electrones son dinámicos. Esta hipótesis simplifica de gran manera el problema de varios cuerpos que interactúan, reduciéndolo a la dinámica de electrones moviéndose en un campo generado por los núcleos. Teniendo en cuenta esta aproximación, el Hamiltoniano de un sólido puede escribirse de la siguiente manera

$$H = T + V_{ee} + V_{ion} \quad (2.9)$$

Donde T es la energía cinética de los electrones de masa m , V_{ee} es la repulsión de Coulomb entre electrones y V_{ion} es la atracción electrostática entre iones y electrones, considerando las posiciones fijas de los núcleos $\vec{r}_A$.

2.4.3. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad, desarrollada por P. Hohenberg y W. Kohn [42] es la base de los métodos actuales de cálculo de estructura electrónica de primeros principios. Los autores demostraron que la densidad de partículas en el estado fundamental de un sistema cuántico de muchos cuerpos podía ser considerada como una variable y que las propiedades del sistema podían escribirse como funcionales únicos de la misma. Esta formulación se aplica a cualquier sistema de electrones interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, donde el Hamiltoniano tiene la forma:

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (2.10)$$

en nuestro caso, el V_{ext} está dado por la interacción de Coulomb con los núcleos localizados en los sitios de la red cristalina, por lo tanto $V_{ext} = V_{ion}$. El operador de energía cinética está dado por:

$$T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.11)$$

donde el índice i se refiere a los electrones del sistema, m es la masa del electrón y p_i su momento. La interacción electrón-electrón se describe como:

$$V_{ee} = \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.12)$$

dato que es la suma de los potenciales Coulombianos entre electrones ubicados en $\vec{r}_i$ y $\vec{r}_j$. Si llamamos $V_A(\vec{r}_i - \vec{r}_A)$ al término correspondiente al potencial efectivo que siente el electrón i debido al ion ubicado en $\vec{r}_A$, el potencial externo está dado por:

$$V_{ion} = \sum_{i,A} V_A(\vec{r}_i - \vec{r}_A) \quad (2.13)$$

reemplazando estos términos en la ecuación 2.10 tenemos que H se escribe como:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,A} V_A(\vec{r}_i - \vec{r}_A) \quad (2.14)$$

Resolver de manera directa la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano del sólido 2.14 constituye una tarea colosal. Por ello, P. Hohenberg y W. Kohn propusieron una alternativa para la solución del estado fundamental, considerando que los electrones se encuentran inmersos en el potencial creado por los iones V_{ion} . Ellos establecieron que la energía total del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo es un funcional de la densidad electrónica y puede ser escrito como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ion}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.15)$$

en la cual $F[\rho]$ es un funcional universal pero desconocido que depende sólo de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ y no del potencial $V_{ion}(\vec{r})$. Esto fue sustentado por las observaciones de E. B. Wilson [45], donde explica que la densidad de carga define unívocamente al hamiltoneano. La densidad electrónica se define de la siguiente manera:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.16)$$

donde N es el número de electrones y $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ es una autofunción de H . Para el estado fundamental de H , esta autofunción se conoce como Ψ_0 y está relacionada con la

densidad electrónica $\rho_0(\vec{r})$. Además demostraron que el funcional energía total obedece un principio variacional, es decir que es minimizado en la densidad del estado fundamental ρ_0 :

$$E[\rho] > E[\rho_0] = E_0 \Rightarrow \left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2.17)$$

donde $E[\rho]$ representa la energía evaluada en una densidad que no es la del estado fundamental. ρ_0 y E_0 indican la densidad electrónica y la energía del estado fundamental respectivamente. Cabe remarcar que los resultados anteriores para la energía total no incluyen el término de interacción entre iones, ya que para una determinada configuración de los núcleos, es un valor constante dado por una simple suma de términos de repulsión Coulombiana. Sin embargo, al mover los iones y evaluar las fuerzas que actúan sobre ellos, debemos tener este término en cuenta.

Ecuaciones de Kohn-Sham

Los trabajos de P. Hohenberg y W. Kohn no dan ninguna guía para construir el funcional de energía, pero posteriormente W. Kohn y L. Sham desarrollaron un formalismo en el cual se reemplaza el problema original de muchos cuerpos por un problema auxiliar de partículas independientes en un potencial efectivo. Esto permitió que la teoría del funcional de la densidad sea en la actualidad el método más usado para el cálculo de propiedades electrónicas. Dentro de este formalismo, el funcional de energía se escribe de la siguiente forma:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int V_{ion}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.18)$$

Donde $T_0[\rho]$ es la energía cinética de un sistema ficticio de electrones no interactuantes con la misma densidad $\rho(\vec{r})$ que la del cristal real. El segundo término es la energía debida al potencial externo. El tercero es la componente de Hartree de la energía de interacción Coulombiana electrón-electrón. El último término $E_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación electrónica, el cual agrupa la corrección de la energía cinética y la interacción entre electrones (incluye, tanto el requerimiento cuántico que la función de onda sea anti simétrica, como la correlación interelectrónica, una parte de la cual es la energía cinética del sistema interactuante no incluida en $T_0[\rho]$). Suponiendo que todos estos elementos puedan ser calculados, la energía total y la densidad electrónica del estado fundamental se hallarán encontrando el mínimo de esta expresión con respecto a la densidad $\rho(\vec{r})$. La forma más

usual de hacerlo es usando el formalismo desarrollado por W. Kohn y L. Sham [43], en el cual el problema de muchos cuerpos se reduce formal y exactamente al cálculo de un conjunto de ecuaciones de una partícula actuando bajo un potencial efectivo V_{ef} que deben ser resueltas auto-consistentemente y cuyo resultado es la densidad electrónica solución del problema. Ellas son:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}, \rho) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.19)$$

con

$$V_{ef}(\vec{r}, \rho) = V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}, \rho) \quad (2.20)$$

En la cual escribimos la densidad electrónica como $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2$ y el potencial de correlación e intercambio como $v_{xc} = \delta E_{xc} / \delta \rho(\vec{r})$. $\Psi_i(\vec{r})$ es la función de onda de un electrón del sistema y $|\Psi_i(\vec{r})|^2$ indica la probabilidad de encontrar al mismo en el punto $\vec{r}$.

Más adelante, vamos a discutir que en materiales cristalinos, el teorema de Bloch provee una mayor simplificación, ya que la densidad de carga tiene la periodicidad de la red. Esto permite construir funciones de Bloch que, para diferentes vectores de onda k , estén acopladas solo a través del cálculo del potencial dependiente de la densidad, pudiéndose resolver ecuaciones independientes para cada uno de los puntos de la primera zona de Brillouin.

Aproximación de la densidad local

Hasta aquí el problema fue tratado en forma exacta, pero hay un término desconocido en las ecuaciones de Kohn-Sham 2.19, la energía de intercambio y correlación. Para tenerla en cuenta se realizan distintas aproximaciones, con diferentes rangos de validez. Una de las más usuales es la llamada aproximación de la densidad local (LDA). En las ecuaciones de Kohn-Sham se separa explícitamente la energía cinética de la partícula independiente y los términos de Hartree de largo alcance, de forma que el funcional de correlación e intercambio pueda ser razonablemente aproximado a un funcional local de la densidad. En esta aproximación, se asume que la energía de intercambio y correlación es puramente local y se expresa de la forma:

$$E_{xc}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.21)$$

donde $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es, en cada punto $\vec{r}$, la densidad de energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo con la misma densidad electrónica. Esta aproximación es exacta en el límite de un gas de electrones libres con densidad uniforme, y se espera que esta aproximación también funcione razonablemente bien para sistemas con una densidad lentamente variable, es decir, donde la densidad electrónica cambia suavemente en el espacio y no presenta variaciones abruptas.

Aproximación de gradientes generalizados

Con el objetivo de mejorar la descripción para las inhomogeneidades de la densidad (no tenidas en cuenta por la *LDA*), se introduce una aproximación conocida como aproximación de los gradientes generalizados (*GGA*) y consiste en expandir la energía de intercambio y correlación en términos de la densidad y sus gradientes. Esta aproximación ha sido muy exitosa mejorando algunas características de la *LDA*. La idea básica de *GGA* es expresar la energía de intercambio y correlación en la siguiente forma:

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \int F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.22)$$

Donde la función F_{xc} es tal que debe satisfacer un número de condiciones formales para el agujero de intercambio y correlación, tales como reglas de suma, decaimientos de largo alcance, etc. Para esto no hay una única receta y, naturalmente, no todas las propiedades formales pueden ser tenidas en cuenta al mismo tiempo, lo que permite definir diferentes formulaciones del funcional [46]. Una de las más comunes es la Perdew-Burke-Ernzerhof (*PBE*) [47].

2.4.4. Estructura electrónica en sistemas periódicos

Ya describimos los métodos utilizados para simplificar la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos y calcular la estructura electrónica de un sólido. Todavía queda el problema de como aplicar *DFT* a el número casi infinito de electrones en un sólido. A continuación delineamos la aplicación de *DFT* al estado sólido.

Teorema de Bloch

Al considerar un sólido cristalino, el problema más complejo radica en el gran número de electrones que deben ser descritos mediante sus funciones de onda. En un sólido, la periodicidad translacional y la simetría del cristal reducen el problema de forma tal que la

estructura electrónica es solamente calculada para una celda unidad. Por lo tanto, cuanto mayor sea la simetría del sistema, el menor número de grados de libertad son necesarios para describirlo con precisión. Esto es mostrado a través del teorema de Bloch [48], que muestra que la función de onda de un electrón, sometida a un campo periódico externo, puede ser descrita como el producto de una función con la misma periodicidad que el potencial y un factor con una fase imaginaria producida por la simetría translacional:

$$\Psi_k = \exp^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) = \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) u_k(\vec{r}) + i \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}) u_k(\vec{r}) \quad (2.23)$$

Donde $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ es el factor de fase, $\vec{r}$ es la posición, y $\vec{k}$ es el vector de onda. Para cualquier vector de red $\vec{a}_i$ de una celda, la ecuación puede ser escrita como:

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{a}_i) = \exp^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \Psi_k(\vec{r}) \quad (2.24)$$

Empleando el teorema de Bloch, el problema original de un número infinito de electrones en un sólido es reformulado en una ecuación que hay que resolver para los electrones en una única celda unidad, con infinitos puntos k . Para construir la función $u_k(\vec{r})$, que tiene la periodicidad de la red $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{a}_i)$, es conveniente usar de base una combinación lineal de funciones periódicas. Por ejemplo: las ondas planas.

Ondas Planas

Las ondas planas son una expresión matemática de las funciones de base que representan ondas propagándose con una frecuencia y amplitud constante. La función periódica $u_k(\vec{r})$ del teorema de Bloch puede ser expandida en una serie de Fourier de la forma:

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.25)$$

Donde $\vec{G}$ es el conjunto de vectores en la red recíproca definidos por la condición $e^{i\vec{G} \cdot \vec{a}_i} = 1$ ($i = 1, 2, 3$). Por lo tanto la función de onda electrónica puede ser escrita como:

$$\Psi_{i+k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.26)$$

Empleando estas ecuaciones se puede ver que cualquier función de onda con índices $\vec{k} + \vec{G}$ es idéntica a una función de onda con índice $\vec{k}$. Por lo tanto k puede ser restringido a la primer zona de Brillouin en el espacio recíproco. En la practica, los puntos $\vec{k}$ se encuentran en una grilla y son utilizados para la integración en $3D$ de las funciones de onda, siendo el tamaño de la grilla un requerimiento de convergencia para el calculo DFT . El número de puntos $\vec{k}$ requeridos para converger una celda unidad es inversamente proporcional con el volumen de simulación. O sea, una celda unidad grande requiere menos puntos $\vec{k}$ que una celda unidad pequeña. Luego, la simetría de la primer zona de Brillouin puede ser aplicada para reducir mas aun el número de puntos $\vec{k}$ necesarios. además, el número de puntos $\vec{k}$ puede variar dependiendo del tipo de sistema. Aislantes y semiconductores, donde todos los estados electrónicos ocupados están por debajo del nivel de fermi, requieren menos puntos $\vec{k}$ en términos relativos frente a sistemas metálicos. Esto es debido a que los estados electrónicos en un metal superan el nivel de fermi. El método de Monkhorst-Pack [49] de muestreo en la grilla de puntos k es comúnmente utilizado para sondear las funciones de onda en el espacio recíproco. También, además de la grilla de puntos $\vec{k}$, se usa una grilla mas fina para guardar productos entre las funciones de onda, como la densidad de carga [50]. Otro requisito de convergencia del método DFT con ondas planas es el corte de conjunto base (el corte de energía de las ondas planas). Según la ecuación 2.25, la función de onda periódica puede ser expandida en una suma infinita sobre todos los posibles valores de $\vec{G}$. Sin embargo, los coeficientes de Fourier $C_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ para las ondas planas disminuyen a medida que aumentan los valores de $|\vec{k} + \vec{G}|$ dado que los términos de energía cinética de baja energía contribuyen en mayor medida a la energía cinética total que los términos de alta energía. Entonces, el conjunto base de ondas planas puede ser truncado en un cierto punto para incluir solo las ondas planas que tienen energías cinéticas menores que una cierta energía de corte E_{cut} . El punto en el que detener la suma es decidido por el corte de energía cinética, definido como:

$$\frac{h}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (2.27)$$

Un corte de energía alto significa que más ondas planas son incluidas en la suma y eso produce una presentación mas precisa de la función de onda. En el método DFT de ondas, este valor debe ser lo suficientemente grande para asegurar que la física del sistema está descrita con un grado de precisión adecuado. Se puede ver que que es necesario cortes de energía muy altos para reproducir funciones de onda de los electrones muy cercanos al núcleo atómico, lo que conlleva a grandes costos computacionales. Debido a que las propiedades físico químicas del sistema están dadas por los electrones de valencia, una solución al problema es modelar a los electrones carozo con la aproximación del carozo congelado. Esta

consta de reemplazar el núcleo y los electrones carozo con un pseudopotencial PP y luego el problema puede ser resuelto solamente para los electrones de valencia.

2.4.5. Pseudopotenciales

Con un grado razonable de precisión, los electrones de núcleo no se ven afectados por el entorno químico del átomo. Del mismo modo, el entorno químico no se ve afectado por el núcleo. Por lo tanto, el átomo puede ser modelado como un núcleo congelado, que consiste de el núcleo y los electrones del carozo, y de los electrones de valencia restantes. Así, el núcleo y los electrones carozo se consideran fijos, y se crea un pseudopotencial que reemplaza al potencial de Coulomb del núcleo, con un potencial efectivo del núcleo apantallado por los electrones del núcleo fuertemente ligados [51]. Los pseudopotenciales se derivan de cálculos

all electron con todos los electrones con el fin de conservar la energía de la función de onda de todos los electrones. A través de este enfoque, el número de funciones base necesarias en el cálculo puede ser dramáticamente reducido sin una pérdida sustancial de precisión. El esquema en Fig 2.15 muestra cómo el conjunto base de ondas planas se reduce mediante la aproximación del pseudopotencial. Las funciones de onda *all electron* tienen nodos cerca del núcleo atómico, lo que requiere un gran número de funciones base para describirlas. Al imponer que las funciones de onda de todos los electrones y las pseudo-funciones de onda deben ser iguales a partir de un radio de corte, se preservan las funciones de onda de los electrones de valencia, mientras que las funciones de onda cercanas al núcleo atómico pueden ser suavizadas y que no presenten nodos.

Potencial de conservación de la norma

Hamann et al. introdujo el concepto de pseudopotenciales de conservación de la norma (NCP) en 1979 [53]. Con el enfoque NCP , la función de onda *all electron* es reemplazada por una pseudo-función de onda suave y sin nodos dentro del radio carozo r_c , manteniendo la restricción de que la pseudo función de onda debe tener la misma carga electrónica (norma) que la función de onda *all electron*. Para $r > r_c$ la pseudo función de onda y la *all electron* son idénticas. El procedimiento para generar un NCP es inicialmente hacer un calculo *all electron* en un átomo aislado, en una configuración electrónica dada (no necesariamente su estado fundamental). Esto produce los autovalores y los autoestados de los electrones de valencia. Luego se elige una forma parametrizada del pseudopotencial o de la pseudo función de onda, para finalmente ajustar los parámetros para que los autovalores de los electrones de valencia coincidan con los cálculos *all electron* para radios mayores a un dado r_c .

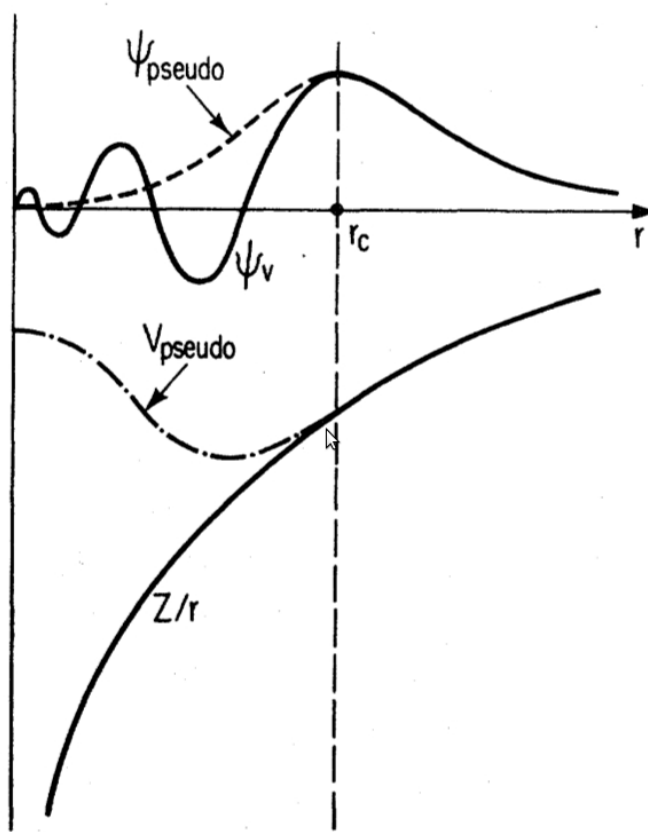


Figura 2.15 Esquematización del potencial *all-electron* y el pseudopotencial efectivo, junto con sus respectivas funciones de onda. El radio r_c es el valor en el cual la función de onda y el potencial coinciden con la pseudo-función de onda y el pseudopotencial, respectivamente [52][8].

El método *NCP* permite que las funciones de onda se expandan utilizando un número reducido de ondas planas. Sin embargo, este método requiere aún un gran número de ondas planas para describir átomos con electrones altamente localizados, como los elementos con orbitales $2p$ y las transiciones metálicas $3d$.

En compuestos con electrones altamente localizados, es posible reducir la energía de corte de las ondas planas aumentando el radio de corte r_c . No obstante, esta práctica conlleva una pérdida de precisión en la descripción del sistema. Por ello, en general no es posible crear una pseudo-función de onda que sea significativamente más suave que la función de onda *all electron* para estos elementos.

Una solución a este problema fue propuesta por Vanderbilt [54], quien desarrolló los potenciales ultrasuaves (USP).

Potencial ultra suave

Al violar la restricción de conservación de la norma, se pueden crear pseudopotenciales más suaves con un menor corte de energía en el conjunto base de ondas planas. Los pseudopotenciales creados mediante este método se llaman pseudopotenciales ultra suaves (*USPs*, por sus siglas en inglés). La suavidad se logra eliminando parte de la carga asociada con los electrones de núcleo e introduciendo cargas de aumento localizadas centradas en el átomo, lo que a su vez compensa el déficit de carga resultante. Así, la densidad electrónica puede subdividirse en una parte suave, que se extiende a través de la celda unitaria, y una parte dura, localizada en las regiones del núcleo. Los USPs son más exigentes computacionalmente debido a las grillas de transformada rápida de Fourier (*FFT*) adicionales necesarias para almacenar las cargas de aumento. Por lo tanto, algunos tipos de cálculos *DFT*, incluyendo la teoría de perturbación de la función de densidad (*DFPT*) [55] (que requieren productos de las cargas de aumento), no pueden realizarse actualmente utilizando *USPs*.

2.4.6. Determinación de estados de equilibrio

Parámetros de red

El ejemplo más sencillo que evidencia la variación de la energía total del sistema al modificarse la estructura lo podemos encontrar en el caso de un cristal cúbico, puesto que este tipo de estructuras se describe mediante un solo parámetro de red. Centrémonos por un momento en este ejemplo, sabiendo que en el caso más general será necesario tener en cuenta los diferentes parámetros de red que definen la estructura bajo estudio. Volviendo al caso cúbico, es lógico pensar que, al modificar el parámetro de red se modifica consecuentemente el volumen de la celda unidad. El volumen que minimiza la energía total es el que se denomina volumen de equilibrio, ya que ese volumen define, a su vez, un parámetro de red de equilibrio, en el sentido que cuando el cristal se encuentra fuera de equilibrio, existe una presión ejercida sobre la celda que daría lugar a una compresión o una expansión de la misma.

Posiciones atómicas óptimas

Además de los parámetros de la red de un cristal, la estructura de equilibrio depende de las posiciones de los núcleos atómicos en una celda dada. En la posición de equilibrio no hay fuerzas netas actuando sobre ninguno de los núcleos atómicos. Si se calculan las fuerzas que actúan sobre los átomos en una configuración atómica dada, los átomos pueden desplazarse hasta alcanzar sus posiciones de equilibrio. La fuerza que actúa sobre un átomo está dada por el gradiente de la superficie de energía potencial (*PES*, por sus siglas en inglés).

Para minimizar la energía total y las fuerzas, cada átomo se mueve en la dirección de la fuerza. Luego, la densidad de carga y las fuerzas se recalculan después de cada conjunto de movimientos atómicos, y el proceso se itera hasta que las posiciones atómicas hayan convergido con respecto a las fuerzas y el gradiente de la PES. Los cálculos de este tipo son comúnmente denominados optimizaciones geométricas.

Las optimizaciones geométricas pueden ser computacionalmente intensivas. La complejidad de la tarea se reduce si el usuario tiene una buena suposición inicial de la geometría óptima. El algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (*BFGS*) [56] se utiliza comúnmente para minimizar las fuerzas y el gradiente de la PES. Las fuerzas se minimizan típicamente hasta una tolerancia de convergencia de fuerzas definida como parámetro del cálculo. Encontrar la geometría óptima de una estructura no es una tarea trivial, ya que el gran número de grados de libertad impide una investigación completa de la PES. Existen muchos mínimos locales y caracterizar el mínimo global puede ser un desafío.

2.4.7. Método de la banda elástica

Un problema concurrente e importante en la química teórica y la física de la materia condensada es la identificación del mecanismo involucrado en el reordenamiento de un grupo de átomos de una configuración estable a otra. El método de la banda elástica (*NEB*, por sus siglas en inglés de Nudged Elastic Band) es un formalismo que permite la identificación del camino de mínima energía (*MEP*, por sus siglas en inglés de Minimum Energy Path) entre dos configuraciones estables de la superficie multidimensional de energía potencial, $3N$ -dimensional, para un sistema tridimensional constituido por N átomos. El *MEP* se emplea frecuentemente para definir la coordenada de reacción para transiciones que engloban tanto reacciones químicas, como cambios conformacionales de moléculas o procesos de difusión en sólidos. Conceptualmente, a partir de un estado inicial y final conocidos, se generan por interpolación lineal una serie de imágenes intermedias entre los mismos, de manera de realizar una minimización global y simultánea para encontrar la trayectoria que involucra la mínima energía, como se ejemplifica en la Figura 2.16.

La minimización se efectúa a partir de una función que equivale a una fuerza armónica acoplada entre las imágenes que conforman el camino, en otros términos, las imágenes están unidas por resortes. Durante el proceso de minimización y para cada ciclo auto-consistente, la fuerza que actúa sobre una imagen determinada es la suma de la fuerza del resorte a lo largo de la tangente local y de la fuerza perpendicular a esta, la cual surge del cálculo del gradiente de la energía potencial. El máximo de energía sobre esta trayectoria corresponde al punto de ensilladura o estado de transición y proporciona la barrera energética que se debe superar para que se produzca la reacción, conocida como energía de activación. Los puntos de

ensilladura sobre la superficie de energía potencial satisfacen la condición de que el gradiente de la energía es cero; sin embargo, es una condición necesaria pero no suficiente, debido a que otra clase de puntos críticos, como los mínimos de energía, también la cumplen. Para validar que realmente se está en presencia de un punto de ensilladura, es necesario realizar un cálculo de frecuencias de vibración (fonones). En este punto, solamente una frecuencia debe ser imaginaria y debe corresponder al modo de vibración en la dirección del camino de reacción hacia donde la energía disminuye.

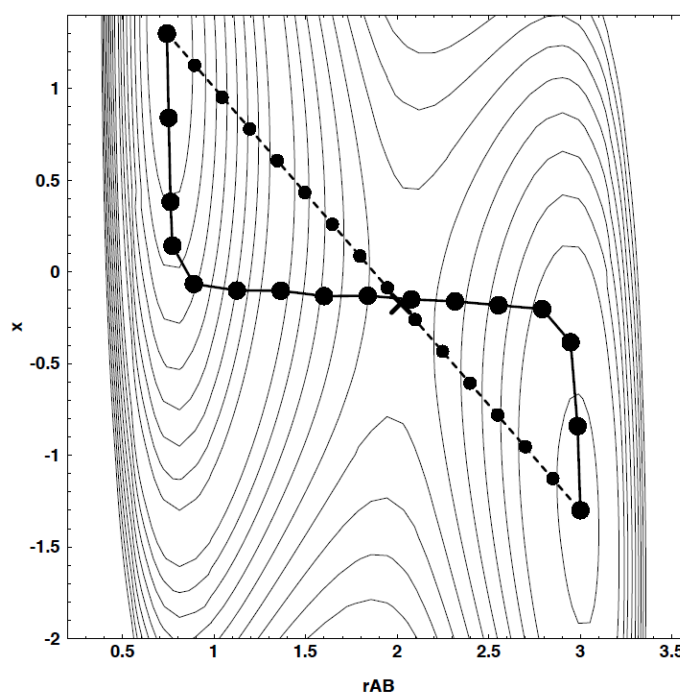


Figura 2.16 Curvas de nivel de una superficie de energía potencial para un modelo unidimensional. Un átomo B puede formar un enlace químico con los átomos fijos A o C y está acoplado armónicamente a un átomo D . El eje horizontal representa la distancia $A - B$ y el eje vertical muestra la distancia $B - D$. Se presenta la configuración inicial y final de un procedimiento *NEB* (Nudged Elastic Band) con 16 imágenes intermedias. La interpolación lineal entre el estado inicial y final está indicada por la línea discontinua, y los círculos pequeños sobre esta línea corresponden a las configuraciones iniciales de las imágenes dentro de la banda elástica. Extraído de la Ref. [57].

El método *NEB* constituye una modificación a la propuesta del método de estados encadenados, en el cual varias imágenes del sistema se conectan con resortes armónicos de longitud natural cero para delinear una trayectoria. Sobre dicho camino se define una función objetivo:

$$S(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{P-1}) = \sum_{i=0}^P V(\vec{R}_i) + \sum_{i=1}^P \frac{Pk}{2} (\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1})^2 \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial S(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{P-1})}{\partial \vec{R}_k} \Rightarrow 0 \quad (2.29)$$

La misma es minimizada con respecto a las imágenes $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{P-1}$ intermedias usando un algoritmo de optimización no lineal, y la fuerza actuante sobre la imagen i resulta:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla} V(\vec{R}_i) + \vec{F}_i^s \quad (2.30)$$

donde

$$\vec{F}_i^s = k_{i+1}(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i) - k_i(\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}) \quad (2.31)$$

Una serie de propuestas se han contemplado para evitar los inconvenientes que acarrea esta metodología, y el método *NEB* incorpora las fortalezas de todos estos enfoques previos. En el mismo se lleva a cabo una minimización de una banda elástica; sin embargo, la componente perpendicular de la fuerza armónica del resorte y la componente paralela de la fuerza real son excluidas. Por lo tanto, la fuerza sobre la imagen i ahora resulta ser:

$$\vec{F}_i^0 = -\vec{\nabla} V(\vec{R}_i)|_{\perp} + \vec{F}_i^s \cdot \hat{\tau}_{\parallel} \hat{\tau}_{\parallel} \quad (2.32)$$

Donde $\hat{\tau}_{\parallel}$ es un versor tangente a la trayectoria y $\vec{\nabla} V(\vec{R}_i)|_{\perp} = \vec{\nabla} V(\vec{R}_i) - \vec{\nabla} V(\vec{R}_i) \cdot \hat{\tau}_{\parallel} \hat{\tau}_{\parallel}$. La descomposición y exclusión de estas fuerzas desacopla la dinámica de la trayectoria propiamente dicha de la distribución de imágenes elegidas para representar discretamente el camino de reacción. La fuerza armónica de los resortes, por lo tanto, no interfiere en la relajación de las imágenes en forma perpendicular a la trayectoria, y la configuración relajada satisface $(\vec{R}_i)|_{\perp} = 0$, es decir, que yace sobre el camino de mínima energía.

2.4.8. Detalles de las simulaciones computacionales

Para realizar las simulaciones empleamos el código QE [44], dentro de la aproximación de gradientes generalizados (*GGA*), utilizando el funcional de intercambio y correlación de

Perdew-Burke-Ernzerhof (*PBE*) [47]. Las pseudo-funciones de onda se generaron mediante el método de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (*RRKJ*) [58], utilizando funciones radiales de Bessel en la representación separable no-local de Kleinman-Bylander [59], junto con la aproximación escalar relativista. Todos los pseudo-potenciales fueron obtenidos de la base de datos *PSlibrary online* [60, 61], empleando la versión 6.2.2 del código ATOMIC.

El pseudo-potencial del *Zr* fue generado a partir de la configuración electrónica $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$, mientras que para el *Y* se utilizó $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$. En el caso del oxígeno, se empleó la configuración $2s^2 2p^4$.

Para representar el sistema dopado *YSZ* de forma realista y sin comprometer excesivamente los tiempos de cálculo, construimos una supercelda $2 \times 2 \times 2$ respecto a la celda unidad primitiva de ZrO_2 , resultando en un total de 96 átomos. Este tamaño es un compromiso habitual en la literatura que permite capturar las características estructurales del dopaje con un costo computacional razonable [62]. El dopaje se introdujo sustituyendo 4 átomos de *Zr* por 4 átomos de *Y*. Para mantener la neutralidad de carga, se generó una vacancia de oxígeno por cada par de átomos de *Y*, obteniéndose así una celda con 94 átomos y un dopaje de 6.3 % molar.

Como punto de partida para la geometría del sistema dopado, se adoptó la configuración de menor energía relativa reportada en el trabajo de Parkes et al. [62], quienes analizaron cientos de posibles distribuciones de dopantes y vacancias para una concentración equivalente.

Para los cálculos de volumen, se utilizó una energía de corte (E_{cut}) de 40 Ry para la expansión de las ondas planas, y un mallado de puntos-*k* $2 \times 2 \times 2$ en el espacio recíproco, de acuerdo con el esquema de Monkhorst-Pack [49]. Para el cálculo de la densidad electrónica se empleó una malla más fina de puntos-*k* ($6 \times 6 \times 6$), con el objetivo de mejorar la resolución de los estados electrónicos relevantes. Las pruebas de convergencia correspondientes se detallan en el capítulo 4 de esta tesis.

Finalmente, se realizaron optimizaciones estructurales de la celda y las coordenadas atómicas utilizando el algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [56], tal como está implementado en el código QE. Como criterio de convergencia respecto a las optimizaciones, se adoptó un umbral de $0,001 \text{ Ry}/au$ para las fuerzas residuales sobre los átomos.

Capítulo 3

Películas de zirconia estabilizada con 4 % de itria

En este capítulo, presentamos la caracterización estructural y electroquímica de películas delgadas mesoporosas de zirconia estabilizada con 4 % molar de itria (YSZ4), preparadas utilizando un agente moldeante comercial (Pluronic F127). Aunque el dopaje óptimo para obtener la fase cúbica altamente conductora de YSZ suele situarse en torno al 8 % molar de itria, en esta Tesis se desarrolló la síntesis incorporando itria en forma progresiva y evaluando la estabilidad química y estructural de los films obtenidos, basada en el método sol-gel, había sido previamente optimizada para bajas concentraciones. Esto permitió asegurar la estabilidad química y estructural durante la fabricación de las películas.

Uno de los principales desafíos para la implementación de las películas delgadas mesoporosas consiste en optimizar las propiedades de transporte iónico, mientras se preserva su estabilidad estructural dentro del rango de temperatura de trabajo de las *SOFC*. Con este objetivo, las muestras fueron previamente sometidas a un protocolo basado en diferentes tratamientos térmicos. Los efectos de la temperatura del tratamiento térmico (TT) fueron analizados minuciosamente mediante reflectometría y difracción de rayos X . A través de la espectroscopía de impedancia electroquímica, evaluamos la conductividad iónica en el plano de las películas tratadas térmicamente y determinamos la energía de activación (E_a) del proceso electroquímico global. También realizamos estudios sobre películas delgadas de YSZ4 no mesoporosas para comprender la influencia de los poros y su accesibilidad al entorno en las propiedades electroquímicas.

3.1. Procedimiento de Síntesis

Las películas delgadas mesoporosas de YSZ fueron sintetizadas siguiendo la ruta sol-gel en combinación con la estrategia de autoensamblaje inducido por evaporación, descrito previamente en secciones 2.1 y 1.3.3. Se preparó un sol mezclando una solución de acetilacetona y propóxido de Zr en etanol absoluto con una solución de H_2O , HCl y YCl_3 en etanol, ver un esquema de síntesis en la figura 3.1. La relación molar de Zr y de Y respecto al contenido total de metales ($Zr + Y$) fue de 0,92 y 0,08, respectivamente. Se añadió a la solución Pluronic F127, como agente moldeante.

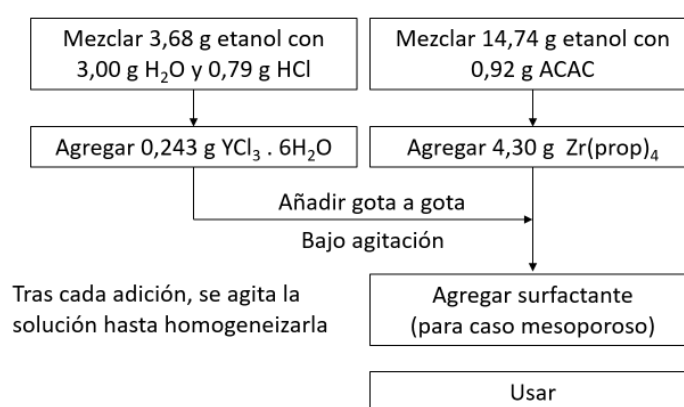


Figura 3.1 Esquema de las etapas de síntesis realizadas para la preparación del sol antes del depósito de las películas.

El agente moldeante se utiliza para producir las micelas, que se convertirán en poros autoorganizados después de un procedimiento de calcinación. En el caso del Pluronic F127, se generan poros de aproximadamente 9 nm de diámetro. Las películas fueron depositadas por dip-coating sobre sustratos de sílica fundida. Después del depósito, la mesoestructura se estabilizó con 2 horas a 50 % de humedad controlada, un tratamiento térmico de 2 horas a 60 °C, seguido de 2 horas a 130 °C. Luego, las muestras fueron calentadas a 1 °C/min hasta 350 °C y calcinadas durante 2 horas, con el fin de generar la estructura porosa. Se siguió el mismo procedimiento, pero sin el agente moldeante en la solución, para obtener películas delgadas densas (no mesoporosas). Para ver en detalle los procesos de la síntesis, referirse a la sección 2.1.

Para determinar la relación real de Y y Zr en el sol se realizaron mediciones de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF). Se utilizó un espectrómetro Bruker S2 PICOFOX TXRF. Se emplearon discos de muestra de zafiro para evitar la señal del silicio. Se usaron las líneas $L1$ de cada elemento para la cuantificación, y Ga se empleó como estándar interno. Antes de realizar las mediciones, el sol se diluyó siguiendo el siguiente procedimiento: se

pusieron 200 μL del sol en un matraz volumétrico de 100 mL y se completó el volumen con etanol absoluto. La concentración de Y y Zr presente en el sol, obtenida mediante TXRF , es: $[Y] = 0,039 \pm 0,001 \text{ M}$ y $[Zr] = 0,41 \pm 0,01 \text{ M}$. Considerando que YO contiene dos átomos de itrio por unidad fórmula, el análisis TXRF arroja un contenido de 4,50,2 $\text{mol \%}$ de Y_2O_3 , en buen acuerdo con el valor nominal de 4 $\text{mol \%}$ esperado a partir de los precursores.

Con el fin de explorar los efectos de la temperatura de operación de la SOFC sobre las películas, realizamos tratamientos térmicos adicionales. La técnica de dip coating permite depositar películas con espesor homogéneo, poros bien definidos y orden estructural sobre superficies amplias (típicamente de 2 $\text{cm} \times 5 \text{ cm}$). Esto hizo posible preparar un único fragmento de YSZ4 , tanto en versión mesoporosa como densa, y luego cortarlo en piezas para someterlas a distintos tratamientos térmicos y posteriores caracterizaciones experimentales. Cada muestra fue calentada a una rampa de temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura máxima de 500 $^\circ\text{C}$, 650 $^\circ\text{C}$ o 800 $^\circ\text{C}$, durante 2 horas y luego un enfriamiento libre. En forma resumida, luego del dip se sometió a distintos trozos mesoporosos y densos a distintos tratamientos térmicos (TT):

- $TT\ 350 \rightarrow \text{HR } 50\% + 60^\circ\text{C} + 130^\circ\text{C} + 1^\circ\text{C}/\text{min } 350^\circ\text{C}$
- $TT\ 500 \rightarrow \text{HR } 50\% + 60^\circ\text{C} + 130^\circ\text{C} + 1^\circ\text{C}/\text{min } 350^\circ\text{C} + 5^\circ\text{C}/\text{min } 500^\circ\text{C} (2\text{hs})$
- $TT\ 650 \rightarrow \text{HR } 50\% + 60^\circ\text{C} + 130^\circ\text{C} + 1^\circ\text{C}/\text{min } 350^\circ\text{C} + 5^\circ\text{C}/\text{min } 650^\circ\text{C} (2\text{hs})$
- $TT\ 800 \rightarrow \text{HR } 50\% + 60^\circ\text{C} + 130^\circ\text{C} + 1^\circ\text{C}/\text{min } 350^\circ\text{C} + 5^\circ\text{C}/\text{min } 800^\circ\text{C} (2\text{hs})$

Estos tratamientos térmicos nos van a permitir estudiar los efectos de la temperatura en las películas. Es importante destacar que para realizar mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) vamos a calentar las muestras. Por lo tanto, además de observar el efecto de los tratamientos térmicos en las películas también buscamos estudiar qué tratamientos térmicos estabilizan mejor la estructura luego de medir EIE .

3.2. Caracterización estructural y morfológica

En esta sección, las muestras serán designadas habitualmente mediante un código que combina el tipo de película y la temperatura de tratamiento térmico. La letra M indica una película mesoporosa y D una película densa, seguida de la temperatura en $^\circ\text{C}$. Por ejemplo, M350 se refiere a una muestra mesoporosa tratada a 350 $^\circ\text{C}$, y D350 a su equivalente densa.

3.2.1. Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido

En la Figura 3.2 presentamos las micrografías de microscopia electrónica de barrido (*MEB*) de muestras mesoporosas y densas (a la izquierda y derecha, respectivamente), tratadas térmicamente a 350 °C, 500 °C, 650 °C y 800 °C. En el recuadro de cada micrografía se muestra la transformada de Fourier (*FT*) de una sección de cada imagen de las muestras porosas ¹.

¹Se tomaron secciones cuadradas iguales, relativamente ordenadas, de cada imagen y se les aplicó la transformada con el programa ImageJ. Se invirtió la imagen y se filtró el histograma de brillo y contraste para distinguir mejor los píxeles más oscuros.

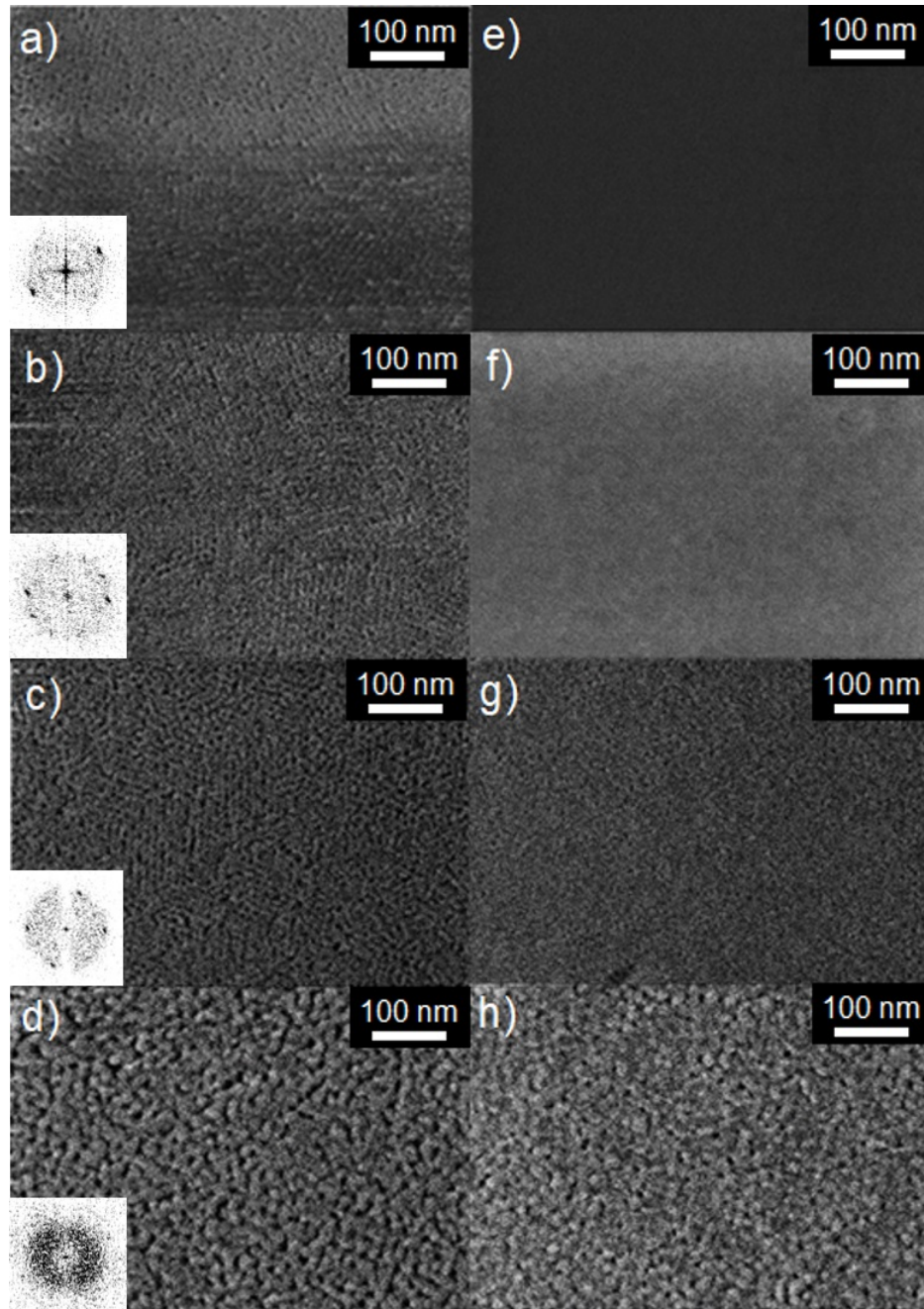


Figura 3.2 Imágenes *MEB* de los films mesoporosos (*a, b, c* y *d*) y densos (*e, f, g* y *h*) después de los correspondientes tratamientos térmicos: *a*) y *e*) a 350C, *b*) y *f*) a 500C, *c*) y *g*) a 650C y *d*) y *h*) a 800C. El inset muestra la transformada de Fourier para cada imagen de las muestras mesoporosas.

En el caso de las muestras mesoporosas (Figuras 3.2.a a 3.2.d), se observa claramente la estructura porosa ordenada en la Fig. 3.2.a para *M350*, la cual se pierde progresivamente al aumentar la temperatura de *TT*, un hecho particularmente evidente para *M800* (Fig. 3.2.d

). La evolución del orden de la mesoestructura se puede observar más claramente en sus respectivas imágenes de la *FT* (recuadro de las figuras 3.2a – 3.2d). En *M350*, la *FT* presenta pocos puntos en el dominio de frecuencias, esto indica un orden estructural. A medida que aumenta la temperatura de *TT* aparecen un mayor número de picos más suaves, sugiriendo que hay orden pero en varias direcciones. Por otro lado, en el caso extremo en *M800* los puntos negros se convierten en una nube circular de puntos dispersos, esto indica que la imagen tiene desorden o falta de estructura direccional.

Para las muestras densas (Figuras 3.2.e a 3.2.h), se puede observar el crecimiento de los granos inducido por el aumento del *TT*. Cabe destacar que tanto *D800* como *M800* presentan una morfología nanocristalina muy similar.

3.2.2. Análisis por difracción de rayos X

Los resultados de difracción de rayos X (DRX, geometría de incidencia rasante) para las muestras porosas y densas se presentan en las Figuras 3.3.a y 3.3.b, respectivamente. Los difractogramas de las películas tratadas a 350 °C no muestran reflexiones cristalinas detectables, lo que indica que son esencialmente amorfas en el caso de las mesoporosas y presentan solo una débil reflexión en el caso de las densas. En cambio, las películas tratadas a temperaturas más altas exhiben múltiples reflexiones, que se vuelven más intensas y estrechas con el aumento de la temperatura de tratamiento. El YSZ4 a presión atmosférica puede presentar fases monoclinica, tetragonal o cúbica, dependiendo de la temperatura y del contenido de itria. Los picos observados corresponden a posiciones características de las fases cúbica y/o tetragonal, mientras que no se detectan las reflexiones típicas de la fase monoclinica, lo que permite descartar una presencia significativa de esta última [63]. Cabe señalar que, con DRX de laboratorio, la distinción precisa entre las fases cúbica y tetragonal requiere detectar un desdoblamiento muy pequeño en ciertos picos, lo cual solo es posible en películas de alta cristalinidad y con equipos de muy alta resolución (por ejemplo, en sincrotrón).

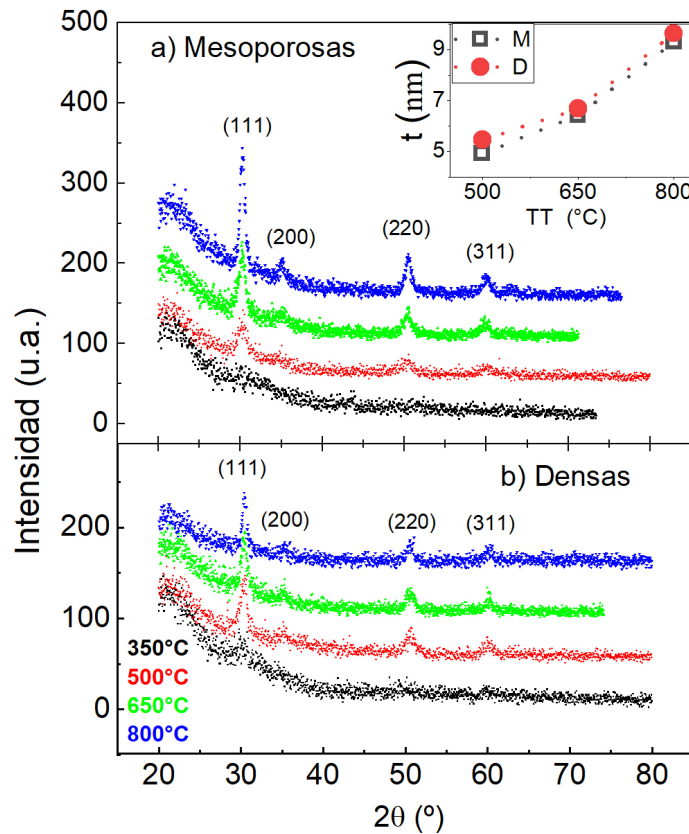


Figura 3.3 Patrones de *DRX* para muestras de YSZ4 con diferentes *TT*: 350°C, 500°C, 650°C y 800°C, para a) muestras mesoporosas y b) muestras densas. Recuadro: Tamaño de cristalita obtenido a partir del pico (111) en función de la temperatura de tratamiento térmico (calculado con la Ec. 2.1).

En el inset de la Figura 3.3.a muestra el tamaño de la cristalita (τ) en función del *TT*, calculado con la ecuación de Scherrer (Ec. 2.1), utilizando el pico principal en $2\theta \approx 30^\circ$ (reflexión (111)). El tamaño de cristalita aumenta con el *TT*, mostrando valores similares en cada *TT* tanto para las muestras densas como para las porosas. Además, la ligera diferencia entre ellos podría ser asociada a las limitaciones impuestas al crecimiento de los cristallitos por la presencia de los poros. Ya que en el poro no hay más material para continuar creciendo el cristal.

3.2.3. Análisis por reflectometría de rayos X

En la Figura 3.4 se presentan los resultados de *XRR* de las películas de YSZ4, medidos en atmósfera seca: (a) muestras mesoporosas y (b) muestras densas. En ambas series se observan las oscilaciones de interferencia (o “batidos”), cuya frecuencia está inversamente relacionada con el espesor de la película (ver Cap. 2.2.3).

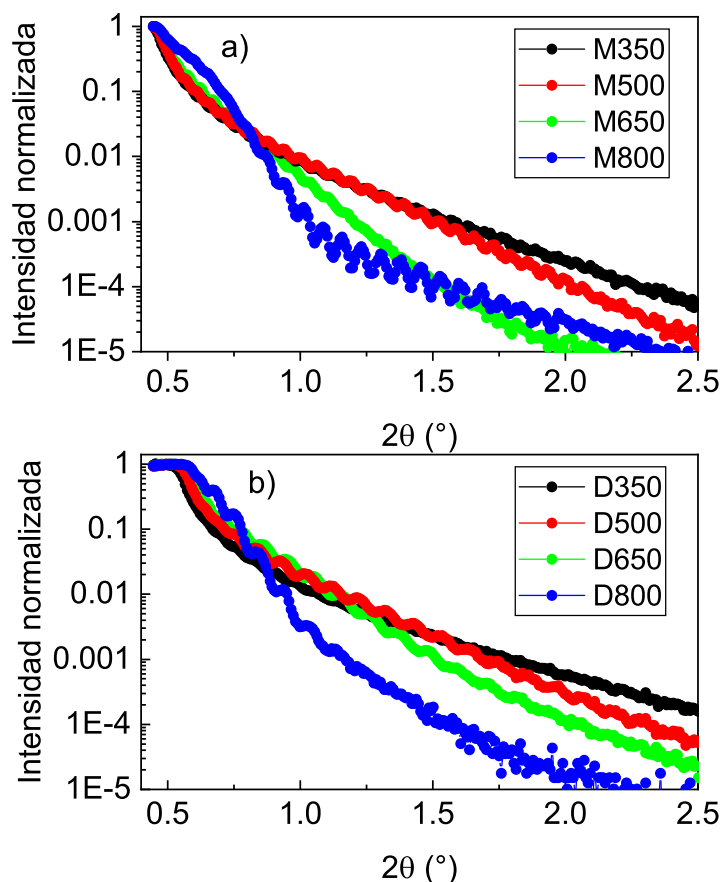


Figura 3.4 Resultados de *XRR* de películas de YSZ4: (a) Muestras mesoporosas y (b) Muestras densas. Mediciones realizadas en atmosfera seca.

La Figura 3.5 muestra un acercamiento en la región del ángulo crítico (θ_c) para todas las muestras. En este zoom se aprecia que la posición de θ_c varía según la densidad electrónica de la película y, por lo tanto, con su densidad aparente. En algunos casos, el primer batido aparece como un hombro cercano a θ_c , lo que puede deberse a la interferencia entre capas con distintas densidades electrónicas o a la rugosidad de la interfaz. Este comportamiento también se ve influido por la porosidad accesible: el desplazamiento de θ_c al cambiar la humedad relativa está relacionado con el contenido de poros conectados, como se indica en la ecuación 2.3.

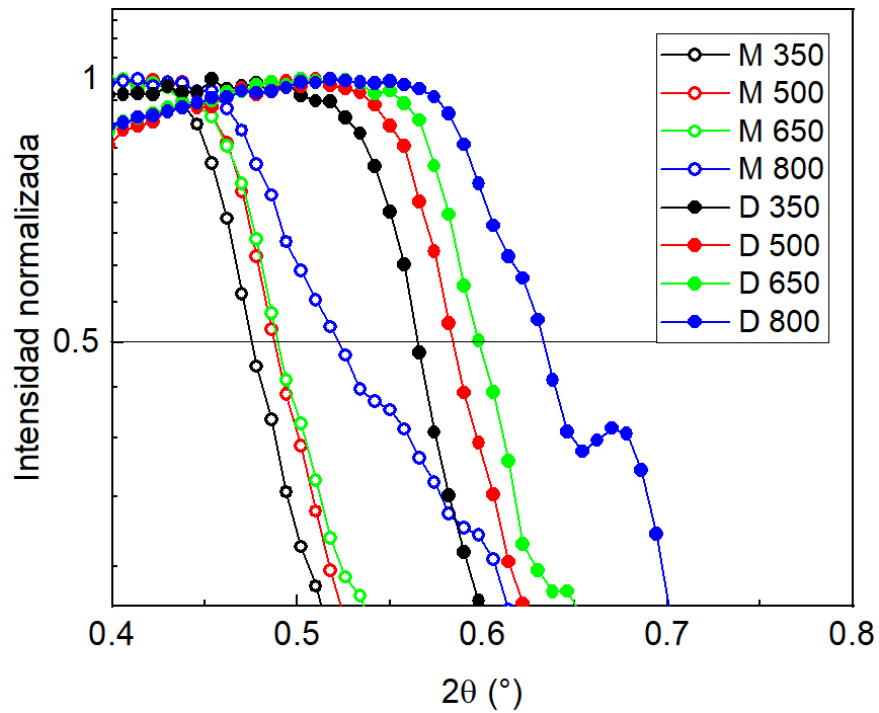


Figura 3.5 Mediciones de *XRR* comparando los ángulos críticos para las muestras mesoporosas y densas. Mediciones en la composición de YSZ4 en atmósfera seca

La Figura 3.6 presenta, de forma individual, las mediciones de *XRR* para las muestras mesoporosas bajo baja humedad relativa (HR BAJO, $HR < 12\%$) y alta humedad relativa (HR ALTO, $HR > 90\%$), para los distintos tratamientos térmicos. En todos los casos se incluye una línea horizontal en 0,5 como guía visual. Los valores de θ_c fueron determinados usando la ecuación 2.2 y el método descrito en la subsección 2.2.3, y se resumen en la Tabla 3.1 para ambas condiciones de humedad.

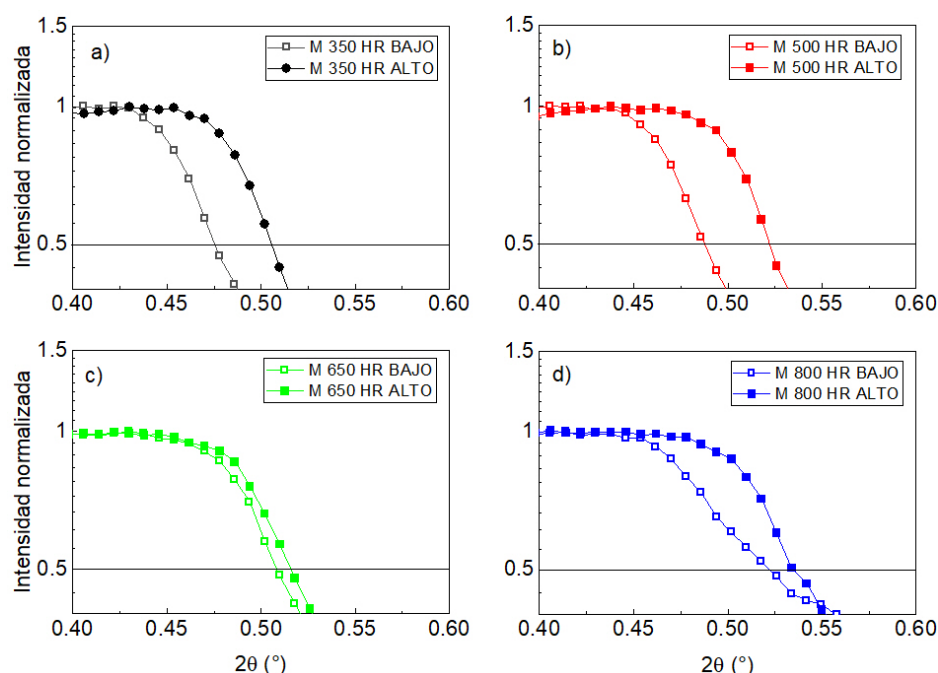


Figura 3.6 a)-d) Mediciones de *XRR* para las muestras mesoporosas a baja humedad relativa (HR BAJO, $HR < 12\%$) y alta humedad relativa (HR ALTO, $HR > 90\%$) para diferentes tratamientos térmicos. En todos los casos se ha colocado una línea horizontal en 0,5 como guía visual.

En las curvas de reflectometría (Fig. 3.6) se distingue el ángulo crítico, relacionado con la densidad electrónica de la película, y la presencia de batidos de interferencia, vinculados con el espesor y la homogeneidad de las capas; a partir del ángulo crítico, θ_c , se calcularon los valores presentados en la Tabla 3.1 utilizando la ecuación 2.2 y el método descrito en la subsección 2.2.3, que permite determinar θ_c de forma sistemática para cada muestra bajo condiciones de alta y baja humedad relativa

Tabla 3.1 Ángulos críticos obtenidos de las mediciones de *XRR* en películas mesoporosas y densas, para la composición YSZ4

TT (°C)	θ_c Mesoporoso ($2\theta^\circ$)		θ_c Denso ($2\theta^\circ$)	
	HR ALTO	HR BAJO	HR ALTO	HR BAJO
350	$0,487 \pm 0,004$	$0,461 \pm 0,004$	$0,561 \pm 0,006$	$0,557 \pm 0,006$
500	$0,511 \pm 0,004$	$0,471 \pm 0,003$	$0,562 \pm 0,004$	$0,557 \pm 0,003$
650	$0,477 \pm 0,005$	$0,469 \pm 0,004$	$0,574 \pm 0,005$	$0,570 \pm 0,005$
800	$0,520 \pm 0,007$	$0,498 \pm 0,006$	$0,605 \pm 0,007$	$0,599 \pm 0,007$

El efecto de los tratamientos térmicos sobre el espesor de las películas se observa en la Figura 3.7.a; las películas mesoporosas y densas muestran comportamientos distintos, coherentes con la presencia o ausencia de poros internos. En las películas mesoporosas, el aumento de la temperatura produce una reducción monótona del espesor, lo que sugiere principalmente una contracción progresiva de la estructura porosa y reorganización de la mesoestructura; además, el crecimiento de los granos puede contribuir parcialmente a esta disminución. Este comportamiento podría corroborarse mediante técnicas de dispersión de rayos X a pequeño ángulo (SAXS), que permiten evaluar el orden y tamaño de los poros. En las películas densas, el espesor también disminuye con el incremento de la temperatura hasta 650 °C, lo que puede atribuirse al crecimiento de las cristalitas y la reorganización de la microestructura

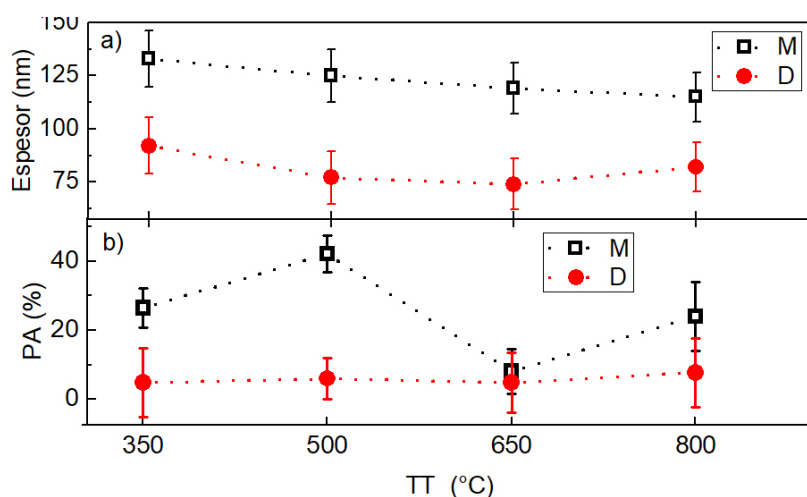


Figura 3.7 a) Espesor y b) porosidad accesible en función del TT para películas mesoporosas (símbolos negros, huecos) y densas (símbolos rojos, sólidos).

La porosidad accesible es una de las propiedades más relevantes de las películas delgadas mesoporosas. Como se discutió previamente en la subsección 2.2.3, la porosidad accesible al vapor de agua puede determinarse a partir de mediciones de reflectometría de rayos X realizadas en atmósferas de alta y baja humedad (ver Figuras 3.6a–d con la ecuación 2.3). Los resultados de porosidad accesible se muestran en la Figura 3.7.b. En el caso de las películas densas, la porosidad accesible se mantiene por debajo del 10% para todos los tratamientos térmicos, mientras que las películas mesoporosas presentan valores de porosidad accesible del orden del 30 % al 40 % para $TT \leq 500$ °C. Estos resultados coinciden con los valores típicos de porosidad accesible obtenidos para películas delgadas densas y mesoporosas, respectivamente [64]. Para las muestras mesoporosas M-YSZ4 tratadas a 650 °C y 800 °C, la porosidad accesible disminuye hasta aproximadamente el 10 %, volviéndose

comparable con las películas densas. Este comportamiento sugiere una degradación parcial de la estructura porosa: según las imágenes SEM (Figura 3.2.d), el orden de los poros se reduce, indicando que algunas conexiones entre poros en el eje vertical se pierden. La disminución del espesor, junto con esta observación, apoya esta interpretación, indicando un cierre parcial o reorganización de la mesoestructura; este fenómeno se denomina aquí ‘colapso parcial de poros’

3.3. Evaluación de propiedades electroquímicas

Para caracterizar las propiedades electroquímicas, se fabricaron microelectrodos de *Pt* separados 50 μm y con un grosor de 50 *nm* sobre las películas utilizando fotolitografía convencional y evaporación de *Pt*. De esta manera obtendríamos conducción paralela a la superficie de la muestra. Podemos descartar que haya corriente en el sustrato en paralelo con las películas debido a que el sustrato de silica fundida amorfa es un aislante importante.

3.3.1. Resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica

Se midió espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) entre los microelectrodos en una estación de prueba utilizando un analizador de impedancia GAMRY 750. Para determinar la conductividad iónica paralela al plano de los sustratos en función de la temperatura, se recopilaron espectros de impedancia en modo potenciostato, dentro de un rango de frecuencias entre 0.1 Hz y 100 kHz, con una amplitud de señal de 400 mV, en atmósfera de aire. Las mediciones se realizaron a temperatura constante para cada punto, variando entre 450 °C y 650 °C.

La Figura 3.8 presenta los diagramas de Nyquist para las muestras tratadas a temperaturas de 350 °C, 500 °C y 800 °C. Para verificar la reproducibilidad, repetimos las mediciones a varias temperaturas. Se realizaron mediciones durante el calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura máxima de medición (Rampa 1), durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente (Rampa 2) y durante un nuevo calentamiento como en la Rampa 1 (Rampa 3). Mediante este procedimiento, es posible cuantificar cualquier posible evolución de las muestras durante la realización de las mediciones de EIE. En la figura 3.8 se muestran un conjunto de mediciones *EIE*.

Los diagramas de Nyquist de todas las muestras presentan un único semicírculo bien definido para cada temperatura de medición. De acuerdo con el modelo brick-layer discutido en la Sección 2.3.1, cada proceso (conducción a través del grano, borde de grano y fenómenos en el electrodo) se representa idealmente mediante un circuito *RC* en paralelo. La presencia

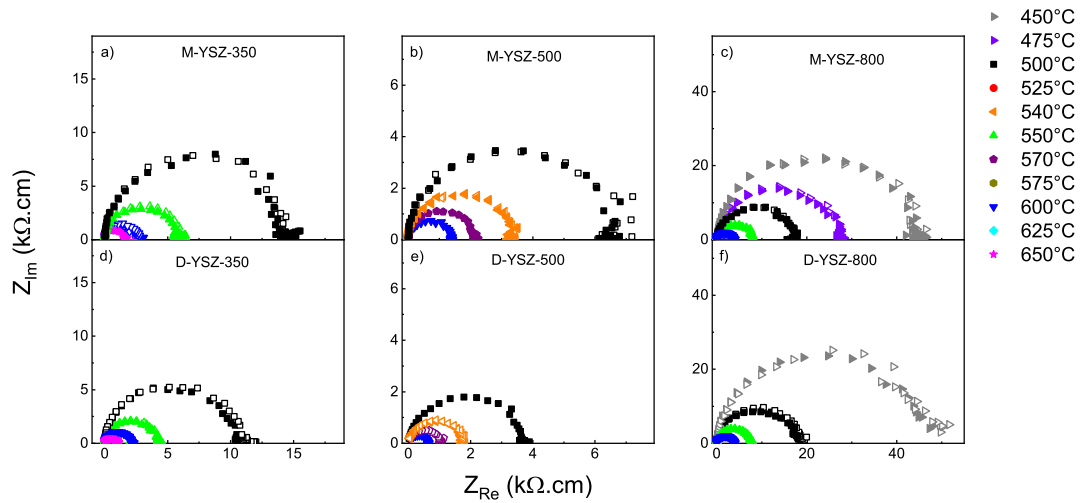


Figura 3.8 Gráficos Nyquist de mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica en las muestras mesoporosas (paneles superiores) y densas (paneles inferiores). Los paneles *a*), *d*) $TT = 350$ °C; *b*), *e*) $TT = 500$ °C; y *c*), *f*) $TT = 800$ °C. Se diferencian las mediciones repetidas mediante símbolos cerrados y abiertos.

de un único semicírculo en el rango de frecuencias estudiado indica que la respuesta está dominada por un solo proceso, sin contribuciones significativas de los otros, lo que justifica modelar el sistema con un único RC equivalente. Las Tablas 3.2 y 3.4 muestran la resistencia (R) y la capacitancia (C) globales obtenidas a partir del ajuste de los diagramas de Nyquist con el programa GAMRY ANALYST.

Tabla 3.2 Valores de R obtenidos a partir del ajuste de los resultados de EIE medidos a diferentes temperaturas para cada muestra.

M350	
T (°C)	R ($M\Omega$)
500	$27,0 \pm 0,2$
500	$27,9 \pm 0,2$
550	$10,96 \pm 0,06$
550	$11,51 \pm 0,07$
600	$5,30 \pm 0,03$
600	$5,25 \pm 0,03$
650	$3,04 \pm 0,02$

M500	
T (°C)	R ($M\Omega$)
500	$61,5 \pm 0,4$
500	$62,6 \pm 0,4$
540	$31,3 \pm 0,2$
540	$31,9 \pm 0,2$
570	$19,8 \pm 0,1$
570	$19,7 \pm 0,1$
600	$12,97 \pm 0,07$

M800	
T (°C)	R ($M\Omega$)
450	$91,9 \pm 0,6$
450	$93,9 \pm 0,7$
475	$57,6 \pm 0,3$
475	$57,6 \pm 0,3$
500	$36,4 \pm 0,2$
500	$36,8 \pm 0,2$
550	$15,9 \pm 0,1$
550	$16,9 \pm 0,1$
600	$7,73 \pm 0,04$

D350	
T (°C)	R ($M\Omega$)
500	$36,0 \pm 0,2$
500	$35,1 \pm 0,1$
550	$14,49 \pm 0,08$
550	$14,12 \pm 0,08$
600	$6,31 \pm 0,03$
600	$6,67 \pm 0,04$
650	$3,49 \pm 0,02$

D500	
T (°C)	R ($M\Omega$)
500	$78,0 \pm 0,4$
500	$89,7 \pm 0,7$
540	$40,2 \pm 0,3$
540	$44,8 \pm 0,2$
570	$19,8 \pm 0,1$
570	$18,1 \pm 0,1$
600	$12,9 \pm 0,1$

D800	
T (°C)	R ($M\Omega$)
450	$33,9 \pm 0,2$
500	$11,06 \pm 0,08$
500	$12,9 \pm 0,1$
525	$7,24 \pm 0,05$
550	$5,64 \pm 0,04$
575	$3,47 \pm 0,03$
600	$2,71 \pm 0,02$
625	$1,84 \pm 0,01$

Tabla 3.4 Los valores de C obtenidos para cada muestra

Muestra	C (pF)
$M350$	$9,8 \pm 0,2$
$M500$	$9,92 \pm 0,03$
$M800$	$9,3 \pm 0,1$
$D350$	$9,21 \pm 0,07$
$D500$	$9,16 \pm 0,04$
$D800$	$8,87 \pm 0,08$

En general, se observa una clara disminución de la resistencia con el aumento de la temperatura, lo que concuerda con el comportamiento esperado de materiales cerámicos iónicos, donde la conductividad mejora al incrementarse la movilidad de portadores a temperaturas más elevadas. Los valores de capacitancia global no muestran una dependencia clara con la temperatura de medición. Esto es coherente con una respuesta de tipo dieléctrico o de acumulación de carga interfacial relativamente estable en el rango de temperaturas evaluado.

Este comportamiento suele estar asociado a la formación de una doble capa eléctrica en la interfaz electrodo/electrolito. Durante la medición de impedancia, la aplicación de una señal alternante genera una redistribución periódica de cargas en dicha interfaz.

En materiales conductores iónicos como el YSZ, este fenómeno implica principalmente el movimiento de vacancias de oxígeno en el electrolito, que responde a la acumulación alternante de cargas electrónicas (electrones o huecos) en el electrodo. La acumulación de cargas de signo opuesto a ambos lados de la interfaz constituye la denominada doble capa eléctrica, la cual es responsable de una respuesta capacitiva observable en los espectros de impedancia [36][65].

Además, la capacitancia asociada a esta doble capa depende principalmente de factores geométricos y dieléctricos que suelen ser poco sensibles a la temperatura, lo que explica la estabilidad observada en los valores medidos. Los valores obtenidos para todas las muestras se ubican en el orden de los pF , lo que refuerza esta interpretación.

Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) implican ciclar térmicamente las muestras, lo que puede inducir cambios estructurales en las películas mesoporosas. La figura 3.9 muestra micrografías MEB correspondientes a las muestras antes (a–d) y después (e–h) del protocolo de medición. En las imágenes posteriores al tratamiento térmico (d–f), se observa una disminución en el tamaño de los poros, especialmente notable

en la figura 3.9f), donde los canales formados por la red porosa son más estrechos en comparación con la figura 3.9b). Además, la figura 3.9e) comparado a la 3.9a) presentan una distribución más irregular de los poros, lo que sugiere una pérdida del orden estructural inicial, posiblemente asociada a procesos de crecimiento o coalescencia de granos durante el ciclado térmico. Pese a estos cambios, la porosidad se mantiene visible en todas las muestras tratadas para $TT \leq 650$ °C. Finalmente la muestra tratada a 800 °C no presenta cambios significativos.

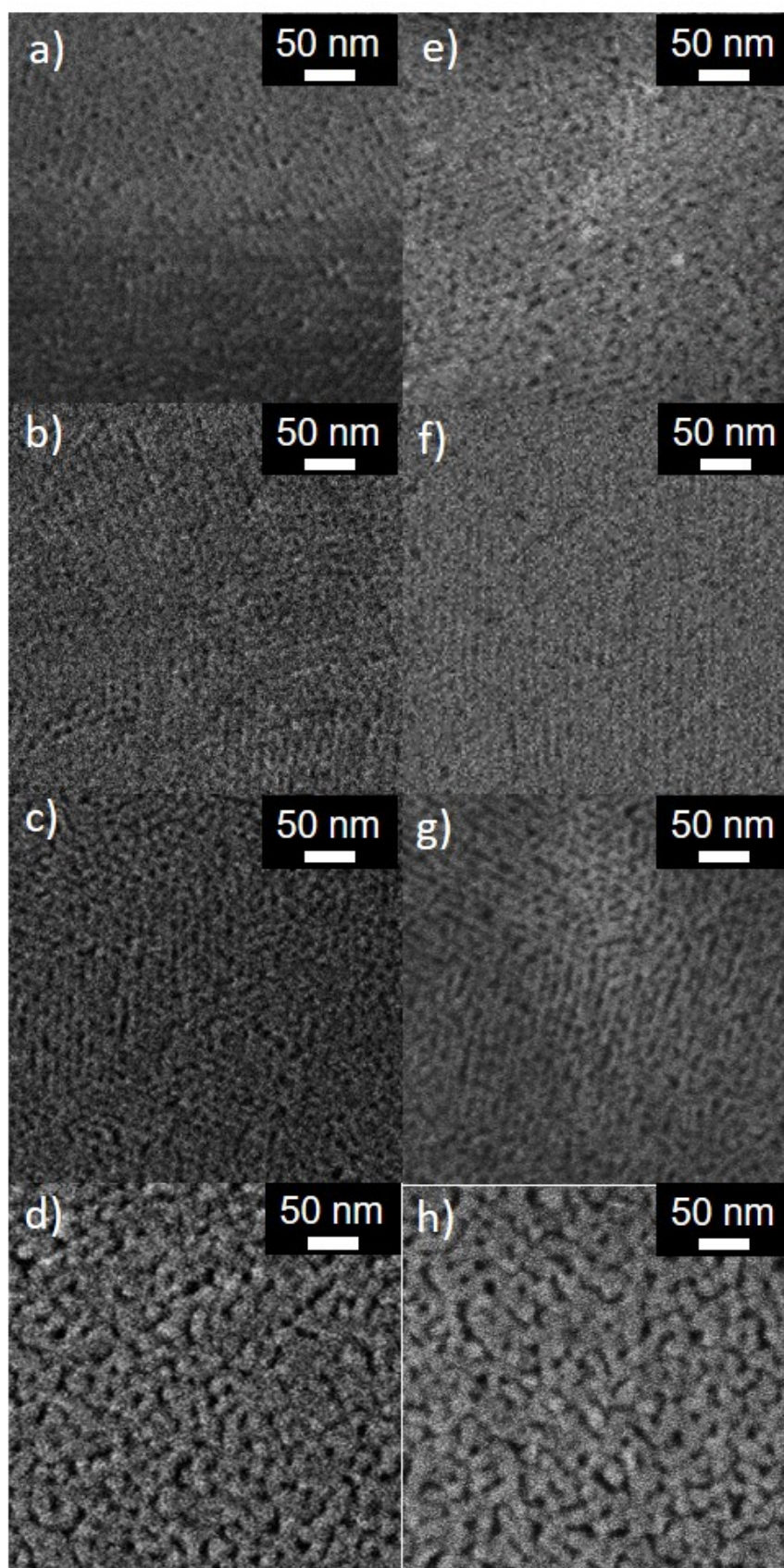


Figura 3.9 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) correspondientes a la superficie de películas mesoporosas antes y después de las mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Las imágenes *a)*, *b)*, *c)* y *d)* fueron obtenidas previo a las mediciones, mientras que *e)*, *f)*, *g)* y *h)* corresponden a la misma muestra luego del análisis. Cada par de imágenes (*a–e*), (*b–f*), (*c–g*) y (*d–h*) se asocia a tratamientos térmicos a 350 °C, 500 °C, 650 °C y 800 °C, respectivamente.

3.3.2. Determinación de la conductividad iónica

A partir del ajuste de los diagramas de Nyquist con el programa GAMRY ANALYST, se calculó la conductividad iónica (σ) mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (3.1)$$

Donde l es la separación entre los contactos de Pt y S es el área de la sección transversal de la película delgada. Para estudiar los cambios morfológicos inducidos por el tratamiento térmico realizado en las muestras, es fundamental analizar su efecto en la conductividad iónica. La Figura 3.10.a muestra la conductividad iónica (σ), calculada a partir de los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica medidos a 500 °C, en función de TT . Se observa que σ presenta una tendencia similar para las muestras densas y mesoporosas, alcanzando un valor máximo para $TT = 500$ °C. Por un lado, el aumento de σ entre $TT = 350$ °C y $TT = 500$ °C probablemente esté relacionado con la cristalización, la formación de nuevos granos y de interfaces entre granos durante el tratamiento térmico a 500 °C. Por otro lado, la disminución de σ para $TT \geq 500$ °C se correlaciona con el aumento en el tamaño de grano, lo cual induce el colapso de la mesoestructura y la consecuente reducción de la porosidad accesible (PA), como se muestra en la Figura 3.10b). Esto se observa claramente en la Figura 3.10.b, que representa σ en función de la porosidad accesible de las muestras mesoporosas, medidas a 500 °C y 600 °C. La correlación observada entre σ y la porosidad accesible resalta que la accesibilidad de la superficie de YSZ4 al oxígeno del ambiente favorece la conductividad iónica.

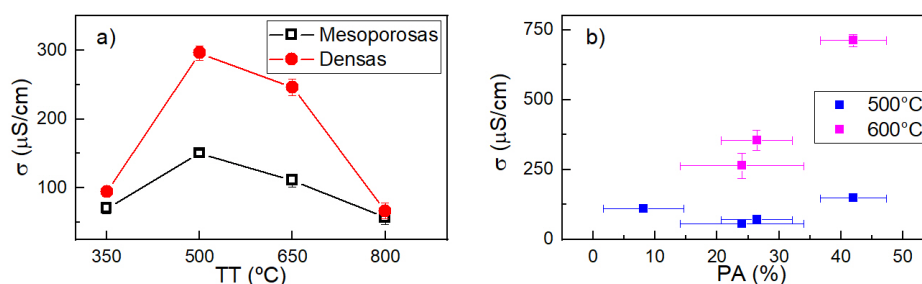


Figura 3.10 (a) Conductividad iónica de los films de YSZ4 medida a 500 °C para las distintas temperaturas de tratamiento térmico. (b) Conductividad iónica de las muestras mesoporosas, medidas a 500 °C y 600 °C en función de la porosidad accesible

3.3.3. Análisis de Arrhenius de la conductividad iónica

La Figura 3.11 presenta el análisis del gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica, obtenida a partir de las mediciones de *EIE* realizadas a diferentes temperaturas durante la rampa de enfriamiento, para las películas mesoporosas y densas sometidas a distintos tratamientos térmicos.

Como se indicó previamente, el análisis de espectroscopía de impedancia mostró que la respuesta electroquímica está dominada por un único proceso. En este gráfico, se observa que $\text{Log}(\sigma)$ exhibe un comportamiento lineal respecto a la inversa de la temperatura en el rango estudiado, lo que confirma que este proceso dominante está controlado por un mecanismo activado térmicamente.

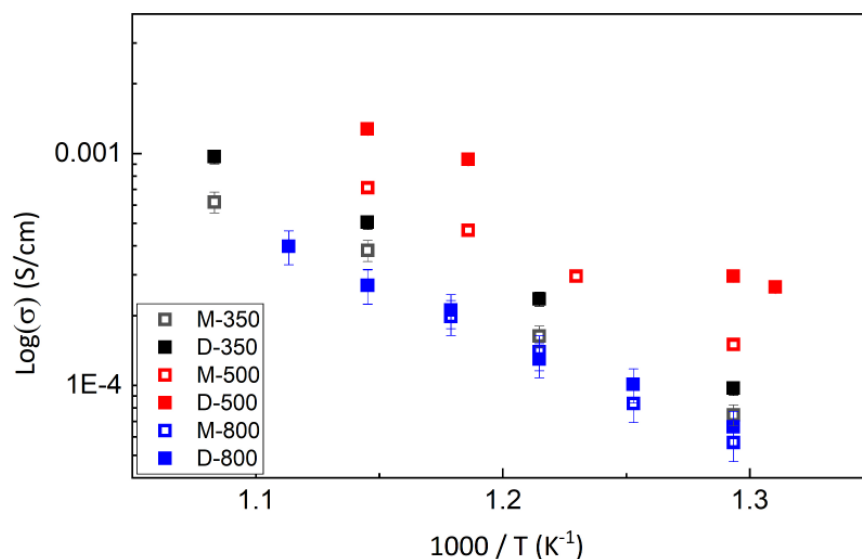


Figura 3.11 Gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica para las muestras mesoporosas y densas, tratadas a 350 °C, 500 °C y 800 °C.

3.3.4. Energías de activación

Se determinaron los valores de energía de activación (E_a) para cada muestra a partir de mediciones *EIE* realizadas durante tres etapas térmicas: un primer ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima de medición (Rampa 1), seguido de un enfriamiento controlado hasta temperatura ambiente (Rampa 2), y finalmente un segundo ciclo de calentamiento bajo condiciones equivalentes a las de Rampa 1 (Rampa 3). Este protocolo experimental permite evaluar posibles modificaciones en las propiedades electroquímicas de las muestras inducidas por el tratamiento térmico durante el transcurso de las mediciones. Los valores de conductividad, representados como $\text{log}(\sigma)$, mostraron una

dependencia lineal con la inversa de la temperatura, lo que permitió calcular la energía de activación mediante un ajuste lineal según la ecuación 3.2.

$$\sigma = A \exp^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (3.2)$$

Donde A es un factor constante del término exponencial y k_B es la constante de Boltzmann. Los gráficos de Arrhenius utilizados para determinar estos valores de energía de activación, correspondientes a cada rampa térmica y muestra, se presentan en el Apéndice A en la figura A.1.

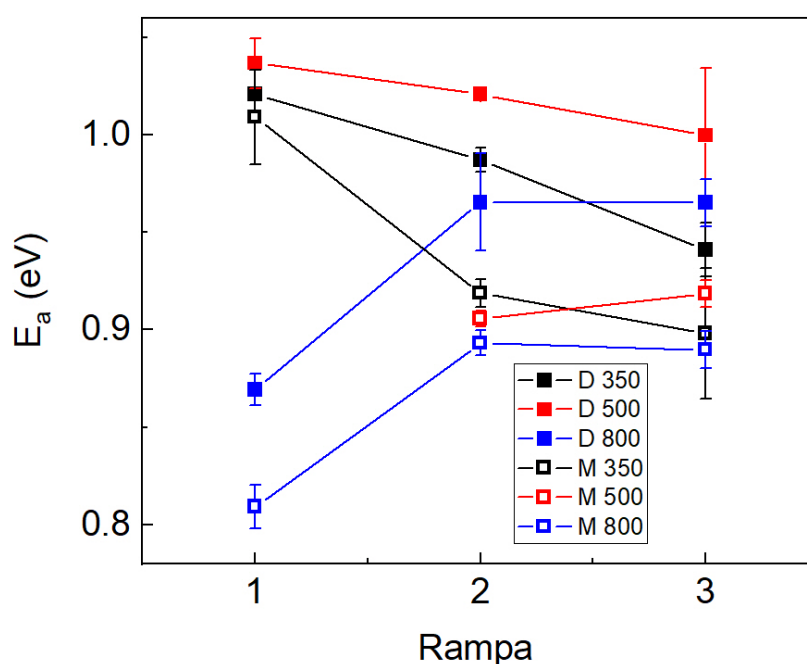


Figura 3.12 Energía de activación (E_a) obtenida a partir de las mediciones EIE realizadas durante tres rampas térmicas sucesivas (Rampa 1, Rampa 2 y Rampa 3). Los resultados evidencian un proceso de estabilización del valor de E_a a partir de la segunda rampa, lo que sugiere una consolidación de la respuesta electroquímica del sistema tras los primeros ciclos térmicos.

Durante la primera rampa de calentamiento (Rampa 1), se observa una dispersión considerable en los valores de energía de activación (E_a), lo que indica una mayor variabilidad inicial en el comportamiento de conducción iónica de las muestras. No obstante, dicha dispersión se reduce significativamente en las rampas posteriores (Rampa 2 y Rampa 3), lo que sugiere un proceso de estabilización del sistema inducido por los primeros ciclos térmicos.

Una vez alcanzada esta etapa de estabilidad, se observa de manera consistente que las muestras mesoporosas presentan valores de E_a inferiores a los de sus contrapartes densas,

independientemente del tratamiento térmico aplicado. Este resultado respalda la hipótesis de que la presencia de una red porosa accesible favorece el transporte iónico en el material.

Sin embargo, las muestras sometidas al tratamiento térmico más bajo ($TT = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) presentan una deriva en los valores de E_a a lo largo de las tres rampas térmicas, indicando una menor estabilidad frente a los ciclos térmicos. Esto podría atribuirse a una microestructura menos consolidada, caracterizada por un tamaño de grano reducido (no determinado en este trabajo por técnicas de difracción) y una organización mesoporosa menos estable. Esta menor consolidación hace que estas muestras sean más susceptibles a transformaciones estructurales durante las mediciones, como la cristalización progresiva que coincide con la ausencia de picos de difracción observada en los resultados de DRX para esta condición.

Los valores de energía de activación determinados en este estudio se encuentran en el rango de 0,81 a 1,04 eV, en buen acuerdo con los reportados previamente para materiales a base de YSZ, típicamente comprendidos entre 0,7 y 1,2 eV [66][67].

3.4. Conclusiones del capítulo

En resumen, tanto los sistemas mesoporosos como densos presentan la misma composición química y tamaños de cristalita comparables para cada tratamiento térmico (ver recuadro de la Figura 3.3, lo que da lugar a un único mecanismo en el análisis de *EIE* para todas estas películas delgadas nanocristalinas de YSZ4 (Figura 3.8). Por lo tanto, las diferencias observadas en las mediciones de *EIE* entre los sistemas mesoporosos y densos deben interpretarse en función de la presencia de mesoporosidad tridimensional accesible (ver Figura 3.7.b) y de la evolución de la morfología con los tratamientos térmicos. Como era de esperarse, los tratamientos térmicos favorecen el crecimiento de grano, disminuyen el espesor y destruyen la estructura mesoporosa a las temperaturas más elevadas estudiadas (Figuras 3.2 a 3.7). Sin embargo, se encontró que la muestra mesoporosa tratada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ presenta el mejor desempeño, conservando la estructura incluso luego de varios ciclos térmicos durante las mediciones de *EIE* (Figura 3.10).

En este contexto, nuestros resultados sugieren fuertemente que la porosidad accesible favorece la conducción iónica (Figura 3.10.b), y que la mesoestructura es crucial para disminuir la energía de activación (ver recuadro de la Figura 7). Por consiguiente, la evidencia de un único mecanismo de conducción iónica, potenciado por la mesoporosidad y su accesibilidad, sugiere firmemente que dicha conducción se desarrolla en mayor medida sobre la superficie de los granos. Esto se ve respaldado por estudios previos en nanocerámicos, los cuales afirman que la conducción iónica a través de los límites de grano se convierte en

el proceso electroquímico dominante a medida que disminuye el tamaño de grano [68]. En este caso, la porosidad accesible incrementaría la superficie expuesta al oxígeno ambiental disponible, reforzando el efecto superficial. Podemos entonces inferir que la conducción iónica superficial en los poros accesibles es la principal responsable de la menor E_a observada en las muestras mesoporosas (en comparación con las densas).

Capítulo 4

Simulaciones computacionales

Con el objetivo de obtener una comprensión más profunda de los mecanismos involucrados en el transporte iónico en YSZ (zirconia estabilizada con itria) nanoestructurado, realizamos simulaciones de primeros principios utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y el método de Banda Elástica Nudged (NEB, por sus siglas en inglés), herramientas que permiten modelar sistemas cristalinos altamente ordenados a escala nanométrica.

Mediante estas simulaciones, que hemos realizado tanto mediante cálculos de volumen como de superficie, buscamos establecer una relación entre las propiedades *bulk* del material y la conducción iónica que ocurre a través de los granos así como también explorar los procesos que tienen lugar mayoritariamente en los bordes de los poros.

En nuestros experimentos, determinamos la energía de activación asociada al transporte iónico. Esta magnitud macroscópica representa un promedio de múltiples procesos de migración a nivel atómico. Por su parte, los cálculos NEB nos permiten estimar la energía de barrera para que se produzca un salto de un ion oxígeno hacia un sitio vacante, proceso que constituye el mecanismo elemental del transporte iónico. Estos dos enfoques se encuentran estrechamente vinculados. Mientras que las barreras de energía obtenidas mediante DFT corresponden a eventos individuales en condiciones ideales, la energía de activación medida experimentalmente refleja el comportamiento colectivo del sistema, influenciado por la distribución de defectos, la estructura local y la nanoestructura del material.

En una primera etapa, se llevaron a cabo cálculos de DFT del sistema bajo estudio, los cuales permitieron caracterizar el comportamiento electrónico del sistema en condiciones ideales. Estos cálculos posibilitaron evaluar diferentes situaciones estáticas en cuanto a preferencias desde el punto de vista energético respecto a vacancias y a sus entornos locales. De esta manera, estos cálculos DFT constituyen los puntos de partida y llegada para las estimaciones de las barreras asociadas a la migración de vacancias.

En una segunda etapa, se realizaron simulaciones mediante el método NEB para estudiar la migración de iones oxígeno en el volumen (bulk) de YSZ. Se exploraron distintos caminos de difusión en dos estructuras cristalinas diferentes, analizando múltiples direcciones posibles para el salto iónico.

En una tercera etapa, nos abocamos al estudio de los efectos de superficie, para los cuales se utilizaron celdas tipo slab correspondiente al modelado de la superficie (110) de YSZ, teniendo en cuenta diferentes ubicaciones para el dopante itrio. Los cálculos NEB, teniendo en cuenta diversas trayectorias de migración, fueron evaluados para dos estructuras superficiales diferentes: una de ellas con mayor concentración de itrio en la superficie y otra en la que el itrio no se concentra localmente en la región superficial. El objetivo de estas simulaciones ha sido evaluar de qué manera varía la energía de la barrera de difusión en función de la dirección del salto y del contenido de itrio en la zona de la superficie.

Este conjunto de simulaciones proporciona información clave sobre los procesos atómicos que subyacen al transporte iónico en sistemas nanoestructurados y permite establecer un puente entre las observaciones experimentales y los mecanismos microscópicos.

4.1. Zirconia estabilizada con itria en volumen

En esta sección describimos las simulaciones del YSZ en volumen, tanto en lo que respecta a cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) como a métodos como Nudged Elastic Band (NEB). Estos estudios constituyen una base para los estudios de defectos puntuales y mecanismos de migración en el sistema.

4.1.1. Determinación de parámetros para el cálculo

Para abordar el estudio detallado de las propiedades de transporte y migración iónica mediante cálculos basados en DFT, es fundamental establecer condiciones de cálculo precisas y confiables. Para ello, se realizó un estudio sistemático de convergencia de los principales parámetros del cálculo: el valor de corte de energía (E_{cut}) en el espacio recíproco, la densidad del mallado de puntos k de Monkhorst-Pack, y el parámetro de red óptimo de las celdas simuladas. Estos parámetros impactan directamente en la estabilidad numérica y en la precisión de la energía total obtenida, y deben ser cuidadosamente seleccionados para garantizar que las diferencias de energía calculadas, por ejemplo en perfiles de barrera de migración o energías de formación de defectos, sean físicamente significativas y no producto de errores numéricos.

En este apartado se presentan los resultados de estos cálculos, realizados para una celda $k = 2 \times 2 \times 2$ de YSZ (ZrO_2 dopado con Y^{3+}), la cual fue seleccionada para equilibrar el compromiso entre tamaño computacional y descripción realista del sistema bajo estudio. En particular, este tamaño de celda permite introducir de forma controlada dos átomos de Y^{3+} sustituyendo a dos átomos de Zr^{4+} , proceso que genera una vacancia de oxígeno por neutralidad de carga, conforme a la relación estequiométrica $2Y^{3+} \rightarrow V_O^{\bullet\bullet}$. De esta manera, se logra que la zirconia tenga un nivel de dopaje de itria cercano a 6,7%. Este dopaje es representativo de las concentraciones experimentales estudiadas en esta tesis (4% y 10%), evitando al mismo tiempo interacciones artificiales entre defectos periódicos, que afectarían los cálculos de energía. A lo largo de este capítulo, denominaremos a la concentración de zirconia estabilizada con itria usada en los cálculos como YSZ.

En la figura 4.1 se muestra el estudio de la convergencia de los parámetros del cálculo para la supercelda $2 \times 2 \times 2$ de YSZ, evaluando la convergencia de la energía total tanto para el valor de E_{cut} como para el mallado de puntos k . A partir de estos resultados, se seleccionó un $E_{cut} = 40$ Ry y un mallado de puntos $k = 2 \times 2 \times 2$ para realizar los cálculos de volumen.

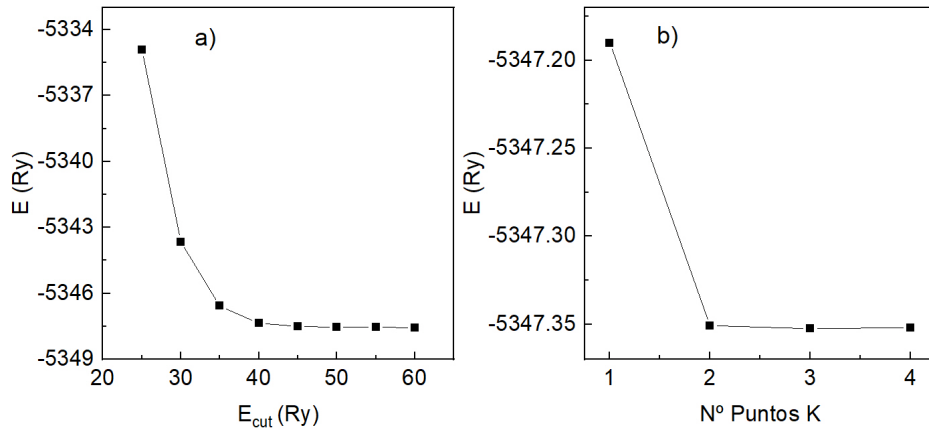


Figura 4.1 Convergencia de los parámetros de cálculo en QUANTUM ESPRESSO [44]: a) Variación de la energía total del sistema (en unidades de Rydberg) en función de la energía de corte E_{cut} . b) Variación de la energía total del sistema (en unidades de Rydberg) en función del número de puntos k según la malla de Monkhorst-Pack [49].

En lo que sigue, realizamos la optimización del parámetro de red para la celda utilizada en las simulaciones, procedimiento que se llevó a cabo tanto para zirconia pura como para zirconia estabilizada con itria. La Figura 4.2 presenta la energía total del sistema en función del parámetro de red para dos configuraciones cristalinas: óxido de zirconio puro (ZrO_2 , en azul) y zirconia estabilizada con itria (YSZ, en negro). Para el ZrO_2 sin dopar, se obtuvo un parámetro de red óptimo de $a = 5,14$ Å. Al introducir dopantes de itrio en la estructura, se observa una ligera expansión de la celda unidad, con un valor de parámetro de red de

$a = 5,19 \text{ \AA}$, lo que representa un incremento aproximado del 1 % respecto al sistema puro. Este aumento del parámetro de red es consistente con el radio iónico ligeramente mayor de Y^{4+} respecto a Zr^{4+} en coordinación 8, lo que provoca una expansión de la celda unitaria al incorporar los dopantes. Cabe destacar que para el sistema dopado (YSZ), las posiciones atómicas fueron completamente optimizadas durante el proceso de relajación estructural, permitiendo obtener una configuración de mínima energía representativa del equilibrio termodinámico local.

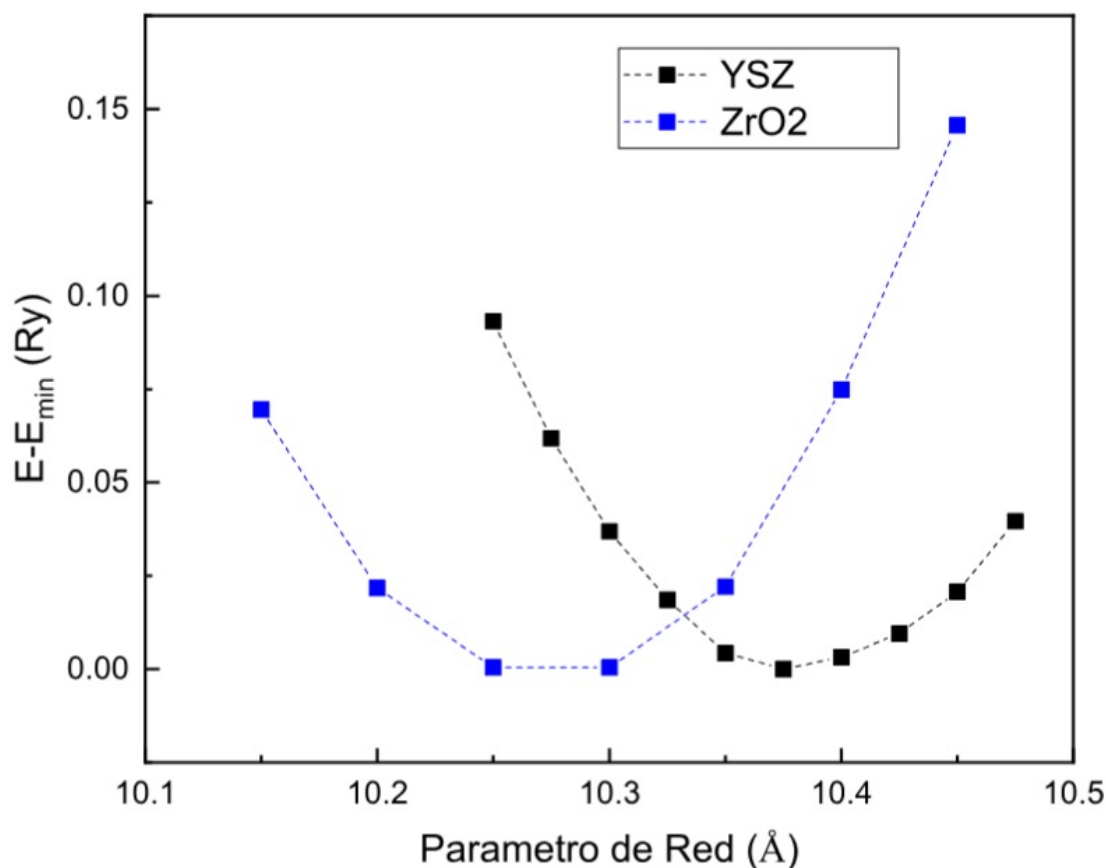


Figura 4.2 Curva de energía versus parámetro de red para las celdas relajadas del sistema ZrO_2 (azul) y YSZ con una concentración de dopante de 6,7% (negro). Se obtuvieron los parámetros de la celda unidad $a = 5,14 \text{ \AA}$ para el ZrO_2 sin dopar y $a = 5,19 \text{ \AA}$ para el YSZ dopado. Las celdas utilizadas fueron de tamaño $2 \times 2 \times 2$, con un punto de malla $k = 2 \times 2 \times 2$ y un corte de energía $E_{cut} = 40 \text{ Ry}$, correspondientes a cálculos realizados con el funcional GGA.

En la Tabla 4.1 se comparan los parámetros de red obtenidos en este trabajo con valores reportados en la literatura, tanto experimentales como teóricos. Los valores experimentales mostrados se obtuvieron mediante difracción de rayos X sobre muestras policristalinas. En

el caso de las películas delgadas estudiadas, un refinamiento tipo Rietveld sería poco fiable debido al ensanchamiento de los picos provocado por el tamaño reducido de cristalitas y tensiones residuales. La referencia teórica reporta valores obtenidos usando un potencial Ultrasoft en la aproximación GGA, al igual que en este trabajo. En todos los casos analizados, se observa que la incorporación de itrio en la red de ZrO_2 conduce a un incremento del parámetro de red del orden de $\approx 0,05$ Å. Si bien, nuestros cálculos tienden a sobrestimar ligeramente los valores absolutos del parámetro de red en comparación con los resultados experimentales, las diferencias relativas con respecto a otros estudios teóricos son menores al 0,4 %. Estos resultados indican una buena concordancia en lo que respecta a trabajos previos.

Tabla 4.1 Valores calculados usando DFT y valores experimentales del parámetro de red de la celda unidad, para $ZrO_2(c)$ y $YSZ6,7\%$ en [Å]. En la referencia teórica, al igual que en este trabajo, su utilizó un potencial Ultrasoft en la aproximación GGA

	$ZrO_2(c)$ [Å]	$YSZ6,7\%$ [Å]
Este trabajo	5,14	5,19
Ref. teórica	5,12 [62]	5,17 [69]
Ref. experimental	5,086 [70]	5,14 [71]

4.1.2. Modelado de celdas para los cálculos de volumen

En la Figura 4.3 se presentan las superceldas utilizadas en los cálculos de volumen. Para obtener la estequiometría adecuada, se sustituyeron cuatro átomos de Zr por los átomos de Y correspondientes. Por cada par de iones Y incorporados, se eliminó un átomo de oxígeno, generando de esta manera una vacancia de oxígeno. Se consideraron dos celdas unidad de 94 átomos, que denominaremos como Bulk1 y Bulk2. Estas estructuras fueron construidas a partir de las estructuras energéticamente más estables que fueron reportadas en la referencia [62].

Como punto de partida para los distintos caminos *NEB*, se seleccionó una vacante de oxígeno específica (marcada como una esfera azul en la Figura 4.3), cuya posición permite explorar su entorno local en diversas direcciones. Esta vacancia se encuentra en una región deficiente en Y, lo que minimiza posibles efectos espurios asociados a interacciones Y–vacancia de oxígeno. En contraste, la otra vacancia considerada (esfera amarilla) se localiza en un entorno enriquecido en Y, donde dichas interacciones podrían influir significativamente en los mecanismos de migración.

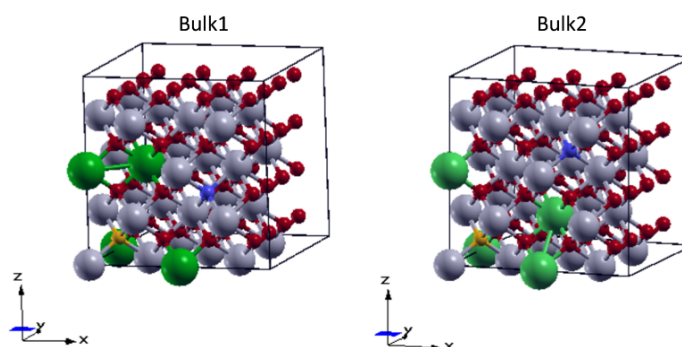


Figura 4.3 Estructuras utilizadas para los cálculos en fase *bulk*. El código de colores de las esferas es el siguiente: Itrio (verde), Zirconio (gris), Oxígeno (rojo) y vacancias de oxígeno (amarillo y azul). La vacancia azul es la que se involucrará en los cálculos mediante la técnica *NEB*.

Las posiciones específicas de las vacancias y de los iones oxígeno vecinos que definen los extremos de los caminos de migración fueron identificadas a partir de estas estructuras, y se detallan en la Tabla 4.2 (ver sección siguiente).

4.1.3. Cálculos NEB en Volumen

Para describir los procesos de migración en el volumen, se realizaron cálculos Nudged Elastic Band (*NEB*) en las dos estructuras de YSZ presentadas en el apartado anterior. En la Figura 4.4 se muestran los perfiles de energía obtenidos. Dichos perfiles representan la migración de un ion oxígeno hacia un sitio vecino ocupado previamente por una vacancia de oxígeno. Las coordenadas de los puntos inicial y final de cada trayectoria *NEB* se resumen en la Tabla 4.2. Para cada estructura se estudiaron cuatro trayectorias (*A*, *B*, *C* y *D*), cuyas coordenadas iniciales y finales se presentan en la Tabla 4.2. Estas trayectorias fueron seleccionadas con el objetivo de explorar distintas direcciones de migración y así capturar la variabilidad en las barreras asociada a las anisotropías estructurales locales.

Con el objetivo de unificar la representación de los distintos caminos, definimos una coordenada relativa R , que permite comparar de forma coherente los perfiles de energía. Esta coordenada toma el valor $R = 0$ en el punto común de todas las trayectorias *NEB*, el cual corresponde a la posición inicial de la vacancia de oxígeno. Cabe destacar que, aunque los cálculos modelan el desplazamiento efectivo del ion oxígeno, esta elección de coordenada implica que el valor creciente de R representa el avance de la vacancia en dirección opuesta al movimiento del ion.

Las curvas *NEB* de la Fig. 4.4 muestran que, para un mismo camino, el perfil energético no es simétrico entre el punto inicial y el final. Esta asimetría refleja que el entorno local del

Tabla 4.2 Coordenadas cristalinas correspondientes a los extremos de los caminos *NEB* para las estructuras bulk (en Å). La etiqueta de los caminos *NEB* distingue la dirección de movimiento del ion oxígeno con respecto a la posición inicial común de la vacancia.

Camino <i>NEB</i>	Vacancia (Å)	Ión Oxígeno (Å)	Trayectoria (Å)
A_{Bulk1}	6,48; 1,30; 3,89	9,08; 1,30; 3,89	7,1
B_{Bulk1}	6,48; 1,30; 3,89	6,48; 3,89; 3,89	3,3
C_{Bulk1}	6,48; 1,30; 3,89	6,48; 9,08; 3,89	3,7
D_{Bulk1}	6,48; 1,30; 3,89	6,48; 1,30; 6,48	6,1
A_{Bulk2}	6,48; 1,30; 6,48	9,08; 1,30; 6,48	4,0
B_{Bulk2}	6,48; 1,30; 6,48	6,48; 9,08; 6,48	5,2
C_{Bulk2}	6,48; 1,30; 6,48	6,48; 1,30; 9,08	2,2
D_{Bulk2}	6,48; 1,30; 6,48	6,48; 1,30; 3,89	2,4

ion oxígeno y de la vacancia es diferente en cada extremo de la trayectoria, lo que influye en la barrera de migración.

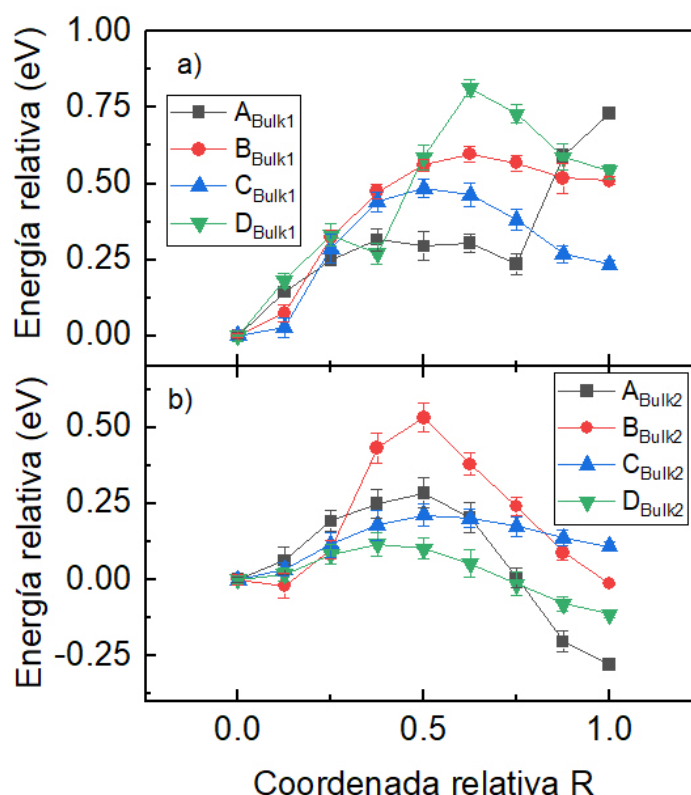


Figura 4.4 Perfil energético de la migración del ion oxígeno (vacancia azul en la Fig. 4.3) a lo largo de los caminos *NEB* en el material YSZ en fase *bulk*, en función de la fracción relativa de la coordenada de reacción. Para más detalles sobre los caminos *NEB*, consultar la tabla 4.2.

Para cuantificar esta asimetría, definimos dos barreras: E_{aMAX} y E_{aMIN} . Estas se determinaron a partir de la energía máxima a lo largo del camino de reacción, ubicada generalmente en el centro del perfil NEB, comparándola con las energías inicial y final. E_{aMAX} corresponde a la mayor diferencia de energía entre el máximo y uno de los extremos (inicio o final), mientras que E_{aMIN} representa la menor de estas diferencias. Esta metodología permite evaluar de forma sistemática la migración del ion en función de las condiciones locales del material. En la tabla 4.3 se presentan las distintas barreras.

Los resultados obtenidos para las barreras de energía, extraídos de los perfiles NEB presentados en la Figura 4.4 y cuantificados en la Tabla 4.3, muestran que las energías de activación calculadas a nivel atómico son considerablemente menores que el valor típico reportado experimentalmente para la conductividad iónica en YSZ, que se encuentra en torno a 1 eV. Esta discrepancia es razonable si se considera que la energía de activación experimental representa una propiedad macroscópica, resultante del promedio estadístico de una gran cantidad de procesos de migración en un medio que incluye no solo regiones

Tabla 4.3 Barreras de energía extraídas de la figura 4.4. La etiqueta *NEB* indica el camino correspondiente del ion de oxígeno con respecto a la posición común de la vacancia, el subíndice designa a que estructura se refiere. Ver tabla 4.2 para detalles de la dirección de los caminos *NEB*.

Camino <i>NEB</i>	$E_{aMAX}(eV)$	$E_{aMIN}(eV)$
A_{Bulk1}	$0,73 \pm 0,03$	—
B_{Bulk1}	$0,60 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,03$
C_{Bulk1}	$0,48 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,03$
D_{Bulk1}	$0,81 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,04$
A_{Bulk2}	$0,56 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,05$
B_{Bulk2}	$0,54 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,05$
C_{Bulk2}	$0,21 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,04$
D_{Bulk2}	$0,23 \pm 0,04$	$0,12 \pm 0,04$

cristalinas ideales, como las modeladas en los cálculos de DFT, sino también defectos, impurezas, bordes de grano y otras imperfecciones estructurales. Además, las energías de activación experimentales se obtienen a partir de mediciones en un rango finito de temperaturas, incorporando efectos térmicos y entrópicos ausentes en los cálculos NEB, que se realizan a 0 K en estructuras periódicas idealizadas. En este contexto, resulta esperable que las barreras locales determinadas por simulaciones sean menores que la energía de activación efectiva medida experimentalmente.

Un aspecto particularmente relevante que emerge de los datos es la sensibilidad de las barreras de migración a pequeñas variaciones en el entorno local. A pesar de que los caminos NEB considerados en cada estructura comparten un punto en común (la misma vacancia de oxígeno), se observa una marcada variabilidad en las alturas de las barreras, tanto en magnitud como en simetría. Esto sugiere que ligeras diferencias en la configuración atómica adyacente pueden alterar significativamente la energía requerida para el salto del ion oxígeno. Un ejemplo extremo de esta asimetría se encuentra en el camino A_{Bulk1} , donde no se identifica una barrera mínima discernible, lo que refleja una notable inclinación del perfil de energía en una de las direcciones del salto.

4.2. Superficies de zirconia estabilizada con itria

Dentro de las posibles terminaciones superficiales del YSZ, las que presentan una menor energía superficial son las correspondientes a los planos (111) y (110) [72][73]. Se ha reportado que la superficie (110) exhibe una mayor concentración de vacancias de oxígeno

en su capa más externa [74]. Por esta razón, en el presente trabajo nos enfocaremos en el estudio de la terminación (110), dado que, debido a su estructura y defectos superficiales, se espera que sea la que participe de manera predominante en la conducción de iones de oxígeno sobre la superficie.

4.2.1. Determinación de parámetros para el cálculo

Antes de llevar a cabo las simulaciones de superficie, se realizó una verificación cuidadosa del mallado de puntos k en la zona de Brillouin, con el objetivo de asegurar la convergencia de las propiedades electrónicas relevantes. En particular, dado que se trata de cálculos sobre un slab, la periodicidad solo se mantiene en los planos paralelos a la superficie, lo que implica una reducción justificada del número de puntos k en la dirección perpendicular a la superficie (dirección z), donde el valor unitario en k_z refleja la ausencia de periodicidad física en esa dirección. Además, fue necesario determinar el tamaño óptimo del vacío en el eje z , que debe ser suficientemente amplio para evitar interacciones artificiales entre la superficie superior de un slab y la superficie inferior de su imagen periódica, inducidas por las condiciones periódicas de contorno. Si bien un vacío potencialmente infinito (o, en términos realistas, el mayor espacio vacío) sería la mejor opción para eliminar completamente dichas interacciones, en la práctica un aumento del tamaño del vacío produce un costo computacional significativo. En cálculos basados en *DFT*, el tiempo de cálculo escala aproximadamente de manera cúbica con el número total de átomos o con el tamaño de la celda de simulación, lo cual incluye al vacío. Por este motivo, se optó por un valor de vacío mínimo que garantizara una adecuada separación entre imágenes periódicas del slab, sin comprometer la precisión de los resultados. En la Figura 4.5 *a*) se presenta la energía total en función del tamaño del vacío, donde se observa una estabilización a partir de los 10 Å, valor que fue adoptado en los cálculos posteriores. Por su parte, en la Figura 4.5 *b*) se muestra el análisis de convergencia con respecto al mallado de puntos k , en el que se determinó que una grilla de $4 \times 4 \times 1$ es suficiente para estabilizar la energía total del sistema.

4.2.2. Modelado de celdas para los cálculos de superficie YSZ (110)

Previo a construir la celda para modelar la superficie, es importante recapitular algunas consideraciones en el caso de volumen. Para la celda bulk, el modelo de YSZ considerado consta de 94 átomos, distribuidos en 28 átomos de Zr, 4 átomos de Y y 62 átomos de oxígeno. Esta configuración corresponde a una concentración de dopaje de aproximadamente 6.7 % de itria. Es importante aclarar que este valor corresponde a *mol %* de Y_2O_3 en la mezcla $Y_2O_3-ZrO_2$, y no a la fracción atómica de Y con respecto a Y+Zr. En el modelo bulk, la celda

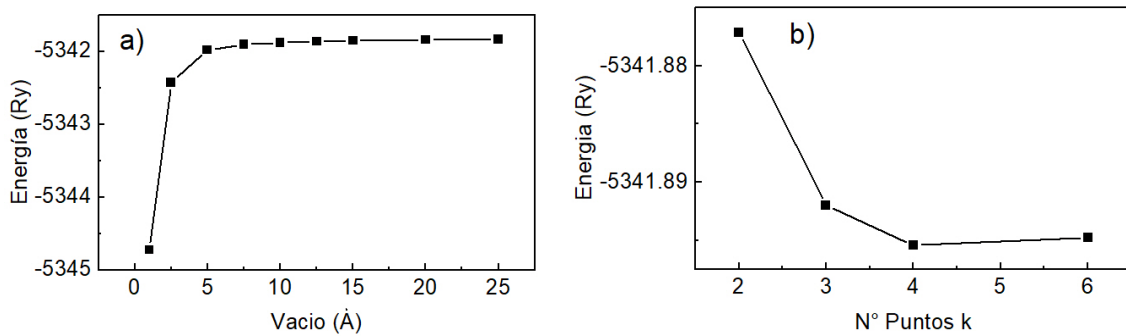


Figura 4.5 Energía total del sistema en función del tamaño del vacío y del mallado de puntos k . (a) Energía total del sistema en función del tamaño del vacío en el slab; se observa una convergencia para vacíos mayores a 10 Å, valor seleccionado para las simulaciones. (b) Energía total en función del mallado de puntos k utilizado en la zona de Brillouin; se optó por una malla de puntos $k = 4 \times 4 \times 1$.

contiene 28 átomos de Zr y 4 átomos de Y. Si se calculase la fracción atómica de Y como $4/(28 + 4)$, se obtendría un 12,5 %. Sin embargo, al expresar la composición en términos de óxidos, cada mol de Y_2O_3 contiene dos átomos de Y, por lo que el número equivalente de moles de Y_2O_3 es $4/2 = 2$. Esto, comparado con los 28 moles equivalentes de ZrO_2 , da un dopaje de $2/(28 + 2) \approx 6,7 \text{ mol } \% Y_2O_3$.

Para construir la superficie (110), partimos de la estructura bulk y generamos un slab no dopado compuesto por 108 átomos (36 Zr y 72 O), lo cual nos permitió mantener un tamaño comparable al del modelo bulk. Sin embargo, al introducir itrio en el sistema de superficie, la simetría y la orientación cristalina del slab impusieron ciertas restricciones estructurales que requerían mantener la geometría y la neutralidad de carga del sistema. De esta manera se incorporaron 4 átomos de itrio sustituyendo átomos de Zr, obteniendo una celda con 32 átomos de Zr, 4 átomos de Y y, teniendo en cuenta las vacancias, 70 átomos de O.

Teniendo en cuenta lo mencionado, aunque la proporción de dopaje en el slab no coincide exactamente con la del sistema a volumen, se mantuvo una concentración de itria similar (5,4 %). Esta ligera diferencia es común en simulaciones de superficies, donde la necesidad de acomodar la orientación cristalográfica y la geometría del slab impone ciertas limitaciones que no están presentes en el caso bulk.

Para la construcción del slab, se tuvo en cuenta la disposición atómica de los itrios correspondiente a la estructura de volumen de menor energía, que es la Bulk1. En cuanto a la disposición de las vacancias, se ubicaron en la capa superior del slab ya que esta ubicación es la mas favorable energéticamente, como quedará claro más adelante.

En particular, consideramos dos estructuras diferentes, denominadas Slab1 y Slab2 (véase Figura 4.6). La principal diferencia entre estas estructuras radica en la ubicación de los iones

de Itrio. En Slab1, se encuentran en la superficie, mientras que en Slab2, se sitúan en la sub-superficie. Estas dos celdas nos permitieron explorar la influencia del entorno del Itrio en el transporte de oxígeno.

Cabe destacar que la superficie (110) exhibe una asimetría en el plano en cuanto a la distancia $O-O$, siendo la misma menor en la dirección Y en comparación con la dirección X . Esto jugará un papel relevante en el transporte iónico de estos óxidos, como mostraremos más adelante.

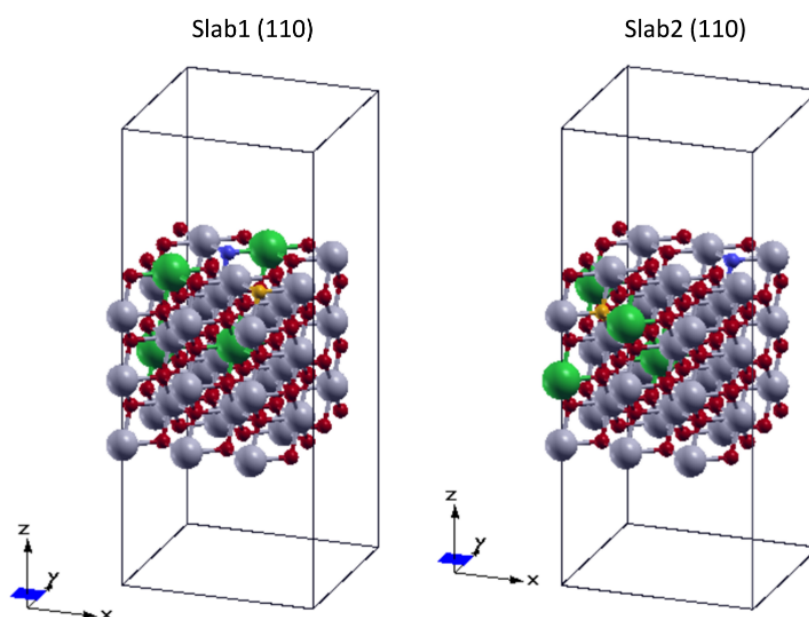


Figura 4.6 Supercelda utilizada para los cálculos en los slabs (110). El código de colores de las esferas corresponde a: Itrio (verde), Zirconio (gris), Oxígeno (rojo) y vacancias de oxígeno (amarillo y azul). La vacancia azul es la que se involucrará en los cálculos *NEB*.

Durante el proceso de relajación estructural realizado con DFT, previamente a los cálculos *NEB*, se optimizaron las posiciones atómicas para minimizar las fuerzas residuales, manteniendo fija la última capa de cada slab, compuesta por átomos de zirconio y oxígeno (ver Fig. 4.6). Esta restricción permitió preservar la simetría y estabilidad de la base del sistema, que de esta manera emula el entorno de volumen, enfocando la relajación únicamente en la región superior, que es donde se llevarán a cabo los procesos (y, consecuentemente los cálculos) de migración. Esta estrategia asegura que los efectos locales inducidos por las vacancias de oxígeno y su entorno inmediato se reflejen de manera precisa, sin comprometer el anclaje del slab a condiciones realistas.

4.2.3. Cálculos NEB en Superficies (110)

Para los cálculos *NEB* en slabs, partimos siempre por una configuración inicial en la cual hay una vacancia de oxígeno ubicada en la superficie. Este procedimiento permite explorar diferentes trayectorias de migración: algunas confinadas a la superficie (que involucran las direcciones *X* e *Y*) y otras dirigidas hacia el interior del volumen del material (es decir, trayectorias con componente en *Z*). Denotamos los caminos *NEB* como, por ejemplo, $A_{Slab2}^{\parallel}$, donde la letra identifica el camino *NEB* (en este caso *A*), el subíndice indica la estructura tipo slab (ya sea *Slab1* o *Slab2*), y el superíndice señala si el camino es paralelo a la superficie ($\parallel$) o si tiene una componente en la dirección *Z* ($\perp$). Las posiciones cristalinas correspondientes a los extremos de estos caminos se detallan en la Tabla 4.4, junto con la distancia de migración recorrida para cada uno de los casos.

Tabla 4.4 Coordenadas cristalinas correspondientes a los extremos de los caminos *NEB* para las estructuras *slab* (Å). La etiqueta *NEB* indica el camino correspondiente, el subíndice designa al Slab, y el superíndice indica si el camino *NEB* es paralelo ($\parallel$) o si tiene una componente en *Z* ($\perp$).

Camino <i>NEB</i>	Vacancia (Å)	Íon Oxígeno (Å)	Trayectoria(Å)
$A_{Slab1}^{\parallel}$	3,65; 6,45; 17,06	0,0; 6,45; 17,06	7,4
$B_{Slab1}^{\parallel}$	3,65; 6,45; 17,06	3,65; 3,87; 17,06	6,6
$C_{Slab1}^{\perp}$	3,65; 6,45; 17,06	1,82; 6,45; 15,24	2,9
$D_{Slab1}^{\perp}$	3,65; 6,45; 17,06	5,47; 6,45; 15,24	4,6
$A_{Slab2}^{\parallel}$	7,30; 6,45; 17,06	0,0; 6,45; 17,06	9,3
$B_{Slab2}^{\parallel}$	7,30; 6,45; 17,06	3,65; 6,45; 17,06	8,3
$C_{Slab2}^{\parallel}$	7,30; 6,45; 17,06	7,30; 9,03; 17,06	2,1
$D_{Slab2}^{\parallel}$	7,30; 6,45; 17,06	7,30; 3,87; 17,06	8,6
$E_{Slab2}^{\perp}$	7,30; 6,45; 17,06	5,47; 6,45; 15,24	5,8
$F_{Slab2}^{\perp}$	7,30; 6,45; 17,06	9,12; 6,45; 15,24	-

La energía relativa en función de la coordenada relativa *R* para ambas estructuras se muestra en la Figura 4.7. A partir de los gráficos *NEB* se obtuvieron las barreras de energía, las cuales se reportan en la Tabla 4.5. Debido a las diferencias en el entorno atómico de itrio, las curvas *NEB* presentan asimetrías. Por ello, análogamente al caso de volumen, también en este caso se definieron una barrera de energía máxima y una barrera mínima, denotadas como E_{a-MAX} y E_{a-MIN} , respectivamente.

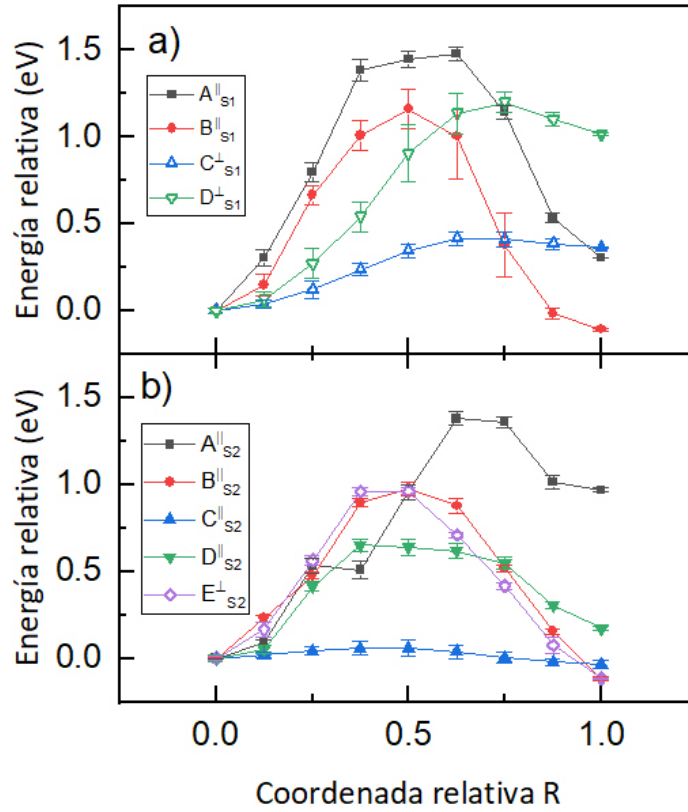


Figura 4.7 Perfil energético de la migración del ion oxígeno a lo largo de los caminos *NEB* en los slabs de *YSZ*. Ver tabla 4.4 para detalles de los caminos *NEB*. Panel *a*): Slab1 y panel *b*): Slab2. Slab1 presenta una concentración de *Y* mayor cerca de la superficie en comparación con Slab2.

Dado que la estructura Slab1 presenta una superficie rica en itrio, los puntos finales de las trayectorias $C_{Slab1}^{\perp}$ y $D_{Slab1}^{\perp}$ en $R = 0$ exhiben energías más bajas que el punto final en $R = 1$ (véase Figura 4.7). Esto indica una preferencia por la localización de la vacancia de oxígeno en la superficie, en lugar de en la sub-superficie, con diferencias energéticas del orden de 0,4 eV y $\approx 1,0$ eV para $C_{Slab1}^{\perp}$ y $D_{Slab1}^{\perp}$, respectivamente.

En cuanto a los caminos NEB confinados en la superficie ($A_{Slab1}^{\parallel}$ y $B_{Slab1}^{\parallel}$), se observan diferencias en las barreras de energía debido a la variabilidad del entorno atómico, aspecto que se discutirá más adelante.

Por el contrario, la estructura Slab2 presenta caminos NEB mayormente simétricos, lo que se atribuye a un entorno superficial pobre en itrio. En ambas estructuras se observa una tendencia general a que las barreras en la dirección *Y* sean menores que aquellas en la dirección *X*. Este resultado se asocia a una menor distancia O–O a lo largo del eje *Y* en la estructura. En dicha dirección, Slab2 presenta barreras que, en promedio, son menores o comparables con los valores medios obtenidos en el volumen (véase Tabla 4.3). En cambio,

en la dirección Z se registra una barrera de energía significativamente mayor (véase Tabla 4.5).

Es importante destacar que, a partir de cálculos de energía total, se observa una tendencia general a que las vacancias se ubiquen en la superficie, lo cual podría favorecer la conducción superficial sobre la conducción hacia el interior del material.

Tabla 4.5 Barreras de energía extraídas de la figura 4.7. La etiqueta *NEB* indica el camino correspondiente, el subíndice designa al Slab, y el superíndice indica si el camino *NEB* es paralelo ($\parallel$) o si tiene una componente en Z ($\perp$).

Camino <i>NEB</i>	$E_{aMAX}(eV)$	$E_{aMIN}(eV)$
$A_{\parallel Slab1}$	$1,47 \pm 0,04$	$1,17 \pm 0,04$
$B_{\parallel Slab1}$	$1,20 \pm 0,04$	$1,10 \pm 0,04$
$C_{\perp Slab1}$	$0,41 \pm 0,04$	$0,05 \pm 0,04$
$D_{\perp Slab1}$	$1,17 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,03$
$A_{\parallel Slab2}$	$1,38 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,04$
$B_{\parallel Slab2}$	$1,09 \pm 0,04$	$0,97 \pm 0,04$
$C_{\parallel Slab2}$	$0,09 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,04$
$D_{\parallel Slab2}$	$0,65 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,04$
$E_{\perp Slab2}$	$1,08 \pm 0,04$	$0,96 \pm 0,04$

Se observa un aumento en los valores de las barreras de energía en el caso de superficies con alta concentración de itrio, en comparación con la estructura con baja concentración superficial de este dopante. Esto se explica considerando que el dopaje con itrio genera vacancias de oxígeno, necesarias para la conducción iónica; sin embargo, cuando la concentración local de itrio es elevada, las vacancias tienden a ubicarse como segundos vecinos respecto a los iones de itrio, evitando posiciones inmediatamente adyacentes. Esta distribución preferencial, aunque estable desde el punto de vista energético, incrementa las barreras de migración del oxígeno en la superficie. Este comportamiento concuerda con cálculos de dinámica molecular [74] y con Pornprasertsuk et al. [75], quienes observaron que las vacancias se ubican preferentemente a cierta distancia de los átomos de itrio dopante, afectando las barreras obtenidas mediante los cálculos *NEB*.

En cuanto a la migración de oxígeno hacia el interior del material (alejándose de la superficie), nuestros resultados sugieren que dicha difusión iónica es poco probable, ya sea por la magnitud elevada de las barreras energéticas o por la mencionada preferencia de las vacancias por permanecer en la superficie. En contraste, la migración de oxígeno dentro de la superficie, en condiciones pobres en itrio, se ve favorecida debido a la presencia de barreras

más bajas en ciertas direcciones preferenciales, principalmente a lo largo de los ejes X y Y , donde la geometría y la distancia $O-O$ son más favorables para el transporte iónico.

En cuanto a la migración de oxígeno hacia el interior del material (alejándose de la superficie), nuestros resultados sugieren que dicha difusión iónica es poco probable, ya sea por la magnitud elevada de las barreras energéticas o por la mencionada preferencia de las vacancias por ubicarse en la superficie. En contraste, la migración de oxígeno dentro de la superficie, en condiciones pobres en itrio, se ve favorecida debido a la presencia de barreras más bajas en ciertas direcciones preferenciales.

Este escenario es consistente con nuestros resultados experimentales en películas delgadas de YSZ mesoporosas y densas, donde las primeras presentan menores energías de activación. Esto probablemente se deba a la mayor relación superficie-volumen característica de los materiales mesoporosos. Además, los valores experimentales de energía de activación (véase el recuadro de la Figura 3.11) se encuentran dentro del rango de barreras energéticas determinadas mediante nuestros cálculos NEB (véase Tabla 4.5).

Otra observación que surge de nuestros cálculos es que, dentro de la gran cantidad de caminos posibles involucrados, la conducción iónica se produciría principalmente a lo largo de trayectorias que evitan regiones con alta concentración de itrio, ya que estas tienden a dificultar la movilidad iónica.

4.3. Comparación con los resultados experimentales

En esta sección discutimos aspectos que nos permitan integrar los resultados experimentales y teóricos presentados hasta el momento, con el objeto de obtener una comprensión más profunda del rol que desempeña la estructura mesoporosa en las propiedades de transporte iónico.

Podemos representar las películas mesoporosas mediante el esquema que se muestra en la Figura 4.8, el cual ilustra la muestra YSZ nanocristalina con poros. Varios de estos poros se encuentran interconectados a través de canales abiertos, comúnmente denominados *necks* (por la palabra cuello en inglés), los cuales se extienden hasta la superficie de la película. Cabe señalar que algunos *necks* pueden encontrarse obstruidos debido al confinamiento generado por granos adyacentes de YSZ , lo que hace que ciertos poros resulten inaccesibles.

Esta característica morfológica es de gran relevancia para aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido, y fue cuantificada en este trabajo mediante el parámetro PA . Concluimos que las rutas energéticamente más favorables para el transporte de iones oxígeno estarían localizadas a lo largo de los bordes de grano y de las superficies internas de los poros.

Para ilustrar esta idea, se representó una posible trayectoria de los iones oxígeno en la Figura 4.8.

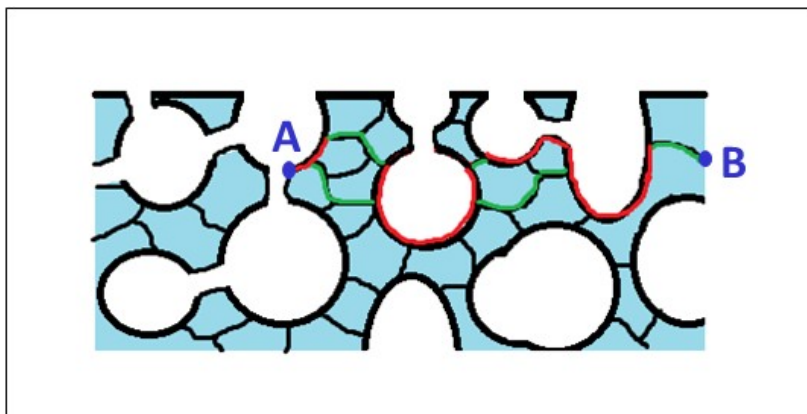


Figura 4.8 Representación esquemática del modelo mesoporoso. La sección transversal ilustra una posible trayectoria de conducción iónica desde el punto *A* hasta el punto *B*, conectando segmentos a lo largo de los bordes de grano (en verde) en serie con trayectorias sobre las superficies de los poros (en rojo).

Se espera que la corriente iónica macroscópica se desarrolle de forma simultánea a lo largo de la gran cantidad de caminos posibles entre los electrodos, aunque es esperable que sea dominante la contribución de las superficies porosas, lo cual reduce la energía de activación del sistema.

Capítulo 5

Materiales basados en zirconia estabilizada con 10 % de itria

5.1. Síntesis

En continuidad con el estudio previo sobre la síntesis de Zirconia estabilizada con itria al 4 % molar (YSZ4), en este capítulo se presenta la preparación y caracterización de una cerámica basada en ZrO_2 estabilizado con 10 % molar de Y_2O_3 (YSZ10). La elección de una concentración superior al 8 % molar de itria se fundamenta en la necesidad de asegurar la formación de la fase cúbica estable a temperatura ambiente. Esta fase resulta particularmente atractiva por sus propiedades estructurales y de conducción mejoradas en comparación con otras fases del sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$ [76].

5.1.1. Detalles de la solución precursora

A diferencia de lo desarrollado en el Capítulo 3, donde se obtuvieron películas delgadas de zirconia estabilizada con 4 % de itria (YSZ4) mediante el método sol-gel AEIE, en esta etapa se sintetizaron películas de YSZ con 10 % de itria (YSZ10) utilizando la misma metodología general de deposición por dip-coating. En este caso, el proceso fue ajustado para evaluar el efecto de distintos agentes moldeantes sobre la microestructura resultante, con el objetivo de explorar cómo la composición y la porosidad afectan las propiedades funcionales del material.

Para ello, se incorporaron dos tipos de agente moldeantes durante la síntesis: Pluronic F127 y Brij 58 (Ver subsección 1.3.2). Estos agentes formadores de poros permiten controlar la morfología de la red mesoporosa que se genera durante la calcinación del moldeante.

El uso de Pluronic F127 conduce a la formación de una red porosa con diámetros promedio de poro del orden de 8–9 nm, mientras que el empleo de Brij® 58 típicamente resulta en poros significativamente más pequeños, en el rango de 3–6 nm. Esta diferencia se atribuye a la estructura micelar y al tamaño de los bloques copoliméricos de cada surfactante, lo que condiciona la organización de la fase durante la síntesis.

La Tabla 5.1 muestra la composición de las tres soluciones utilizadas en este estudio, incluyendo la formulación base sin agente moldeante y las dos variantes con Pluronic F127 y Brij® 58.

Tabla 5.1 Composición de las soluciones precursoras para YSZ10 con y sin agente moldeante.

Componente	Denso	F127	Brij58
Etanol (g)	18,481	18,470	18,518
Acac (g)	0,816	0,796	0,814
H ₂ O (g)	3,122	3,120	3,125
HCl(c) (g)	0,490	0,440	0,470
YCl ₃ ·6H ₂ O (g)	0,651	0,603	0,628
Zr ₄ (prop) 70 % (g)	3,770	3,650	3,740
Pluronic F127 (g)	–	0,690	–
Brij58 (g)	–	–	0,562

5.1.2. Sustratos

Para el depósito de las películas delgadas, se emplearon distintos tipos de sustrato en función de su disponibilidad y del tipo de caracterización posterior a realizar. Como opción económica y de fácil manipulación, se utilizaron portaobjetos de vidrio, que resultaron adecuados para pruebas preliminares y evaluaciones morfológicas simples. Pensando en estudios eléctricos, especialmente mediciones de transporte paralelo (como en el capítulo 3), se utilizaron sustratos de silicio orientados en la dirección (001). Estos sustratos fueron sometidos a un tratamiento térmico controlado con el fin de generar una capa superficial de óxido de silicio (SiO₂). La formación y el espesor de esta capa fueron verificados mediante elipsometría, obteniéndose un valor promedio de 430 nm. Esta capa dieléctrica resulta esencial para garantizar el aislamiento eléctrico del sustrato, de modo que la conducción iónica registrada en las mediciones provenga exclusivamente del electrolito sólido (YSZ10) depositado.

Adicionalmente, se emplearon sustratos monocristalinos de YSZ10 orientados en la dirección 100, pulidos de ambas caras, con la misma composición que el material sintetizado

(ZrO_2 estabilizado con 10 % molar de Y_2O_3). Sobre estos sustratos se depositaron, mediante la técnica de dip-coating, películas delgadas mesoporosas de ambos lados del cristal. El objetivo de esta configuración fue obtener una configuración simétrica del tipo mesoporo-cristal-mesoporo, estructuralmente simétrica, que permita estudiar con precisión fenómenos de transporte iónico y el comportamiento interfacial entre el electrolito denso, las capas mesoporosas y el colector de corriente.

5.2. Optimización de la síntesis de las películas de YSZ10

Si bien en un primer momento se mantuvo la misma receta empleada previamente para el crecimiento de películas delgadas de YSZ4, la transición hacia una composición con YSZ10 presentó desafíos que hicieron necesario revisar tanto las condiciones de depósito como los tratamientos térmicos aplicados.

El aumento en la concentración de itria fue necesario para estabilizar la fase cúbica, lo cual introdujo desafíos adicionales en el proceso de crecimiento de las películas. En esta sección se detalla el proceso de ajuste llevado a cabo. Además, se presentan algunos resultados clave que sirvieron como guía en como modificar los tratamientos de crecimiento, tales como observaciones por microscopía electrónica, medidas de porosidad accesible mediante mediciones de reflectometría de rayos X e incluso cambios de color en las muestras que se ven a simple vista. Estos resultados permitieron identificar condiciones óptimas para preservar la integridad estructural de las películas, su rugosidad y aumentar su porosidad accesible.

Se utilizó el mismo equipo de dip-coating previamente empleado para el depósito de las muestras del capítulo 3, así como las mismas muflas para los tratamientos térmicos. Los protocolos de limpieza de los sustratos y del material de vidrio también fueron los mismos, garantizando condiciones de partida homogéneas. Las soluciones precursoras fueron mantenidas bajo agitación constante a temperatura ambiente hasta el momento de su utilización, y todos los soles fueron filtrados cuidadosamente antes del proceso de depósito, con el objetivo de eliminar partículas no deseadas y asegurar la uniformidad de las películas.

De esta manera, cualquier variación observada en la morfología, estructura o propiedades de las películas puede atribuirse de forma confiable a las condiciones modificadas en los tratamientos térmicos u otros parámetros específicos discutidos más adelante.

5.2.1. Primera serie de muestras: condiciones iniciales

La Serie 1 fue diseñada con el objetivo de mantener, en esencia, la misma receta utilizada en trabajos anteriores, conservando tanto la formulación química de las soluciones como las condiciones generales de procesamiento. Las variaciones se centraron exclusivamente en el tratamiento térmico posterior a la deposición, con el fin de estudiar su impacto en la morfología y estabilidad de las películas. Para ello, las muestras fueron divididas en dos grupos, cada uno sometido a un protocolo térmico diferente: uno de corta duración y otro de mayor extensión.

El tratamiento térmico corto consistió en una primera etapa de acondicionamiento a temperatura ambiente bajo atmósfera con humedad relativa controlada al 50 % durante 2 horas, luego a 130 °C por otras 2 horas, y finalmente se aplicó una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta alcanzar los 350 °C, temperatura que se mantuvo durante 2 horas.

En el tratamiento térmico largo, se replicaron las mismas etapas, pero extendiendo significativamente los tiempos de secado. Las muestras permanecieron 24 horas a humedad controlada (50 %), seguidas de 24 horas a 60 °C y luego 24 horas a 130 °C. Finalmente, se aplicó el mismo tratamiento 350 °C.

Las muestras densas, sin agente moldeante, saltearon la etapa de humedad controlada y siguieron el mismo camino que el tratamiento térmico corto.

Esta serie permitió evaluar el efecto del tiempo de secado y pretratamiento térmico sobre la calidad estructural de las películas y su estabilidad frente a la contracción y aparición de defectos durante la calcinación. En esta serie se usaron 3 porosidades (densas, F127 y Brij58), 2 sustratos (vidrio, SiO_2), 2 velocidades de dip coating (2mm/s y 4mm/s) y los 2 tratamientos térmicos mencionados. Las muestras fueron codificadas mediante una nomenclatura abreviada. Por ejemplo, la denominación $F4L_s$ corresponde a una película con porosidad F127, depositada a una velocidad de dip-coating de 4,mm/s, sometida a tratamiento térmico largo y crecida sobre un sustrato de SiO_2 .

En primer lugar, ya a simple vista se observaba que algunos films densos y Brij58 estaban turbios. Efecto que aumentaba al aumentar el espesor. Se analizaron las muestras con *MEB*, la figura 5.1 presenta un conjunto representativo. Estas muestras fueron depositadas sobre SiO_2 , tienen la misma velocidad del dip $v = 2mm/s$ y poseen el tratamiento térmico largo (salvo el denso que es corto).

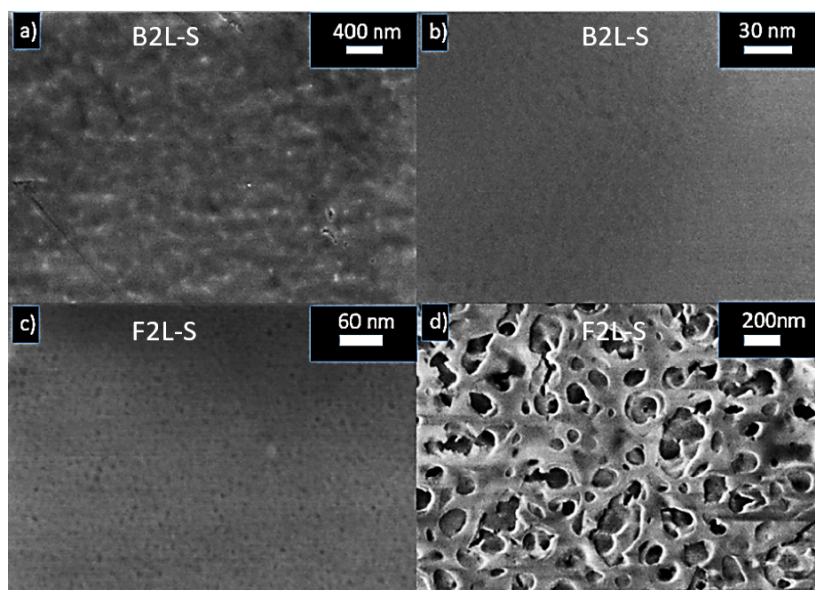


Figura 5.1 Imágenes *MEB* de la superficie de los films de la primera serie: a) y b) Muestra Brij 58, c) Muestra F127, d) Muestra densa. Todas las muestras fueron preparadas con $v = 2\text{ mm/s}$ sobre sustrato de SiO_2 , con tratamiento térmico largo, excepto la muestra densa que tuvo un tratamiento térmico corto.

En la Figura 5.1 a) se observa una muestra con surfactante Brij58 a una escala relativamente grande. La imagen revela que la muestra no presenta una estructura homogénea, mostrando una notable rugosidad superficial que indica variabilidad en el depósito del film.

En la Figura 5.1 b), se aprecia una textura superficial compatible con la presencia de poros mesoporosos formados por Brij58. Dado que estos poros tienen un tamaño del orden de 4nm, no se resuelven de forma clara en el MEB, lo que limita la identificación directa de su morfología. En contraste, en la Figura 5.1 c), correspondiente a una muestra con surfactante F127, los poros, de aproximadamente 10 nm de diámetro, sí se logran distinguir, aunque con bajo contraste y sin un ordenamiento evidente.

Finalmente, en la Figura 5.1 d), se observa una muestra densa que presenta numerosos agujeros superficiales. Este patrón sugiere que un proceso de delaminación pudo haber ocurrido durante la fase de secado, lo cual indica que el film podría haberse secado demasiado rápido, resultando en una desorganización estructural y posibles fallos en la adherencia de las películas.

Se realizó un análisis de XRR a una serie de muestras representativas, con el objetivo principal de obtener su espesor y porosidad accesible. Los resultados de este análisis se presentan en Figura 5.2. Debido a que algunas de las muestras mostraron muy pocos batidos, probablemente debido a su alta rugosidad, decidimos no utilizar el método previo basado en la ley de Bragg modificada. En lugar de ello, adoptamos un criterio menos exigente con

respecto a la calidad de la muestra, identificando el punto en el que la altura máxima de la intensidad decaía a la mitad (ver subsección 2.2.3).

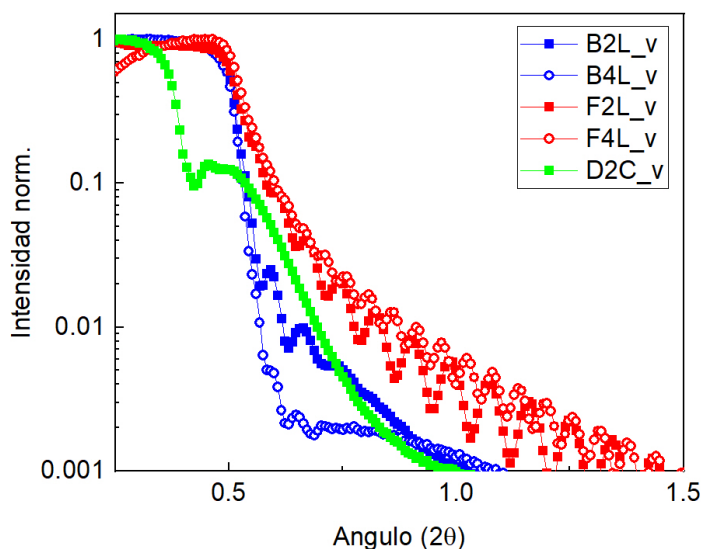


Figura 5.2 Curvas de reflectometría de rayos X agrupadas según surfactante: Brij58 (azul), F127 (rojo) y densos (verde). Símbolos llenos y huecos corresponden a $v = 2\text{mm/s}$ y $v = 4\text{mm/s}$.

En la Fig. 5.2 se observa que las muestras con F127 (curvas rojas) presentan batidos en todo el rango medido, lo cual indica una estructura más uniforme y porosa. En cambio, las muestras con Brij58 (curvas azules) muestran solo un par de batidos, seguidos de un rápido decaimiento de la señal. Este comportamiento concuerda con lo visto en las imágenes MEB (Fig. 5.1a), donde la mayor rugosidad superficial impide la persistencia de los batidos. Por su parte, la muestra densa (curva verde) no presenta batidos, lo que también es indicio de una rugosidad elevada. Aun así, tanto las películas con F127 como las de Brij58 comienzan a decaer en torno a un ángulo similar, lo que sugiere que ambas poseen densidades comparables y, en consecuencia, un ángulo crítico semejante.

En la tabla 5.2 se presentan las porosidades accesibles y los espesores obtenidos. En cambio, la muestra sin agente moldeante comienza a decaer mucho antes, lo que sugiere una densidad inferior, y por lo tanto, una mayor porosidad.

Comparando con los resultados de MEB, este comportamiento tiene sentido, ya que la muestra sin agente moldeante presenta agujeros y signos de delaminación, lo que resulta en una densidad relativamente menor. Los agujeros también presentan una gran rugosidad, explicando la falta de batidos.

En la Tabla 5.2 se presentan los ángulos críticos obtenidos mediante el criterio de que la intensidad decaiga a la mitad, junto con sus respectivas porosidades accesibles.

Tabla 5.2 Espesor y porosidad accesible de las muestras de la serie 1, junto con el tipo de sustrato y el número de dip coating.

Muestra	Sustrato	V_{dip} (mm/s)	Espesor (nm)	PA (%)
B2L_s	SiO ₂	2	81 ± 8	20 ± 5
B2L_v	vidrio	2	73 ± 7	14 ± 5
F2L_s	SiO ₂	2	79 ± 8	9 ± 5
F2L_v	vidrio	2	89 ± 9	14 ± 4
F4L_v	vidrio	4	130 ± 10	15 ± 6

Los espesores de las películas delgadas de YSZ10 obtenidas se encuentran en el rango de 70 a 140 nm. Estos valores concuerdan con lo esperado para películas depositadas por dip-coating, donde se observa una relación directa entre la velocidad de extracción y el espesor final del recubrimiento: a menores velocidades, se obtienen películas más delgadas. En cuanto a la porosidad accesible, los valores medidos varían entre 9% y 20%, significativamente inferiores al rango típico de 35%–40% observado en películas mesoporosas bien ordenadas. Esta diferencia puede atribuirse al alto grado de desorden en la organización de los poros, lo cual limita la conectividad y accesibilidad de la porosidad total.

5.2.2. Segunda serie de Muestras

Con el objetivo de mejorar la porosidad accesible y reducir la rugosidad superficial observada en la primera serie de películas, se fabricó una segunda tanda de muestras utilizando una modificación en el tratamiento post-depósito. En este caso, tras el proceso de dip coating, los films fueron sometidos directamente a un tratamiento térmico a 200°C de 2hs seguido de la rampa a 1°C/min hasta 350°C, sin una etapa intermedia de secado lento. Esta estrategia se basó en observaciones previas y experiencias anteriores, que indicaban que un calentamiento rápido podría “congelar” la estructura mesoporosa, preservando de manera más efectiva el orden generado durante la autoorganización inicial. El análisis por reflectometría de rayos X mostró que la porosidad accesible de estas muestras no difirió significativamente de la obtenida en la primera serie.

5.2.3. Tercera serie de muestras: tratamiento con vapor

Basándonos en los resultados previos obtenidos por microscopía electrónica en las muestras densas, donde se observó una posible delaminación, se consideró que esta podría estar relacionada con un secado demasiado rápido posterior al dip coating. Además, notamos

que, incluso antes de someter las muestras a condiciones de humedad controlada, algunos films ya presentaban un aspecto turbio a simple vista, lo que sugiere que la humedad ambiental durante el secado inicial podría jugar un rol crucial en la organización de la estructura. En consecuencia, en la tercera serie de muestras se implementó un tratamiento con vapor de agua inmediatamente después del dip coating. Para ello, se colocó un vaso de precipitados con agua a 90 °C y, una vez que el film parecía haberse estabilizado, la muestra se sostuvo en posición vertical sobre el recipiente, permitiendo que el vapor incidiera directamente sobre su superficie. El tiempo de exposición al vapor fue de aproximadamente 10 segundos. Si se observaba que la parte superior de la muestra, donde estaba fijado el sustrato, comenzaba a condensar visiblemente, se consideraba que el tiempo de exposición había sido excesivo.

Se observó que una exposición excesiva al vapor podía diluir o desestructurar el film, dando lugar a muestras con aspecto “chorreado” y pérdida de uniformidad. Por el contrario, una exposición insuficiente resultaba en films turbios, similares a los observados antes del tratamiento. En la práctica, se encontró que un tiempo cercano a los 10 segundos proporcionaba resultados óptimos: en varios casos, films inicialmente neblinosos se volvieron transparentes tras la exposición al vapor, lo que indica una posible reorganización beneficiosa de la estructura mesoporosa inducida por la humedad controlada.

Posteriormente, se ensayaron dos rutas térmicas diferentes. En el primer caso, las muestras siguieron el protocolo térmico habitual: 24 horas en atmósfera controlada al 50 % de humedad relativa, seguidas por tratamientos térmicos sucesivos de 24 horas a 60 °C, luego 24 horas a 130 °C, y finalmente una calcinación a 350 °C durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min, seguido de enfriamiento libre. En el segundo caso, las muestras fueron directamente llevadas a 200 °C durante 2 hs tras el tratamiento con vapor, y luego calcinadas bajo el mismo régimen (350 °C, 2 horas, 1 °C/min, enfriamiento libre), omitiendo las etapas intermedias.

Esta prueba se llevó a cabo exclusivamente sobre sustratos de vidrio, e incluyó muestras densas, así como películas preparadas con los agentes estructurantes Brij58 y F127, con velocidad del dip coating $v = 1\text{ mm/s}$. Se realizaron mediciones de porosidad accesible para evaluar el impacto del tratamiento con vapor en combinación con distintas rutas térmicas, cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.3.

A partir de los resultados presentados en la Tabla 5.3, se observa que las muestras de la tercera serie exhiben porosidades accesibles más altas que las obtenidas en la primera y segunda serie. En particular, se destaca que las muestras sometidas directamente a 200 °C tras el dip coating y el tratamiento con vapor muestran una porosidad accesible aproximadamente un 10 % superior en comparación con las que siguieron el protocolo térmico más largo. Esto sugiere que el tratamiento térmico inmediato a 200 °C, combinado con la exposición

Tabla 5.3 Porosidad accesible (PA) de las muestras tratadas con vapor y distinta ruta de tratamiento.

Muestra	Surfactante	Ruta de Tratamiento	PA (%)
B 200	Brij 58	200°C	31 ± 12
B 50 %	Brij 58	HR 50 %	22 ± 10
F 200	F127	200°C	34 ± 12
F 50 %	F127	HR 50 %	24 ± 11

controlada al vapor, puede favorecer la preservación o formación de una red mesoporosa más accesible.

5.2.4. Composición final optimizada

A partir de los resultados alentadores obtenidos en la tercera serie de muestras, se decidió replicar el protocolo optimizado sobre los sustratos adecuados para las mediciones de transporte eléctrico, con el objetivo de evaluar la reproducibilidad del proceso y su compatibilidad con materiales empleados en configuraciones electroquímicas reales.

Por un lado, se utilizaron sustratos de silicio con 430 nm de óxido térmico se fabricaron tanto películas densas como mesoporosas, utilizando los surfactantes Brij58 y Pluronic F127. En todos los casos, tras el dip coating, las muestras fueron sometidas a un tratamiento con vapor de agua generado por un vaso de precipitados con agua a 90 °C, ubicado fuera de la cámara del equipo. Las muestras se mantuvieron en posición vertical sobre la fuente de vapor durante aproximadamente 10 segundos.

Para las películas densas sobre SiO_2/Si , se aplicó el protocolo térmico extendido: 24 horas en atmósfera controlada al 50 % de humedad relativa, seguidas por tratamientos térmicos sucesivos de 24 horas a 60 °C, luego 24 horas a 130 °C, y finalmente una calcinación a 350 °C durante 2 horas, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min y enfriamiento libre. En cambio, las muestras mesoporosas (Brij58 y F127) fueron llevadas directamente a 200 °C durante 2 horas tras la exposición al vapor, omitiendo las etapas intermedias, y posteriormente calcinadas bajo el mismo régimen térmico final.

Con el objetivo de construir celdas simétricas del tipo film–cristal–film, se utilizaron los sustratos comerciales de YSZ10 (0,5 mm de espesor, orientados en (100) y pulidos en ambas caras) ya descritos en la sección anterior. Se realizaron recubrimientos utilizando soluciones preparadas con Brij58 y F127, empleando una velocidad de dip-coating de 1 mm/s. En este caso, se aplicó únicamente el tratamiento térmico directo a 200 °C seguido por la calcinación final, como se describió para las muestras mesoporosas sobre silicio.

En cuanto a las condiciones de depósito, las películas densas sobre SiO_2/Si se prepararon con una velocidad de dip coating de 1 mm/s, mientras que las muestras mesoporosas (tanto Brij58 como F127) se fabricaron con velocidades de 1 y 2 mm/s, a fin de evaluar la influencia del espesor en la porosidad accesible y la uniformidad estructural. La tabla 5.4 resume toda la información.

Tabla 5.4 Condiciones de fabricación y tratamientos térmicos de síntesis aplicados a las muestras de YSZ10.

Sustrato	Surfactante	v_{dip} (mm/s)	Tratamientos
SiO_2/Si	-	1	24 h a 50 % HR + 24 h a 60 °C + 24 h a 130 °C + (1°C/min) 350 °C 2h + enfriamiento libre
SiO_2/Si	Brij58	1 y 2	Exposición a vapor (90 °C, 10 s), 200 °C / 2 h + (1°C/min) 350 °C 2hs + enfriamiento libre
SiO_2/Si	F127	1 y 2	Exposición a vapor (90 °C, 10 s) + 200 °C / 2 h + (1°C/min) 350 °C 2hs + enfriamiento libre
YSZ10	Brij58	1	Exposición a vapor (90 °C, 10 s) + 200 °C / 2 h + (1°C/min) 350 °C 2hs + enfriamiento libre
YSZ10	F127	1	Exposición a vapor (90 °C, 10 s) + 200 °C / 2 h + (1°C/min) 350 °C 2hs + enfriamiento libre

5.3. Caracterización estructural y morfológica

5.3.1. Tratamientos térmicos aplicados post-síntesis

Si bien todas las muestras de la Serie 4 fueron inicialmente calcinadas a 350 °C, los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (presentados en los capítulos siguientes) requieren someterlas a temperaturas más altas (hasta 650 °C). Por ello, se aplicaron tratamientos térmicos adicionales con dos objetivos principales: (i) estabilizar la estructura de las películas antes de las mediciones y (ii) evaluar la capacidad de los films para conservar su porosidad mesoestructurada bajo condiciones exigentes, evitando procesos de colapso, densificación o crecimiento de grano.

Con base en los resultados del capítulo 3, se seleccionó como tratamiento de referencia una rampa lenta de 5 °C/min hasta 500 °C, con 2 h de mantenimiento isoterma y enfriamiento natural al abrir la puerta del horno. Este protocolo mostró buena estabilidad térmica sin evidencias de degradación morfológica.

En paralelo, se ensayó un tratamiento “flash” a mayor temperatura, simulando un choque térmico moderado cercano a condiciones reales de operación. Sin embargo, dado que muestras previas tratadas a 800 °C evidenciaron un colapso completo de la porosidad por crecimiento de grano, se fijó un límite máximo de 750 °C como compromiso entre estabilización y preservación de la estructura.

Cada muestra de la Serie 4 (calcinada inicialmente a 350 °C) fue dividida en dos fracciones:

- Una se sometió al tratamiento lento (500 °C, rampa de 5 °C/min, 2 h de mantenimiento).
- La otra se trató a 750 °C durante 30 min en régimen flash: se introdujeron en un bote de alúmina colocado directamente en un horno precalentado y, al finalizar, se retiraron para enfriamiento libre a ambiente.

En el caso de las muestras sobre sustratos de YSZ10, se aplicó exclusivamente el tratamiento lento a 500 °C, a fin de preservar la integridad de la configuración film–cristal–film y evitar tensiones asociadas al choque térmico.

A continuación, se resumen las condiciones de fabricación y los tratamientos posteriores aplicados a las muestras de la Serie 4. Todas las muestras fueron inicialmente calcinadas a 350 °C, y luego subdivididas para aplicar distintos tratamientos térmicos posteriores, con el objetivo de evaluar su estabilidad estructural bajo condiciones cercanas a las utilizadas en los ensayos electroquímicos.

Tabla 5.5 Condiciones de fabricación y tratamientos térmicos aplicados a las muestras de la Serie 4, desglosadas por muestra individual.

Muestra	Tipo de film	Sustrato	ν_{dip} (mm/s)	Tratamiento posterior
D1 350	Denso	SiO_2/Si	1	–
D1 500	Denso	SiO_2/Si	1	500 °C / 2 h
D1 750F	Denso	SiO_2/Si	1	750 °C / 30 min
B1 350	Brij58	SiO_2/Si	1	–
B1 500	Brij58	SiO_2/Si	1	500 °C / 2 h
B1 750F	Brij58	SiO_2/Si	1	750 °C / 30 min
B2 350	Brij58	SiO_2/Si	2	–
B2 500	Brij58	SiO_2/Si	2	500 °C / 2 h
B2 750F	Brij58	SiO_2/Si	2	750 °C / 30 min
F1 350	F127	SiO_2/Si	1	–
F1 500	F127	SiO_2/Si	1	500 °C / 2 h
F1 750F	F127	SiO_2/Si	1	750 °C / 30 min
F2 350	F127	SiO_2/Si	2	–
F2 500	F127	SiO_2/Si	2	500 °C / 2 h
F2 750F	F127	SiO_2/Si	2	750 °C / 30 min
B-YSZ-B 350	Brij58	YSZ10	1	–
B-YSZ-B 500	Brij58	YSZ10	1	500 °C / 2 h
F-YSZ-F 350	F127	YSZ10	1	–
F-YSZ-F 500	F127	YSZ10	1	500 °C / 2 h

Es importante destacar que, aunque en secciones posteriores se presentarán gráficos y análisis en función de la temperatura de tratamiento, el protocolo flash a 750 °C difiere sustancialmente en su naturaleza respecto del tratamiento lento a 500°C. Por lo tanto, las comparaciones deben considerar no sólo la temperatura máxima alcanzada, sino también la duración y el gradiente térmico involucrados

5.3.2. Microscopia electrónica de barrido

Con el objetivo de evaluar la evolución microestructural de las películas bajo distintos tratamientos térmicos, se realizaron análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Este estudio permitió observar directamente la morfología superficial de las muestras,

así como posibles cambios asociados a la densificación, crecimiento de granos o colapso de la porosidad mesoestructurada.

La Figura 5.3 muestra imágenes MEB representativas de las muestras D1, B1, B2, F1 y F2.

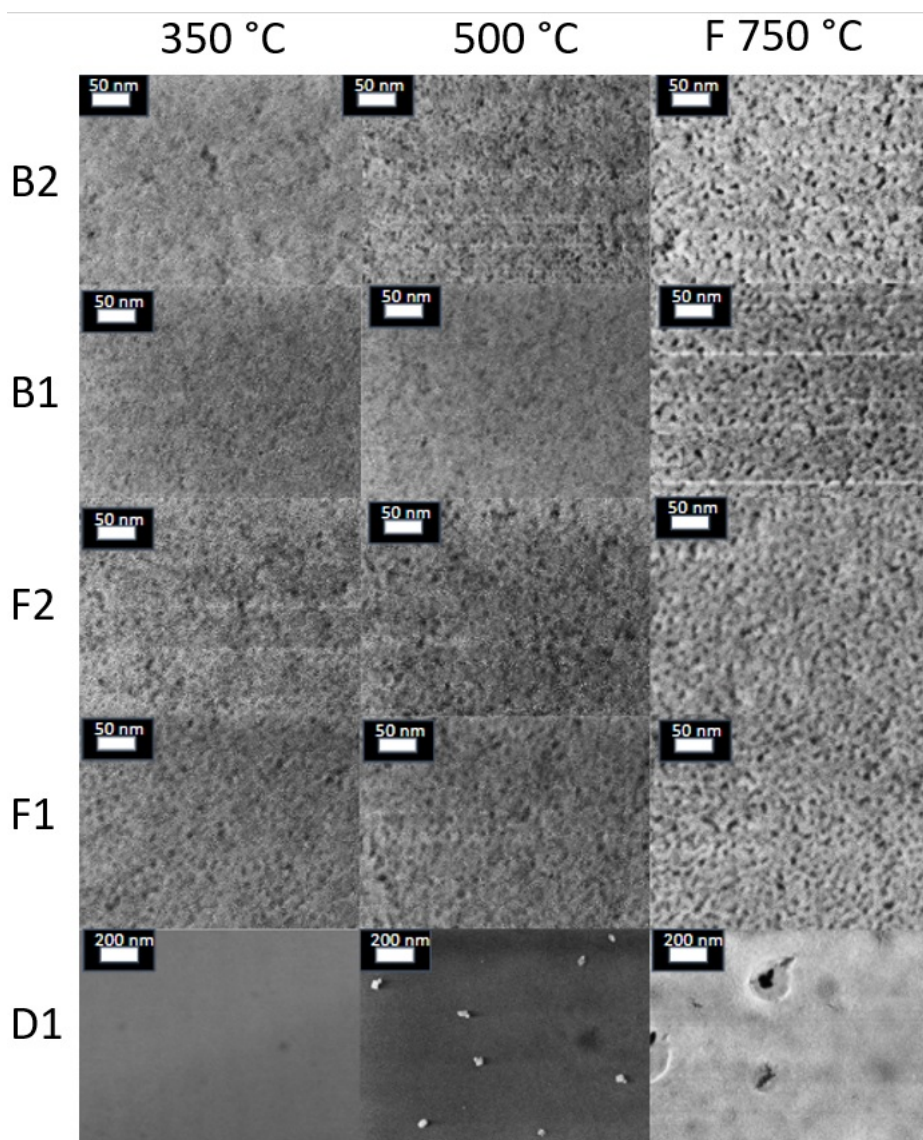


Figura 5.3 Imágenes MEB representativas de las muestras D1, B1, B2, F1 y F2. Las imágenes están organizadas en filas según el tipo de muestra (de arriba hacia abajo: D1, B1, B2, F1 y F2), y en columnas según el tratamiento térmico aplicado: 350 °C (izquierda), 500 °C (centro) y 750 °C en régimen flash (derecha).

Las películas mesoporosas sintetizadas con Brij58 y F127 muestran evidencia clara de porosidad superficial para todos los tratamientos evaluados. En el caso de Brij58, los poros presentan un tamaño aproximado de 3–4 nm, lo que en ocasiones dificulta su visualización

directa debido a las limitaciones de resolución. Al igual que en series previas, no se observa un ordenamiento aparente en la disposición de los poros. Las muestras tratadas a 350 °C y 500 °C muestran una morfología muy similar entre sí, lo que indica que este tratamiento térmico no induce cambios morfológicos drásticos.

En contraste, Las películas tratadas mediante flash a 750 °C también conservan la porosidad superficial. Sin embargo, la superficie presenta una apariencia más definida y menos colapsada en comparación con los tratamientos lentos. Esta mayor nitidez podría deberse a una consolidación más efectiva de la estructura superficial durante el calentamiento rápido. A diferencia del tratamiento lento a 500 °C, que puede favorecer procesos de densificación local o reordenamientos morfológicos, el tratamiento flash promueve una nucleación rápida sin crecimiento excesivo de grano. Como resultado, la microestructura obtenida es más estable térmicamente y menos propensa a sufrir modificaciones durante ciclos térmicos posteriores.

Por otro lado, las películas densas muestran una evolución morfológica más marcada en función del tratamiento térmico. A 350 °C, las superficies se observan lisas y homogéneas, lo cual es coherente con una película densa y aún amorfa. Sin embargo, tras el tratamiento a 500 °C se observan numerosos puntos brillantes distribuidos de manera homogénea sobre la superficie. Estos no presentan características morfológicas compatibles con contaminación superficial ni con partículas externas, y podrían estar relacionados con una segregación local. Una posible explicación es la aparición de regiones enriquecidas o empobrecidas en itria, lo que daría lugar a microdominios con distinta concentración de Y_2O_3 dentro de la matriz de ZrO_2 . Este fenómeno de separación de fases ha sido reportado en la literatura incluso en sistemas de YSZ con bajo contenido de dopante. En particular, Yamashita y Tsukuma (2005) documentaron la coexistencia de dos fases tetragonales con diferente concentración de itria en muestras de YSZ3 [77].

Finalmente, las muestras densas sometidas al tratamiento flash a 750 °C muestran signos de deterioro superficial. En estas imágenes comienzan a observarse orificios o discontinuidades, probablemente inducidos por la expansión térmica rápida y la diferencia de coeficientes de dilatación entre la película de YSZ10 ($\sim 10,5\text{--}11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [78]) y el sustrato de SiO_2/Si ($\sim 0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

5.3.3. Reflectometría de rayos X

La Figura 5.4 a) muestra los resultados de reflectometría de rayos X para las muestras D1, B1 y F1 depositadas sobre SiO_2 tratadas a 350 °C. Estas mediciones reflejan una mejora notable respecto a las series previas, lo que sugiere una optimización efectiva de la síntesis. Todas las curvas presentan batidos de interferencia bien definidos, lo que indica buena uniformidad de espesor y un contraste suficiente de densidad electrónica entre las distintas

capas. Se observa que la caída de intensidad a altos ángulos es similar entre las tres muestras, mientras que a bajos ángulos las películas mesoporosas (B1 y F1) muestran una atenuación más rápida que la muestra densa, consistente con su menor densidad efectiva.

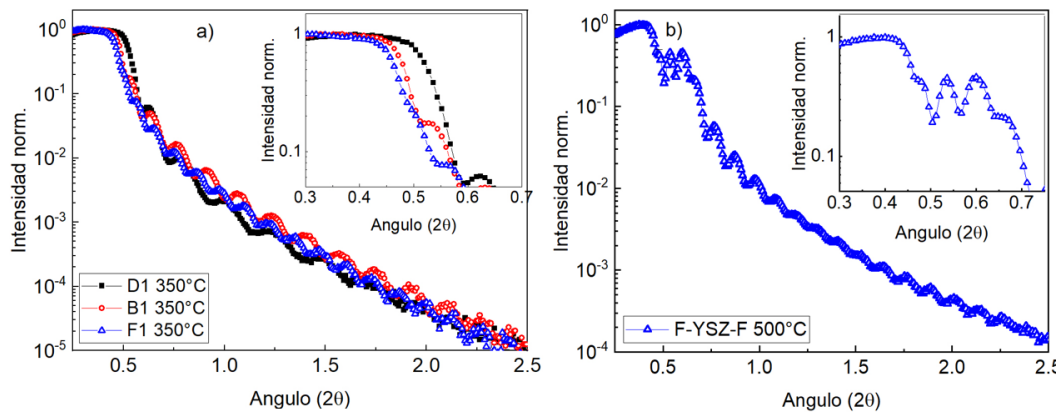


Figura 5.4 (a) Curvas de reflectometría de rayos X (XRR) para películas delgadas densas y mesoporosas sintetizadas con los surfactantes Brij58 y F127, depositadas en SiO_2/Si , con TT 350 °C. (b) Curva de XRR correspondiente a una película mesoporosa obtenida con F127, depositada sobre un sustrato cristalino de YSZ10. Se presentan insets con un zoom de la región cercana al ángulo crítico.

En la Figura 5.4 b) se presenta la reflectometría de una película mesoporosa F127 crecida directamente sobre un cristal de YSZ10 comercial, tratada térmicamente a 500 °C. Este sistema difiere de los estudiados en el Capítulo 3, ya que la presencia del sustrato de YSZ denso introduce una segunda interfaz de reflexión (film/YSZ), ausente en el caso de los films sobre silicio. En este caso, el análisis de la curva XRR revela tres regiones diferenciadas. A bajos ángulos, la intensidad crece progresivamente debido a que el haz incidente va reflejándose con mayor eficiencia sobre la superficie del film. En esta región domina la reflexión total interna, ya que el índice de refracción efectivo del film mesoporoso (ligeramente menor a 1 en rayos X) permite la reflexión especular completa desde el aire hacia el material. Al alcanzar el ángulo crítico del film, el haz comienza a penetrar parcialmente en la estructura, lo que reduce la intensidad de reflexión. Sin embargo, dado que el sustrato (YSZ denso) posee un mayor índice electrónico que la capa mesoporosa, se genera una segunda interfaz con reflexión total, esta vez entre el film y el sustrato. Este fenómeno da lugar a una nueva meseta con batidos de mayor amplitud, producto de la interferencia entre las reflexiones en ambas interfaces. Finalmente, al seguir aumentando el ángulo de incidencia, se alcanza el ángulo crítico del sustrato de YSZ denso, a partir del cual la señal decae bruscamente. La persistencia de los batidos indica que la interfase entre el film mesoporoso y el sustrato de YSZ es homogénea, y que la película mantiene un espesor consistente a lo largo de la superficie.

En la Tabla 5.6 se presentan los valores de espesor y porosidad accesible obtenidos para las distintas muestras y tratamientos térmicos. Tanto para las películas delgadas depositadas en SiO_2/Si como para las depositadas sobre sustratos de YSZ10, el espesor y la porosidad accesible se estimaron mediante reflectometría de rayos X, siguiendo el procedimiento descrito en la subsección 2.2.3. Las mediciones de reflectometría para ambas condiciones de humedad se encuentran en el Apéndice B, en la Figura B.1.

Tabla 5.6 Porosidad accesible y espesores de las muestras en función del TT aplicado. Los valores de porosidad están expresados en porcentaje y los espesores en nanómetros.

Muestra	Sustrato	Porosidad accesible (%)			Espesor (nm)		
		350°C	500°C	750°C F	350°C	500°C	750°C F
D1	SiO_2/Si	—	—	—	35 ± 4	35 ± 4	38 ± 4
B1	SiO_2/Si	23 ± 7	22 ± 7	29 ± 9	50 ± 5	46 ± 5	40 ± 4
B2	SiO_2/Si	23 ± 2	26 ± 2	27 ± 4	79 ± 8	70 ± 7	58 ± 6
B-YSZ-B	YSZ10	19 ± 5	19 ± 6	—	62 ± 6	49 ± 5	—
F1	SiO_2/Si	29 ± 3	33 ± 4	21 ± 6	66 ± 7	60 ± 6	55 ± 5
F2	SiO_2/Si	26 ± 3	25 ± 5	20 ± 6	92 ± 9	84 ± 8	72 ± 7
F-YSZ-F	YSZ10	26 ± 3	29 ± 4	—	73 ± 7	65 ± 7	—

En cuanto a los espesores obtenidos en la tabla 5.6, se observa que la muestra densa presenta los valores menores y se mantiene prácticamente constante dentro del margen de error experimental.

En el caso de las películas mesoporosas, se verifica que las muestras preparadas con Brij58 tienden a ser más delgadas que aquellas sintetizadas con F127. Respecto a la influencia de los tratamientos térmicos, se observa una tendencia general a la reducción del espesor con el incremento de la temperatura máxima aplicada, lo cual puede atribuirse a procesos de densificación y contracción del film. Esta reducción parece ser más pronunciada en las muestras preparadas a menor velocidad (1 mm/s), dado que son más delgadas. Finalmente, las películas depositadas sobre sustratos de YSZ10 presentan, en ambos casos, espesores ligeramente mayores en comparación con sus contrapartes depositadas sobre sustratos de SiO_2 , posiblemente debido a diferencias en la humectabilidad o en la energía superficial del sustrato.

En la tabla 5.6 también se presentan los valores de porosidad accesible determinados a partir del análisis de reflectometría de rayos X. Los valores obtenidos para los films mesoporosos se encuentran en el rango de 20 % a 33 %. Estos valores son compatibles con los valores obtenidos sobre vidrio en la serie 3 (En tabla 5.3).

Al comparar los films depositados sobre sustratos de SiO_2 con aquellos crecidos sobre cristales de YSZ (para velocidad de recubrimiento de 1 mm/s), se observa que estos últimos presentan porosidades ligeramente menores, posiblemente debido a diferencias en la interacción film–sustrato durante la formación de la red porosa.

Finalmente, el efecto del tratamiento térmico muestra diferencias según el surfactante empleado. Los films preparados con Brij58 parecen conservar mejor su porosidad accesible a temperaturas elevadas, mientras que en las muestras F127 el tratamiento flash a 750 °C produce una disminución más marcada. Esta diferencia podría atribuirse a una mayor vulnerabilidad de la estructura mesoporosa frente a la densificación térmica.

5.3.4. Difracción de rayos X

Con el objetivo de evaluar la cristalinidad y las fases presentes en las películas delgadas de YSZ10, se realizaron análisis mediante difracción de rayos X (DRX) en configuración de incidencia rasante. En la Figura 5.5 se presentan los difractogramas correspondientes a películas densas y mesoporosas (preparadas con F127 y Brij58), depositadas sobre dos tipos de sustrato: SiO_2/Si , y sustratos cristalinos de YSZ. Se analizaron las muestras tratadas térmicamente a 500 °C y 750 °C flash, mientras que las muestras tratadas a 350 °C no fueron incluidas dado que presentaban una respuesta amorfa en este análisis.

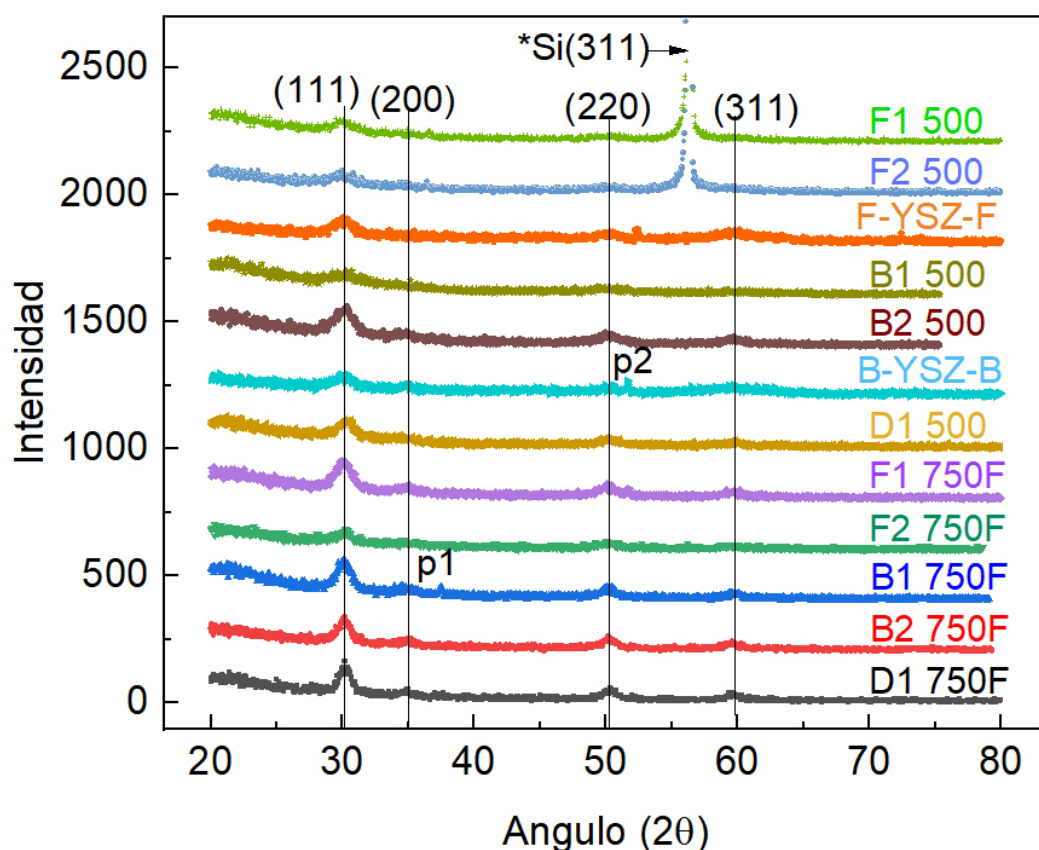


Figura 5.5 Difractogramas de rayos X en incidencia rasante de films depositados en SiO_2/Si y sustratos de YSZ10. Se muestran los patrones en TT 500 °C y 750 °C flash. Los picos p1 y p2 se atribuyeron al SiO_2 y a $\text{ZrO}_2(t)$ respectivamente.

Las mediciones se realizaron utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), en un rango angular de 20° a 80° (2θ), con un paso de $0,04^\circ$. Los picos observados en los difractogramas son consistentes con la estructura de YSZ en sus fases cúbica y tetragonal, cuyas señales difractométricas son difíciles de distinguir en este rango de resolución. En ningún caso se identificaron picos atribuibles a la fase monoclinica, dentro del límite de detección de la técnica, lo que indica que su presencia, de existir, sería mínima. Este resultado es coherente con el nivel de dopaje empleado (10 mol % de itria), que favorece la estabilización de la fase cúbica a temperatura ambiente.

Comparando los tratamientos térmicos, se observa que las muestras tratadas a 750 °C presentan picos más angostos que las tratadas a 500 °C, lo que indica un mayor tamaño de cristalita. Además de los picos propios del YSZ, se detecta un pico intenso y estrecho en aproximadamente 56° , que se asigna al plano (311) del silicio correspondiente al sustrato.

Con el objetivo de evaluar el grado de crecimiento cristalino inducido por los distintos tratamientos térmicos, en la tabla 5.7 se estimó el tamaño de cristalita a partir del ancho del

pico principal (111) correspondiente al YSZ, utilizando la ecuación de Scherrer 2.1. Los resultados muestran que el tratamiento térmico a 750 °C flash conduce a un mayor tamaño de cristalita respecto a las muestras tratadas a 500 °C. Esta tendencia es consistente con lo esperado a partir de una mayor movilidad atómica y crecimiento de dominios cristalinos a temperaturas más elevadas.

Tabla 5.7 Resumen de las muestras y su tamaño de cristalita (L) obtenido con la ecuación 2.1 del pico principal para los tratamientos térmicos 500 °C y 750 °C flash.

Muestra	Sustrato	$v_{dip}(mm/s)$	L (nm), TT=500 °C	L (nm), TT=750 °C F
B1	SiO_2/Si	1	$5,7 \pm 0,6$	$12,8 \pm 0,8$
B2	SiO_2/Si	2	$9,1 \pm 0,4$	19 ± 2
F1	SiO_2/Si	1	$13,0 \pm 0,9$	14 ± 1
F2	SiO_2/Si	2	$9,0 \pm 0,4$	$12,0 \pm 0,7$
B-YSZ-B	YSZ10	1	$10,1 \pm 0,7$	–
F-YSZ-F	YSZ10	1	$11,2 \pm 0,8$	–

Entre las diferentes formulaciones, las muestras preparadas con el surfactante Brij58 y las películas densas muestran un aumento similar en el tamaño de cristalita tras el tratamiento térmico, lo cual sugiere que la estructura abierta de Brij58 no impone restricciones significativas al crecimiento de los dominios cristalinos. Por el contrario, en el caso de las muestras sintetizadas con F127, el incremento del tamaño de cristalita es menos pronunciado.

Esta diferencia puede deberse a la mayor porosidad y tamaño de poro característicos de los films preparados con F127. Al presentar una estructura con poros más grandes, la cantidad de material disponible localmente para la coalescencia y crecimiento de dominios cristalinos sería menor. Esta condición podría limitar efectivamente el desarrollo de cristales más grandes durante el tratamiento térmico, aun cuando haya suficiente energía térmica para favorecer el crecimiento. En esta visión, la arquitectura porosa no actuaría tanto como una barrera física, sino como una restricción de masa sólida disponible, que impone un límite al tamaño alcanzable por los cristalitos.

5.3.5. Aspectos destacables de la síntesis y caracterización

El tratamiento térmico tipo flash a 750 °C se presenta como una estrategia eficaz para preservar la porosidad accesible en películas mesoporosas y, al mismo tiempo, favorecer un mayor grado de cristalinidad. En este sentido, dichos films resultan potencialmente más estables frente a posteriores etapas de caracterización electroquímica.

En contraste, en las películas densas sometidas al mismo tratamiento se observaron defectos estructurales en las imágenes SEM, lo que indica que este protocolo puede inducir tensiones térmicas significativas. Este efecto puede vincularse a la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica (CTE) de los distintos materiales que conforman la arquitectura SiO_2/Si . El YSZ10 presenta un CTE en el rango de $10,5\text{--}11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [78], mientras que el SiO_2 crecido térmicamente posee un valor mucho menor, de aproximadamente $0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, y el silicio se encuentra en torno a $2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La expansión diferencial entre estas capas puede generar esfuerzos mecánicos en la película densa, favoreciendo la aparición de microgrietas o deterioro estructural, en concordancia con lo observado experimentalmente.

En cuanto a los agentes surfactantes empleados, el copolímero F127 tiende a generar películas con poros mayores y mas accesibles. Sin embargo, estas películas también resultan más susceptibles a procesos de densificación o colapso estructural bajo tratamientos térmicos intensos. Por el contrario, el surfactante Brij58 permite obtener películas más delgadas, estructuralmente más estables y con una mejor conservación de la porosidad tras la exposición a altas temperaturas.

La velocidad de depósito se identificó como un parámetro crítico que influye en la porosidad de las películas con F127, observándose que velocidades de recubrimiento más elevadas conducen a películas de mayor espesor [29], pero con una porosidad menor.

Finalmente, se observó que la naturaleza del sustrato condiciona la morfología final de las películas. Las muestras depositadas sobre YSZ10 mostraron espesores comparables pero una porosidad accesible algo menor que las depositadas sobre SiO_2/Si , lo cual podría limitar parcialmente la superficie activa disponible en configuraciones electroquímicas.

5.4. Propiedades electroquímicas de las películas delgadas de YSZ10

Con el objetivo de investigar las propiedades electroquímicas de películas delgadas de YSZ dopado con un 10 % molar de itria, se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) en configuración paralela al sustrato, utilizando contactos de platino, conforme a lo descrito en el Capítulo 2. Tras el proceso de liftoff, se observó una pérdida considerable de material de platino en la mayoría de las muestras, lo cual era evidente a simple vista.

Se evaluó la calidad de los contactos eléctricos mediante mediciones con un multímetro en un mismo electrodo de platino. Los resultados mostraron una alta dispersión en la resistencia interna dentro de un mismo electrodo en varias muestras, con valores que alcanzaron

hasta 1000 Ω . En contraste, algunas muestras presentaron resistencias internas homogéneas considerablemente más bajas, del orden de 100 Ω . Se decidió medir en las muestras con contactos de platino homogéneo.

La Figura 5.6 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para la muestra Densa con TT 500 °C. Debido a la alta resistencia y a problemas donde el arco de impedancia no cerraba, se iniciaron las mediciones a $T=575$ °C. Se utilizó 1 V de tensión. Las mediciones fueron realizadas en aire.

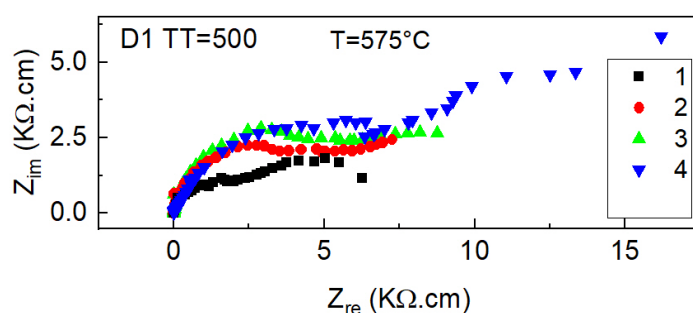


Figura 5.6 (a) Diagramas de Nyquist obtenidos midiendo repetidamente a 575 °C para la muestra densa con TT 500 °C. Distintas curvas corresponden a su N° de Medición.

En la Figura 5.6 se presentan los espectros de impedancia obtenidos para la muestra D1 con TT=500 °C, medidos a $T=575$ °C. Los diagramas de Nyquist no exhiben arcos semicirculares completamente definidos ni cerrados, lo que dificulta su interpretación. En la primera medición podría distinguirse la presencia de dos arcos, pero a medida que aumenta el número de mediciones el espectro se desplaza progresivamente hacia el eje real, evidenciando un incremento de la resistencia total. Además de este aumento resistivo, se observa una variación en la forma del espectro entre mediciones consecutivas. Estas características sugieren que las condiciones de contacto no permanecieron estables durante el ensayo, por lo que los resultados no pueden considerarse representativos del comportamiento intrínseco de la película.

Por otro lado, la Figura 5.7 a) muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para la muestra F1 con TT 750 °C flash.

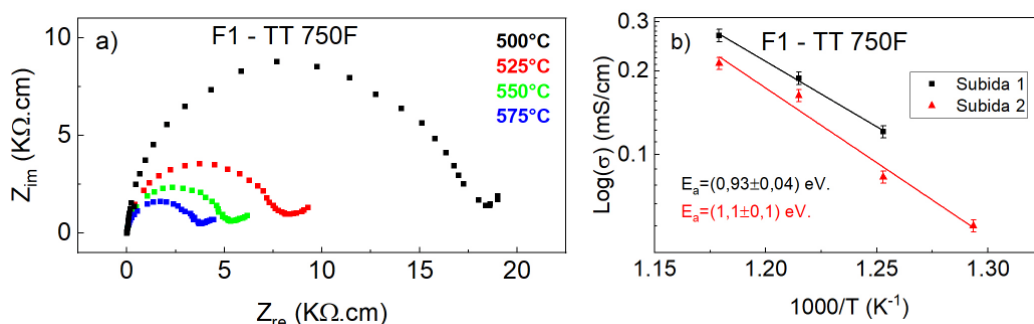


Figura 5.7 (a) Diagramas de Nyquist obtenidos a distintas temperaturas de medición para la muestra F1 con TT 750 °C flash. (b) Arrhenius de la conductividad, se ajustaron las E_a con la Ec. 3.2.

En la Figura 5.7a) se presentan los diagramas de Nyquist correspondientes a distintas temperaturas durante la primera rampa térmica para la muestra F1. Se optó por mostrar únicamente esta serie para simplificar la visualización general, con la excepción del espectro a 500 °C de la segunda rampa, incluido como referencia comparativa. En todos los casos, la intersección del espectro con el eje real a altas frecuencias se encuentra próxima al origen, dado que no se aplicó ningún corrimiento ni sustracción de la resistencia del electrolito. A medida que disminuye la frecuencia, aparece un arco semicircular bien definido, atribuido al transporte iónico en el electrolito sólido (YSZ10). En frecuencias aún más bajas, particularmente en la curva de 575 °C, comienza a manifestarse un segundo arco, asociado a procesos interfaciales en el electrodo.

Como se explicó en el Capítulo 3, la proyección de la base del arco sobre el eje real permite estimar la resistencia del proceso correspondiente. En este caso, se observa que la resistencia del electrolito disminuye al aumentar la temperatura, en concordancia con un incremento en la conductividad iónica, como se espera para este tipo de materiales.

La Figura 5.7b) muestra los valores de conductividad iónica obtenidos a partir de las dos rampas térmicas, representadas mediante diferentes símbolos (rectángulos y triángulos). Si bien se aprecia una leve disminución de la conductividad tras el ciclado térmico, esta variación no afecta significativamente el valor de la energía de activación. A partir de los gráficos de Arrhenius, se obtuvieron energías de activación de $E_a = 0,93$ eV y $E_a = 1,10$ eV para la primera y segunda rampa térmica, respectivamente, valores que se encuentran dentro del rango reportado para YSZ cúbico [66] [67]. El aumento observado en la segunda rampa podría estar influido por efectos extrínsecos, como el deterioro progresivo de los contactos eléctricos. Esta posibilidad será discutida más adelante, en base a observaciones morfológicas posteriores a las mediciones.

En ambas muestras observamos cambios en la resistencia del sistema. En la D1 con $TT=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ obtuvimos arcos notablemente resistivos que modificaban su forma incluso a la misma temperatura. Por otro lado, en la muestra F1 $TT\ 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ Flash también observamos cambios en la resistencia pero estos cambios eran en distintas rampas de calentamiento. Ambos cambios de resistencia refuerzan la hipótesis de algún tipo de deterioro del sistema inducido por la temperatura.

5.4.1. Análisis por microscopía posterior a la medición

En las dos muestras analizadas se observó que la resistencia aparente del sistema variaba significativamente tras los ciclos térmicos. Para explorar las posibles causas de estas variaciones, se procedió a realizar una inspección morfológica mediante microscopía óptica, enfocada en la superficie de los contactos metálicos.

La Figura 5.8 presenta imágenes representativas del estado de los contactos de platino en distintas etapas del proceso. En la imagen (a) se muestra la muestra F1 con $TT=750\text{ }^{\circ}\text{C}$ Flash antes del lift-off. En este caso, el recubrimiento de platino se observa continuo y homogéneo, con excepción de las zonas cubiertas por la resina fotosensible, lo cual en ocasiones sucede y no representa un problema funcional. La imagen (b) corresponde a la muestra densa con $TT=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ luego del proceso de liftoff, donde nuevamente se observa un contacto de platino íntegro.

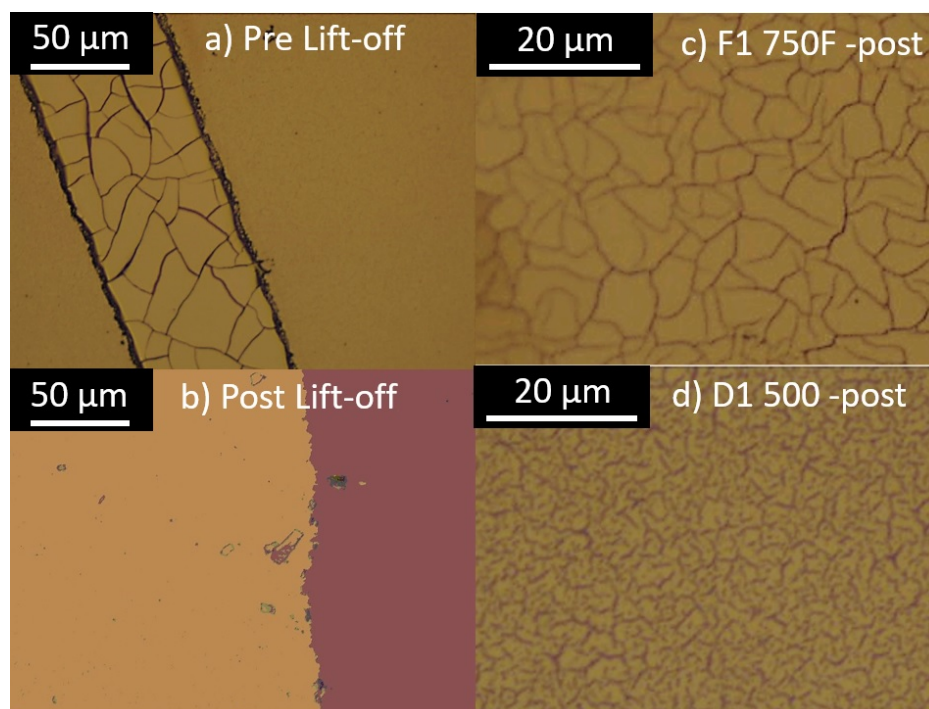


Figura 5.8 Imágenes de microscopia posterior a la medición. a) Muestra F1 TT750 flash antes del lift-off, b) densa TT500 luego del lift-off, c) F1 TT750 flash posterior a la medición y d) D1 TT500 posterior a la medición.

En contraste, la imagen (c) muestra la misma muestra que (a) F1 TT=750 °C flash luego de las mediciones. Se evidencia la aparición de grietas distribuidas en toda la superficie del electrodo, incluso en regiones alejadas del área de contacto, lo que sugiere un daño estructural generalizado. Finalmente, en (d) se presenta la muestra D1 TT=500 °C posterior a la medición, donde también se observan grietas en el platino, aunque a una escala más fina. Este agrietamiento es consistente con el comportamiento observado durante las mediciones, en las que se detectó un aumento progresivo de la resistencia. En principio, se interpreta que este daño es responsable de la degradación en la calidad de contacto y del deterioro de los resultados obtenidos en esta configuración.

El agrietamiento observado en los contactos de platino tras las mediciones en configuración paralela al sustrato podría estar relacionado con tensiones térmicas acumuladas durante la caracterización electroquímica. Recordemos que la arquitectura de las muestras (SiO_2/Si) consiste en un sustrato de silicio monocristalino recubierto con una capa térmicamente crecida de dióxido de silicio (SiO_2 de aproximadamente 430 nm de espesor. Sobre esta superficie se depositó una película delgada de YSZ10 mediante dip-coating. Los electrodos de platino se definieron sobre la superficie del óxido por medio de evaporación térmica. La diferencia

en los coeficientes de expansión térmica entre las distintas capas puede generar esfuerzos mecánicos al modificar la temperatura, favoreciendo la aparición de microgrietas.

Es importante considerar que los diferentes materiales involucrados presentan coeficientes de expansión térmica (CTE) significativamente distintos. El platino posee un CTE del orden de $9 \times 10^{-6} (K^{-1})$, mientras que el YSZ10 presenta un valor ligeramente mayor, en el rango de $10,5 - 11 \times 10^{-6} (K^{-1})$ [78]. Este aumento en la dilatación térmica con el dopaje se debe a la mayor distorsión de la red cristalina y al incremento de vacantes de oxígeno que permiten una mayor expansión volumétrica con la temperatura. En contraste, el SiO_2 crecido térmicamente tiene un CTE mucho menor, del orden de $0,5 \times 10^{-6} (K^{-1})$, y el silicio se encuentra en torno a $2,6 \times 10^{-6} (K^{-1})$. Durante los ciclos térmicos a temperaturas elevadas, estas diferencias en expansión pueden generar tensiones mecánicas significativas, en particular en las interfaces entre capas. En este contexto, el sistema SiO_2/Si actúa como un sustrato rígido de baja dilatación, mientras que el YSZ10 tiende a expandirse más. Al estar recubierto por una película delgada de platino con menor CTE, se genera una condición en la que el film cerámico se estira más que el electrodo metálico durante el calentamiento, induciendo tensiones compresivas en el platino. Al enfriar, la contracción desigual puede acentuar estas tensiones, facilitando la formación de grietas en los contactos, especialmente si no hay mecanismos de relajación disponibles. Este mecanismo puede estar relacionado con la diferencia observada entre las muestras densas y aquellas con recubrimientos mesoporosos. Las estructuras mesoporosas, al presentar una red de poros, podrían conferir cierta flexibilidad mecánica al film, lo que permitiría absorber parcialmente las tensiones térmicas y reducir la formación de grietas. Por el contrario, las películas densas carecen de esta capacidad de relajación estructural, lo que las hace más susceptibles al desarrollo de grietas por acumulación de esfuerzo durante los ciclos térmicos.

Para minimizar la aparición de grietas en los contactos metálicos a altas temperaturas, se pueden considerar varias estrategias. Una opción consiste en reducir el espesor de la película; los films más delgados acumulan menos energía debido a tensiones térmicas y resultan más flexibles, disminuyendo la probabilidad de agrietarse.

Otra estrategia consiste en utilizar una capa intermedia de adherencia, por ejemplo de cromo o titanio, con un grosor típico de 5 a 10 nm. Estas capas mejoran significativamente la adherencia del platino al sustrato cerámico, como el YSZ10. Además, al actuar como una zona de transición, ayudan a distribuir las tensiones térmicas entre los materiales.

5.5. Evaluación de la geometría simétrica de YSZ10

Para el estudio en configuración perpendicular al sustrato, se emplearon sustratos cristalinos de YSZ10 de 0,5 mm de espesor, sobre los cuales se depositaron películas delgadas mesoporosas con surfactantes Brij58 y F127 mediante la técnica de dip-coating. También se incluyó como referencia el cristal sin recubrimiento. A diferencia de la configuración paralela al sustrato empleada en las secciones anteriores, en este caso la conducción iónica se mide en dirección perpendicular, a través del espesor del cristal, con electrodos dispuestos en las dos caras opuestas de la muestra.

La Figura 5.9 presenta un esquema de la geometría utilizada para las muestras recubiertas y una imagen representativa de los contactos eléctricos realizados mediante pintura de plata. Aunque desde el punto de vista de la estabilidad térmica hubiese sido preferible utilizar pintura de platino, su aplicación requiere un recocido a temperaturas cercanas a 1000 °C. Considerando que, a temperaturas del orden de 800 °C, las películas mesoporosas presentan un colapso estructural significativo, se optó por utilizar pintura de plata como material de contacto, la cual fue consolidada mediante un tratamiento térmico a 350 °C en aire durante 45 minutos. Adicionalmente, se decidió limitar el rango de temperaturas operativas a un máximo de 650 °C, con el fin de preservar la integridad estructural de los recubrimientos mesoporosos. Esta decisión se fundamenta en las observaciones reportadas en el Capítulo 3, donde se evidencia que las películas mantienen su organización porosa sin alteraciones drásticas hasta dicha temperatura. Para el análisis cuantitativo, los resultados se normalizaron tomando como referencia un espesor de 0,5 mm para el sustrato cristalino de YSZ10 y un área efectiva de contacto de $0,211 \text{ cm}^2$, correspondiente a la superficie circular cubierta por los electrodos de plata.

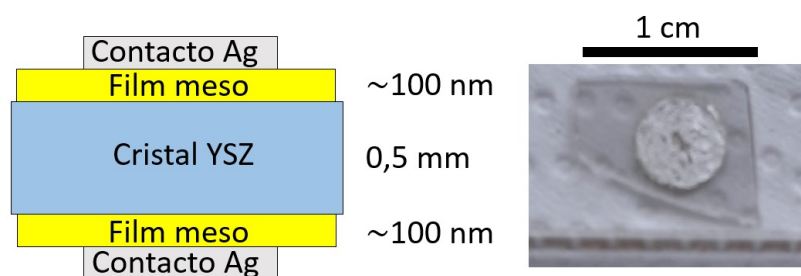


Figura 5.9 Esquema de la geometría de celda utilizada para la configuración de conducción perpendicular al sustrato. La muestra consiste en un cristal de YSZ10 (electrolito) recubierto en ambas caras con películas mesoporosas de YSZ, sobre las cuales se aplicaron electrodos de plata mediante pintura conductora. Se incluye además una imagen representativa de dichos contactos eléctricos sobre las caras opuestas del cristal.

5.5.1. Dependencia de las propiedades electroquímicas con la temperatura

Para ello, se estudiaron los diagramas de Nyquist y se obtuvieron las distribuciones de tiempos de relajación, lo que permitió identificar los procesos dominantes y evaluar cómo varió su dinámica con la temperatura. Además, se determinó la conductividad iónica a partir de las mediciones realizadas, con el objetivo de estimar la energía de activación de cada muestra.

Análisis de los diagramas de Nyquist

En la Figura 5.10 se muestran algunos de los diagramas de Nyquist correspondientes a las muestras: el sustrato de YSZ10 sin recubrimiento (denominado YSZ), el cristal recubierto con una película mesoporosa obtenida con el surfactante Brij58 (denominado B-YSZ-B) y el cristal recubierto con una película mesoporosa obtenida con el surfactante F127 (denominado F-YSZ-F), en función de la temperatura de medición. Estos diagramas permiten observar la evolución de los distintos procesos electroquímicos que intervienen en la respuesta de impedancia a medida que se incrementa la temperatura.

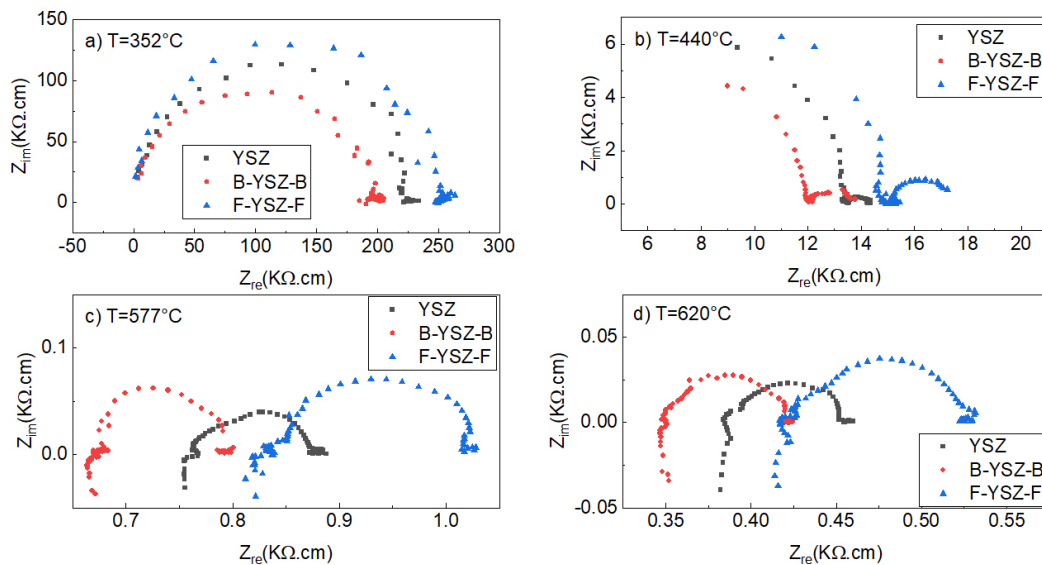


Figura 5.10 Diagramas de Nyquist en función de la temperatura para el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y para films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F).

A bajas temperaturas, en la figura 5.10 a), los espectros de impedancia presentan un único arco semicircular claramente definido. Este arco tiene su extremo de alta frecuencia

próximo al origen del plano complejo y, en la región de baja frecuencia, se observa una dispersión o acumulación de puntos que refleja la influencia de procesos adicionales de mayor tiempo de relajación que no llegan a resolverse completamente en este rango. La diferencia entre las intersecciones del arco con el eje real, en los extremos de alta y baja frecuencia, corresponde a la resistencia asociada a este primer arco. Considerando que el mismo se inicia esencialmente en el origen, en concordancia con el modelo de brick-layer (Ver Fig. 2.9), donde el primer arco se asigna a la conducción iónica en los granos, atribuimos este arco inicial al transporte iónico en el electrolito. Dada la geometría de la celda, esta contribución se asocia principalmente a la conducción iónica a través de los granos del sustrato cristalino de YSZ10 de 0,5 mm de espesor.

A medida que la temperatura aumenta, en Fig.5.10 b) a $T=440\text{ }^{\circ}\text{C}$, comienza a resolverse parcialmente un segundo arco en el espectro. El arco de mayor frecuencia, situado a la izquierda, continúa correspondiendo al electrolito. Sin embargo, no se observa completo hasta el origen debido a las limitaciones del rango de frecuencia del equipo de medida. En la región de menor frecuencia empieza a manifestarse un segundo arco, el cual atribuiremos a los procesos interfaciales en los electrodos, correspondiente al tercer arco del modelo brick-layer (Ver Fig. 2.9).

Cabe recordar que, según el modelo brick-layer (ver Fig. 2.9), el segundo arco se asocia a la conducción iónica a través de los bordes de grano. En los espectros obtenidos, sin embargo, no se observa este segundo arco. Esta ausencia se explica por la configuración del sistema (Ver figura 5.9): el sustrato de YSZ10 utilizado es un monocristal de 0,5 mm de espesor, por lo que la conducción por bordes de grano es inexistente o despreciable. Además, las películas mesoporosas depositadas sobre el cristal tienen un espesor del orden de 50 nm, significativamente menor al espesor del sustrato. Dada esta desproporción geométrica, su contribución a la impedancia total es mínima y no se resuelve como un arco diferenciado en el espectro. En caso de existir alguna señal asociada a conducción iónica por borde de grano, esta aparecería como una leve perturbación (o ruido) entre los arcos del electrolito y del electrodo. Sin embargo, dadas las características del sistema y la resolución espectral del equipo, dicha contribución no se observó.

A temperaturas mayores, para $577\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $620\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observa el arco que se atribuyó al electrodo. A alta frecuencia ya no hay indicios del arco del electrolito, lo que se observa es una línea vertical decreciente, que podría estar asociada a una componente inductiva del sistema. En cuanto a la forma del arco del electrodo, en algunos casos aparece un punto de inflexión cóncavo, como si el arco estuviese constituido por dos arcos superpuestos (por ejemplo, en YSZ a $577\text{ }^{\circ}\text{C}$ en negro, y en los Nyquist a $T=620\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este comportamiento suele indicar la coexistencia de más de un proceso interfacial con tiempos de relajación

próximos, los cuales no llegan a resolverse de manera independiente en el espectro. En la región de baja frecuencia, se observa cierta inestabilidad térmica que afecta la forma del espectro. Esta inestabilidad se manifiesta como una dispersión o deformación en los puntos finales del arco (en Fig. 5.10 d) para F-YSZ-F a $T=620\text{ }^{\circ}\text{C}$ es notable), y está relacionada con el modo de operación del horno, el cual se enciende y apaga periódicamente para mantener la temperatura constante. Estos ciclos térmicos pueden introducir artefactos en la medición y distorsionar la respuesta electroquímica registrada en esa zona.

A medida que la temperatura aumenta, se observa una disminución notable en la resistencia, reflejada en una contracción progresiva de los arcos. Esta tendencia es consistente con el comportamiento térmicamente activado que se espera según la ecuación 3.2.

Ajuste de espectros de impedancia mediante circuitos equivalentes

Para cuantificar la evolución de los espectros con la temperatura, se realizaron ajustes mediante circuitos equivalentes. Estos modelos permiten descomponer la respuesta total del sistema en sus diferentes contribuciones físico-químicas y extraer parámetros representativos de cada proceso.

A bajas temperaturas, se utilizó un circuito sencillo compuesto por una resistencia R_0 en paralelo con un capacitor C para representar el comportamiento del electrolito. Este modelo es adecuado en esta región, ya que un circuito RC paralelo produce un arco semicircular con un extremo en el origen, en concordancia con las curvas observadas en los espectros.

En cambio, para los Nyquist obtenidos a temperaturas elevadas, se empleó un circuito equivalente más complejo. Este consta de una resistencia R_0 (asociada al electrolito) en serie con dos ramas sucesivas. Cada rama está compuesta por una resistencia y un elemento de constante de fase en paralelo, es decir, (R_1, CPE_1) y (R_2, CPE_2) , que representan procesos distribuidos en los electrodos.

La elección de este modelo se fundamenta en la forma de los espectros a altas temperaturas, donde se evidencian indicios de dos procesos electroquímicos con diferentes constantes de tiempo. En particular, se observan inflexiones o cambios de curvatura en el arco del electrodo (Ver en Fig. 5.10 d)), lo que sugiere la superposición de dos contribuciones parcialmente resueltas. Por este motivo, se adoptó un circuito con dos ramas en paralelo para capturar adecuadamente ambos procesos. En general, una de las ramas, (R_2, CPE_2) , domina la respuesta, mientras que la otra, (R_1, CPE_1) , representa una contribución secundaria.

Cabe destacar que en este modelo la contribución del electrolito queda reducida solo a su parte resistiva R_0 , ya que a altas temperaturas el tiempo característico de este proceso, no es accesible para el rango de frecuencias del sistema de medición.

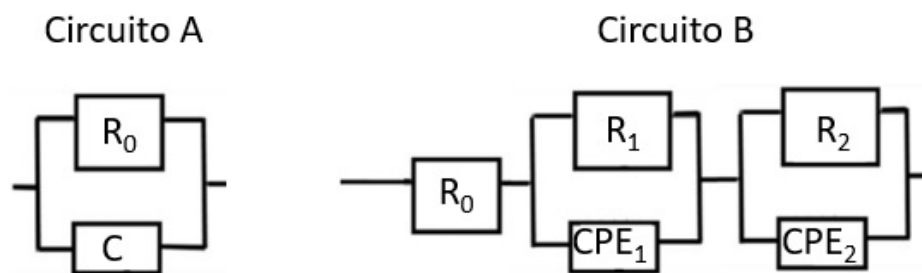


Figura 5.11 Esquema de los circuitos equivalentes para ajustar. Circuito A corresponde al electrolito a baja temperatura. Circuito B representa principalmente al sistema a alta temperatura, donde la contribución del electrolito se reduce a la resistencia R_0 en serie.

En la figura 5.12 se presentan los ajustes de los diagramas Nyquist de baja temperatura con el circuito A de la figura 5.11 y los parámetros del ajuste obtenidos se presentan en la Tabla 5.8.

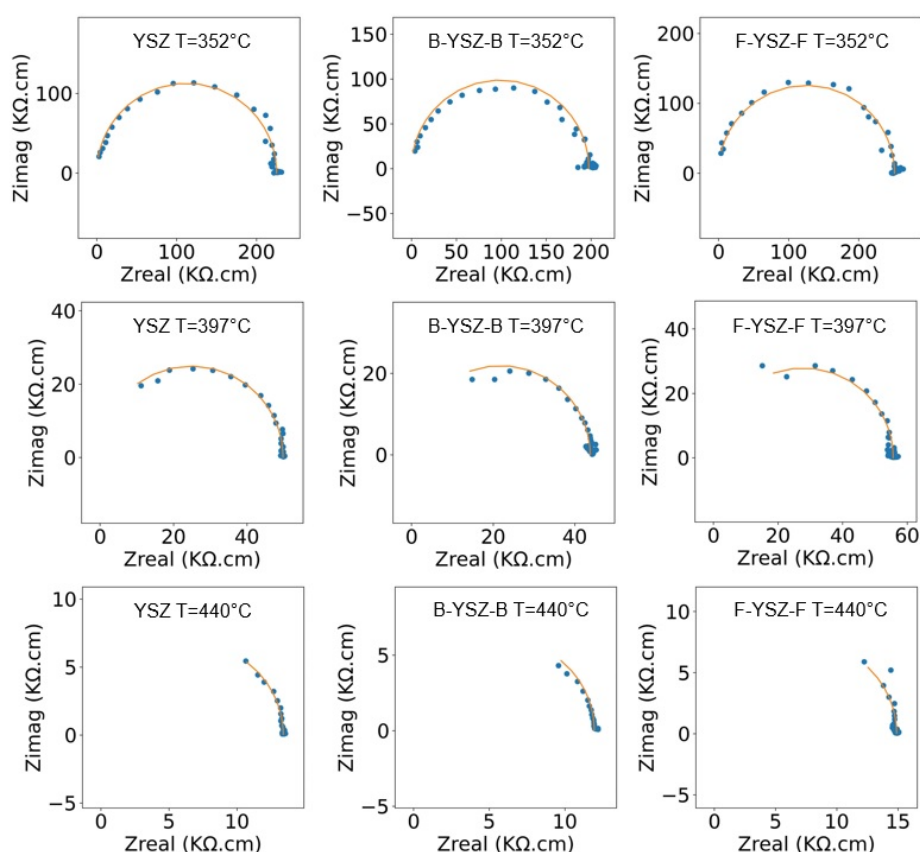


Figura 5.12 Ajustes de los diagramas de Nyquist a temperaturas de medición 352 °C, 397 °C y 440 °C para tres muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F). Los ajustes fueron realizados con el circuito A de la Fig. 5.11.

Tabla 5.8 Parámetros ajustados de los Nyquist a temperaturas de medición 352 °C, 397 °C y 440 °C para las muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y para films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F).

Temp (°C)	Muestra	$R_0(k\Omega.cm)$	$C(F/cm)$
352	YSZ	225	3,08e-08
	B-YSZ-B	192	3,33e-08
	F-YSZ-F	252	2,48e-08
397	YSZ	49,8	3,14e-08
	B-YSZ-B	43,6	3,28e-08
	F-YSZ-F	55,7	2,54e-08
440	YSZ	13,4	2,97e-08
	B-YSZ-B	11,9	3,17e-08
	F-YSZ-F	14,9	2,31e-08

A partir de la Tabla 5.8 se observa que la resistencia atribuida al electrolito, R_0 , disminuye marcadamente al aumentar la temperatura, lo cual es esperable debido a la activación térmica de la conductividad iónica. Este comportamiento es coherente con lo reportado para materiales como YSZ en este rango de temperaturas.

A medida que la temperatura aumenta, como se muestra en la Figura 5.12, cada vez es posible acceder a una fracción menor del proceso de altas frecuencias. Especialmente a $T = 440^\circ\text{C}$, el ajuste se realizó como una cierta flexibilización del modelo ideal. En este caso, el arco correspondiente al electrolito no se encuentra completamente desarrollado en el espectro, lo que limita la confiabilidad de la estimación de la capacitancia. No obstante, el valor de R_0 sigue estando bien definido, ya que se corresponde con el punto en el cual el espectro de impedancia intercepta al eje real a alta frecuencia (ver figura 5.12). En cuanto a la capacitancia C , se observa que sus valores permanecen prácticamente constantes en todo el rango de temperaturas analizado. Esta estabilidad sugiere que la respuesta capacitiva del electrolito no presenta una dependencia térmica significativa dentro de este intervalo. Este comportamiento ya fue discutido previamente en la sección 3.3.1, en el análisis del electrolito de YSZ4, donde también se observó una resistencia decreciente con la temperatura y una capacitancia relativamente constante en el mismo rango térmico. Tal como se argumentó, esta respuesta capacitiva puede atribuirse a la formación de una doble capa eléctrica en la interfaz electrodo/electrolito, cuya capacitancia depende principalmente de propiedades geométricas y dieléctricas que no varían significativamente con la temperatura.

En la figura 5.13 se presentan los ajustes asociados principalmente al electrodo a alta temperatura con el circuito B de la figura 5.11. En este modelo, la contribución del electrolito se reduce únicamente a una resistencia en serie R_0 . Los parámetros ajustados se muestran en la Tabla 5.9

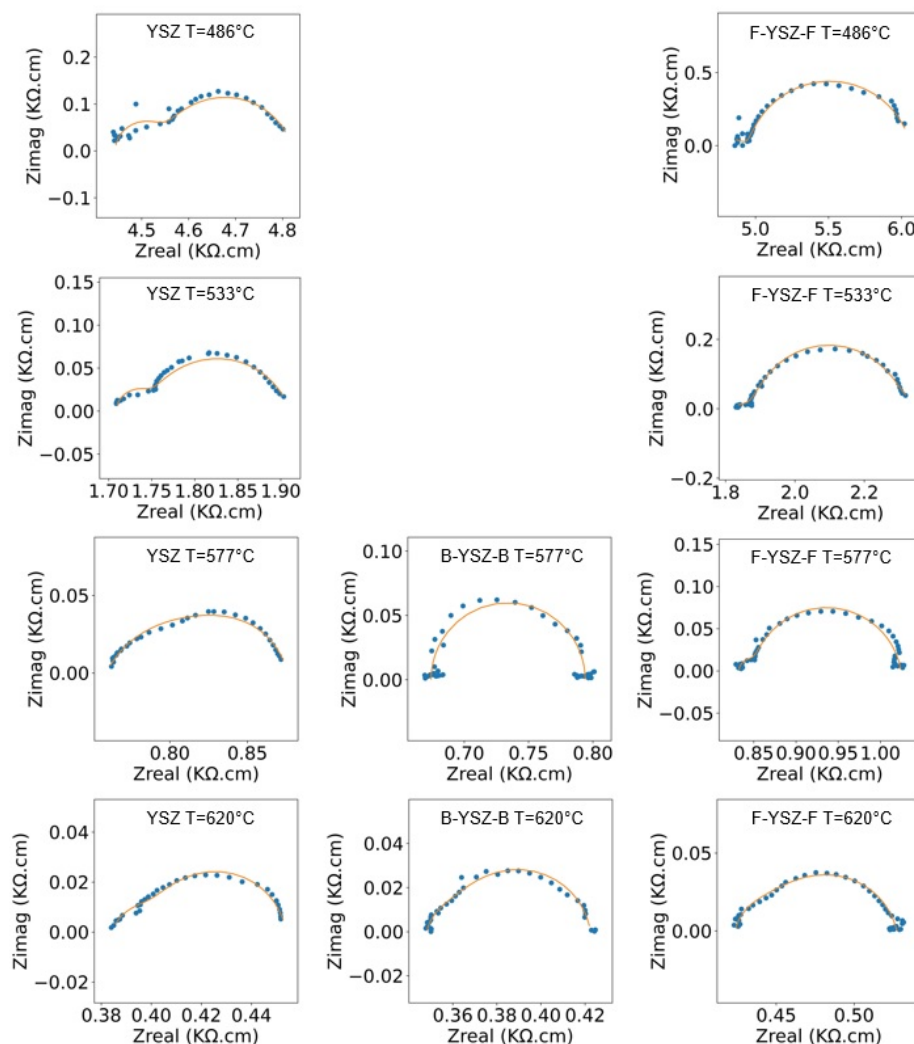


Figura 5.13 Ajustes de los diagramas de Nyquist a temperaturas de medición 486 °C, 533 °C, 577 °C y 620 °C para tres muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F). En configuración perpendicular al sustrato. Los ajustes fueron realizados con el circuito B de Fig. 5.11

Tabla 5.9 Parámetros ajustados de los espectros de impedancia a alta temperatura en función de la temperatura para las muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y para films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F). Dentro de cada fila, los pares (R, Q, n) están ordenados de menor a mayor resistencia entre R_1 y R_2 .

Temp (°C)	Muestra	R_0 ($K\Omega.cm$)	R_1 ($K\Omega.cm$)	Q_1 $\frac{(F.s^{n-1})}{cm}$	n_1	R_2 ($K\Omega.cm$)	Q_2 $\frac{(F.s^{n-1})}{cm}$	n_2
486	YSZ	4,44	0,098	0,0036	1,0	0,28	0,083	0,85
	F-YSZ-F	4,99	4,2e-12	4,8e-04	0,21	1,09	0,13	0,86
533	YSZ	1,71	0,04	0,003	1,00	0,17	0,08	0,80
	F-YSZ-F	1,76	0,38	0,11	0,92	0,50	3,14	0,10
577	YSZ	0,76	0,028	0,13	1,0	0,089	0,071	0,72
	B-YSZ-B	0,67	0,014	0,68	1,0	0,106	0,086	1,00
	F-YSZ-F	0,83	0,017	0,013	1,0	0,175	0,100	0,89
620	YSZ	0,38	0,017	0,015	0,85	0,053	0,04	0,91
	B-YSZ-B	0,35	0,013	0,096	0,89	0,061	0,14	0,91
	F-YSZ-F	0,42	0,022	0,054	0,89	0,89	0,12	0,86

En la Tabla 5.9 se observa que la resistencia atribuida al electrolito, R_0 , disminuye sistemáticamente con el aumento de la temperatura, en concordancia con lo observado previamente en los ajustes realizados a baja temperatura (Ver la tabla 5.8). En cuanto a la respuesta asociada al electrodo, se evidencia una disminución general en la resistencia total ($R_1 + R_2$) al incrementarse la temperatura, lo que sugiere una mejora en la cinética de los procesos electroquímicos involucrados en los contactos. Por otra parte, los valores del exponente n correspondientes al elemento CPE_2 (rama dominante) suelen ser mayores a 0,8 para temperaturas $T \geq 577$ °C, lo cual indica una desviación moderada respecto a un comportamiento puramente capacitivo. Una comparación entre el sustrato con las películas mesoporosas y el sustrato cristalino de YSZ revela diferencias en la distribución de las resistencias R_1 y R_2 . En el YSZ, estos valores son relativamente similares, lo que sugiere que ambos procesos contribuyen de forma comparable. En cambio, en las muestras con películas mesoporosas, R_1 toma valores notablemente menores que R_2 , lo que indica que el proceso representado por R_1 está facilitado por la presencia de las películas. En consecuencia, el proceso asociado a R_2 pasa a ser el más limitante en dichas condiciones.

Distribución de tiempos de relajación

El análisis mediante la Distribución de Tiempos de Relajación (DRT) ofrece una visión complementaria a los diagramas Nyquist, al permitir separar las distintas contribuciones según sus respectivos tiempos característicos, sin necesidad de asumir un circuito equivalente a priori (ver Sección 2.3.2).

La Figura 5.14 muestra la evolución de la distribución de tiempos de relajación $\gamma(\tau)$ (recordar que τ es el tiempo característico de un proceso) para las muestras: el sustrato de YSZ10 (YSZ), y para films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F), en función de la temperatura de medición. Esta representación permite observar cómo varía la respuesta electroquímica del sistema al modificar la temperatura de operación, identificando los tiempos característicos de los procesos involucrados sin asumir un modelo eléctrico específico. Las distribuciones de $\gamma(\tau)$ fueron obtenidas a partir de los espectros de impedancia siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 2.3.2, y luego normalizadas en altura para facilitar la comparación entre muestras. En consecuencia, las escalas verticales no reflejan valores absolutos de resistividad.

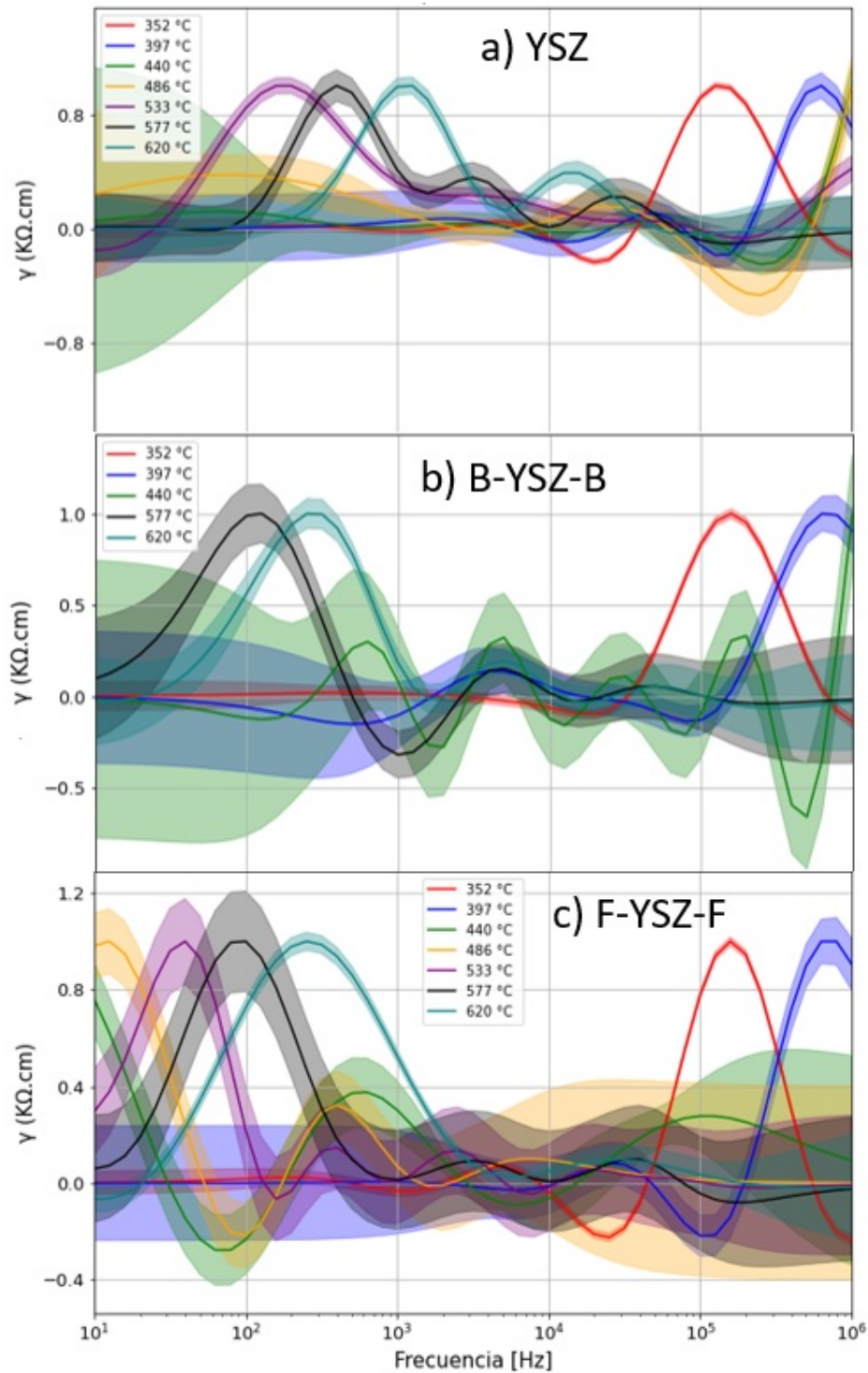


Figura 5.14 Distribución de los tiempos de relajación (γ) en función de la frecuencia para diferentes temperaturas de medición, para las muestras: a) el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y para films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) en b) y F127 (F-YSZ-F) en c). Los valores de γ fueron normalizados por su altura máxima en cada curva para facilitar la comparación.

En el sustrato de YSZ (Fig.5.14a), a $T = 352\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa un pico principal bien definido. Con el aumento de la temperatura, el proceso dominante se desplaza progresivamente hacia frecuencias más altas, lo que refleja una aceleración de la dinámica electroquímica (tiempos característicos más cortos). En el rango intermedio ($T = 440\text{--}486\text{ }^{\circ}\text{C}$), las curvas del DRT presentan mayor ruido, coherente con la superposición parcial de dos procesos evidenciada en los diagramas de Nyquist (Fig.5.10b). Aun así, la tendencia general se mantiene, y a $T = 533\text{ }^{\circ}\text{C}$ (curva violeta) el pico dominante aparece en torno a 200 Hz, desplazándose a frecuencias cada vez mayores a temperaturas superiores.

Las muestras con películas mesoporosas depositadas B-YSZ-B y F-YSZ-F, en Fig. 5.14 b) y c), presentan una evolución similar en el desplazamiento del proceso dominante con la temperatura. Específicamente, a bajas temperaturas de medición ($T=352\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T=497\text{ }^{\circ}\text{C}$), los picos principales aparecen en posiciones prácticamente coincidentes con los del sustrato de YSZ en Fig.5.14a). lo que sugiere que, a baja temperatura, la presencia de las películas mesoporosas no introduce cambios detectables en la respuesta respecto del sustrato de YSZ. Sin embargo, a temperaturas elevadas, se aprecia un leve desplazamiento de los picos dominantes hacia frecuencias menores en las muestras con películas mesoporosas comparado al sustrato de YSZ solo. En particular, en el sustrato de YSZ para $T=577\text{ }^{\circ}\text{C}$, el pico dominante está en $\approx 700\text{ Hz}$, mientras el correspondiente pico en las muestras con películas mesoporosas se encuentra en $\approx 100\text{ Hz}$. Este corrimiento de la frecuencia a altas temperaturas indica que el tiempo característico del proceso dominante se vuelve más lento.

A altas temperaturas, además del pico dominante, se identifica un segundo pico en la distribución de tiempos de relajación (DRT), ubicado a frecuencias más altas. En particular, para el sustrato de YSZ (Fig.5.14 a) a $577\text{ }^{\circ}\text{C}$, el pico principal se localiza en torno a 700 Hz, mientras que el pico secundario aparece aproximadamente en 8000 Hz. En el caso correspondiente de las muestras con películas mesoporosas (Fig.5.14 b) y c), el pico dominante se encuentra cercano a 100 Hz, y el secundario en torno a 7000 Hz. Estos resultados evidencian la presencia de al menos dos procesos electroquímicos diferenciados a alta temperatura: uno dominante a menor frecuencia y otro secundario a frecuencias mayores. Esta observación es consistente con el análisis de los espectros de impedancia en la Fig. 5.10d), donde se distinguen dos arcos en el dominio de Nyquist, reflejando la existencia de dos contribuciones superpuestas en la respuesta del electrodo. En este contexto, el proceso dominante a baja frecuencia puede asociarse con la rama (R_2, CPE_2) del circuito equivalente B en Fig.5.11, mientras que el pico a mayor frecuencia se relaciona con la rama (R_1, CPE_1). La correspondencia entre DRT y Nyquist permite así vincular cuantitativamente los parámetros ajustados con los procesos físicos subyacentes.

Conductividad iónica y energía de activación

La Figura 5.15 muestra los gráficos de Arrhenius correspondientes a la conductividad aparente en función de la temperatura, calculada a partir de las mediciones de impedancia para el sustrato cristalino de YSZ y para B-YSZ-B y F-YSZ-F. La resistencia utilizada en este análisis corresponde a la intersección del primer arco observado en los espectros de Nyquist con el eje real, valor que se asocia al transporte iónico a través del electrolito (R_0). Esto es debido a que, a la temperatura considerada, dicho arco aparece a frecuencias elevadas. La conductividad se obtuvo aplicando la ecuación 3.1 (ver subsección 3.3.2), considerando un espesor de 0,5 mm para el cristal comercial de YSZ10 y un área efectiva de contacto de 0,211 cm^2 . El espesor adicional aportado por las películas mesoporosas se consideró despreciable frente al del sustrato de YSZ10, de manera que su contribución a la resistencia iónica total es mínima. Además, dado que el YSZ presenta un gap electrónico de aproximadamente 6 eV [63], cualquier aporte de conducción electrónica a través del electrolito es insignificante. Por lo tanto, se puede afirmar que la conducción observada es prácticamente de naturaleza iónica.

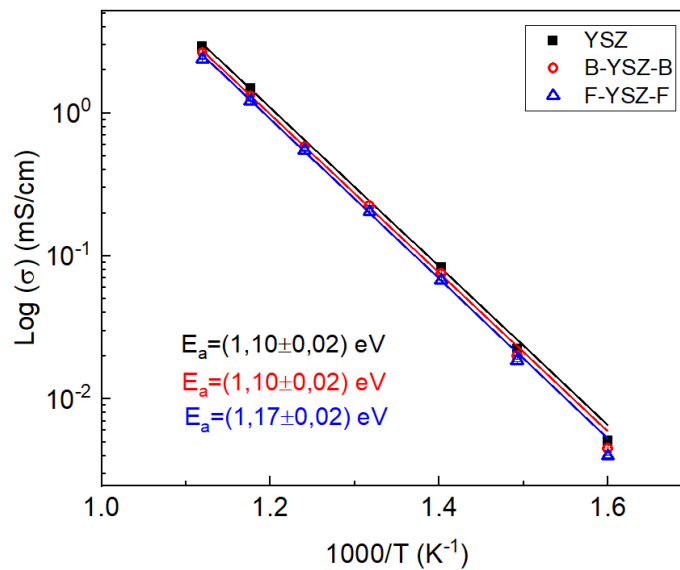


Figura 5.15 Gráfico de Arrhenius de la conductividad del electrolito para el sustrato cristalino (cuadrados negros), y para B-YSZ-B (círculos rojos) y F-YSZ-F (triángulos azules). Se ajustaron sus respectivas energías de activación.

A partir del ajuste lineal en la Fig. 5.15, utilizando la ecuación 3.2 (ver subsección 3.3.4), se calcularon las energías de activación (E_a) para cada sistema. Los valores obtenidos fueron $E_a = (1,10 \pm 0,02)$, eV tanto para el sustrato cristalino de YSZ10 como para B-YSZ-B, y $E_a = (1,17 \pm 0,02)$, eV para la muestra F-YSZ-F. Aunque la diferencia es moderada, ligeramente superior al margen de error experimental combinado, podría indicar una posible

influencia de las características morfológicas de la película mesoporosa F127 sobre el mecanismo de transporte iónico.

Al observar el orden de las curvas en el gráfico, donde el sustrato de YSZ exhibe la mayor conductividad, seguido por B-YSZ-B y luego F-YSZ-F, se identifica una posible correlación entre la porosidad accesible y/o el espesor del recubrimiento y la conductividad observada. En particular, la muestra F-YSZ-F, que presenta una mayor porosidad accesible, poros de mayor tamaño y el espesor más elevado, muestra la menor conductividad aparente. Esto podría deberse a una reducción del área efectiva de contacto o a la presencia de vacíos en la película que interrumpen parcialmente la continuidad del camino iónico. Aunque esta diferencia es sutil y no permite establecer una conclusión definitiva, la tendencia observada sugiere un efecto de la morfología de la película mesoporosa sobre la respuesta electroquímica global del sistema.

Considerando los resultados anteriores, se analizaron los espectros de impedancia en función de la temperatura para tres muestras basadas en YSZ10: el sustrato cristalino de YSZ (YSZ) y películas mesoporosas depositadas sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F). Los diagramas Nyquist a baja temperatura, en la figura 5.10 a), presentaron un único arco aproximadamente semicircular. Como fue discutido, dicho arco fue asociado al arco de mayor frecuencia del modelo brick layer (Ver figura 2.9). El cual corresponde a la conducción de iones oxígeno en el volumen del electrolito. A temperaturas más altas (Fig. 5.10c y d), los espectros mostraron una inflexión cóncava característica, indicando la presencia de dos procesos con tiempos característicos distintos. Este comportamiento fue confirmado por el análisis DRT (Fig. 5.14), que a $T = 352\text{ }^{\circ}\text{C}$ reveló un único proceso, mientras que a $T = 577\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observaron dos picos: uno dominante a baja frecuencia y otro secundario a mayor frecuencia. Esta observación es coherente con los diagramas de Nyquist, donde también se distinguieron dos arcos. En este contexto, el proceso dominante de baja frecuencia fue asociado a la rama (R_2, CPE_2) del circuito B en Fig 5.11, mientras que el pico secundario a mayor frecuencia se relaciona con (R_1, CPE_1) . El acuerdo entre DRT y Nyquist permite vincular cuantitativamente los parámetros ajustados con los procesos físicos subyacentes. Finalmente se analizó la conductividad del electrolito en función de la temperatura de medición en la figura 5.15. Se obtuvieron la energía de activación E_a para cada muestra con la ecuación 3.2 y se obtuvo $E_a = (1,10 \pm 0,02)\text{eV}$ tanto para el sustrato cristalino de YSZ10 como para B-YSZ-B, y $E_a = (1,17 \pm 0,02)\text{eV}$ para la muestra F-YSZ-F. La diferencia en la muestra F-YSZ-F podría deberse a una reducción del área efectiva de contacto o a la presencia de vacíos en la película que interrumpen parcialmente la continuidad del camino iónico. Aunque esta diferencia es sutil y no permite establecer

una conclusión definitiva, la tendencia observada sugiere un efecto de la morfología de la película mesoporosa sobre la respuesta electroquímica global del sistema.

5.5.2. Dependencia con la presión parcial de oxígeno

Para profundizar en el análisis de los procesos que ocurren específicamente en el electrodo, resulta útil estudiar la respuesta del sistema frente a variaciones controladas en la presión parcial de oxígeno (pO_2), ya que las contribuciones asociadas al electrodo suelen mostrar una fuerte dependencia con esta variable. Además, al comparar muestras con distinta porosidad superficial, el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y para películas mesoporosas depositadas sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F), es posible evaluar cómo la presencia de una estructura mesoporosa afecta la dinámica electroquímica.

Análisis de los diagramas de Nyquist

Para estas mediciones, se utilizó una mezcla controlada de aire analítico y nitrógeno, generada mediante un sistema de mezcla de gases calibrado. La temperatura se mantuvo constante en 582 °C, seleccionada por ser el valor mínimo a partir del cual se define claramente el arco asociado al proceso del electrodo. A esta temperatura, la contribución del electrolito no se manifiesta como un arco separado en los espectros de impedancia, sino únicamente como una resistencia en serie. La amplitud de excitación empleada fue de 5 mV, y la respuesta se registró en un amplio rango de frecuencias, desde 0,1 Hz hasta 300 kHz. Se empleó un flujo de gases de 100 ml/min. En la Figura 5.16 se presentan los diagramas de Nyquist correspondientes a las distintas atmósferas, lo que permite identificar la evolución de los procesos electroquímicos con la presión parcial de oxígeno.

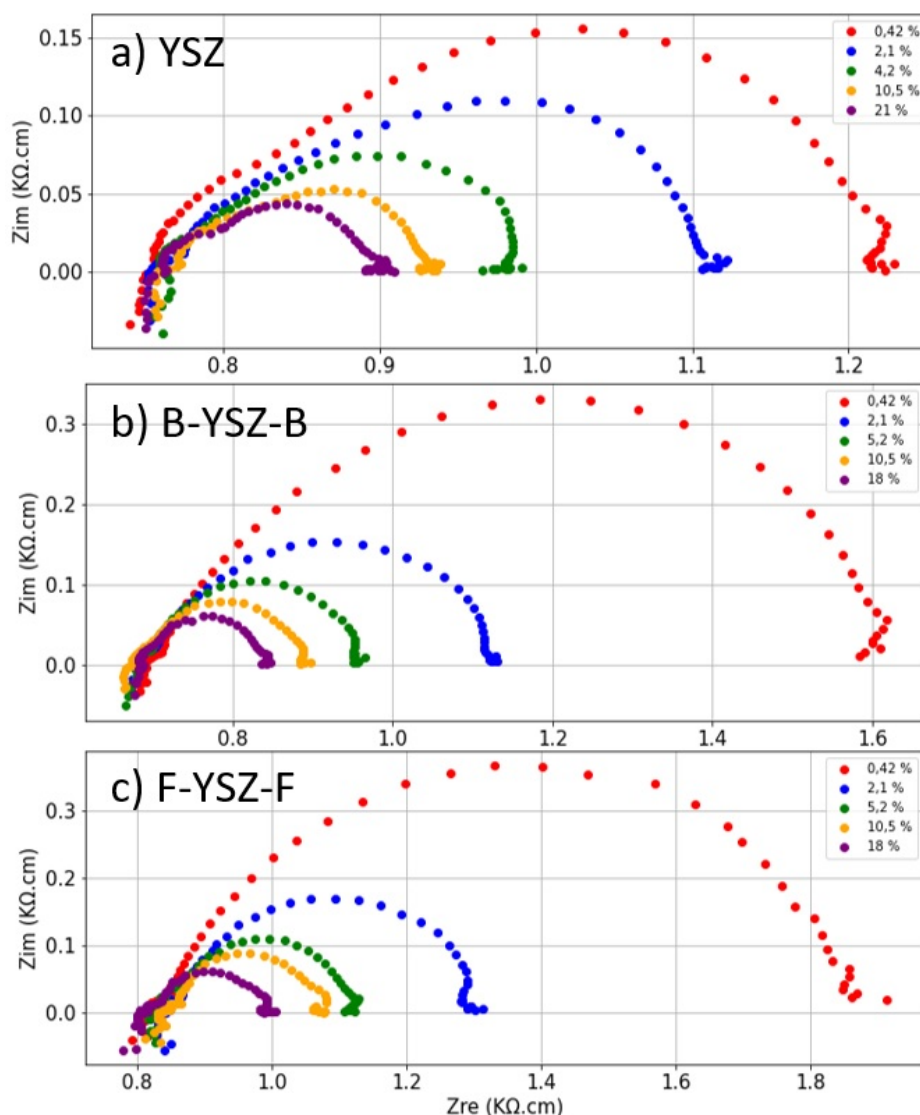


Figura 5.16 Diagramas de Nyquist obtenidos a 582 °C en función de pO_2 para el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y para films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F).

En la figura 5.16 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos bajo diferentes condiciones de pO_2 . En todos los casos, los espectros presentan un arco compuesto por dos procesos distintos, cuyo punto de inflexión cóncavo es particularmente visible en la Fig. 5.16a). Al disminuir la pO_2 , los arcos se vuelven más resistivos. En el extremo de alta frecuencia (origen del arco), la resistencia del electrolito se mantiene aproximadamente constante entre muestras, lo que indica que no depende significativamente de la pO_2 . Esta forma compuesta de los espectros es consistente con los resultados discutidos previamente para el análisis en función de la temperatura, donde la mayor parte de la respuesta resistiva

se asoció a un proceso lento vinculado a la rama (R_2, CPE_2). En las muestras con películas mesoporosas (Fig. 5.16 b y c), la contribución de alta frecuencia (asociada a R_1) es menor, lo cual se manifiesta como un segundo arco menos visible.

Distribución de tiempos de relajación

La Figura 5.17 muestra la evolución de la Distribución de Tiempos de Relajación $\gamma(\tau)$ en función de la presión parcial de oxígeno (pO_2) para las tres muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y los films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F). Este análisis se realizó a partir de las curvas de impedancia obtenidas a una temperatura fija de 582 °C.

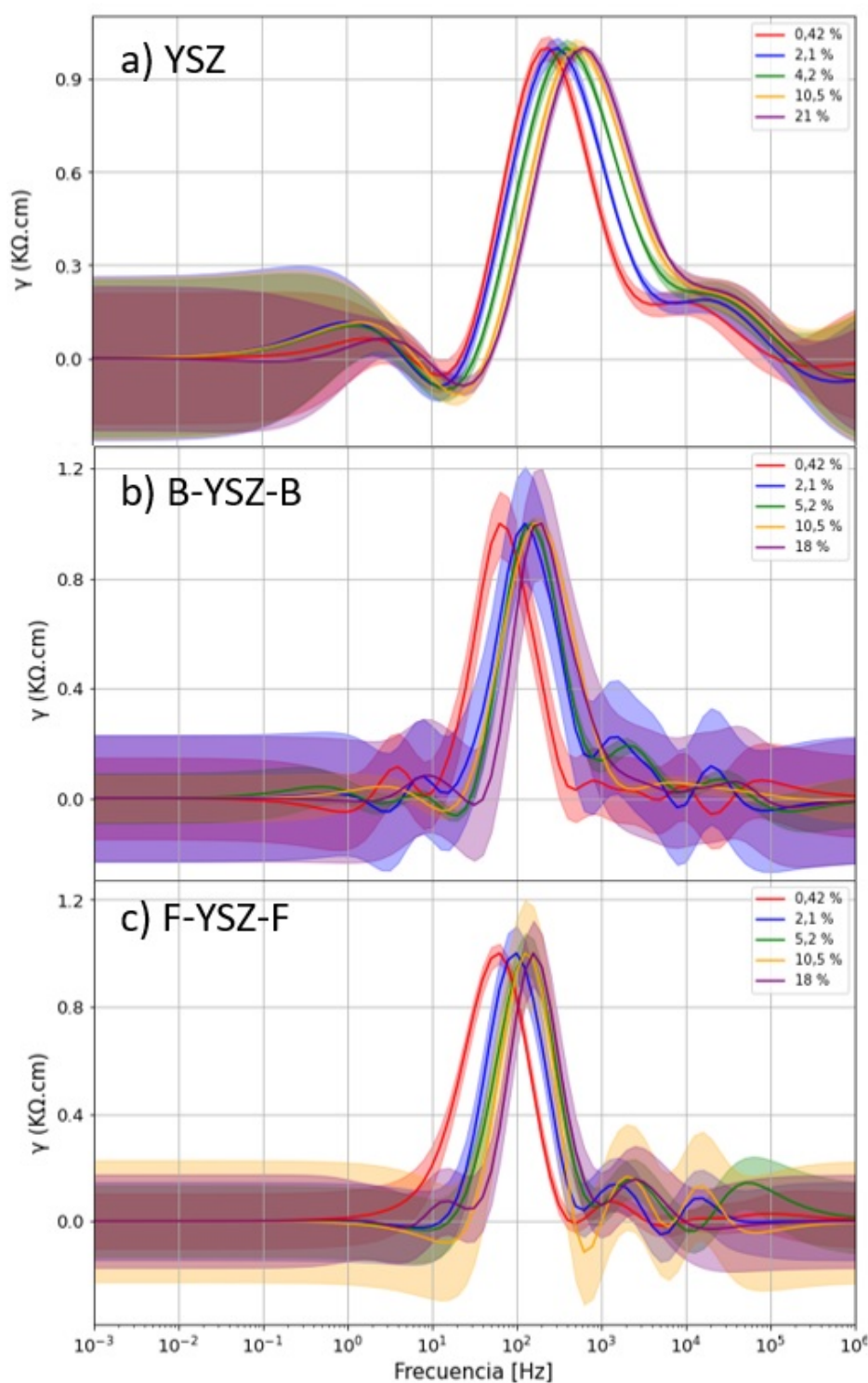


Figura 5.17 Distribución de tiempos de relajación obtenida a 582 °C en función de pO_2 para: a) el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y los films mesoporosos depositados sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) en b) y F127 (F-YSZ-F) en c).

En el caso del sustrato de YSZ10 (Figura 5.17a), se identifica un pico dominante claramente definido, acompañado de un proceso secundario a frecuencias más altas. La señal observada en torno a 1 Hz corresponde a inestabilidades térmicas asociadas al funcionamiento intermitente del horno, que se enciende y apaga para mantener la temperatura constante. El pico principal se desplaza sistemáticamente hacia frecuencias mayores al aumentar el pO_2 , lo que indica una aceleración del proceso asociado como resultado del incremento en la concentración de oxígeno.

Para las muestras con películas mesoporosas: B-YSZ-B y F-YSZ-F (figuras 5.17 b) y c) respectivamente), también se observa un único pico dominante, que sigue la misma tendencia de desplazamiento hacia mayores frecuencias con el aumento de pO_2 . Sin embargo, en ambos casos el pico principal se encuentra sistemáticamente desplazado hacia frecuencias menores en comparación con el sustrato de YSZ en Fig. 5.17 a). Este corrimiento en frecuencia debido a la película delgada en curvas equivalente fue observada en el análisis DRT para distintas temperaturas en 5.14. En cuanto al proceso de mayor frecuencia, si bien está claramente definido en el DRT del sustrato de YSZ (Fig. 5.17 a)), su identificación en las muestras con películas mesoporosas resulta más difícil. En estas, el arco correspondiente a dicho proceso (que previamente fue asociado a R_1) es muy pequeño, lo que se traduce en un ajuste más sensible al ruido. Como resultado, las señales en el rango de alta frecuencia son poco confiables, y el DRT presenta fluctuaciones sin una forma definida. Si bien hay indicios del segundo proceso, la presencia de ruido impide extraer conclusiones firmes a partir de estos datos.

Ajuste de los espectros de impedancia

En esta sección se presentan los resultados del análisis de los diagramas Nyquist de la figura 5.16. Estos fueron obtenidos a una temperatura fija de 582 °C, variando pO_2 con un flujo de 100 ml/min. Esta serie de mediciones tiene como objetivo explorar cómo responde el sistema frente a diferentes condiciones de oxigenación del entorno, lo cual resulta clave para poder comprender los procesos electroquímicos del electrodo. En la figura 5.18 se muestran algunos de los ajustes realizados a los espectros experimentales, utilizando circuitos equivalentes del tipo R_0 –paralelo(R_1 , CPE₁)–paralelo(R_2 , CPE₂), es decir, el mismo el mismo circuito B de la figura 5.11 que se utilizó en el estudio vs temperatura. Los parámetros resultantes de dichos ajustes para las tres muestras analizadas: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y las películas mesoporosas depositadas sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F), se resumen en la tabla 5.10.

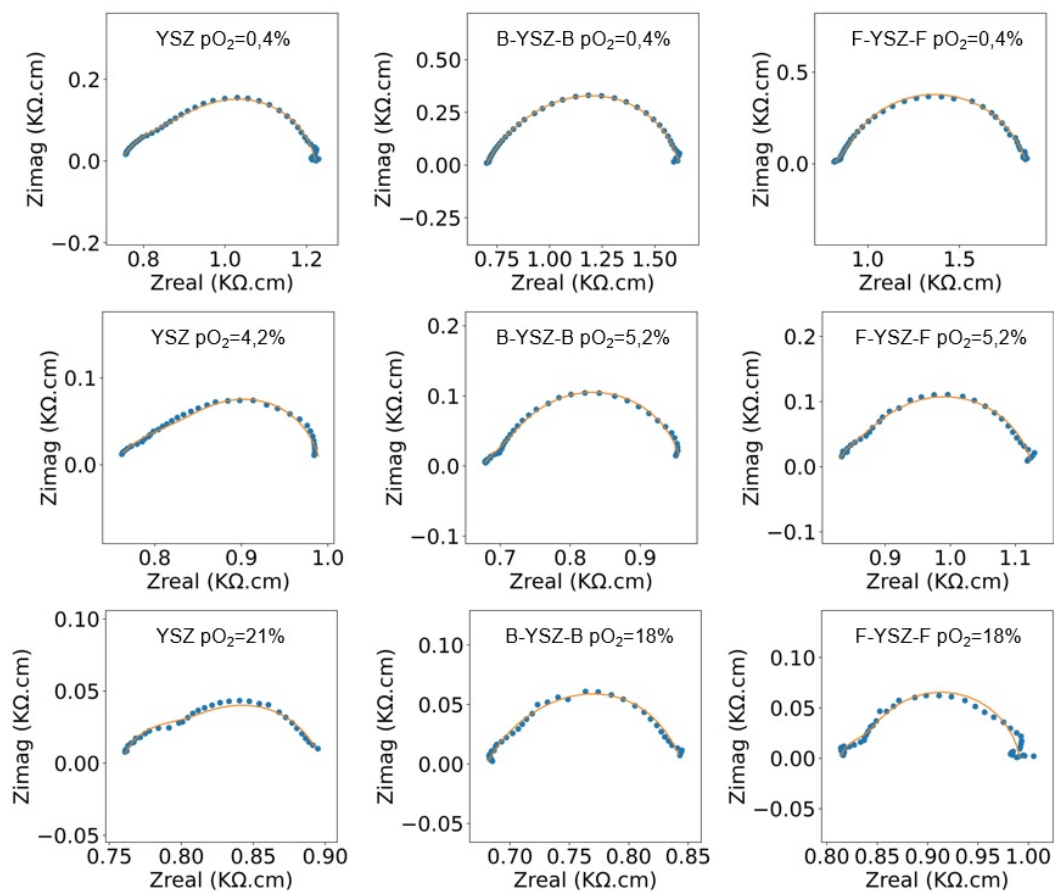


Figura 5.18 Ajustes representativos de espectros de impedancia en coordenadas de Nyquist obtenidos bajo diferentes presiones parciales de oxígeno (pO_2), para las tres muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y las películas mesoporosas depositadas sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F).

Tabla 5.10 Parámetros de ajuste del modelo equivalente para las tres muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y las películas mesoporosas depositadas sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F), en función de la presión parcial de oxígeno (pO_2). Los parámetros Q y n corresponden a los elementos de fase constante (CPE). Dentro de cada fila, los pares (R, Q, n) están ordenados de menor a mayor resistencia entre R_1 y R_2 .

Muestra	pO_2 (%)	R_0 ($\Omega.cm$)	R_1 ($\Omega.cm$)	Q_1 ($F.s^{n-1}$) cm	n_1	R_2 ($\Omega.cm$)	Q_2 ($F.s^{n-1}$) cm	n_2
YSZ	0,42	0,7465	0,1480	0,0199	0,7247	0,3275	0,0280	0,8753
	2,1	0,7610	0,1657	0,0546	0,6284	0,1860	0,0336	0,9004
	4,2	0,7519	0,1134	0,0543	0,6204	0,1269	0,0317	0,9531
	10,5	0,7631	0,0434	0,0679	1,0000	0,1259	0,0590	0,6628
	21,0	0,7590	0,0403	0,0082	0,8855	0,0977	0,0606	0,8226
B-YSZ-B	0,42	0,7015	0,2533	0,0710	0,7107	0,6631	0,0392	0,8770
	2,1	0,6804	0,1134	0,1285	0,6266	0,3329	0,0442	0,8858
	5,2	0,6758	0,0435	0,1221	0,6595	0,2402	0,0525	0,8898
	10,5	0,6754	0,0280	0,0303	0,9048	0,1856	0,0580	0,8850
	18,0	0,6808	0,0521	0,1090	1,0000	0,1127	0,1494	0,7018
F-YSZ-F	0,42	0,8096	0,0823	0,3446	0,4666	0,9764	0,0365	0,8260
	2,1	0,8357	0,0848	0,2393	0,5644	0,3871	0,0437	0,8896
	5,2	0,8256	0,0439	0,0458	0,8218	0,2565	0,0599	0,8631
	10,5	0,8440	0,0170	0,0075	1,0000	0,2175	0,0637	0,8848
	18,0	0,8135	0,0264	0,0275	0,8644	0,1518	0,0741	0,8933

En la tabla 5.10 se observa que, para las tres muestras, las resistencias R_1 y R_2 disminuyen sistemáticamente al aumentar la pO_2 . Esta tendencia sugiere que ambos procesos electroquímicos se aceleran a mayores presiones parciales de oxígeno, ya que una menor resistencia implica una mayor facilidad para el transporte de carga o la reacción asociada. En el caso del sustrato YSZ, ambos procesos están más claramente separados, y los valores de R_1 y R_2 son del mismo orden de magnitud, lo que permite distinguir mejor sus contribuciones en los espectros y en los ajustes. Por el contrario, en las muestras con películas mesoporosas (B-YSZ-B y F-YSZ-F), R_1 presenta valores notablemente menores que R_2 , lo que indica que el proceso asociado a este arco es comparativamente más rápido o menos limitante. No obstante, esta observación se refiere a su contribución relativa en el espectro y no necesariamente implica una reducción absoluta de R_1 con respecto al sustrato. Esto se correlaciona con los espectros de Nyquist, donde el primer semicírculo aparece más reducido o apenas visible. Además, los exponentes n asociados a los CPEs se mantienen

generalmente en valores altos (particularmente n_2), indicando un comportamiento cercano al ideal capacitivo para el segundo proceso. Esta observación, junto con el hecho de que R_2 resulta ser la contribución dominante en las muestras con películas, será retomada y analizada en detalle en la sección siguiente, donde se discute la dependencia de las resistencias con pO_2 .

Dependencia de la resistividad con la presión parcial de oxígeno

Con el objetivo de cuantificar la sensibilidad de los procesos electroquímicos frente a variaciones en la presión parcial de oxígeno (pO_2), se analizó la evolución de dos contribuciones resistivas principales del sistema: la resistencia R_0 , asociada al transporte iónico en el electrolito, y la resistencia total del electrodo, definida como la suma $R_1 + R_2$, que representa los procesos ocurridos en las interfaces electrodo/gas/electrolito.

En la figura 5.19 se presentan ambas resistividades en función de pO_2 . En a) se muestra el logaritmo de la resistividad del electrodo normalizada frente al logaritmo de pO_2 , evidenciando una relación lineal que permite ajustar los datos mediante la ecuación 2.8 para obtener el exponente m , indicador de la sensibilidad del proceso a cambios en la presión parcial de oxígeno. En b) se presenta la resistividad del electrolito en función directa de pO_2 .

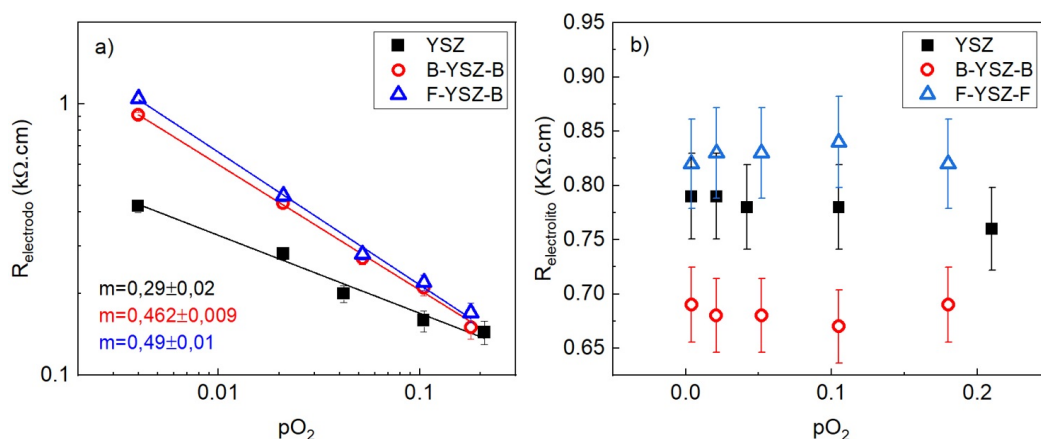


Figura 5.19 a) Logaritmo de la resistividad del electrodo normalizada en función del log (pO_2). b) Resistividad del electrolito en función de la pO_2 . Ambos graficos, se presentan para las tres muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y las películas mesoporosas depositadas sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F).

En la figura 5.19a) se observa que la resistividad del electrodo, presentada en escala logarítmica, exhibe una dependencia aproximadamente lineal con el log de la presión parcial de oxígeno (pO_2) para las tres muestras analizadas. Este comportamiento permite ajustar la

relación mediante la ecuación 2.8 y obtener el exponente m , que caracteriza la sensibilidad de la resistencia a cambios en pO_2 . Para el sustrato cristalino de YSZ10 se obtuvo un exponente $m \approx 0,29$, valor característico de un comportamiento mixto en el que los portadores electrónicos contribuyen de manera significativa al proceso global (ver subsección 2.3.6). En cambio, en las muestras recubiertas con películas mesoporosas en ambas caras, se observaron exponentes mayores: $m \approx 0,46$ para B-YSZ-B y $m \approx 0,49$ para F-YSZ-F. Estos valores, cercanos a 0,5, son compatibles con un control mayormente iónico del proceso, lo que indica que las películas mesoporosas favorecen la accesibilidad del oxígeno y desplazan la limitación hacia mecanismos asociados al transporte iónico.

Previamente se analizó la resistencia del electrodo de manera global, es decir, considerando la suma de los procesos asociados al electrodo ($R_1 + R_2$) discutidos anteriormente. Con el fin de distinguir la contribución de cada proceso, se estudiaron por separado R_1 y R_2 (obtenidos de los ajustes en la Tabla 5.10) en función de la pO_2 , lo que permitió determinar los exponentes m de la ecuación 5.20 para cada muestra: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y los cristales recubiertos con películas mesoporosas obtenidas con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F).

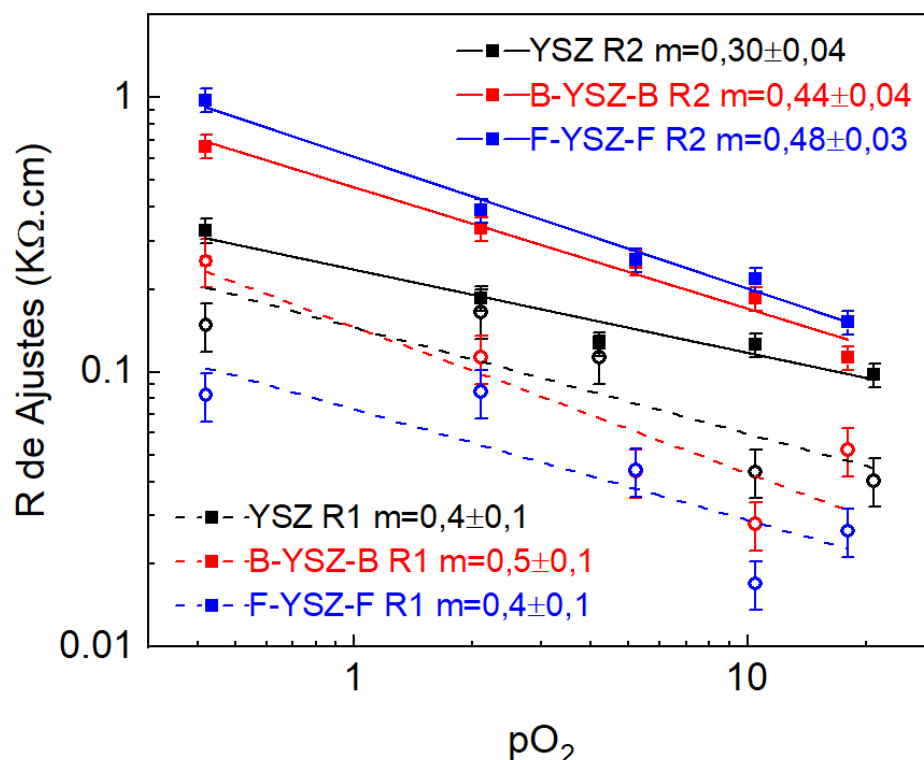


Figura 5.20 R_1 y R_2 en función de la pO_2 . Las resistencias se extrajeron de la tabla 5.10. se obtuvieron sus respectivos m de la ecuación 2.8 para cada muestra: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y las películas mesoporosas depositadas sobre el mismo sustrato con los surfactantes Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F).

En la figura 5.20 se observa que, para las tres muestras, los valores de R_2 siguen una tendencia aproximadamente lineal cuando se representan en escala log-log frente a la presión parcial de oxígeno. En contraste, debido a que R_1 es significativamente menor que R_2 , los ajustes realizados previamente (ver Fig. 5.18) resultaron más ruidosos, lo que se traduce en una mayor dispersión en los valores obtenidos de R_1 .

En la tabla 5.11 se muestran los exponentes m obtenidos de la ecuación 5.20 de los ajustes realizados individualmente en R_1 y R_2 en la figura 5.20, también agregamos la resistencia global del electrodo, obtenido en la figura 5.19 a).

Tabla 5.11 Exponentes m de la dependencia con la pO_2 de los parámetros resistivos ajustados a los espectros de impedancia a 582 °C. Se presentan los valores correspondientes a $m(R_1)$, $m(R_2)$ y a la resistencia total del electrodo $m(R_1 + R_2)$ para las tres muestras: el sustrato cristalino de YSZ10 (YSZ), y los films mesoporosos depositados con Brij58 (B-YSZ-B) y F127 (F-YSZ-F).

Muestra	$m(R_1)$	$m(R_2)$	$m(R_1 + R_2)$
YSZ	$0,4 \pm 0,1$	$0,30 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,02$
B-YSZ-B	$0,5 \pm 0,1$	$0,44 \pm 0,04$	$0,462 \pm 0,009$
F-YSZ-F	$0,4 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,01$

En la tabla 5.11 se observa que los valores de $m(R_2)$ coinciden, dentro del margen de error, con los obtenidos al ajustar la resistencia global del electrodo $m(R_1 + R_2)$. Esto resulta coherente con la elección de R_2 como la contribución dominante en el circuito equivalente propuesto, y sugiere que esta rama captura el proceso limitante principal en las condiciones experimentales evaluadas. Por otro lado, los valores de $m(R_1)$ presentan mayor dispersión e incertidumbre, lo que impide una caracterización cinética precisa del proceso asociado. Sin embargo, los valores obtenidos se encuentran dentro del rango esperado tanto para procesos mixtos como para procesos controlados por transporte iónico. Tal como se discutió en la subsección 2.3.6, los exponentes característicos suelen ser $m \approx 0,3$ para mecanismos mixtos y $m \approx 0,5$ para procesos dominados por la conducción de especies iónicas.

La interpretación de las ramas del circuito equivalente requiere considerar las características del sistema estudiado. Tal como se ilustró en la figura 1.7 de la introducción, en cátodos electrónicos puros y mixtos pueden ocurrir múltiples procesos. En nuestro caso, se identifican tres procesos posibles: (i) transporte de oxígeno gaseoso a través de la red de poros del electrodo, (ii) adsorción no disociativa de O_2 sobre la superficie de plata, y (iii) transferencia de carga en los puntos triples de fase (TPB), donde coinciden el conductor electrónico (Ag), el conductor iónico (YSZ) y el gas reactivo.

Sin embargo, los espectros de impedancia muestran únicamente dos contribuciones resolubles. El transporte gaseoso en los poros no aparece, lo cual se justifica por dos razones. En primer lugar, las películas mesoporosas empleadas tienen un espesor reducido (aprox 60 nm) y alta porosidad accesible, condiciones que no suelen generar una limitación difusiva apreciable. Este tipo de contribución se observa típicamente en cátodos electrónicos de mayor espesor (del orden de micrones), donde el transporte de oxígeno por la fase porosa puede ser limitante [79]. En segundo lugar, el exponente m obtenido no corresponde al de un proceso difusivo en fase gaseosa: para un transporte puramente gaseoso se esperaría $m = 1$, mientras que en cátodos gruesos se reportan valores cercanos a $m \approx 0,7-0,8$ [79]. En nuestro caso,

los exponentes medidos son significativamente menores, lo que refuerza la ausencia de un régimen dominado por el transporte gaseoso.

Con base en lo anterior, la interpretación se centra en los otros dos procesos. La rama de mayor frecuencia, (R_1, CPE_1) , se asigna a la transferencia de carga en el TPB, consistente con la naturaleza localizada de este mecanismo en electrodos no mixtos como la plata. Por su parte, la rama (R_2, CPE_2) , dominante a baja frecuencia, se asocia a procesos superficiales de adsorción no disociativa de oxígeno molecular, posiblemente acoplados a etapas posteriores de reorganización o transporte de especies oxidadas sobre la superficie [41]. El valor experimental $m(R_2) \approx 0,5$ indica una cinética limitada por la dinámica de especies oxigenadas superficiales distribuidas en sitios heterogéneos, en concordancia con lo reportado en la literatura [80].

En función de la asignación del circuito equivalente, donde la rama R_1, CPE_1 representa la transferencia de carga localizada en los TPB y la rama R_2, CPE_2 refleja procesos superficiales distribuidos como la adsorción molecular, es posible interpretar de forma diferenciada el comportamiento electroquímico de cada muestra. En el sustrato de YSZ sin recubrimiento, la escasa rugosidad superficial y la limitada extensión de la interfase entre la pintura de plata y el electrolito pulido restringen la densidad de TPBs activos. Esta morfología desfavorable limita la transferencia de carga, lo cual justifica que R_1 tenga una magnitud comparable a R_2 . A su vez, la accesibilidad directa del oxígeno a la superficie de contacto permite que las etapas superficiales se desarrollen con menor complejidad geométrica, contribuyendo a que no sea excesivamente alto. En este escenario, la cinética global está condicionada tanto por la disponibilidad de sitios de reacción como por la naturaleza de los procesos superficiales, en una suerte de equilibrio entre ambas limitaciones.

En las muestras con películas mesoporosas, la situación cambia notablemente debido a la nanoestructura de dichas películas, con espesores del orden de 60 nm y poros de tamaño nanométrico. Estos films presentan una elevada área superficial y una porosidad accesible al gas, lo que favorece una mayor extensión de la zona de contacto entre la fase gaseosa, el electrodo y el electrolito. Como resultado, se incrementa la densidad de puntos triple accesibles, lo que tiende a reducir la resistencia R_1 , asociada a los procesos de transferencia de carga localizados en esos sitios activos. Esta disminución es más evidente en la muestra F-YSZ-F y se observa de forma sistemática a presiones medias y altas de oxígeno. Aunque en ciertas condiciones (como a $pO_2 = 0,4\%$ en B-YSZ-B) la magnitud de no es inferior a la del sustrato, la tendencia general sugiere una mejora en la activación de la interfase electrodo/electrolito en presencia de películas mesoporosas (ver tabla 5.10).

Sin embargo, la resistencia R_2 , asociada al proceso previo de la adsorción no disociativa superficial de especies neutras, muestra un comportamiento distinto. Aunque el aumento

de la accesibilidad al gas en los recubrimientos también debería favorecer este proceso, la comparación directa de los valores de R_2 con los del sustrato revela un incremento relativo. Esta aparente contradicción puede interpretarse considerando que no toda la superficie cubierta por plata contribuye efectivamente al proceso de adsorción. En las regiones donde la plata contacta con poros que no presentan continuidad hacia el electrolito o que no están adecuadamente conectados al gas, no hay participación activa en la reacción, a pesar de la presencia del contacto metálico. Así, una fracción del área del electrodo resulta funcionalmente inactiva, lo que implica una reducción del área efectiva disponible para la adsorción. Esto puede dar lugar a un aumento aparente en la magnitud de R_2 , ya que la resistencia se distribuye sobre un área mayor de lo que realmente participa en el proceso. Este efecto es consistente con el incremento observado de R_2 en las muestras películas mesoporosas, que llega a duplicar o incluso triplicar el valor del sustrato desnudo a bajas presiones de oxígeno. Por ejemplo, a 0,42 % de pO_2 , R_2 en la muestra B-YSZ-B es aproximadamente 2 veces mayor, mientras que en F-YSZ-F alcanza un valor casi 3 veces superior. A presiones más altas, la diferencia se atenúa, aunque sigue siendo apreciable (ver tabla 5.10).

En resumen, mientras que las películas mesoporosas incrementan significativamente la densidad de puntos triple accesibles y, por ende, mejoran la transferencia de carga (reduciendo el proceso asociado a rama de R_1), también introducen una complejidad geométrica que puede afectar la interpretación correspondiente a la rama de R_2 . En el sustrato de YSZ, la superficie de contacto entre la pintura de plata y el YSZ es casi continua, y aunque hay pocos caminos para el gas, toda la superficie está activa para procesos como la adsorción. En cambio, en las películas mesoporosas, la plata puede estar parcialmente en contacto con zonas del recubrimiento sin soporte funcional (poros vacíos), lo que reduce el área efectiva para la adsorción. Esta distinción geométrica entre los contextos en los que tienen lugar los procesos físico-químicos representados en las ramas del circuito equivalente donde aparecen R_1 y R_2 permite reconciliar la interpretación con los datos experimentales.

Este comportamiento puede comprenderse en el marco del modelo desarrollado por S.B. Adler [41], quien analiza en detalle cómo la microestructura del electrodo impacta en los mecanismos de transporte y en la distribución de resistencias electroquímicas. En particular, introduce el concepto de *triple phase boundary limited kinetics*, destacando que la densidad y accesibilidad de los puntos triple puede convertirse en el factor limitante de la transferencia de carga, especialmente en sistemas con contactos planos, lisos o con rugosidad superficial reducida. En el caso del sustrato de YSZ sin recubrimiento mesoporoso, el valor bajo del exponente $m \approx 0,3$ asociado a R_1 puede interpretarse como reflejo de una cinética mixta, donde coexisten dos restricciones principales: por un lado, una baja densidad de sitios activos debido a una interfase electrodo-electrolito pobremente estructurada, y por otro, una

limitada accesibilidad del oxígeno al punto triple, dada la escasa porosidad y la naturaleza cerrada del contacto plata/YSZ. Esta configuración restringida da lugar a una transferencia de carga localizada y parcialmente limitada por la geometría, en un régimen donde el transporte iónico y la distribución de sitios activos tienen un peso significativo en la respuesta espectroscópica. La inclusión de recubrimientos mesoporosos altera sustancialmente esta microestructura, mitigando las limitaciones mencionadas y permitiendo un régimen más cercano al comportamiento ideal previsto para superficies con alta densidad de TPB accesibles. Un esquema conceptual (ver Fig. 5.21) puede ayudar a visualizar las diferencias morfológicas clave entre ambas configuraciones.

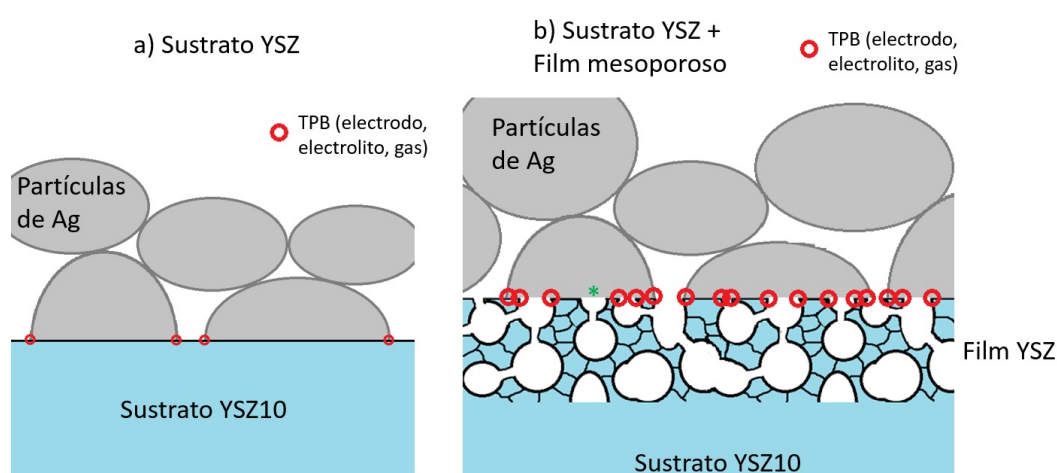


Figura 5.21 Esquema conceptual comparando la microestructura del sistema base y del sistema modificado. En (a) se representa el sustrato de YSZ con partículas de plata (Ag) depositadas sobre su superficie. En (b), se muestra una película mesoporosa depositada sobre el mismo sustrato, también con partículas de plata. Se señalan los puntos triple (TPB). En b) se indica con un * un poro desconectado, que está en contacto con la plata.

En la Fig. 5.21 se ilustra esquemáticamente la diferencia en la microestructura del contacto electrodo-electrolito entre el sustrato de YSZ a), y el sistema con película mesoporosa b). En el caso del sustrato de YSZ en Fig. 5.21 a), la interfaz entre la plata y el YSZ es esencialmente plana y continua, lo que limita la formación de TPB a los extremos de cada partícula metálica en contacto con el electrolito. En contraste, en el sistema con película delgada en Fig. 5.21 b), la presencia de una película mesoporosa incrementa significativamente la extensión y complejidad del área de contacto, generando una mayor densidad de TPB accesibles, gracias al aumento de la superficie activa. Se destaca además, mediante el símbolo *, un poro que, si bien está en contacto con una partícula de plata, no establece una conexión efectiva con el electrolito. Esta situación ejemplifica un caso de contacto “desconectado” desde el punto de vista funcional: aunque existe un contacto físico entre el electrodo y

la película, no se configura un sitio electroquímicamente activo, ya que no hay acceso simultáneo al YSZ y al oxígeno del gas. Dichos sitios no contribuyen a los procesos de adsorción ni a la transferencia de carga. Por otra parte, es importante remarcar que para que el electrodo participe efectivamente en los procesos redox, no solo debe estar en contacto con la fase activa del electrolito, sino también debe formar parte de una red electrónicamente conectada. Porciones de plata aisladas dentro de la película que no estén conectadas al resto del electrodo no pueden contribuir a la conducción electrónica, y por ende, tampoco a procesos de transferencia de carga asociados a la reacción redox.

En conjunto, los resultados obtenidos permiten no solo descomponer la respuesta espectroscópica en términos de procesos electroquímicos específicos, sino también identificar con claridad cómo la microestructura del sistema modula su rendimiento. El uso de películas mesoporosas no altera significativamente la conducción iónica del electrolito, pero sí transforma de manera sustancial la interfaz electroquímica. La incorporación de dichas películas aumenta la densidad y accesibilidad de los sitios activos, disminuyendo la respuesta espectroscópica correspondiente a la primera rama del circuito equivalente (R_1, CPE_1). No obstante, se observa un aumento en la contribución de la segunda rama (R_2, CPE_2), asociada a procesos superficiales como la adsorción, posiblemente relacionado con una mayor complejidad estructural de la interfaz generada por la película. Este comportamiento resalta la capacidad de las películas mesoporosas para modificar selectivamente distintas etapas del proceso electroquímico.

5.6. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se estudió experimentalmente la síntesis de películas delgadas de zirconia estabilizada con 10 % molar de itria (YSZ10). Se prepararon tanto películas densas como mesoporosas, empleando el método sol-gel asistido por surfactantes (Brij 58 y Pluronic F127). Se optimizaron las condiciones de síntesis mediante ajustes en los tratamientos posteriores al depósito, incluyendo etapas de vaporizado controlado, con el objetivo de aumentar la porosidad accesible y la homogeneidad de las muestras.

La caracterización estructural y morfológica (MEB, DRX, XRR) confirmó la obtención de películas mesoporosas con distribución homogénea y continuidad superficial, aunque sin un alto grado de orden en la red de poros. Los tratamientos térmicos suaves (500 °C, 2 h) permitieron preservar la porosidad en mayor medida que Los tratamientos térmicos suaves (500 °C, 2 h) preservaron mejor la porosidad que los tratamientos flash (750 °C, 30 min). Sin embargo, incluso bajo estas condiciones más severas la caracterización mostró que la red porosa se mantiene, lo que evidencia una buena estabilidad estructural. En consecuencia,

las películas sintetizadas presentan una resistencia térmica adecuada para aplicaciones que requieran exposición a altas temperaturas.

Las propiedades electroquímicas se evaluaron mediante espectroscopía de impedancia en dos configuraciones: (i) películas depositadas sobre sustratos SiO_2/Si y (ii) celdas simétricas con un sustrato de YSZ10 cristalino. En la primera configuración se observó un deterioro progresivo de los contactos metálicos de platino durante los ciclados térmicos, lo cual se atribuyó a tensiones mecánicas generadas por diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre las capas (Pt, YSZ, SiO_2 y Si). Se propusieron distintas estrategias para mitigar este problema en trabajos futuros.

El análisis de las celdas simétricas se ajustó con un circuito equivalente del tipo $R_0 - (R_1, \text{CPE}_1) - (R_2, \text{CPE}_2)$, lo que permitió discriminar los distintos procesos electroquímicos. Se identificaron dos contribuciones principales: una rápida, asociada a la transferencia de carga en los puntos triple (rama $R_1\text{--CPE}_1$) y otra más lenta, vinculada a procesos superficiales como la adsorción de especies neutras (rama $R_2\text{--CPE}_2$). Al aplicar películas mesoporosas sobre el YSZ cristalino se observó una marcada disminución de R_1 . Este resultado indica un aumento en la densidad y accesibilidad de puntos triple electroquímicamente activos, atribuible a la mayor superficie activa de los recubrimientos y a la buena conectividad de sus poros con el gas reactivo.

Por otro lado, se observó un incremento relativo en la magnitud de R_2 para las muestras con películas mesoporosas. Este resultado, a primera vista contradictorio, puede explicarse por una penalización geométrica asociada a la normalización respecto del área externa, regiones del electrodo que se encuentran sobre poros sin contacto efectivo con el electrolito o sin acceso al gas no participan del proceso de adsorción, pese a estar cubiertas por plata. Esta interpretación fue respaldada por el análisis morfológico y conceptual incluido en el capítulo (ver Fig. 5.21).

La dependencia con la presión parcial de oxígeno confirmó la sensibilidad de ambas ramas del circuito. Se obtuvieron comportamientos del tipo $pO_2^{0.3}$ para el sustrato de YSZ solo, y hasta $pO_2^{0.49}$ para el sistema F–YSZ–F, lo que evidencia un desplazamiento del mecanismo limitante hacia etapas más superficiales favorecidas por la película mesoporosa. En conjunto, los resultados muestran que las películas mesoporosas permiten modular de manera efectiva la interfaz electroquímica, promoviendo un entorno más favorable para la transferencia de carga sin comprometer la conducción iónica del electrolito. Esta evidencia respalda el uso de recubrimientos funcionales como una estrategia versátil para optimizar el desempeño de electrodos en sistemas electroquímicos basados en YSZ.

Capítulo 6

Conclusiones

6.1. Conclusiones generales

Esta tesis se centró en el estudio del transporte iónico y la respuesta electroquímica de películas delgadas densas y mesoporosas de zirconia estabilizada con itria (YSZ), combinando enfoques experimentales y teóricos. El objetivo principal fue explorar el impacto de la mesoporosidad y la composición sobre las propiedades funcionales del material, con vistas a aplicaciones en dispositivos electroquímicos como las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).

En primer lugar, se logró la síntesis controlada de películas mesoporosas y densas de YSZ con concentraciones de itria de 4 % y 10 % molar, empleando el método sol-gel asistido por autoensamblado inducido por evaporación.

Se diseñó y fabricó un sistema para la caracterización de las propiedades electroquímicas de películas delgadas a altas temperaturas y con control de la presión parcial de oxígeno. El sistema permite la caracterización en el rango de temperatura ambiente hasta 650 °C y un rango de 21 % a 0,1 % de oxígeno.

Las películas mesoporosas de YSZ con 4 % de itria mostraron un desempeño electroquímico distintivo frente a sus contrapartes densas. Las mediciones de espectroscopía de impedancia revelaron una menor energía de activación para la conducción iónica, lo cual sugiere un transporte facilitado por la mayor accesibilidad superficial y la estructura abierta del material. En particular, la muestra mesoporosa tratada térmicamente a 500°C conservó una porosidad accesible tridimensional y una estructura mesoporosa ordenada. Dicha porosidad no solo se mantuvo estable bajo tratamiento térmico, sino que además conservó sus propiedades estructurales y electroquímicas a lo largo del protocolo de ciclado térmico requerido para las mediciones.

En el capítulo 4 se estudiaron teóricamente las propiedades de transporte iónico en YSZ mediante simulaciones *ab initio* (DFT + NEB), considerando tanto el volumen como las superficies. Los resultados mostraron que las vacancias de oxígeno tienden a ubicarse en la superficie, y que las barreras energéticas para la migración iónica son menores en trayectorias superficiales, especialmente en regiones pobres en itrio. Se observó además una anisotropía en la conducción, con rutas preferenciales en ciertas direcciones cristalográficas. Estas observaciones permiten establecer una correlación directa entre la estructura mesoporosa, caracterizada por una alta accesibilidad superficial, y la reducción de las barreras energéticas para el transporte iónico. En conjunto, los cálculos respaldan los resultados experimentales, en los que las películas mesoporosas mostraron menores energías de activación que las densas, y refuerzan la idea de que la conducción iónica ocurre preferentemente a lo largo de las superficies de los poros conectadas del material.

Finalmente, se estudió el efecto de depositar películas mesoporosas sobre sustratos cristalinos de YSZ10, utilizando configuraciones de celda simétrica para los análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica. Se establecieron criterios físicos para la asignación de las ramas del circuito equivalente a los 2 procesos: dominantes: un proceso dominante a baja frecuencia de adsorción no disociativa de oxígeno (en la rama R_2, CPE_2) y uno secundario a mayor frecuencia relacionado con la transferencia de carga en el punto triple (asociado a la R_1, CPE_1). Las películas mesoporosas produjeron una marcada reducción en la resistencia asociada al punto triple, atribuida a una mayor densidad de sitios activos accesibles. Si bien la resistencia vinculada a procesos de adsorción (R_2, CPE_2) mostró un aumento relativo, este efecto se interpretó como una consecuencia geométrica del área de normalización. Además, el exponente $m \approx 0,5$ asociado a esta rama sugiere que el proceso limitante ha sido desplazado hacia mecanismos dominados por la dinámica de adsorción, una condición más favorable que las limitaciones mixtas observadas en sustrato cristalino de YSZ. En conjunto, estos resultados permiten interpretar que las películas mesoporosas mejoran la accesibilidad del oxígeno al electrolito y optimizan la participación efectiva del volumen funcionalizado.

Los resultados de esta tesis demuestran que la incorporación controlada de una estructura mesoporosa en películas delgadas de YSZ incrementa significativamente el área superficial accesible y mejora el acceso del gas reactante. Esta mayor accesibilidad modifica la dinámica de los procesos electroquímicos, disminuyendo la resistencia asociada a la reacción en el sitio triple y aumentando la relativa a procesos superficiales sobre el electrolito. Además, las películas mesoporosas presentan una menor energía de activación para el transporte iónico en comparación con las películas densas, lo que sugiere un transporte facilitado asociado a la morfología mesoporosa. Estos hallazgos destacan el potencial de las películas mesoporosas

para ajustar y optimizar el transporte iónico y la actividad electroquímica en materiales cerámicos empleados en celdas de combustible de óxido sólido.

6.2. Perspectivas a futuro

Durante la caracterización de las propiedades electroquímicas de las películas delgadas de YSZ10, se observó un deterioro progresivo de los contactos de platino bajo cicladados térmicos, atribuido a tensiones mecánicas generadas por diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre capas (ver Capítulo 5). Este inconveniente limitó la obtención de resultados confiables en configuraciones paralelas al sustrato. Como línea futura, sería valioso optimizar la estabilidad mecánica de los contactos explorando alternativas como la reducción del espesor del platino, la incorporación de capas intermedias de *Ti* o *Cr*, o incluso el reemplazo del platino por oro, evaluando en ese caso métodos adecuados de adherencia. Estas mejoras permitirían avanzar en el estudio del transporte iónico y de los procesos interfaciales en dispositivos basados en películas delgadas.

Si bien las películas mesoporosas de YSZ10 permitieron evaluar el impacto de la porosidad sobre el comportamiento electroquímico, no se logró un alto grado de orden en la red de poros. Estudios futuros podrían enfocarse en optimizar las condiciones de síntesis, como la temperatura del tratamiento térmico, el tipo y la concentración del surfactante, y en particular el control de la humedad o el uso de tratamientos de vapor, con el fin de mejorar la organización estructural. Esto permitiría explorar de manera más directa las correlaciones entre el orden mesoestructural y los mecanismos de transporte o reacción observados.

También se consideró la posibilidad de integrar catalizadores metálicos directamente en la matriz mesoporosa mediante métodos alternativos, entre ellos la deposición reactiva asistida por radiación sincrotrón (DRXL) [81][82]. Esta técnica permite sintetizar, en un solo paso, films delgados de óxidos mesoporosos junto con nanopartículas metálicas, partiendo de soles que contienen los precursores de ambos componentes. El proceso se lleva a cabo en una de las líneas del Sincrotrón Elettra, en Trieste. Durante esta Tesis se estudiaron muestras fabricadas especialmente en una campaña realizada en 2022; sin embargo, se detectó un inconveniente durante la síntesis y dichas muestras fueron descartadas. Actualmente se desarrolló una nueva receta y se planifica una nueva campaña experimental para avanzar en esta dirección.

Aunque esta estrategia no se desarrolló en profundidad dentro del marco de esta Tesis, su implementación futura podría ofrecer una vía para generar electrodos funcionales más integrados, con actividad catalítica distribuida homogéneamente en la red porosa. En particular, la formación in situ de nanopartículas activas (como *Ni*, *Ag* u otras) dentro de la matriz de óxido podría favorecer la reactividad y mejorar la conectividad electrónica del sistema.

En esta tesis se emplearon sistemas basados en YSZ, combinados con electrodos de plata o platino, lo que permitió aislar y estudiar con claridad el efecto de los recubrimientos mesoporosos sobre la respuesta electroquímica. No obstante, la naturaleza puramente electrónica de estos electrodos limita la zona activa de reacción a la línea triple, restringiendo el aprovechamiento efectivo del volumen funcionalizado del recubrimiento poroso.

Esta limitación cobra especial relevancia en el contexto de películas mesoporosas diseñadas para incrementar el área de interacción gas-sólido. En este sentido, resulta de gran interés la incorporación de materiales conductores mixtos, iónicos y electrónicos, como es el caso de las cobaltitas [83]. Actualmente, en el grupo se desarrolló un método para llenar los poros de los films mesoporosos con óxidos complejos mediante ablación láser. Un avance natural en esta línea de trabajo será aplicar esta técnica al depósito de algún óxido conductor mixto dentro de films delgados mesoporosos, con el fin de optimizar la interfaz electrodo-electrolito. Esto representa una evolución necesaria para extender la zona activa al volumen del recubrimiento y mejorar la recolección de carga mediante rutas iónicas internas. La integración de este tipo de materiales podría potenciar significativamente el aprovechamiento de arquitecturas mesoestructuradas, abriendo nuevas posibilidades de optimización funcional.

Bibliografía

- [1] M. A. Laughton, *Fuel Cells*. Power Engineering Journal ., 2002.
- [2] L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, “Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications,” *ChemPhysChem*, vol. 1, no. 4, pp. 162–193, 2000.
- [3] E. T. Services, *Fuel Cell Handbook*, U.S. Department of Energy, 7a ed., 2004.
- [4] N. Brandon, S. Skinner, and B. Steele, “Recent advances in materials for fuel cells,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, no. Volume 33, 2003, pp. 183–213, 2003.
- [5] A. Larminie, J. y Dicks, *Fuel cell systems explained*. John Wiley Sons, 2003.
- [6] N. Q. Minh, “Ceramic fuel cells,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 3, pp. 563–588, 1993.
- [7] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, and L. Gauckler, “Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells,” vol. 131, p. 79–96, 01 2000.
- [8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, pp. 1045–1097, Oct 1992.
- [9] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe, “First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO_2 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 4063–4066, May 1997.
- [10] J. M. Pruneda and E. Artacho, “First-principles study of structural, elastic, and bonding properties of pyrochlores,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 085107, Aug 2005.
- [11] D. Wang, Y. Guo, K. M. Liang, and K. Tao, “Crystal structure of zirconia by rietveld refinement,” *Science in China Series A: Mathematics*, vol. 42, pp. 80–86, 1999.
- [12] J. W. Fergus, “Electrolytes for solid oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 30–40, 2006.
- [13] J. P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M. T. Hutchings, and K. N. Clausen, “Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 14202–14219, Jun 1999.

- [14] W. Roth, R. Wong, A. Goldman, E. Canova, Y. Kao, and B. Dunn, "Structure of additives in γ -alumina and zirconia superionic conductors," *Solid State Ionics*, vol. 18-19, pp. 1115–1119, 1986.
- [15] M. Tuilier, J. Dexpert-Ghys, H. Dexpert, and P. Lagarde, "X-ray absorption study of the $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$ system," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 69, no. 1, pp. 153–161, 1987.
- [16] S. B. Adler, "Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4791–4844, 2004. PMID: 15669169.
- [17] Y.-M. Chiang, D. P. B. III, and W. D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [18] A. J. Jacobson, "Materials for solid oxide fuel cells," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 660–674, 2010.
- [19] E. Murray and S. Barnett, " $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ – $(\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_2$ composite cathodes for solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 143, pp. 265–273, 07 2001.
- [20] V. Dusastre and J. Kilner, "Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications," *Solid State Ionics*, vol. 126, no. 1, pp. 163–174, 1999.
- [21] C. J. Brinker, *Sol Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing*. Academic Press, 1990.
- [22] P. A. y B. Lindman, *Amphiphilic Block Copolymers. Self Assembly and Applications*. 1era edición, Elsevier, 2000.
- [23] Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, and W. Gong, "Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol–gel dip-coating," *Nature*, vol. 389, p. 364, 09 1997.
- [24] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, "Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy," *Advanced Materials*, vol. 11, no. 7, pp. 579–585, 1999.
- [25] P. C. Angelomé, "Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales," tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 2008.
- [26] G. J. A. A. Soler-Illia and P. Innocenzi, "Mesoporous hybrid thin films: The physics and chemistry beneath," *Chemistry – A European Journal*, vol. 12, no. 17, pp. 4478–4494, 2006.
- [27] Biotain, "Cristal ysz, 2 pulgadas, 0,5mm espesor, pulido ambas caras." <http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesisdlg/node21.html>, Last accessed on 2021-01-11.
- [28] G. Soler-Illia, P. Angelomé, M. Fuertes, A. Calvo, A. Wolosiuk, A. Zelcer, M. Bellino, and E. Martínez, "Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. a sol–gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 57, pp. 299–312, 03 2011.

- [29] E. L. Crepaldi, G. J. de A. A. Soler-Illia, A. Bouchara, D. Grosso, D. Durand, and C. Sanchez, "Controlled formation of highly ordered cubic and hexagonal mesoporous nanocrystalline yttria–zirconia and ceria–zirconia thin films exhibiting high thermal stability," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 3, pp. 347–351, 2003.
- [30] E. L. Crepaldi, G. J. d. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, and C. Sanchez, "Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase tio₂," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 32, pp. 9770–9786, 2003. PMID: 12904043.
- [31] T. Huang, R. Gilles, and G. Will, "Thin-film thickness and density determination from x-ray reflectivity data using a conventional power diffractometer," *Thin Solid Films*, vol. 230, no. 2, pp. 99–101, 1993.
- [32] M. Fuertes, M. Marchena, A. Wolosiuk, G. Avila, and G. Soler-Illia, "Controlled deposition of silver nanoparticles in mesoporous thin films: Towards new metallic–oxide nanocomposites," 01 2010.
- [33] A. Gibaud, S. Dourdain, and G. Vignaud, "Analysis of mesoporous thin films by x-ray reflectivity, optical reflectivity and grazing incidence small angle x-ray scattering," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 3–11, 10 2006.
- [34] Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y del Medio Ambiente, "Manual de datos para la especialidad de ingeniería química." <https://www.academia.edu/43253152/>, 2020. Consultado en mayo de 2023.
- [35] A. van der Lee, "Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications," *Solid State Sciences*, vol. 2, no. 2, pp. 257–278, 2000.
- [36] J. Macdonald, W. Johnson, I. Raistrick, D. Franceschetti, N. Wagner, M. Mckubre, D. Macdonald, B. Sayers, N. Bonanos, B. Steele, E. Butler, W. Worell, M. Strømme, S. Malmgren, S. Sundaram, G. Engelhardt, Y. Barsukov, W. Pell, C. Roland, and R. Eisenberg, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Third Edition*. 01 2018.
- [37] O. Raymond, R. Font, and N. Suarez, "J. p ortelles, jm s iqueiros," *Ferroelectrics*, vol. 294, p. 141, 2003.
- [38] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "Cpe analysis by local electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 8, pp. 1473–1479, 2006. Electrochemical Impedance Spectroscopy.
- [39] C. Lab, "Gp-drt: Gaussian process distribution of relaxation times." <https://github.com/ciuccislab/GP-DRT>, 2021. Accedido en mayo de 2025.
- [40] G. Schönleber, M. Klotz, and A. Ivers-Tiffée, "A method for evaluating the distribution of relaxation times from impedance spectra," *Electrochimica Acta*, vol. 131, pp. 20–27, 2014.
- [41] S. Adler, "Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous la_{1-x}sr_xcoo₃ electrodes," *Solid State Ionics*, vol. 111, no. 1, pp. 125–134, 1998.

- [42] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [43] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [44] N. B. M. C. R. C. C. D. C. G. L. C. M. C. I. D. A. D. C. S. d. G. S. F. G. F. R. G. U. G. C. G. A. K. M. L. L. M.-S. N. M. F. M. R. M. S. P. A. P. L. P. C. S. S. S. G. S. A. P. S. A. S. P. U. Paolo Giannozzi, Stefano Baroni and R. M. Wentzcovitch, “Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *J.Phys.: Condens.Matter*, vol. 21, p. 395502, 2009.
- [45] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules—Theory and Computational Models*. 01 2006.
- [46] C. Filippi, C. J. Umrigar, and M. Taut, “Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 1290–1296, 01 1994.
- [47] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [48] F. Bloch, “Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 52, pp. 555–600, Nov 1965.
- [49] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [50] P. Hasnip, K. Refson, M. Probert, J. Yates, S. Clark, and C. Pickard, “Density functional theory in the solid state,” *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 372, p. 20130270, 03 2014.
- [51] M. T. Yin and M. L. Cohen, “Theory of ab initio pseudopotential calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 25, pp. 7403–7412, Jun 1982.
- [52] Stewart J Clark., “Pseudopotentials.” <http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesisd1g/node21.html>, Last accessed on 2021-01-11.
- [53] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, Nov 1979.
- [54] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990.
- [55] X. Gonze, “First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 10337–10354, Apr 1997.
- [56] C. Broyden, “A class of methods for solving non-linear simultaneous equations,” *Math. Comput.*, vol. 19, p. 577, 10 1965.

- [57] H. JÓNSSON, G. MILLS, and K. W. JACOBSEN, *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions*, pp. 385–404.
- [58] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, “Optimized pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 1227–1230, Jan 1990.
- [59] L. Kleinman and D. M. Bylander, “Efficient form for model pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, pp. 1425–1428, May 1982.
- [60] QEPOTENTIALS, “Pseudopotentials.” https://pseudopotentials.quantum-espresso.org/legacy_tables, Last accessed on 2024-09-11.
- [61] A. Dal Corso, “Pseudopotentials periodic table: From h to pu,” *Computational Materials Science*, vol. 95, pp. 337–350, 2014.
- [62] M. Parkes, K. Refson, M. d’Avezac, G. Offer, N. Brandon, and N. Harrison, “Chemical descriptors of yttria-stabilized zirconia at low defect concentration: an ab initio study,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, pp. 6412–6420, 2015.
- [63] T. Götsch, E. Bertel, A. Menzel, M. Stöger-Pollach, and S. Penner, “Spectroscopic investigation of the electronic structure of yttria-stabilized zirconia,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 2, p. 035801, Mar 2018.
- [64] J. Loizillon, M. Putero, and D. Grosso, “Tuning mesoporous silica film accessibility through controlled dissolution in nh₄f: Investigation of structural change by ellipsometry porosimetry and x-ray reflectivity,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 50, pp. 30398–30406, 2019.
- [65] D. D. Macdonald, “Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 8, pp. 1376–1388, 2006. Electrochemical Impedance Spectroscopy.
- [66] S. O. U. K. Ikeda, S., “Electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia single crystals,” *J Mater Sci*, vol. 20, no. 1, p. 4593–4600, 1985.
- [67] N. Mayr, S. Edinger, M. Krammer, M. Wolf, C. Hochenauer, V. Subotic, and T. Dimopoulos, “Deposition of gadolinium-doped ceria thin films by ultrasonic spray pyrolysis for high-temperature electrolysis,” *ACS Applied Energy Materials*, vol. 8, no. 4, pp. 2403–2413, 2025.
- [68] M. Bellino, D. Lamas, and N. Walsøe de Reca, “Enhanced ionic conductivity in nanostructured, heavily doped ceria ceramics,” *Advanced Functional Materials*, vol. 16, no. 1, pp. 107–113, 2006.
- [69] A. S. Hutama, L. A. Marlina, C.-P. Chou, S. Irle, and T. S. Hofer, “Development of density-functional tight-binding parameters for the molecular dynamics simulation of zirconia, yttria, and yttria-stabilized zirconia,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 31, pp. 20530–20548, 2021.
- [70] C. J. Howard, R. J. Hill, and B. E. Reichert, “Structures of zro₂ polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 44, no. 2, pp. 116–120, 1988.

- [71] J. A. Krogstad, M. Lepple, Y. Gao, D. M. Lipkin, and C. G. Levi, "Effect of yttria content on the zirconia unit cell parameters," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 12, pp. 4548–4555, 2011.
- [72] X. Xia, R. Oldman, and R. Catlow, "Computational modeling study of bulk and surface of yttria-stabilized cubic zirconia," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 15, pp. 3576–3585, 2009.
- [73] J. Lahiri, A. Mayernick, S. L. Morrow, B. E. Koel, A. C. T. van Duin, M. J. Janik, and M. Batzill, "Modification of active sites on ysz(111) by yttria segregation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 13, pp. 5990–5996, 2010.
- [74] A. M. Iskandarov and Y. Umeno, "Atomistic modeling study of surface effect on oxide ion diffusion in yttria-stabilized zirconia," *Solid State Ionics*, vol. 279, pp. 46–52, 2015.
- [75] R. Pornprasertsuk, P. Ramanarayanan, C. B. Musgrave, and F. B. Prinz, "Predicting ionic conductivity of solid oxide fuel cell electrolyte from first principles," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 103513, 11 2005.
- [76] B. C. Steele and A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature*, vol. 414, pp. 345–352, 11 2001.
- [77] I. YAMASHITA and K. TSUKUMA, "Phase separation and hydrothermal degradation of 3 molthe Ceramic Society of Japan, vol. 113, no. 1320, pp. 530–533, 2005.
- [78] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, and M. Mori, "Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 5, pp. 613–619, 2005.
- [79] K. Huang, "Gas-diffusion process in a tubular cathode substrate of a sofc: Ii: Identification of gas-diffusion process using ac impedance method," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, p. H117, apr 2004.
- [80] J. Fleig, "Solid oxide fuel cell cathodes: Polarization mechanisms and modeling of the electrochemical performance," *Annual Review of Materials Research*, v.33, 361-382 (2003), vol. 33, 12 2003.
- [81] P. Y. Steinberg, D. F. Lionello, D. E. Medone Acosta, M. M. Zalduendo, H. Amenitsch, L. P. Granja, B. Marmiroli, P. C. Angelomé, and M. C. Fuertes, "Structural and mechanical properties of silica mesoporous films synthesized using deep x-rays: Implications in the construction of devices," *Frontiers in Materials*, vol. Volume 8 - 2021, 2021.
- [82] D. E. M. Acosta, "Estudio de propiedades estructurales y eléctricas de films delgados de óxidos mesoporosos obtenidos por irradiación con rayos x de alta energía," licenciatura en ciencias químicas, Universidad de Buenos Aires, Argentina, 2019.
- [83] A. Kovalevsky, V. Kharton, E. Naumovich, F. Marques, and J. Frade, "Ionic transport in perovskite-related mixed conductors: Ferrite-, cobaltite-, nickelate-, and gallatebased systems," in *Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems* (N. Orlovskaya and N. Browning, eds.), (Dordrecht), pp. 109–122, Springer Netherlands, 2004.

Apéndice A

Gráficos de Arrhenius para la Determinación de Energías de Activación

En este apéndice se presentan los gráficos de Arrhenius correspondientes a cada muestra y cada etapa térmica (Rampa 1, Rampa 2 y Rampa 3), utilizados para calcular las energías de activación (E_a) reportadas en la Figura 3.12. La conductividad se graficó como $\log(\sigma)$ en función de la inversa de la temperatura, y se ajustó linealmente según la ecuación:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{A.1})$$

Donde A es un factor preexponencial y k_B es la constante de Boltzmann.

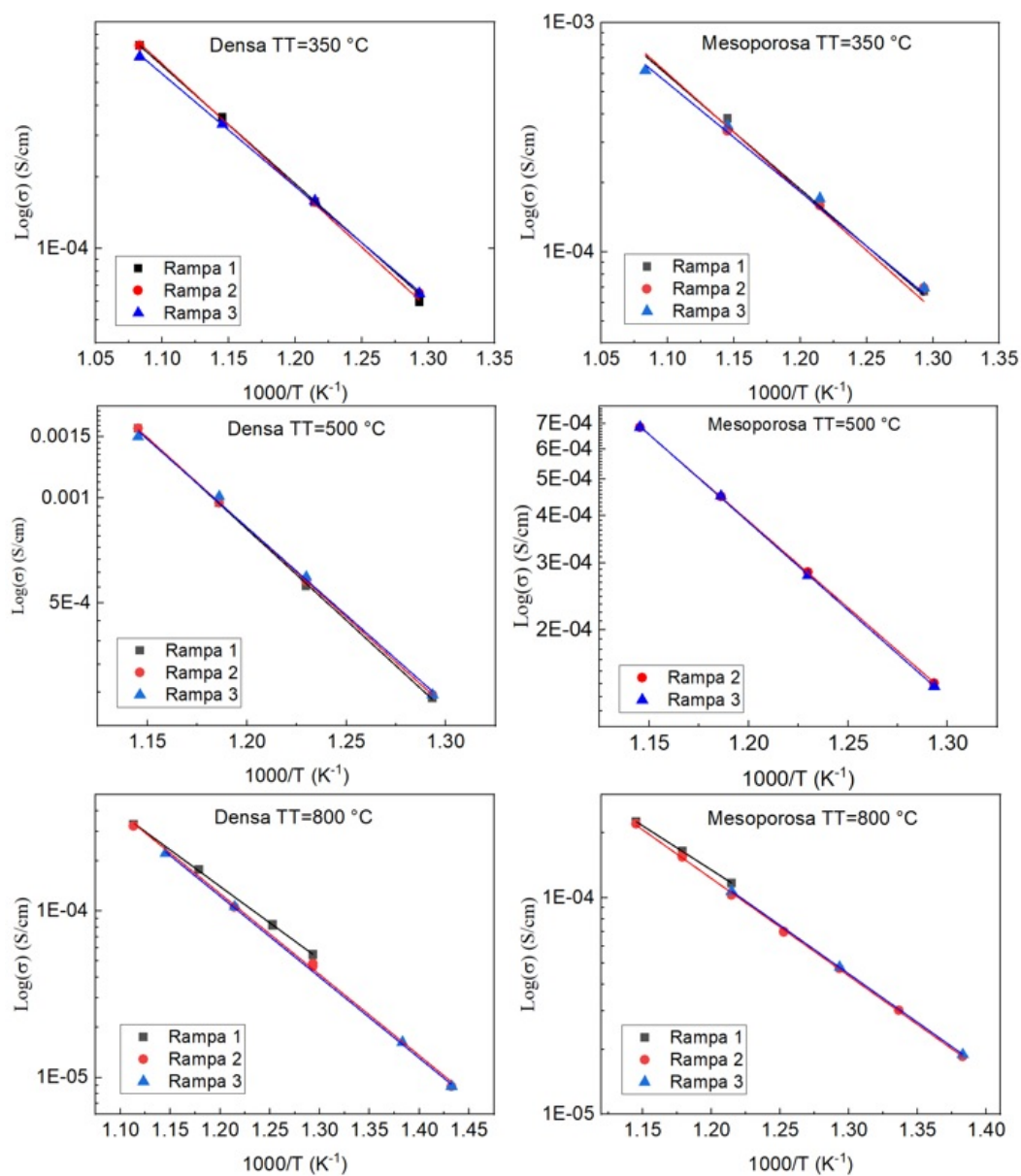


Figura A.1 Gráficos de Arrhenius de la conductividad para cada muestra de YSZ4, diferenciados por rampa térmica. Los ajustes lineales permitieron obtener los valores de energía de activación (E_a).

Apéndice B

Reflectometría de rayos X para YSZ10

En la figura B.1 se presenta las medidas de reflectometría para las muestras de YSZ10 depositadas por dipcoating. Se agrupan por Tratamiento térmico. Estas mediciones son las que se analizan con el método descrito en sección 2.2.3 para obtener el espesor y la porosidad accesible de la tabla 5.6. Las muestras D1, B1, B2, F1 y F2 estan depositadas sobre SiO_2/Si y las otras son la geometría simétrica film-YSZ-film. Para mayor detalle de la fabricación de cada muestra ver la tabla 5.5.

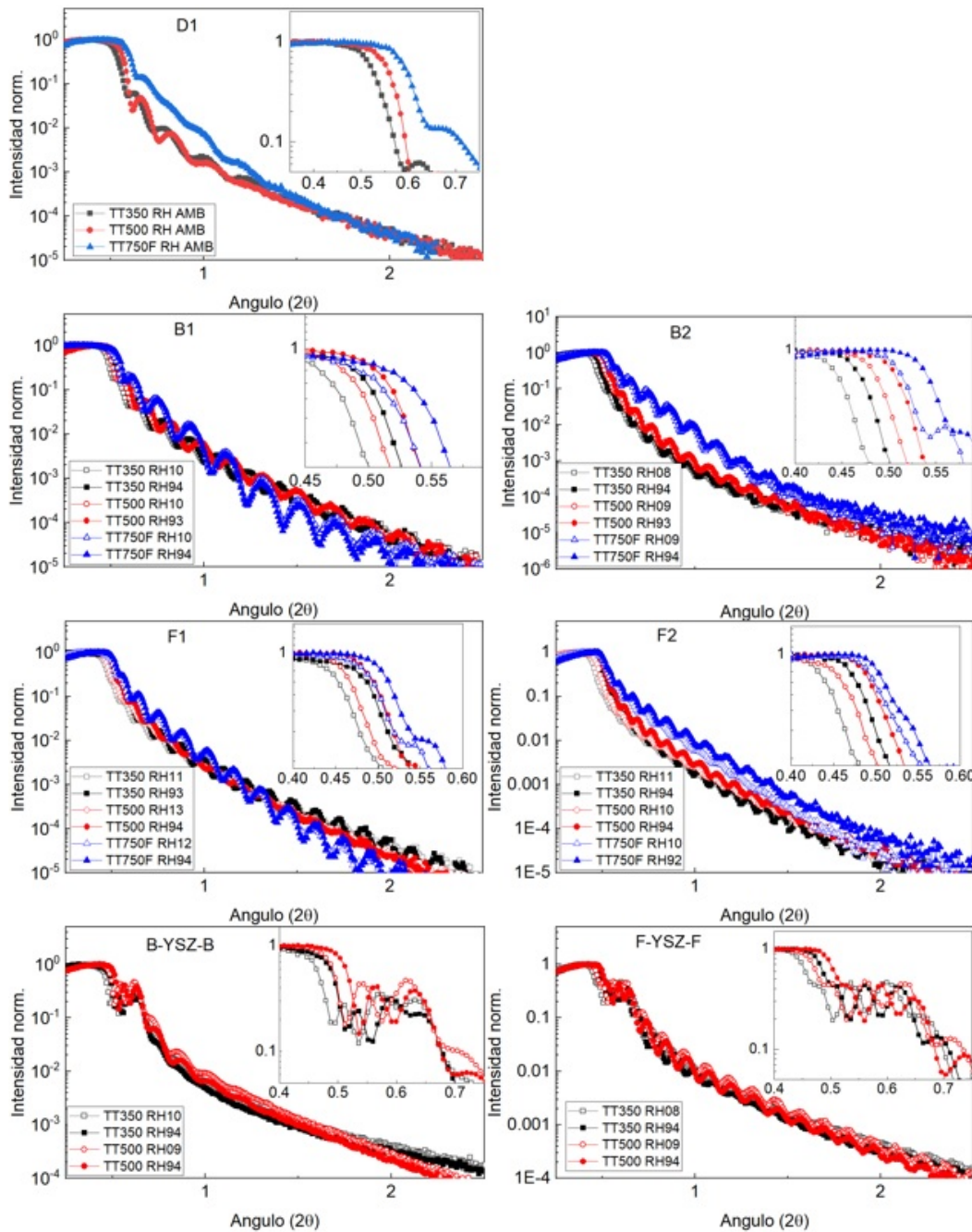


Figura B.1 Reflectometrías para las muestras de YSZ10 en ambas condiciones de humedad relativa. . Se presentan los distintos tratamientos térmicos de cada surfactante y la velocidad de deposito del dipcoating, con símbolos llenos y vacíos se indica RH alto o bajo respectivamente. En el caso de la muestra densa unicamente se realizaron las mediciones a humedad relativa ambiente. En el inset se presenta un zoom cercano al angulo critico. Las muestras D1, B1, B2, F1 y F2 están depositadas sobre SiO_2/Si y las otras son la geometría simétrica film-YSZ-film.