

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Conductores mixtos nanoestructurados para nuevos
electrodos de alta performance para celdas de
combustible de óxido sólido de temperatura
intermedia^(*)**

por la Ing. Paula Caramellino

Director:

Dr. Diego G. Lamas

*** Tesis para optar por el título de *Magister en Ciencia y Tecnología de
Materiales***

República Argentina

31 de Mayo de 2021

Dedicado a León Azulay

Resumen

Uno de los problemas de mayor interés tecnológico que se estudian en el campo de las celdas de combustible cerámicas o de “óxido sólido” (Solid-Oxide Fuel Cells, SOFCs) es la reducción de su temperatura de operación. Esto es deseable para evitar problemas de degradación por choque térmico, reacciones químicas indeseadas en las interfaz [electrolito/electrodo], problemas de estabilidad química de los materiales en atmósfera reductora u oxidante, etc., que ocurren en las SOFCs tradicionales, que trabajan a 900-1000 °C. Estas temperaturas se emplean habitualmente porque la mayoría de los materiales mejor estudiados solamente tienen buenas propiedades de transporte iónico y/o electroquímicas en ese intervalo. Sin embargo, reducir la temperatura de operación al intervalo comprendido entre 500-800 °C permitiría evitar los problemas mencionados y también es muy importante para reducir los costos de estos dispositivos. El problema principal es la interconexión de celdas, ya que los materiales de alta conductividad electrónica que resisten altas temperaturas tanto en atmósfera oxidante como reductora son cerámicos especiales de muy alto costo. En cambio, a temperaturas más bajas podrían emplearse interconectores de aceros resistentes a la alta temperatura, más económicos. Para lograr dispositivos de buena performance a temperaturas inferiores, se estudian nuevos materiales para electrolito, cátodo y ánodo que sean eficientes en esas condiciones. Las SOFCs que operan a temperaturas entre 500 y 800 °C se conocen como “SOFCs de temperatura intermedia” ('Intermediate-temperature SOFCs', IT-SOFCs).

En esta Tesis de Maestría se estudió un material de interés para cátodo de IT-SOFCs: la cobaltita de estroncio ($\text{SrCoO}_{3.8}$). Se trabajó en su nanoestructuración y se analizó la posibilidad de retener, a temperatura ambiente, la fase cúbica de alta temperatura por la reducción del tamaño de cristalita, sin introducir dopantes. Esta fase presenta conductividad mixta, iónica y electrónica, lo que favorece la reacción de electrodo porque aumenta el número de sitios activos. Además, por la alta concentración de vacancias de oxígeno, tienen una alta difusividad de iones O^{2-} , por lo que es prometedora para las aplicaciones deseadas. Se probaron métodos químicos de síntesis por vía húmeda, liquid-mix (también conocido como método de Pechini) y mojado de poros de molde polimérico, que dieron lugar a nanopulvos y nanotubos del compuesto, respectivamente. Se realizaron modificaciones a las rutas elegidas para reducir la temperatura final de síntesis y por lo tanto evitar el crecimiento de los nanocristales. Los materiales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X de

polvos, microscopías electrónicas de barrido y de transmisión y análisis químico por espectroscopía dispersiva en energía.

Palabras clave: IT-SOFCs, SrCoO_{3-δ}, cátodo, conductores mixtos, nanomateriales.

Abstract

One of the most important problems studied in the field of ceramic fuel cells (Solid-Oxide Fuel Cells, SOFCs) is the reduction of their operating temperature. This is desirable to avoid problems of degradation by thermal shock, reactions at the [electrolyte/electrode] interfaces, problems of chemical stability of materials in a reducing or oxidizing atmosphere, etc., which occur in traditional SOFCs, which work at 900-1000 °C. These temperatures are commonly used because most of the best-studied materials only have good electrochemical and/or ion transport properties in that range. However, reducing the operating temperature to the range of 500-800 °C would avoid the above-mentioned problems and it is also very important in order to reduce the costs of these devices. The main problem is the interconnection of cells, since materials with high electronic conductivity that resist high temperatures in both oxidizing and reducing atmospheres are very expensive special ceramics. Instead, at lower temperatures, cheaper materials based on high-temperature resistant steels could be used. To achieve good performance devices at lower temperatures, new materials for electrolyte, cathode and anode that are efficient under these conditions are studied. SOFCs operating at temperatures between 500 and 800 °C are known as "Intermediate-temperature SOFCs" (IT-SOFCs).

In this Master's Thesis, a material of interest for IT-SOFC cathodes was studied: strontium cobaltite (SrCoO_{3-δ}). We worked on its nanostructuring and studied the possibility of retaining, at room temperature, the high-temperature cubic phase by reducing the crystallite size, without introducing dopants. This phase presents mixed ionic and electronic conductivity, which favors the electrode reaction because it increases the number of active sites. In addition, due to the high concentration of oxygen vacancies, it has a high diffusivity of O²⁻ ions, making it promising for applications. Two wet-chemical synthesis methods were tested, liquid-mix (also known as Pechini's method) and pore-wetting of polymeric membranes, which resulted in nanopowders and nanotubes of the compound, respectively. These synthesis routes were modified in order to reduce the final synthesis temperature and therefore avoid the growth of nanocrystals. The resulting materials were characterized by X-ray powder diffraction, scanning and transmission electron microscopy, and chemical analysis by energy dispersive spectroscopy

Keywords: IT-SOFCs, SrCoO_{3-δ}, cathode, mixed conductors, nanomaterials.

INDICE

CAPÍTULO 1

Introducción	1
---------------------	---

CAPÍTULO 2

Antecedentes	6
2.1 Características de las SOFCs	7
2.1.1 Funcionamiento	7
2.1.2 Ventajas	8
2.1.3 Desventajas	8
2.1.4 Principales aplicaciones	9
2.1.5 Las SOFCs de Temperatura Intermedia (IT-SOFCs)	10
2.2 Cátodos para IT-SOFCs	11
2.2.1 Requerimientos generales para el cátodo	11
2.2.2 La cobaltita de estroncio, SrCoO _{3-δ} (SCO)	14
2.2.2.1 Estructura Cristalina	14
2.2.2.2 Diagrama de fases del sistema Sr-Co-O	17
2.2.2.3 Transiciones de fases en SrCoO _{3-δ}	18
2.2.2.4 Estabilización de la fase cúbica del SrCoO _{3-δ}	19
2.3. Nanomateriales para IT-SOFCs	20
2.3.1 Materiales nanoestructurados o de grano submicrométrico para electrolito de IT-SOFCs: transporte en materiales “nanoiónicos”	20
2.3.2 Performance de conductores mixtos nanoestructurados para electrodos (cátodos y ánodos) de IT-SOFCs	22

2.3.3 Retención de fases metaestables de alta performance en nanomateriales	22
CAPÍTULO 3	
Procedimiento Experimental	27
3.1 Síntesis de nanomateriales de SrCoO _{3-δ}	27
3.1.1 Método de Liquid-Mix o Pechini: síntesis de nanopulvos	27
3.1.2 Mojado de poros de membrana polimérica: síntesis de nanotubos	29
3.2 Técnicas de caracterización	31
3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	31
3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	34
3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
3.2.4 Espectroscopía dispersiva en energía (EDS)	36
CAPÍTULO 4	
Resultados y Discusión	38
4.1 Polvos nanocristalinos sintetizados por Liquid-Mix	38
4.1.1 Análisis cualitativo por difracción de rayos X	38
4.1.2 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión	47
4.1.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido	52
4.1.4 Análisis químico por espectroscopía dispersiva en energías	53
4.2 Nanotubos sintetizados por mojado de moldes poliméricos porosos	55
4.2.1 Análisis cualitativo por difracción de rayos X	56
4.2.2 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión	60
4.2.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido	63
4.2.4 Análisis químico por espectroscopía dispersiva en energía	65
CAPÍTULO 5	
Conclusiones y Perspectivas	67

CAPÍTULO 1: Introducción

El objetivo de la presente tesis de maestría se centra en la obtención y caracterización de materiales nanoestructurados basados en cobaltitas de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (SCO) para su potencial aplicación en celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) de temperatura intermedia.

Es bien sabido que la energía es fundamental para el desarrollo de un país y de su población. Se la utiliza para hacer funcionar maquinarias, herramientas y servicios. Además, es un bien de consumo final que se utiliza para la satisfacción de las necesidades humanas.

Vivimos en años en los que la tecnología controla nuestra sociedad. Esta tecnología utiliza como combustible y materia prima para sus producciones principalmente el petróleo.

Gracias a la versatilidad de esta materia prima, la tecnología logró desarrollarse ampliamente en la rama petrolífera obteniendo innumerables avances y adaptándose ciegamente a este recurso limitado. Con respecto a esto cabe destacar que el petróleo es un recurso no renovable o al menos no en las próximas eras geológicas. Se necesita de millones de años para que se vuelva a generar naturalmente.

Por otra parte, los problemas derivados de la inestabilidad política de los países productores de petróleo con las mayores reservas de crudo, unido al desarrollo de las macroeconomías emergentes, han llevado a una escala creciente de los precios del crudo. Consecuentemente, el alza del petróleo favorece la aparición de pozos cuya extracción hace unos años no era económicamente viable.

Es importante resaltar que a partir de la crisis energética surgida desde los años '70, muchos investigadores se dedicaron a buscar energías alternativas que nos permitan adaptarnos poco a poco a un nuevo tipo de explotación energética; que pueda continuar o aún mejorar las funciones cotidianas de la tecnología moderna a la cual estamos más que acostumbrados. Uno de los beneficios de este tipo de energías es que no producen consecuencias ambientales negativas tan destructivas como la de los procesos de combustión o la fisión nuclear.

Estas energías, en determinado momento de la historia, deberán ser utilizadas y es por esto por lo que se está trabajando e investigando sobre ellas para la obtención de óptimos resultados. Es importante que las mismas logren cumplir con los requerimientos de nuestras necesidades y que logren suplir la infinidad de productos que nos brinda el petróleo.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman directamente los combustibles en energía eléctrica sin la necesidad de una combustión y las consiguientes pérdidas derivadas de consideraciones termodinámicas. Por tanto, son dispositivos que ofrecen una más alta eficiencia de la energía química a electricidad. Además, uno de los principales beneficios de estos dispositivos es su versatilidad en la elección de combustibles, pudiendo operar tanto con hidrocarburos (gas natural, fracciones de petróleo) como con hidrógeno u otros compuestos hidrogenados susceptibles de ser oxidados electroquímicamente como alcoholes, amoníaco, sulfuro de hidrógeno, etc. A partir de estos compuestos se produciría hidrógeno, que a su vez se utilizaría como combustible de la celda, generándose únicamente agua como subproducto del proceso. Entonces, nos encontramos con una tecnología capaz de generar energía de un modo más limpio y eficiente. [1]

Actualmente, existen empresas tales como Siemens y Sulzer (Europa), Westinghouse Electrical Cooperation (Estados Unidos), Fuji Electric Corporate Research and Development Ltd. y Tokyo Electric Power Co. (Japón) que han desarrollado estos dispositivos y ya han comenzado a comercializarlo.

Existen varios tipos de celdas de combustible que suelen ser clasificadas fundamentalmente por el intervalo de la temperatura de trabajo y por la naturaleza del electrolito, en el presente trabajo se estudian las celdas de combustible de óxido de sólido (SOFCs), las que presentan numerosas ventajas y desventajas, las cuales se describirán detalladamente en el siguiente capítulo. Sin embargo, a modo introductorio se puede resaltar que las SOFCs desarrolladas hasta el momento operan a temperaturas muy elevadas, lo que restringe su uso por el elevado costo implicado y la alta degradación de ciertos componentes. Las temperaturas de operación están determinadas por las propiedades de los materiales que las constituyen. Por este motivo, el desarrollo de materiales que permitan reducir las temperaturas de operación de las SOFCs extenderá muy significativamente su uso y actualmente se realiza intensa investigación sobre esta temática. Este desafío se está abordando desde múltiples ángulos, que implican tanto el rediseño de la composición, estructura y microestructura de los materiales ya utilizados, como la propuesta de nuevos materiales adecuados para SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs). El estudio de las propiedades de transporte es fundamental. Las mismas dependen de la estructura cristalina, la concentración y movilidad de defectos, la composición y la micro/nanoestructura de los materiales.

En el caso de los electrodos de las SOFCs, para aumentar la eficiencia y poder reducir la temperatura de operación, se ha propuesto el empleo de conductores mixtos, es decir, materiales que conducen simultáneamente por iones O^{2-} y electrones. Estos

materiales son conocidos como MIECs (“Mixed Ionic-Electronic Conductors”, de sus siglas en Ingles). El interés en este tipo de materiales se debe a que la reacción con el gas se produce en toda la superficie del electrodo, a diferencia de lo que ocurre en el caso de conductores electrónicos, para los cuales la reacción ocurre sólo en los puntos de contacto triple [electrodo/electrolito/gas]. Es por esto que el número de sitios activos para las reacciones de electrodo en conductores mixtos es muy superior al caso de los conductores electrónicos y, por lo tanto, es posible reducir la temperatura de operación. Esto es válido tanto para la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo como para la oxidación del combustible en el ánodo.

En el caso de los cátodos para IT-SOFCs, que fue el tema estudiado en esta tesis, se ha encontrado que las cobaltitas y cobaltoferritas, óxidos de estructura tipo perovskita, son MIECs de excelente performance [1,2]. Se identifican mediante la fórmula general ABO_3 , donde A y B pueden ser diversos cationes metálicos. Esta estructura puede representarse como una red tridimensional de octaedros BO_6 conectados por las esquinas, mientras que los cationes A^{n+} coordinan con 12 aniones O^{2-} ocupando sitios llamados cuboctaédricos. Esta estructura es muy estable y permite la posibilidad de que gran variedad de especies catiónicas puedan ser acomodadas en ella sin una importante deformación de la estructura. Esto ha dado lugar a materiales con propiedades muy diversas, de interés para multitud de campos de aplicación: ferroeléctricos, ferromagnéticos, piezoeléctricos, superconductores, etc. En esta tesis se estudiaron perovskitas basadas en cobalto con conductividad mixta que favorecen la reacción de reducción de oxígeno, analizando el efecto del tamaño de cristalita.

Por otra parte, en los últimos años, la investigación en sistemas de baja dimensionalidad como nanohilos, nanotubos y películas delgadas ha sido objeto de gran atención por parte de la comunidad científica, lo que dio como resultado nanoestructuras con diversas e interesantes propiedades eléctricas y magnéticas, las cuales son el centro de la atención en la actualidad.

Estos materiales nanoestructurados pueden presentar comportamientos muy diferentes al de los materiales convencionales, encontrándose en muchos casos incrementos importantes en alguna o varias de sus propiedades (eléctricas, magnéticas, mecánicas, ópticas, etc.) [3]. La gran cantidad de átomos que están situados en o cerca de las interfaces afectan significativamente las propiedades de los materiales nanocristalinos o nanoestructurados. En estos materiales existe una alta densidad de defectos y la distancia entre defectos vecinos es del orden de las distancias atómicas. Además, debido al efecto de la energía libre de superficie, se pueden dar importantes modificaciones en las propiedades termodinámicas [3-6]. Algunos de los efectos que se observan son:

- Cambios en las temperaturas de fusión y de transiciones de fases
- Cambios en los límites de solubilidad
- Cambios en los puntos invariantes (eutéctico, eutectoide, peritético, etc.)
- Retención de fases de alta temperatura o de transición

La influencia del tamaño de cristalita o de grano en los diagramas de fases aún ha sido poco estudiada. Conocer y comprender este fenómeno es de gran interés tanto básico como aplicado, ya que implica un nuevo concepto en los diagramas de fases y a la vez puede explotarse para la retención de fases de interés para aplicaciones tecnológicas.

El objetivo de esta tesis de maestría fue la síntesis y caracterización de nanoestructuras de cobaltita de estroncio ($\text{SrCoO}_{3-\delta}$, SCO) para cátodo de IT-SOFCs, analizando el efecto de la nanoestructuración en las fases presentes, a fin de evaluar la posibilidad de retener la fase cúbica de alta temperatura de dicho compuesto, que tiene excelente performance electroquímica. El trabajo se desarrolló siguiendo las siguientes etapas:

1) Obtención de nanoestructuras basadas en conductores mixtos de estructura tipo perovskita:

Se investigaron métodos de síntesis de distintos tipos de nanoestructuras (polvos nanocristalinos, nanotubos, nanohilos, etc). Los polvos nanocristalinos fueron preparados por distintos métodos de vía húmeda como precipitación y liquid-mix, haciendo modificaciones en las rutas de síntesis con la finalidad de poder reducir la temperatura final y así reducir el tamaño medio de partícula. Para favorecer esto, las técnicas de síntesis mencionadas se combinaron con el empleo de moliendas de alta energía, mediante un molino de bolas planetario. Para la síntesis de nanotubos y nanohilos se utilizó la técnica del mojado de poros ya empleada por investigadores del equipo de trabajo para la síntesis de $(\text{La};\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ en trabajos previos [7,8].

2) Caracterización de las nanoestructuras de cobaltitas obtenidas:

La caracterización estructural y morfológica de las nanoestructuras mencionadas se realizó por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía dispersiva en energía (EDS) para evaluar si se cumplía con las características buscadas:

- ausencia de fases secundarias,
- homogeneidad en composición,

- tamaño medio de grano inferior a los 100 nm,
- bajo grado de aglomeración
- alta área específica.

3) Retención de fases metaestables de alta performance en cobaltitas nanoestructuradas:

Se estudió la posibilidad de retener a temperatura ambiente, por efecto de tamaño de cristalita nanométrico, la fase cúbica de alta temperatura ($T > 900\text{ °C}$) de la perovskita de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. Como ya se explicó, en nanomateriales la energía libre de superficie puede jugar un papel importante en las propiedades termodinámicas y puede permitir que cambie la estabilidad de las fases. Se buscó determinar un tamaño de cristalita crítico para la retención de dicha fase a temperatura ambiente, para lo cual fue necesario modificar las variables en los distintos métodos de síntesis para reducir el tamaño de cristalita. Los estudios de las fases presentes a temperatura ambiente se analizaron mediante XRD convencional de laboratorio.

Referencias del capítulo

- [1] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales Vázquez, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, P. Núñez, C. Savaniu, C. Rodríguez-Placeres, V. Martín, B. Ballesteros, C. Savaniu, *Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)*, 1ra edición (2008).
- [2] S.C. Singhal, K. Kendall. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Oxford: Elsevier Advanced Technology (2003).
- [3] H. Gleiter, *Progress in Materials Science* **33** (1990) 1.
- [4] G. Wilde, P. Bunzel, H. Rösner, J. Weissmüller, *Journal of Alloys and Compounds*, **434-435** (2007) 286.
- [5] R.C. Garvie, *Journal of Physical Chemistry* **69** (1965) 1238.
- [6] J. Maier, *Journal of the European Ceramic Society* **24** (2004) 1251.
- [7] M. G. Bellino, J.G. Sacanell, D.G. Lamas, A.G. Leyva, N.E. Walsøe de Reca, *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007) 3066.
- [8] J. Sacanell, M.G. Bellino, D.G. Lamas, A.G. Leyva, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 1786.

CAPÍTULO 2: Antecedentes

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) son los dispositivos electroquímicos para convertir la energía química de una reacción (por ejemplo, la formación de H_2O a partir de H_2 y O_2) directamente a energía eléctrica. Originalmente, las primeras posibles composiciones de los materiales fueron encontradas por Nernst [1] en Göttingen a fin de la década de 1890, pero 130 años más tarde todavía es necesario realizar considerables mejoras y resolver problemas tecnológicos importantes para que se pueda lograr un uso extendido de esta tecnología. Durante los últimos 30 años, se han realizado progresos significativos para mejorar la durabilidad y reducir los costos, para lo cual es fundamental encontrar materiales con mayor eficiencia que puedan operar a menor temperatura.

Este capítulo, en primer lugar, describe los principios básicos de las SOFCs, sus características principales para así comprender su funcionamiento básico, las ventajas y desventajas en su desempeño y sus posibles aplicaciones. A su vez, se diferencian dos tipos de celdas en cuanto a la temperatura de trabajo a las que están sometidas y cómo influye esta variable en su funcionamiento y eficiencia.

En segundo lugar, se presentarán las características que deben cumplir los materiales para cátodos de celdas de combustible de óxido sólido. Veremos que materiales con conductividad mixta, iónica y electrónica, pueden producir la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en toda la superficie del material, lo que favorece el aumento de la eficiencia y la reducción de la temperatura de operación. Asimismo, veremos que esto puede optimizarse si se tienen conductores mixtos nanoestructurados de alta área específica, ya que esto se traduce en un aumento del número de sitios activos para la ORR. Entre los principales materiales que han mostrado potencialidad en esta aplicación, se encuentran los cerámicos basados en cobaltitas de estroncio, $SrCoO_{3-\delta}$. Para la mejor comprensión de estos sistemas, es fundamental conocer los principios en los que se basan los cátodos de las SOFCs, principalmente los de $SrCoO_{3-\delta}$, cuáles son las características del transporte iónico-electrónico, su estrecha relación con la estructura cristalina y la microestructura de este material.

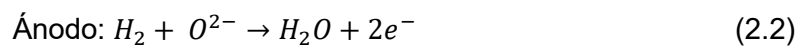
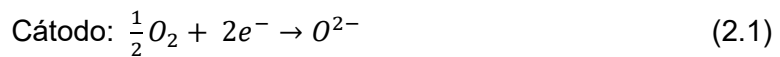
Por último, en este capítulo se discutirá la potencial aplicación de materiales nanoestructurados en los componentes de las SOFCs. Se analizará la relación entre la reducción del tamaño de la cristalita y la retención de fases metaestables de buenas propiedades eléctricas o catalíticas, el transporte iónico-electrónico en cátodos sólidos y la performance de cátodos basados en conductores mixtos de alta área específica. Actualmente, esta temática novedosa está siendo ampliamente desarrollada en el grupo de investigación donde se desarrolló este trabajo.

2.1 Características de las SOFCs

2.1.1 Funcionamiento

Las celdas de combustible de óxido sólido, al igual que los otros tipos de celdas de combustible, se basan en el principio de generación de energía eléctrica a partir de una reacción química. Los reactivos, típicamente $H_2(g)$ y $O_2(g)$, se ubican en compartimientos independientes, separados por una membrana cerámica que conduce aniones óxido (O^{2-}). El $O_2(g)$ es electro-reducido en el cátodo produciendo iones O^{2-} y consumiendo electrones. Los iones O^{2-} migran por el electrolito y oxidan al $H_2(g)$ en el ánodo, liberando electrones. El resultado es una corriente eléctrica que puede circular por un circuito externo para mover un motor o encender un foco, por ejemplo.

De acuerdo a este principio básico de funcionamiento, las reacciones que se producen en una SOFC son las siguientes:



La Figura 2.1 presenta un esquema simplificado de una celda de combustible de óxido sólido. Se observa la membrana cerámica o electrolito (D), una corriente de combustible (E) que se oxida al perder electrones (e^-) y una corriente de oxígeno (C), que se reduce al ganar electrones. También se observan dos electrodos: el ánodo (A) y el cátodo (B), que promueven la pérdida y ganancia de electrones de los reactivos y conducen/reciben los electrones hacia/del circuito externo a través de los colectores.

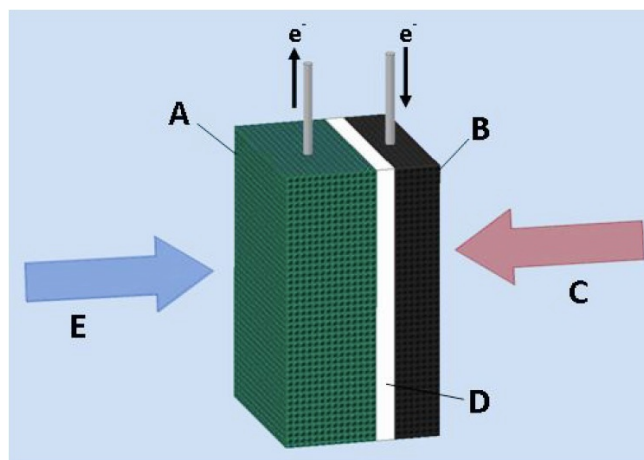


Figura 2.1. Esquema de funcionamiento básico de una celda de combustible. [2]

Notas: A) ánodo, B) cátodo, C) aire, D) electrolito, E) combustible, e^-) electrones.

2.1.2. Ventajas

Las SOFCs se basan en la capacidad que presentan ciertos óxidos en permitir el transporte de iones óxido a temperaturas relativamente altas (600-1000 °C). Por esto, entre todas las celdas de combustible, la tecnología SOFCs es la más exigente desde el punto de vista de la selección de los materiales (debido a su alta temperatura de operación). Sin embargo, la alta temperatura de operación también proporciona numerosas ventajas [3, 4]:

- Alta eficiencia en la conversión energética (60 % y de hasta un 85 % con cogeneración).
- Flexibilidad en la elección del combustible: $H_2(g)$ sin requerimientos de pureza, $CO(g)$, $CH_4(g)$, $C_3H_8(g)$, gas natural, biogás, etc.
- Es la más adecuada para aplicaciones en el mercado de distribución de generación (estacionarias) debido a su alta eficiencia de conversión que proporciona mayores beneficios cuando los costos son altos.
- Tiene una esperanza de vida entre 40000-80000 horas.
- Permite el reformado interno de hidrocarburos, sin necesidad de una etapa previa de conversión a $H_2(g)$.
- Al emplear un electrolito cerámico, no tiene problemas con el manejo como ocurre con los líquidos corrosivos o sales fundidas.
- No requiere el uso de metales nobles que podrían ser problemáticos debido a su poca disponibilidad y elevados precios.
- La alta temperatura de los gases a la salida de la celda permite el aprovechamiento del calor gracias al movimiento de una turbina externa de gas o vapor. El resultado es un sistema híbrido, o de cogeneración, que puede llegar a alcanzar una eficiencia energética en torno al 80-90%.

2.1.3. Desventajas

La operación a alta temperatura de las SOFCs, que por un lado otorga las importantes características mencionadas en la sección anterior, tiene asociadas algunas desventajas. Una de ellas es el requerimiento de empleo de materiales avanzados para la fabricación de los componentes. Primero, las aleaciones metálicas mejor calificadas para operación a alta temperatura son costosas y por ello, inconvenientes para la comercialización de esta tecnología. Debido a esto, la selección de materiales se reduce a un puñado de cerámicos (para los componentes principales de la celda) cuyo costo es comparativamente menor, y al empleo de aleaciones metálicas más económicas

(para los componentes secundarios) algunas de ellas diseñadas específicamente para esta aplicación. En especial, un problema importante es la necesidad de contar con conductores electrónicos resistentes a alta temperatura para interconexión de celdas. Los conductores electrónicos de mejor performance a alta temperatura son cerámicos de cromitas de La y Sr, $(La;Sr)CrO_{3-\delta}$, que son muy costosos. La reducción en la temperatura de operación podría permitir el uso de aceros especiales, de costo muy inferior.

Por otro lado, la implementación de materiales cerámicos tiene consecuencias sobre las propiedades mecánicas del sistema, ya que dichos materiales suelen ser quebradizos y, en general, malos conductores del calor. Esto impone restricciones importantes en el diseño y operación de las celdas.

En esta dirección, aparece en escena uno de los parámetros que ha ejercido mayor influencia negativa para la comercialización: el famoso “tiempo de arranque” (tiempo de precalentamiento). Al inicio de cada ciclo de trabajo, la celda requiere un precalentamiento hasta la temperatura de operación. Además del gasto térmico que esto implica, dicho proceso debe ser efectuado lentamente para evitar someter los componentes cerámicos a gradientes térmicos tales que generen fracturas. Debido a ello, los tiempos de precalentamiento pueden extenderse (por ejemplo, hasta 60 minutos para calentar a 750 °C en algunas unidades estacionarias [5]). De hecho, este es uno de los factores principales que han limitado la industria automotriz, además de las dificultades propias de la alta temperatura de operación. Esto reduciría significativamente las posibilidades de aplicación comercial, por lo que se sigue trabajando en este sentido. Por ejemplo, Nissan Motor Co., Ltd. ha presentado en Brasil un primer prototipo de vehículo impulsado por una SOFC alimentada por bio-etanol [6].

Finalmente, es importante tener en cuenta que las propiedades mecánicas de los materiales se degradan con la temperatura, y la probabilidad de difusión o reacción entre los distintos componentes aumenta. El resultado es eventualmente una reducción del tiempo de vida útil.

2.1.4. Principales aplicaciones

Las SOFCs presentan un amplio espectro de aplicaciones en campos de gran actividad económica que explican el interés y la implicación de los sectores industriales, eléctrico y gasista a nivel de investigación, desarrollo y financiación de proyectos de esta tecnología. Pero debido a las desventajas mencionadas en la sección anterior, que limitan las aplicaciones, algunos de los principales usos que tienen las SOFCs son [3]:

- Generación eléctrica estacionaria: actualmente, el mercado más desarrollado de las SOFCs es su aplicación en fuentes estacionarias de electricidad y calor. Pueden ser instaladas tanto en viviendas privadas como en plantas de los procesos industriales, como las desarrolladas por Siemens Westinghouse [3].
- Aplicaciones militares: desde 1980 la marina estadounidense las emplea en embarcaciones para el estudio de profundidades marinas y en submarinos no tripulados. A su vez, están trabajando en la refinación y validación de módulos de SOFCs de 3 a 10 kW para Unidades de Potencia Auxiliar (APU) para vehículos pesados y otras aplicaciones especializadas.
- Aplicaciones portátiles: las SOFCs convencionales no han podido cumplir dos requisitos principales para su introducción en el mercado de aplicaciones portátiles: baja temperatura de operación y tiempos de arranque rápidos. Sin embargo, una reducción considerable de tamaño y cambios en la estructura y geometría les han ayudado a recobrar la viabilidad de comercialización. Estos sistemas se conocen como Nano/Micro-SOFCs [7]. También es muy relevante su flexibilidad en el combustible, como se destacó en la sección anterior en el caso del desarrollo de SOFCs operadas con bio-etanol por Nissan Motor Co., Ltd.

2.1.5. Las SOFCs de Temperatura Intermedia (IT-SOFCs)

La alta temperatura de trabajo de las SOFCs convencionales (aproximadamente 1000 °C) brinda importantes ventajas, pero también encarece los materiales utilizados y limita su vida media. Una comercialización económicamente viable de estos dispositivos hace por tanto necesaria la disminución de la temperatura de operación al rango de 500-800 °C [3], lo que permitiría la utilización de materiales menos costosos. A estas celdas se las conoce como celdas de combustible de óxido sólido de temperaturas intermedias (IT-SOFCs), y actualmente son el foco de interés en el desarrollo e investigación.

Como consecuencia del descenso de la temperatura, se produce un inconveniente: la disminución del voltaje debido a un aumento de las pérdidas tanto por un aumento de la resistencia del electrolito (menor conductividad iónica) como por la reducción en la eficiencia de los electrodos (aumento de la resistencia de polarización). El desafío es, por lo tanto, disminuir la temperatura de operación de las celdas sin incurrir en una pérdida de la eficiencia de la misma. Para ello es necesario buscar alternativas que permitan disminuir la resistencia interna de la celda a temperaturas intermedias.

El problema del aumento de la resistencia del electrolito a temperaturas más bajas se puede compensar mediante la reducción del espesor del electrolito o utilizando

materiales alternativos con una mayor conductividad iónica. Sin embargo, como ya se mencionó, una reducción en la temperatura de funcionamiento de un sistema SOFCs también aumenta las pérdidas asociadas a los electrodos. Entonces, para superar este inconveniente, son concebibles diversas estrategias: reducción de espesores y optimización del diseño de la celda, desarrollo de nuevas composiciones en materiales compuestos o conductores mixtos iónicos-electrónicos (MIECs) y la optimización en la micro/nanoestructura de los electrodos, la cual parece ser la opción más prometedora y podría mejorar significativamente el rendimiento a temperaturas intermedias.

En los últimos años, varias publicaciones han demostrado que puede lograrse una mejora en el rendimiento de los electrodos empleando nanoestructuras [8-12]. En el caso del cátodo, se ha encontrado que el uso de MIECs nanoestructurados permite reducir las pérdidas cuando se opera a una temperatura intermedia. Esto podría deberse a un aumento de la conductividad iónica por borde de grano al reducir el tamaño de cristalita y de grano del material, como así también al mayor número de sitios activos para la ORR que se tiene debido al aumento del área específica. Por otra parte, como ya se mencionó, en nanomateriales se puede lograr que se retengan fases de alta temperatura o de transición, las cuales pueden tener mejores propiedades que las fases estables a temperatura ambiente.

En conclusión, para lograr un uso extendido de la tecnología de las SOFCs es necesario el desarrollo de nuevos materiales de electrodo y electrolito que trabajen a menores temperaturas favoreciendo altas eficiencias a temperaturas intermedias.

2.2 Cátodos para IT-SOFCs

2.2.1 Requerimientos generales para el cátodo

El cátodo es el electrodo positivo y tiene como función principal la reducción electroquímica del oxígeno para generar aniones O^{2-} que serán transportados hasta el ánodo a través del electrolito (ecuación 2.1). Este proceso de reducción consta de varias etapas que ocurren en el seno del material y en su superficie, siendo una o varias de estas etapas las que limitan el proceso (ver Figura 2.2). El proceso global [3] se podría describir como:

1. Difusión del oxígeno gaseoso hasta el electrodo y/o dentro de sus poros.
2. Adsorción y disociación del oxígeno molecular en la superficie del electrodo o electrolito.

3. Difusión del oxígeno atómico adsorbido en el electrodo y/o electrolito hacia la TPB¹, o a la interfaz electrodo-electrolito.
4. Difusión de los iones óxido hacia el electrolito.
5. Difusión de los huecos electrónicos en el electrolito.
6. Transferencia de carga a través de la interfaz electrodo-electrolito.

Para que un material de cátodo funcione de manera eficiente en una celda SOFCs es necesario que presente un alto grado de porosidad para permitir la llegada del oxígeno al interior del mismo y a los centros activos donde tiene lugar la reacción de reducción. También es necesaria una elevada conductividad electrónica e iónica para reducir las caídas óhmicas y favorecer la difusión de los iones óxido a la interfaz electrolito-electrodo.

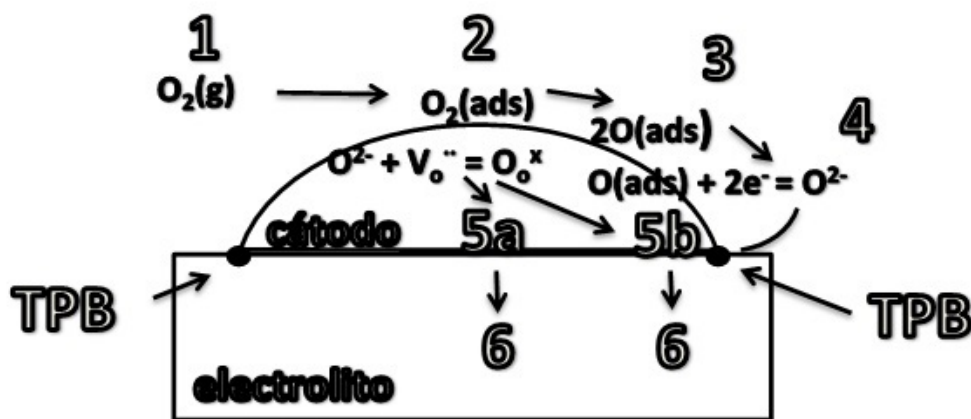


Figura 2.2. Etapas de la reducción del oxígeno sobre un cátodo [3].

La actividad catalítica en general disminuye al bajar la temperatura y su mejor o peor funcionamiento dependerá de la facilidad que presenten los materiales para disociar la molécula de oxígeno. Además, el material de cátodo ha de cumplir otros requisitos, que se pueden resumir en:

- Conductividad: deben presentar una elevada conductividad electrónica, para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el O_2 . Por otra parte, es deseable que el cátodo posea también cierta conductividad iónica para permitir el flujo de iones óxido (O^{2-}) y aumentar la superficie activa, es decir, los mejores resultados se obtienen al utilizar conductores mixtos o

¹ TPB es la denominada frontera triple (del inglés *Triple Phase Boundary*), es la zona en donde ocurren las reacciones electroquímicas de oxidación del combustible, donde confluye la parte iónica del electrolito, la parte electrónica del ánodo y la zona porosa del ánodo (para permitir la llegada del combustible gaseoso y la salida de los productos gaseosos generados).

compósitos de materiales conductores electrónicos y conductores iónicos (ver Figura 2.3).

- Porosidad: el cátodo debe ser poroso con el fin de permitir la llegada del flujo del oxidante a los sitios activos. Al igual que sucede con el ánodo, existe un rango determinado de porosidad en el que se debe trabajar. Fuera de estos límites, el dispositivo pierde eficiencia.
- Actividad catalítica: como ya se ha comentado previamente, el material de cátodo debe tener alta actividad catalítica para promover la reducción del oxígeno y generar los iones óxido.

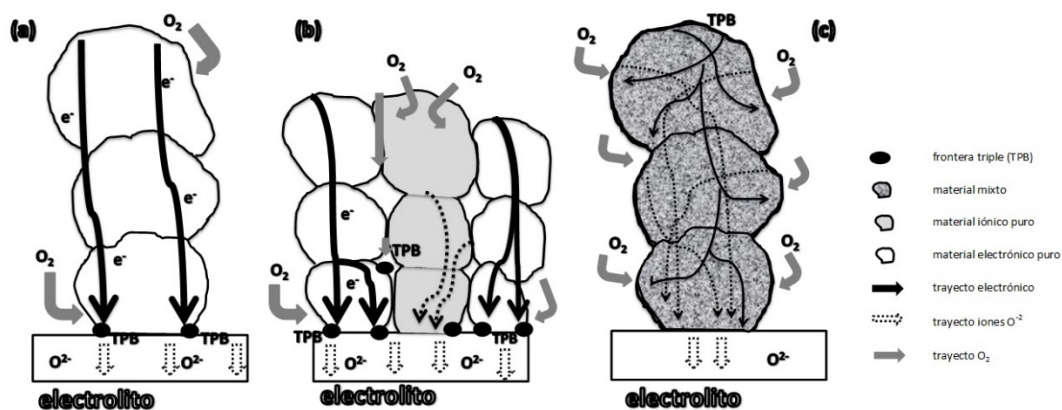


Figura 2.3. Esquema de la extensión de la frontera triple (TPB) en (a) un conductor puramente electrónico, (b) compósitos (electrónico + iónico) y (c) conductor mixto [3].

Las altas temperaturas de trabajo de las SOFCs (600 °C a 1000 °C) hacen que los materiales para cátodo más promisorios sean principalmente óxidos conductores electrónicos o mixtos. Los metales nobles, aunque presentan alta conductividad electrónica y actividad catalítica para la reducción del oxígeno, tienen un costo demasiado elevado para aplicaciones prácticas, mientras que los metales de transición quedan excluidos dadas las condiciones oxidantes en las que trabaja el cátodo. Por tanto, se recurre a óxidos mixtos, aunque sólo unos pocos de ellos cumplen con los requisitos de expansión térmica y compatibilidad con el electrolito.

La búsqueda de materiales con conducción mixta ha llevado al desarrollo de nuevas composiciones con estructuras tipo perovskita (más adelante se explicará más en detalle este tema). Entre ellas, se destacan especialmente las cobaltitas, ferritas y cobalto-ferritas. Estos materiales presentan una notable actividad catalítica para la ORR. Sin embargo, la incompatibilidad química con el electrolito habitualmente empleado de ZrO_2 estabilizada en fase cúbica con Y_2O_3 (YSZ) da lugar a productos de reacción entre ambas fases, causantes de caídas en el rendimiento. Además, los

mayores coeficientes de expansión térmica de la mayoría de estos cátodos los hace incompatibles físicamente con la fase YSZ. No obstante, es posible la aplicación de estos materiales como cátodo en SOFCs con electrolitos basados en CeO₂ dopado o bien de (La;Sr)(Ga;Mg)O_{3-δ}.

2.2.2 La cobaltita de estroncio, SrCoO_{3-δ} (SCO)

Las cobaltitas de estroncio tienen un amplio intervalo de estequiometrías de oxígeno debido a los diferentes estados de oxidación (II, III y IV) del cobalto y existen en varios polimorfos cristalinos dependiendo de la temperatura, presión parcial de oxígeno y tratamiento térmico aplicado [3]. Debido a que todos estos factores determinan la estabilidad de las fases y la estructura cristalina del sistema SrCoO_{3-δ}, es necesario en este apartado dar a conocer ambas características, así como la región estable y las propiedades de cada polimorfo: fase ortorrómbica (tipo brownmillerita), cúbica (tipo perovskita) y romboédrica, que son las fases que se han establecido según la literatura [4].

2.2.2.1. Estructura Cristalina

Una forma de diferenciar los óxidos metálicos, consiste en clasificarlos de acuerdo con el número de especies metálicas que lo forman, así los óxidos simples incluyen una sola especie metálica (NiO, RuO₂, Cr₂O₃, etc.), mientras que los óxidos mixtos contienen más de un metal (por ejemplo: SrFeO₃, NiCo₂O₄, Cr_{0,75}Mn_{2,25}O₄, Pb₂Ru_{2-x}Pb_xO_{7-x}, etc.). Pueden también ser clasificados de acuerdo con el número de especies constituyentes: binario M-O (CuO), ternario M-M'-O (MgFe₂O₄), cuaternario M-M'-M''-O (La_{0,5}Ba_{0,5}MnO₃), etc. Otra forma usual está en relación con el número de átomos de oxígeno: monóxido (CuO), dióxido (MnO₂), trióxido (Fe₂O₃), etc. Estas formas de clasificación presentan distintas dificultades, por ejemplo, cuando se trata de compuestos que contienen un único metal pero que presenta distintos estados de oxidación o bien ocupa distintos lugares en la red cristalina, como ocurre en el Co₃O₄ o el Fe₃O₄, y que por lo tanto no es conveniente tratarlos como óxidos simples. Es por ello que es más útil clasificarlos según su estructura, ya que estructuras similares presentan características y comportamientos semejantes.

Por su flexibilidad composicional, la estructura de tipo perovskita (ABO₃) ha demostrado ser enormemente versátil y adaptarse a los requerimientos específicos del cátodo. Por esa razón vamos a dedicar unos párrafos a describir en detalle este tipo de estructura. También discutiremos la estructura tipo brownmillerita (A₂B₂O₅) donde A y B

son metales en coordinación tetraédrica (A) y octaédrica (B) con los oxígenos, respectivamente.

Como ya se explicó en el capítulo anterior, la perovskita es una estructura muy versátil y los compuestos que presentan este tipo de arreglo estructural se emplean en multitud de campos de aplicación. La perovskita ideal tiene una estequiometría ABO_3 , donde A representa comúnmente un catión voluminoso y electropositivo, y B un catión más pequeño que en general es un metal de transición. Los cationes A están rodeados por 12 O en un entorno dodecaedro, el catión B tiene una coordinación octaédrica, rodeado por 6 O y los O están coordinados a dos cationes B y cuatro cationes A (ver Figura 2.4). La descripción más común de la perovskita es una red cúbica tridimensional, en cuyo centro se sitúa el catión A y en las 8 esquinas del cubo los octaedros BO_6 que comparten vértices entre ellos. Otra manera de visualizar la estructura es como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos, reemplazando un 25% de ellos por cationes A para formar una estructura cúbica compacta de AO_3 , mientras que los cationes B ocupan un 25% de los huecos octaédricos no adyacentes a los cationes A.

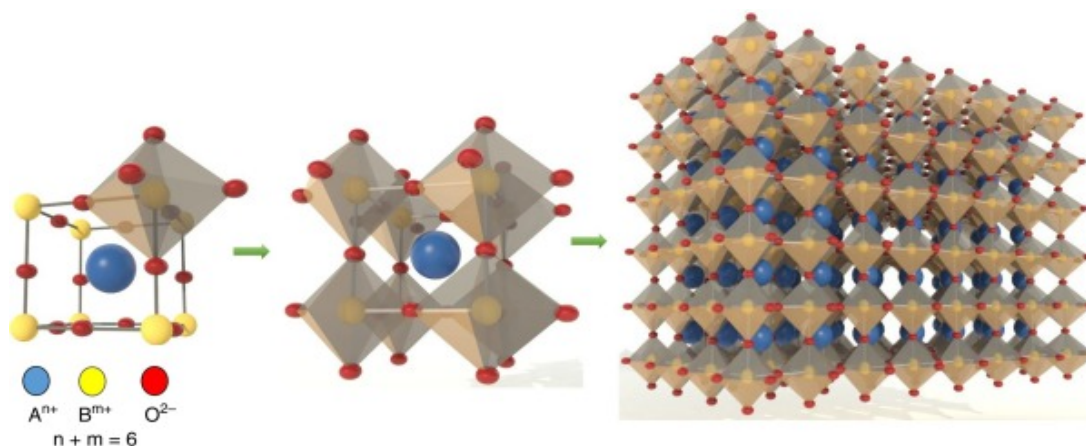


Figura 2.4. La estructura cristalina tipo perovskita [13].

La perovskita ideal pertenece al grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$ (No. 221) con un parámetro de red $a_0 \sim 4 \text{ \AA}$, donde los cationes B están en las coordenadas $(0, 0, 0)$, posición 1a de Wyckoff; los cationes A en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, posición 1b de Wyckoff; y los O en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, posición 3d de Wyckoff. Sin embargo, esta estructura se puede distorsionar si se reemplazan parcialmente los cationes A o B con otros de distinto estado de oxidación o radio iónico. Los distintos tipos de distorsiones han sido bien estudiadas en la literatura, en particular las que se producen por inclinación (*tilting*) de los octaedros han sido clasificadas por A.M. Glazer [14].

La sustitución de los cationes A y B por cationes con menor estado formal de oxidación es la manera más sencilla de introducir vacantes aniónicas, que pueden llegar

a producir una importante movilidad en los iones óxido. Se ha observado que existe una relación entre la energía de activación para la conducción iónica y el volumen libre de red cristalina. Esta tendencia ha permitido identificar qué cationes son los más adecuados para ocupar los sitios A y B, maximizando el volumen libre para el transporte iónico.

Por otra parte, la fórmula general de la estructura tipo brownmillerita es $A_2B_2O_5$ y su nombre proviene del mineral Ca_2FeAlO_5 . Consiste en capas alternas de perovskitas que comparten los vértices de los octaedros BO_6 con capas de tetraedros BO_4 , como se muestra en la Figura 2.5. La estructura brownmillerita contiene un 16% de vacancias intrínsecas que están idealmente ordenadas en la dirección $[010]$. Estas vacancias pueden contribuir al transporte iónico formando un camino para la migración de los iones óxido en las capas de tetraedros.

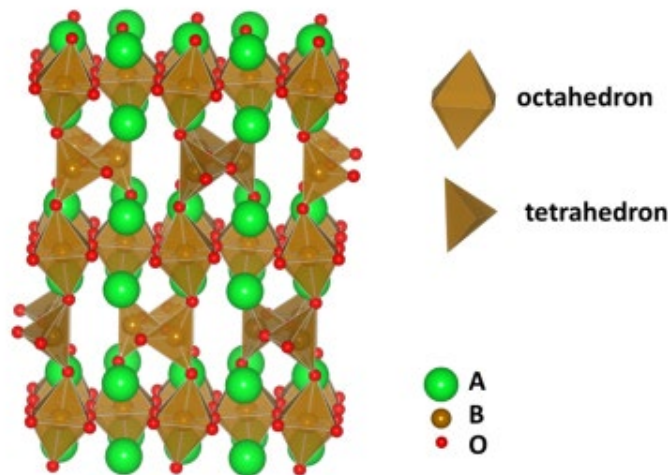


Figura 2.5. La estructura cristalina tipo brownmillerita [15].

Los primeros estudios sobre la conductividad iónica en brownmilleritas fueron hechos por Goodenough y colaboradores en la fase $Ba_2In_2O_5$ [3]. La conductividad a $800\text{ }^\circ\text{C}$ es cercana a 10^{-3} S/cm y experimenta un cambio brusco de conductividad a $0,1\text{ S/cm}$ por encima de esta temperatura donde ocurre la transición de fases orden-desorden en la subred de oxígeno, pasando de una estructura perovskita ordenada a pseudo-perovskita desordenada. La sustitución de Zr, Ce, Sn, Hf en la posición de In o La en la posición del Ba hace posible la estabilización a temperatura ambiente de la perovskita cúbica desordenada, aumentando el transporte iónico en el intervalo de temperaturas intermedias con valores de conductividad mayores que la YSZ. Muchas brownmilleritas presentan una conductividad protónica importante en atmósfera húmeda, entre $300\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ [3], sin embargo, la inestabilidad de estas cerámicas en dicha

atmósfera húmeda, la alta reactividad con el CO_2 y la fácil reducción, hacen bastante complicada la aplicación de estos materiales.

2.2.2.2. Diagrama de fases del sistema Sr-Co-O

Se han publicado un gran número de artículos en relación con la estructura y estabilidad de varias fases del sistema Sr-Co-O. Sin embargo, algunos se contradicen entre sí y la existencia de varias fases propuestas en los mismos no han sido confirmadas o fueron posteriormente asignadas a estructuras diferentes. Uno de los diagramas de fases más aceptados actualmente fue propuesto por Jankovsky y colaboradores [16]. Estos autores determinaron las fases termodinámicamente estables a presión atmosférica, examinaron su comportamiento térmico, evaluaron sus propiedades termodinámicas y, finalmente, construyeron el diagrama de fases que se presenta en la Figura 2.6.

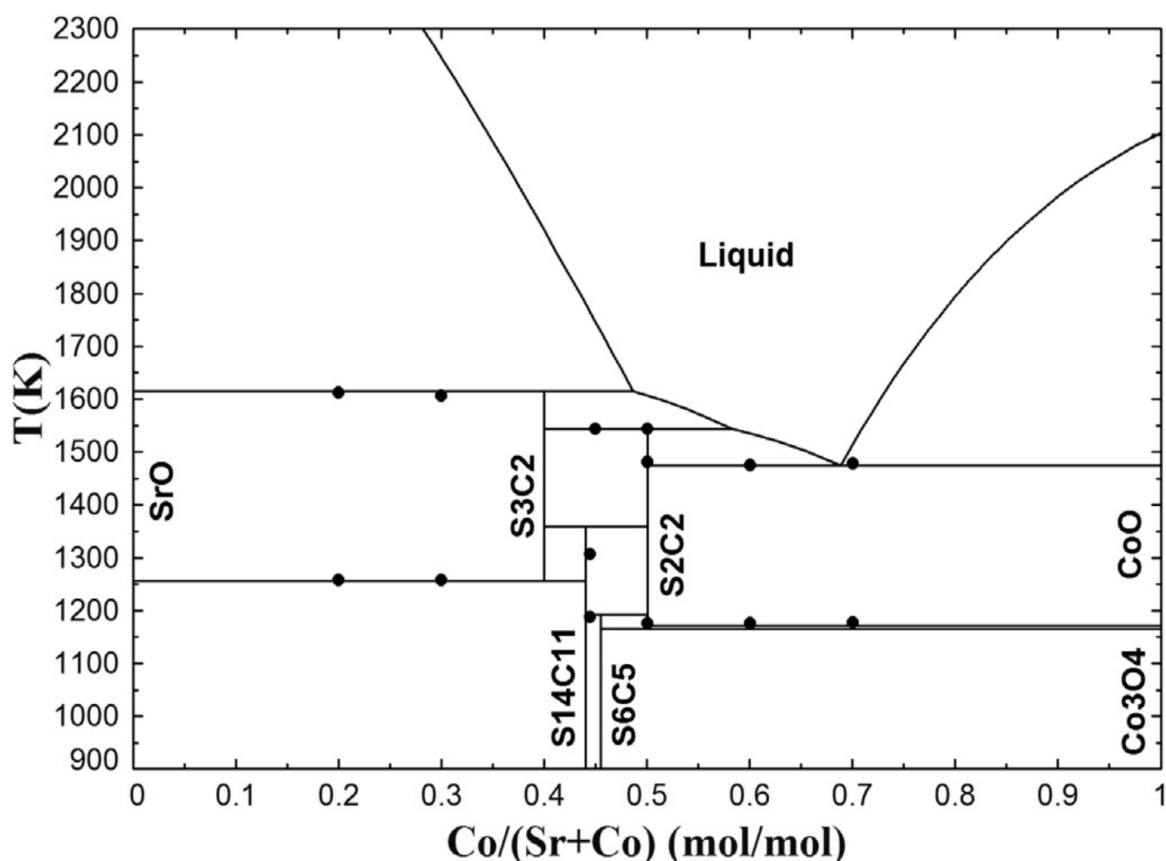


Figura 2.6. Diagrama de fase del sistema Sr-Co-O a presión atmosférica propuesto por Jankovsky y colaboradores [16]. Las fases sólidas se indican como $\text{S}_{14}\text{C}_{11}$ ($\text{Sr}_{14}\text{Co}_{11}\text{O}_{33}$), S_6C_5 ($\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$), S_3C_2 ($\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{6,33-\delta}$) y S_2C_2 ($\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$).

En dicho trabajo se analizaron materiales con diferente relación estequiométrica de Sr/Co, preparados por medio del método de síntesis de reacción de estado sólido a partir de SrCO₃ y Co₂O₃. Las relaciones estequiométricas de Sr/Co en las cuales se mezclaron los polvos fueron: 4/1 ($x_{Co} = 0,2$), 7/3 ($x_{Co} = 0,3$), 3/2 ($x_{Co} = 0,4$), 14/11 ($x_{Co} = 0,44$), 11/9 ($x_{Co} = 0,45$), 6/5 ($x_{Co} = 0,4545$), 1/1 ($x_{Co} = 0,5$), 2/3 ($x_{Co} = 0,6$), 3/7 ($x_{Co} = 0,7$) y 1/4 ($x_{Co} = 0,8$). Las muestras fueron etiquetadas según su fracción molar x_{Co} como 'SC-0,2', 'SC-0,3', 'SC-0,4', 'SC-0,44', 'SC-0,45', 'SC-0,4545', 'SC-0,5', 'SC-0,6', 'SC-0,7' y 'SC-0,8', respectivamente.

El diagrama confirma, por un lado, la existencia de cuatro fases de baja temperatura termodinámicamente estables a presión atmosférica: SrO, Sr₁₄Co₁₁O₃₃ (S₁₄C₁₁), Sr₆Co₅O₁₅ (S₆C₅) y Co₃O₄. Las muestras SC-0,2, SC-0,3 y SC-0,4 contienen ambas fases: SrO y S₁₄C₁₁, mientras que la muestra SC-0,44 es monofásica y contiene sólo S₁₄C₁₁. La muestra SC-0,45 contiene una mezcla de S₁₄C₁₁ y S₆C₅. En SC-0,45 la fase mayoritaria es S₆C₅ (con trazas de Co₃O₄) y las restantes muestras SC-0,5, SC-0,6, SC-0,7 y SC-0,8 indican la coexistencia de dos de las fases, S₆C₅ y Co₃O₄.

Por otro lado, la composición de las fases a altas temperaturas está conformada por: las fases Sr₃Co₂O_{6,33-δ} (S₃C₂) y SrO presentes en la muestra de SC-0,3, mientras que SC-0,4 se presenta como monofásica conteniendo S₃C₂ únicamente. En SC-0,45 se detectan dos fases: S₃C₂ y la estructura tipo brownmillerita, Sr₂Co₂O₅ (S₂C₂). Como era de esperar, la muestra de SC-0,5 es pura con S₂C₂ como la única fase y en SC-0,6 se encuentra una mezcla de CoO y S₂C₂.

2.2.2.3. Transiciones de fases en SrCoO_{3-δ}

Las propiedades físicas de las perovskitas son sumamente variadas y pueden ajustarse con diversas estrategias. Pueden ser alteradas mediante cambios en los cationes A y B, pero también pueden depender fuertemente del contenido de oxígeno. La cobaltita de estroncio (SrCoO_{3-δ}) es un ejemplo paradigmático para estudiar este efecto [17].

Es evidente que existe una fuerte relación entre el procedimiento de síntesis y el contenido de oxígeno en este sistema. Si la síntesis se lleva a cabo bajo condiciones de alta presión, la estequiometría de oxígeno puede saturar en 3,0, es decir, SrCoO₃, preparada a 6 GPa [18,19], presentando una estructura tipo perovskita cúbica simple.

Cuando se trabaja en condiciones a presión ambiente en aire, los trabajos de Grenier y colaboradores [20] y Takeda y colaboradores [21] demostraron que se obtiene una estequiometría aproximada a Sr₂Co₂O₅ (o SrCoO_{2,5}) con estructuras cristalinas muy diferentes, de simetría ortorrómbica (la denominada fase de alta temperatura) o

hexagonal (fase de baja temperatura). Por enfriamiento rápido desde la temperatura de reacción, normalmente 1000 °C, se obtiene una estructura tipo brownmillerita ortorrómbica, donde las vacancias de oxígeno presentan un orden de largo alcance en capas que contienen cadenas en zigzag de CoO_4 tetraédricos aislados, alternados con capas octaédricas [22]. En cambio, mediante un enfriamiento lento de la muestra $\text{SrCoO}_{3.5}$ en aire se obtiene un polimorfo hexagonal, con una estructura relacionada con la de 2H-BaNiO_3 [20], caracterizada por un arreglo de octaedros de caras compartidas de CoO_6 , según lo determinado por Battle y colaboradores [23-25]. Estudios posteriores demostraron que esta fase de baja temperatura era, de hecho, ligeramente deficiente en Co, con una estequiometría $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ [26]. A altas temperaturas esta fase hexagonal sufre una transición a la estructura cúbica [21].

Los resultados anteriores fueron estudiados en detalle mediante la técnica de difracción de neutrones por de la Calle y coautores [17], quienes determinaron la estructura cristalina de los polimorfos mencionados y las temperaturas de transición entre los mismos en aire. La Figura 2.7 resume los resultados obtenidos por dichos autores.

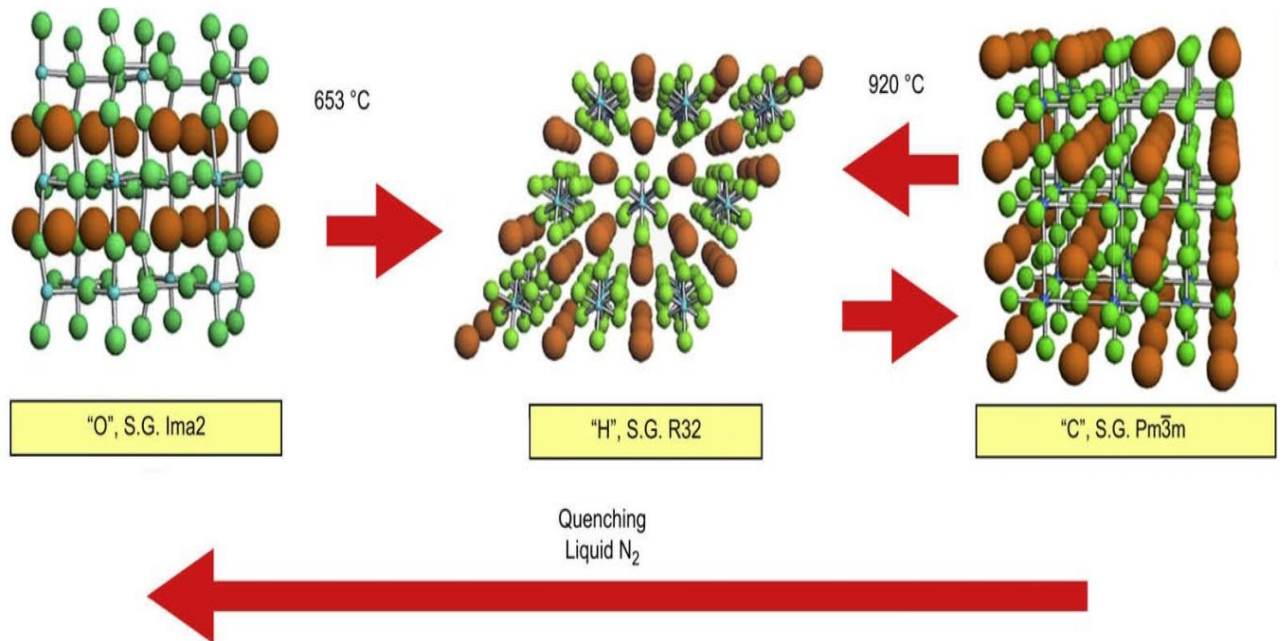


Figura 2.7. Esquema de las transformaciones entre polimorfos del $\text{SrCoO}_{3.5}$ en aire a presión ambiente determinadas mediante difracción de neutrones por de la Calle y colaboradores [17].

Desde el punto de vista de las aplicaciones electroquímicas de interés para esta tesis, solamente la fase cúbica de alta temperatura tiene las propiedades adecuadas, con excelente conductividad iónica y electrónica [17].

2.2.2.4. Estabilización de la fase cúbica del SrCoO_{3-δ}

Diversos autores han confirmado que la fase cúbica del SrCoO_{3-δ} puede estabilizarse a temperatura ambiente mediante dopaje de los sitios A o B de la perovskita [27-29]. Sin embargo, es importante mantener al mínimo la proporción del catión dopante para que no se produzca una disminución marcada de las propiedades electroquímicas y eléctricas. Los resultados más prometedores se lograron reemplazando al Co por cationes de mayor valencia como Nb⁵⁺ o Sb⁵⁺ [27-29].

En esta tesis de maestría se decidió explorar otra estrategia: la nanoestructuración del SrCoO_{3-δ}, teniendo en cuenta el posible efecto de la energía libre de superficie, que juega un papel importante en el caso de la termodinámica de nanomateriales, como ya se mencionó.

2.3. Nanomateriales para IT-SOFCs

Hoy en día, es un hecho bien conocido que los nanomateriales presentan comportamientos muy diferentes a los materiales convencionales, encontrándose cambios importantes en alguna o varias de sus propiedades (eléctricas, magnéticas, mecánicas, etc.). Esto se debe a la gran cantidad de átomos que están situados en o cerca de las interfaces y a la alta densidad de defectos. Además, en estos sistemas se debe tener en cuenta la energía libre de superficie y la energía debida a las interfaces, lo que provoca modificaciones importantes en las propiedades termodinámicas y da lugar a la retención de fases metaestables con nuevas estructuras cristalinas. Por estos motivos, en grupos de investigación dedicados a estudios relacionados se ha decidido explorar la performance de nanomateriales en los distintos componentes de las SOFCs y comprender sus propiedades en las condiciones de operación. Es importante mencionar que existen pocos antecedentes sobre este tema, probablemente porque la alta temperatura de trabajo que generalmente requieren las SOFCs convencionales provocaría un importante crecimiento de grano. Sin embargo, el uso de nanomateriales es factible en IT-SOFCs, por la menor temperatura de operación. A continuación, se discutirá brevemente el interés que tienen los nanomateriales para estos dispositivos.

2.3.1. Materiales nanoestructurados o de grano submicrométrico para electrolito de IT-SOFCs: transporte en materiales “nanoiónicos”

Como ya se comentó, las SOFCs emplean electrolitos cerámicos que son conductores iónicos por ión O²⁻ debido a vacancias de oxígeno que son inducidas

deliberadamente en la red cristalina. Por ejemplo, dos de las familias de electrolitos más importantes son las de ZrO_2 (circonia) y las de CeO_2 (ceria) y en ambos casos las vacancias de oxígeno se producen por dopaje con óxidos de metales divalentes o trivalentes (MO o M_2O_3 , $M = \text{Metal}$). La menor valencia del catión metálico fuerza la formación de vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad de la carga. El transporte iónico se realiza mediante un mecanismo de salto de los aniones O^{2-} a través de dichas vacancias.

En los electrolitos sólidos policristalinos convencionales, además del transporte iónico de volumen o intragranular (dentro del grano, por el salto de los iones por las vacancias), debe considerarse el transporte iónico en borde de grano o intergranular (de grano a grano, atravesando los bordes de grano). Este transporte depende de la microestructura del material: densidad, tamaño de grano medio y distribución de tamaños, impurezas (normalmente en el borde de grano), etc. En estos materiales microcristalinos convencionales, por lo tanto, el borde de grano introduce una resistencia adicional al transporte iónico y se intenta minimizar su efecto optimizando el contacto entre los granos y disminuyendo el contenido de impurezas, especialmente las de SiO_2 , que generalmente forma una película amorfa que recubre los granos y afecta muy negativamente el transporte por borde de grano.

En un material nanoestructurado puede ser apreciable una nueva componente que generalmente es ignorada en los materiales convencionales: el transporte iónico paralelo por borde de grano. En este caso nos referimos a los iones que se mueven por las vacancias presentes en el “borde de grano eléctrico” [30]. Al reducirse el tamaño de grano hasta tamaños nanométricos, puede esperarse que el desorden en el borde de grano aumente y esta componente pueda ser significativa. En el caso límite de granos extremadamente pequeños, los bordes de grano pueden ser caminos rápidos y esta componente paralela, que se suma al transporte en volumen, puede dar lugar a un importante aumento en la conductividad iónica total. Por este motivo, en los últimos años, el estudio del transporte iónico en materiales “nanoiónicos” ha cobrado particular interés. Si bien, diversos autores han publicado un incremento de la conductividad iónica, existen aún resultados contradictorios y la discusión sobre este tema continúa abierta. La Figura 2.8 esquematiza los distintos caminos para el transporte iónico.

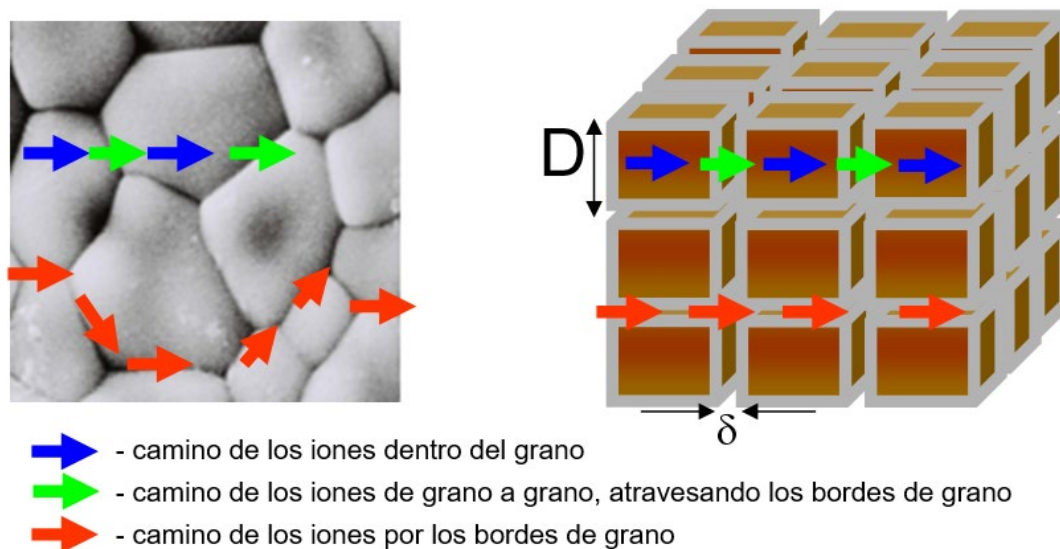


Figura 2.8: Caminos para el transporte iónico en electrolitos sólidos policristalinos.

2.3.2. Performance de conductores mixtos nanoestructurados para electrodos (cátodos y ánodos) de IT-SOFCs

Para aumentar la eficiencia de los electrodos, se ha propuesto el empleo de MIECs, es decir, materiales que conducen simultáneamente por iones O^{2-} y electrones, ya que la reacción con el gas se extiende en toda la superficie del electrodo, a diferencia de lo que ocurre en el caso de conductores electrónicos, para los cuales la reacción ocurre sólo en los puntos de contacto triple [electrodo/electrolito/gas]. Por ello, el número de sitios activos para las reacciones de electrodo en MIECs es muy superior al caso de los conductores electrónicos. Esto vale tanto para el cátodo (en este caso el gas es aire) como para el ánodo (el gas es el combustible). Como ya se comentó, en los últimos años, algunos grupos de investigación han comenzado a estudiar el caso de electrodos basados en conductores mixtos nanoestructurados [8-12]. Esta propuesta se debe a que en este caso se tendrá una superficie específica mayor, lo que se traduce en un mayor número de sitios activos para las reacciones de electrodo. Por otra parte, también es esperable que se produzca un aumento importante de la conductividad iónica paralela de borde de grano, similar a lo que ocurre en electrolitos nanoestructurados. Sin embargo, aún existen pocos antecedentes en la literatura, por lo que el tema continúa en investigación.

2.3.3. Retención de fases metaestables de alta performance en nanomateriales

En el Capítulo 1, el diagrama de fases de un sistema nanoestructurado puede diferir muy significativamente del caso de sistemas materiales con partículas

micrométricas o de granos aún mayores, debido al efecto de la energía libre de superficie. Entre otros cambios, se ha encontrado la retención de fases de alta temperatura o de transición que pueden tener mejores propiedades que las fases estables para el diagrama de fases de volumen convencional (que sólo tiene en cuenta la energía libre de Gibbs de volumen).

Por ejemplo, nuestro grupo de investigación estudió detalladamente el caso del sistema $ZrO_2-Sc_2O_3$, analizando la retención de fases metaestables de alta conductividad iónica y los cambios en el diagrama de fases al reducir el tamaño de cristalita, temática desarrollada en la Tesis Doctoral de la Dra. Paula Abdala [31]. El sistema $ZrO_2-Sc_2O_3$ tiene gran importancia tecnológica como electrolito de SOFCs por su mayor conductividad iónica en la fase cúbica tipo fluorita a alta temperatura en comparación con otros materiales basados en ZrO_2 , pero a temperaturas inferiores a 550-600 °C presenta fases de estructura romboédrica (β , γ y δ) de baja conductividad. Mediante análisis por difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón a temperatura ambiente y a alta temperatura, fue posible determinar el diagrama de fases de soluciones sólidas nanoestructuradas de $ZrO_2-Sc_2O_3$ con un tamaño de cristalita de aproximadamente 25 nm [32]. Se encontró que el mismo difiere muy significativamente del diagrama de fases de equilibrio (que es determinado para un tamaño de grano micrométrico o mayor) ya que, reduciendo el tamaño de cristalita, es posible evitar las fases romboédricas de baja conductividad iónica. La Figura 2.9 muestra una comparación entre ambos diagramas de fases. El diagrama de cristales nanométricos es cualitativamente similar al de otros sistemas basados en ZrO_2 , con la presencia de las formas tetragonales t' y t'' , y de la fase cúbica, sin fases romboédricas.

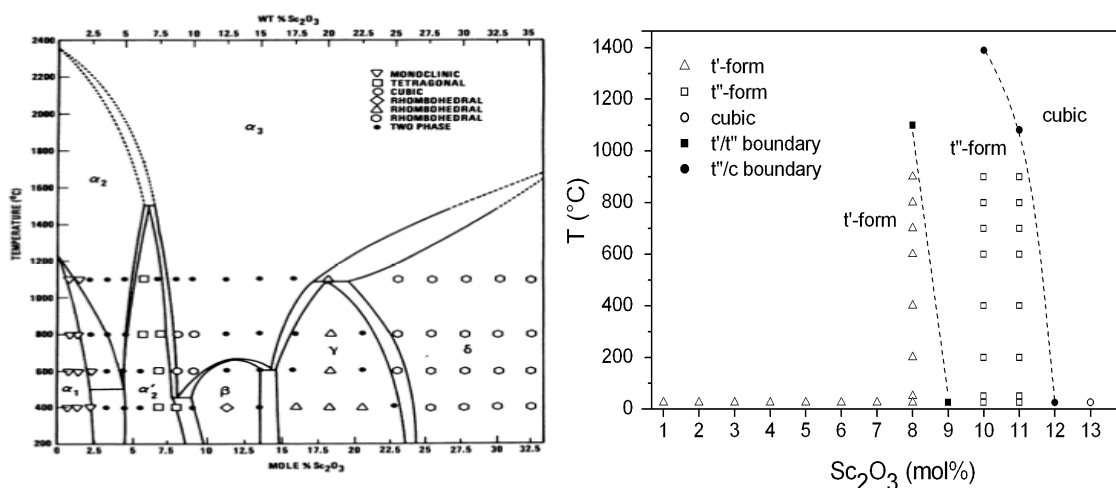


Figura 2.9: Diagramas de fases para el sistema $ZrO_2-Sc_2O_3$. Izquierda: Diagrama de equilibrio (volumen) [33]. Derecha: Diagrama de fases para nanocristales (25 nm) [32].

Para una mejor comprensión de la influencia del tamaño de cristalita en la retención de fases metaestables, se realizó también un estudio cristalográfico detallado de materiales con contenidos de Sc_2O_3 entre 10 y 14 %molar y tamaños de cristalita entre 10 y 100 nm, encontrándose que existe un tamaño de cristalita crítico, de aproximadamente 35 nm [31,34] por encima del cual aparecen las fases romboédricas de equilibrio, de baja conductividad iónica. Además, se encontró que también es posible evitar las fases romboédricas en cerámicos densos de grano submicrométrico debido a un efecto combinado de tamaño de grano fino y tensiones intergranulares, resultado de gran importancia para las aplicaciones tecnológicas de estos electrolitos que actualmente se continúa analizando.

En el caso de materiales para cátodo, hay escasos estudios sobre este tema. Nuestro grupo (en colaboración con la Universidad de La Laguna, Tenerife, España) demostró que es posible estabilizar la fase cúbica en nanopolvos de perovskitas de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ [35], que tiene alta performance para la ORR en comparación con la fase romboédrica, estable a temperatura ambiente. Si bien la fase cúbica es estable a las temperaturas típicas de trabajo de una IT-SOFC, es importante estabilizar a temperatura ambiente la fase de alta performance ya que, al evitar la transformación de fases, no se corre el riesgo de sufrir una degradación del material por los cambios de volumen asociados a las sucesivas transformaciones de fase en ciclos de calentamiento y enfriamiento del dispositivo.

En esta tesis de maestría, se evaluó la posibilidad de lograr un efecto similar para estabilizar la fase cúbica de la perovskita de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, lo que sería sumamente importante para las aplicaciones por la excelente performance para la ORR de esa fase, pero con la dificultad de tratarse de una fase que es estable a temperaturas muy superiores a los casos de $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ estudiados. Esto quiere decir que es menos estable y, por lo tanto, será más difícil encontrar las condiciones para retenerla.

Como se mencionó en la Sección 2.2.2.4, la fase cúbica puede estabilizarse por dopaje de los cationes A o B de la perovskita, pero esto afecta su performance. Teniendo en cuenta la dificultad que presenta la retención de la fase cúbica sólo por nanoestructuración, sin introducir dopantes, una estrategia interesante es combinar ambos mecanismos. Introduciendo muy bajos contenidos de dopante, podrá reducirse la temperatura de transformación a la fase cúbica y será más factible retener dicha fase por nanoestructuración. Esa estrategia no se analizó en esta tesis de maestría, sino que se decidió evaluar primero el efecto de distintas morfologías y rutas de síntesis, pero puede ser interesante para trabajos futuros, tanto en este sistema como en otros.

Referencias del capítulo

- [1] S.C. Singhal, K. Kendall. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Oxford: Elsevier Advanced Technology (2003).
- [2] R. Mayen-Mondragón, *Celdas de Combustible de Oxido Solido, ¿Una de las soluciones al problema energético?*, Ideas CONCYTEG, **6** (72), 647-661 (2001).
- [3] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales Vázquez, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, P. Núñez, C. Savaniu, C. Rodríguez-Placeres, V. Martín, B. Ballesteros, C. Savaniu, *Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC), 1ra edición* (2008).
- [4] R. Martínez Coronado, *Nuevos materiales para conversión y almacenamiento de energía: un paso hacia la economía del hidrógeno*, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), Madrid (2012).
- [5] C. Xin, *State Report on Planar SOFC Snack*, Union Research Center of Fuel Cell on Coal Gasification (2006).
- [6] <https://spain.nissannews.com/es-ES/releases/release-148671-nissan-presenta-un-vehiculo-el-ctrico-con-pila-de-combustible-de-bio-etanol-con-m-s-de-600-km-de-autonom-a>.
- [7] A. Evans, A. Bieberle-Hutter, H. Galinski, H. Rupp, J.L.M., T. Ryll, B. Scherrer, R. Tolke and L.J. Gauckler, *Monatshefte fur Chemie* **140** (2009) 975.
- [8] M.G. Bellino, J.G. Sacanell, D.G. Lamas, A.G. Leyva, N.E. Walsøe de Reca, *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007) 3066.
- [9] J. Sacanell, M.G. Bellino, D.G. Lamas, A.G. Leyva, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 1786.
- [10] A. Heel, P. Holtappels and T. Graule, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 6709.
- [11] A. Mejía Gómez, J. Sacanell, A.G. Leyva and D.G. Lamas, *Ceramics International* **42** (2016) 3145.
- [12] K Satoa, C. Naokatsu, K.H. Abeb, *Journal of Power Sources* **414** (2019) 502.
- [13] J. J. Alvarado Flores, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **3** (2016) 11.
- [14] A.M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28** (1972) 3384.
- [15] A.M. Abakumov, A.M. Alekseeva, M.G. Rozova, E.V. Antipov, O.I. Lebedev and G. Van Tendeloo, *Journal of Solid State Chemistry* **174** (2003) 319.
- [16] O. Jankovsky, D. Sedmidubsky, J. Vitek, P. Simek and Z. Sofer, *Journal of the European Ceramic Society* **35** (2015) 935.
- [17] C. de la Calle, A. Aguadero, J.A. Alonso, M.T. Fernandez-Díaz, *Solid State Sciences* **10** (2008) 1924.
- [18] X.L. Wang, H. Skurai, E. Takayama-Muromachi, *Journal of Applied Physics* **97** (2005) 10M519.
- [19] Z.Q. Deng, W.S. Yang, W. Liu, C.S. Chen, *Journal of Solid-State Chemistry* **179** (2006) 362.

- [20] J.G. Grenier, S. Ghodbane, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Materials Research Bulletin* **14** (1979) 831.
- [21] Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, *Journal of Inorganic and General Chemistry* **259** (1986) 540.
- [22] W.C. Hansen, L.T. Brownmiller, R.H. Bogue, *Journal of the American Chemical Society* **50** (1928) 396.
- [23] P.D. Battle, T. C. Gibb, A.T. Steel, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1987) 2359.
- [24] P.D. Battle, T. C. Gibb, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1987) 667.
- [25] P.D. Battle, T. C. Gibb, A.T. Steel, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1988) 83.
- [26] W. Harrison, S.L. Hedwood, A.J. Jacobson, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1995) 1953.
- [27] T. Nagai, W. Ito and T. Sakon, *Solid State Ionics* **177** (2007) 3433.
- [28] V. Cascos, R. Martínez-Coronado and J.A. Alonso, *International Journal of Hydrogen Energy* **39** (2014) 14349.
- [29] A. Aguadero, J.A. Alonso, D. Pérez-Coll, C. de la Calle, M.T. Fernández-Díaz and J.B. Goodenough, *Chemistry of Materials* **22** (2010) 789.
- [30] M.G. Bellino, D.G. Lamas and N.E. Walsøe de Reca, *Advanced Functional Materials* **16** (2006) 107.
- [31] P.M. Abdala, "Materiales nanoestructurados y de grano fino de ZrO_2 - Sc_2O_3 para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia", Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", UNSAM-CNEA. Director: Dr. Diego G. Lamas (2010).
- [32] P.M. Abdala, A.F. Craievich, M.C.A. Fantini, M.L.A. Temperini and D.G. Lamas, *Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 18661.
- [33] R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala and V.A. Patel, *Journal of the American Ceramic Society* **60** (1977) 399.
- [34] P.M. Abdala, D.G. Lamas, M.C.A. Fantini and A.F. Craievich, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010) 2822.
- [35] L.M. Acuña, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, R.O. Fuentes, P. Nuñez and D.G. Lamas, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 9276.

CAPÍTULO 3: Procedimiento Experimental

En este capítulo se presentan los métodos utilizados para la síntesis y la caracterización de nanomateriales de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$.

3.1 Síntesis de nanomateriales de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$

En esta tesis se estudiaron principalmente dos métodos químicos para la síntesis de óxidos mixtos nanoestructurados: liquid-mix (complejamiento y posterior polimerización) y mojado de poros de membrana polimérica. Estas tareas se desarrollaron en el Laboratorio de Síntesis y Caracterización del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Gerencia Investigación y Aplicaciones de la Comisión Nacional de Energía Atómica (Centro Atómico Constituyentes, CNEA, San Martín, Pcia. de Buenos Aires). También se exploró una ruta de coprecipitación de formiatos, pero resultaron materiales muy inhomogéneos, por lo que no se presentarán esos resultados.

Para todos los métodos se trabajó en dos pasos:

- I. preparación de precursores;
- II. calcinación de los precursores a las diversas temperaturas exploradas para obtener la estructura deseada.

3.1.1 Método de Liquid-Mix o Pechini: síntesis de nanopolvos

El método de Liquid-Mix [1,2], también conocido como método de Pechini, es muy utilizado para la síntesis de óxidos mixtos, habitualmente a partir de nitratos. Se basa en el complejamiento con ácido cítrico de los cationes de interés y su posterior polimerización mediante el agredado de etilenglicol. La Figura 3.1 muestra estos procesos.

La ruta de síntesis seguida en esta tesis está esquematizada en la Figura 3.2. Se partió de una solución acuosa de los nitratos de Sr y Co en la proporción estequiométrica deseada 1:1, la cual se mezcló con una solución acuosa de ácido cítrico en una relación de 4 moles de ácido cítrico por mol de cationes metálicos. La solución resultante se agitó durante unos minutos hasta obtener un complejo citrato metálico estable. Después de la disolución completa, se añadió etilenglicol. La solución obtenida se agitó en un agitador magnético con plancha calefactora durante 2 horas para acelerar la reacción de poliesterificación entre ácido cítrico y etilenglicol y se le agregó una pequeña cantidad (0,05 mL) de ácido nítrico. Luego de que el preparado desprendió gases nitrosos (NO_x), la solución se tornó turbia y viscosa y se retiró del agitador.

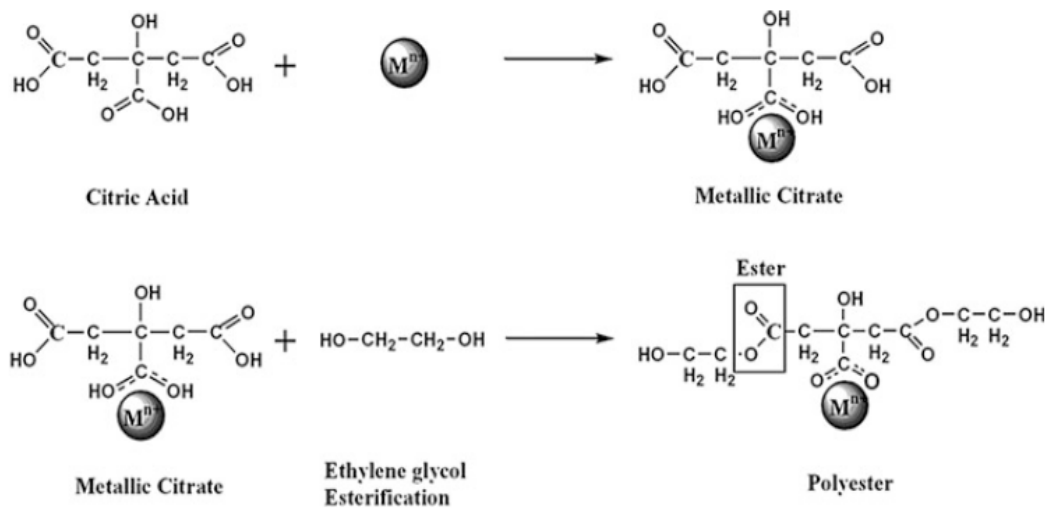


Figura 3.1. Etapas del método de liquid-mix. [1]

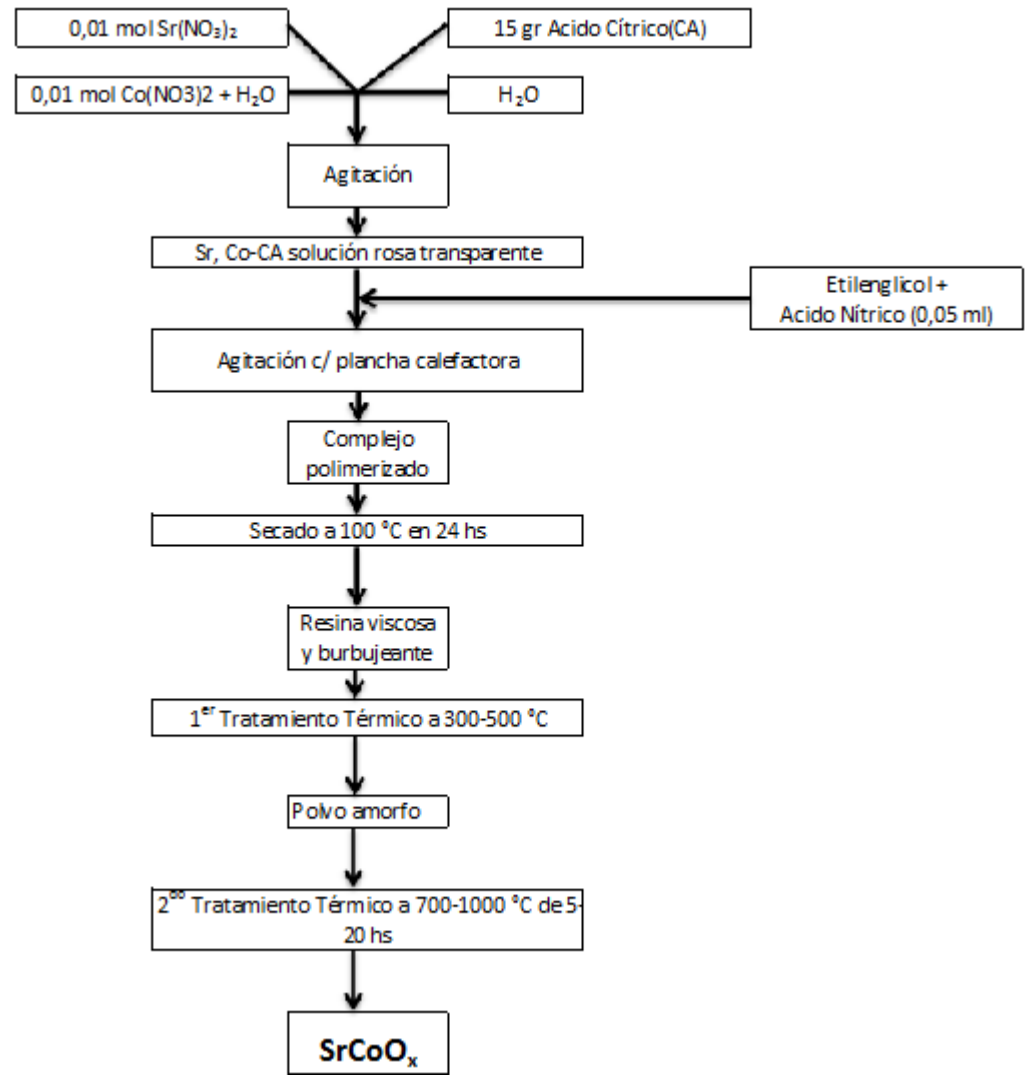


Figura 3.2. Diagrama de flujo del Método de Liquid-Mix.

La solución precursora fue secada a 100 °C durante 24 horas, con el objetivo de remover el exceso de solvente hasta que se obtiene una resina viscosa. Posteriormente, se procedió al primer tratamiento térmico en donde la temperatura se incrementó lentamente hasta 300 °C, en un primer lote de muestras, y hasta 500 °C, en un segundo lote, durante 5 horas para proceder a descomponer dicha resina y eliminar los residuos orgánicos. En este punto se obtiene un polvo amorfo.

Como último paso se procedió a un tratamiento térmico final a diferentes temperaturas comprendidas entre 700 y 1000 °C para diferentes tiempos (5 a 20 horas), para obtener el óxido mixto deseado.

Al primer lote de muestras se les efectuó un primer tratamiento térmico a 300 °C y a los precursores obtenidos se les aplicó un segundo tratamiento térmico a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación, los cuales se especifican a continuación:

- 1) T = 900 °C, t = 4 h
- 2) T = 850 °C, t = 4 h
- 3) T = 800 °C, t = 20 h
- 4) T = 650 °C, t = 10 h
- 5) T = 750 °C, t = 10 h
- 6) T = 700 °C, t = 10 h
- 7) T = 1000 °C, t = 5 h
- 8) T = 750 °C, t = 20 h
- 9) T = 700 °C, t = 20 h

Al segundo lote de muestras, se les efectuó un primer tratamiento térmico a 500 °C y luego del segundo tratamiento térmico se obtuvieron las siguientes muestras:

- 1) T = 750 °C, t = 5 h
- 2) T = 750 °C, t = 10 h
- 3) T = 700 °C, t = 20 h
- 4) T = 800 °C, t = 5 h
- 5) T = 800 °C, t = 10 h
- 6) T = 800 °C, t = 20 h

3.1.2 Mojado de poros de membrana polimérica: síntesis de nanotubos

Este método es muy general y puede ser usado para sintetizar nanobarras, nanohilos y nanotubos de metales, semiconductores y óxidos [3-7]. La formación del material se hace por llenado de los poros de una membrana polimérica, que es sacrificada mediante una calcinación [3-5]. Las paredes de los poros deben ser mojadas por la solución de reactivos. El llenado de los poros en este trabajo se efectuó por

capilaridad y se considera que es el método más directo y versátil para la preparación de nanohilos, barras y tubos. Los reactivos de partida fueron $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la concentración total de cationes en la solución precursora se varió entre 0,5 a 1,5 molar, como se muestra en la Figura 3.3.

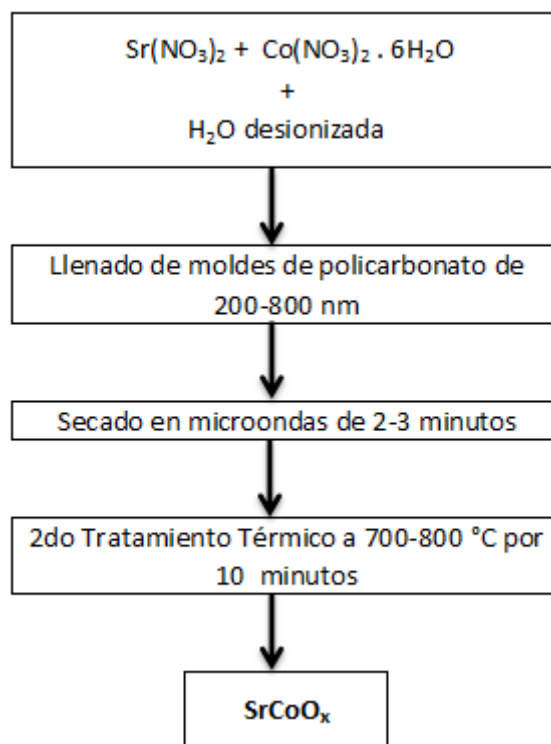


Figura 3.3. Diagrama de flujo del método de llenado de poros de membrana polimérica. [3-5]

Se usaron moldes de policarbonato poroso en un sistema adecuado para la filtración con jeringa para asegurar que el volumen total de los poros se llene. Las películas de policarbonato poroso fueron filtros de membrana comerciales Isopore™ de Millipore. Se usaron muestras con orificios pasantes de 200 a 800 nm de diámetro. Luego, el precursor embebido fue tratado en un horno microondas por 2-3 minutos aproximadamente, con el objetivo de remover el exceso de solvente. Ajustando el tiempo y la energía aplicada a la muestra, es posible lograr esta reacción sin dañar la película de policarbonato.

El óxido mixto deseado, SCO, finalmente se obtuvo cuando los moldes se eliminaron durante el tratamiento térmico en un horno estándar a diferentes temperaturas que variaron entre 700-900 °C durante 10 minutos. Después de este tratamiento, el horno se dejó enfriar libremente hasta llegar a la temperatura ambiente. El material resultante fue una colección de nanoestructuras tubulares submicrométricas cuyos diámetros dependen del tamaño de los poros de la membrana utilizada [3,6].

Las muestras estudiadas en este caso fueron preparadas siguiendo las condiciones que se describen a continuación ($\varnothing_{\text{poro}}$ es el diámetro medio de poro del molde):

- 1) T: 800 °C; $\varnothing_{\text{poro}}$: 200 nm; Concentración: 0,5 M
- 2) T: 800 °C; $\varnothing_{\text{poro}}$: 800 nm; Concentración: 0,5 M
- 3) T: 800 °C; $\varnothing_{\text{poro}}$: 800 nm; Concentración: 1 M
- 4) T: 750 °C; $\varnothing_{\text{poro}}$: 800 nm; Concentración: 1 M
- 5) T: 700 °C; $\varnothing_{\text{poro}}$: 400 nm; Concentración: 1 M
- 6) T: 750 °C; $\varnothing_{\text{poro}}$: 200 nm; Concentración: 1,5 M
- 7) T: 750 °C; $\varnothing_{\text{poro}}$: 800 nm; Concentración: 1,5 M
- 8) T: 900 °C; $\varnothing_{\text{poro}}$: 200 nm; Concentración: 1,5 M

3.2 Técnicas de caracterización

A continuación, se describen las distintas técnicas experimentales que fueron utilizadas en el transcurso de este trabajo para analizar la caracterización morfológica y estructural de los distintos materiales sintetizados.

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica ampliamente difundida que se emplea en identificar compuestos o incluso fases (o formas cristalinas) del compuesto. Además, en el caso de nanomateriales, permite determinar el tamaño medio de cristalita [8]. La cristalita es la unidad del material que difracta en forma coherente, es decir, que tiene un ordenamiento a largo alcance de los átomos, iones o moléculas que lo componen.

Para estudiar el ordenamiento atómico (estructura cristalina) de un material por técnicas de difracción es necesario utilizar radiación con una longitud de onda comparable con las distancias típicas de dicho ordenamiento. Como las distancias típicas son del orden de los Å, es necesario utilizar rayos X, que son ondas electromagnéticas de longitud de onda muy corta, justamente de ese mismo orden de magnitud (Å). Al incidir con radiación X, de longitud de onda λ y ángulo de incidencia bien definidos, sobre los átomos de una red cristalina y al colectar la intensidad dispersada por la muestra se observan interferencias constructivas en ciertas direcciones del espacio, es decir, patrones de difracción.

En el caso de estudiar un material monocristalino, si los haces difractados son colectados con una película radiográfica (o bien, hoy en día, con un detector sensible a la energía de los rayos X) se observa un patrón de puntos bien definido que permite

analizar qué tipo de ordenamiento atómico presenta el material. Cuando los átomos no tienen un orden promedio a largo alcance, es decir, cuando el material es “amorfo” (como en el caso de los vidrios), el haz de salida da una señal difusa, que no se presenta un patrón bien definido.

Cuando se tiene un material policristalino, formado por muchos cristales, el detector registra la superposición de los patrones de difracción originados por los distintos cristales. Como estos tienen distinta orientación en el espacio, los correspondientes patrones de difracción rotan y, por lo tanto, en el caso de un material con un número enorme de cristales (del orden de millones por cm^2) se terminan observando anillos de difracción. Estos anillos son observados en el caso de tener detectores bidimensionales, pero esto no es común ya que los mismos son sumamente costosos. Los equipos de difracción de rayos X o “difractómetros” que se utilizan habitualmente miden la intensidad de los rayos X difractados con un detector puntual o lineal y se va cambiando el ángulo entre el haz incidente y difractado. Para algunos ángulos se observan picos, cuyas intensidades y posiciones dependen de la estructura de la red que se analiza y que, entre otras aplicaciones, permiten identificar de qué compuesto se trata y cual es su fase o forma cristalina. Esta técnica se conoce como “Difracción de Rayos X de Polvos”, a diferencia del caso de difracción de monocristal, que se suele utilizar para determinar estructuras cristalinas desconocidas.

En resumen, un difractómetro de rayos X es un instrumento que mide los ángulos de difracción con gran precisión y permite la detección de intensidades en función del ángulo. El haz incidente y el difractado forman el mismo ángulo θ con la superficie plana de la muestra y son coplanares con la normal a la misma, por lo que el difractómetro trabaja por reflexión.

Se llama “difractograma” o “diagrama de difracción” a la representación gráfica de la intensidad de la radiación X que sale de la muestra en función del ángulo de barrido 2θ . Las posiciones de los picos en un diagrama de difracción están determinadas por la simetría y las dimensiones de la celda unidad, mientras que la intensidad de los picos está determinada por el arreglo de átomos dentro de la celda [8]. Por último, el ancho de los picos de difracción depende tanto de la muestra como del instrumento y permite obtener información del tamaño medio de cristalita en materiales nanométricos, como se explicará más adelante.

Para analizar las fases presentes en los polvos sintetizados en esta tesis, se empleó un difractómetro de polvos de la marca Malvern Panalytical, modelo Empyrean 2, del Laboratorio de Rayos X del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Gerencia Investigación y Aplicaciones de la Comisión Nacional de Energía Atómica (en el Edificio Tandar del Centro Atómico Constituyentes, en San Martín, Pcia. de

Buenos Aires). En la Figura 3.4 se muestra este equipo. El mismo está equipado con un tubo de rayos X con ánodo de cobre (radiación Cu-K α , $\lambda(K\alpha_1) = 1,54059 \text{ \AA}$), que se operó a 40 kV y 30 mA, y detector PIXcel. Los patrones de DRX se colectaron en el intervalo $2\theta = 10 - 100^\circ$ con un paso de 1° y tiempo por paso de 600 s.



Figura 3.4: Difractómetro de polvos de marca Malvern Panalytical, modelo Empyrean 2.

Para identificar las fases cristalinas presentes en un material, el difractograma se utiliza como una “huella digital” ya que se lo puede comparar con la información disponible en bases de datos que contienen difractogramas de materiales conocidos, como las provistas por el International Centre for Diffraction Data (ICDD). En esta tesis se utilizó la base de datos PDF-2 del ICDD.

En el caso de nanomateriales, es posible determinar un tamaño medio de cristalita a partir del ensanchamiento de los picos de difracción, utilizando la ecuación de Scherrer [8]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{ecuación 3.1})$$

donde K es la constante de Scherrer (se suele tomar un valor de 0,9, que corresponde al caso de cristales esféricos), λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1,54059 Å), β es el ancho del pico a la mitad de su intensidad máxima, descontando previamente el ensanchamiento debido a efectos instrumentales determinado con un patrón de LaB_6 o de Si, y θ es la posición angular del pico (debe recordarse que en el difractograma se mide 2θ , el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado, así que en la ecuación 3.1 debe utilizarse la mitad de ese ángulo).

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El uso de esta técnica es fundamental cuando se caracterizan partículas o agregados de partículas de tamaño nanométrico. La imagen corresponde al registro de las intensidades (número de electrones) transmitidos a través de la muestra. El contraste electrónico se debe a la difusión o difracción de los electrones por los átomos que componen la muestra. Si la muestra es amorfa sólo existirá difusión, si es cristalina la absorción de electrones se deberá a los dos fenómenos. Las muestras deben ser dispersadas en un solvente volátil con ayuda de agitación. Una gota de dicha suspensión se coloca sobre un portamuestras para microscopía de transmisión (grilla) y se deja evaporar el solvente. Suele recubrirse el material con una película de grafito.

Las dimensiones de las partículas se analizan tomando imágenes por transmisión (campo claro) de una zona de la muestra con la amplificación necesaria. Las imágenes de campo claro se toman interceptando el haz difractado por la muestra del sistema de detección y amplificación, permitiendo que sólo el haz transmitido forme la imagen.

También es posible obtener el diagrama de difracción de electrones por efecto de la interacción del haz electrónico con la estructura cristalina en una zona de la muestra, esto permite confirmar la estructura cristalina del material obtenida por difracción de rayos X, pero además pueden hacerse estudios mucho más localizados, en porciones muy pequeñas de la muestra.

Las dimensiones de los cristales que forman las partículas pueden determinarse tomando imágenes de campo oscuro. Para lograrlo se toma uno de los haces difractados para formar la imagen electrónica. Esta imagen revela aquellas partes de la muestra que contribuyen a formar el haz difractado elegido, ya que cambia el contraste en la imagen obtenida en función de que cada cristal corresponda a la misma estructura cristalina o que cambie la orientación cristalina del mismo. Por lo tanto, es posible determinar, por diferencia de contraste, el tamaño de los cristales que componen una partícula. Como la imagen de campo oscuro está controlada por un único haz difractado

su contraste es mayor que la imagen de campo claro, ya que ésta depende de los distintos haces que pueden estar presentes [9].

Para la caracterización morfológica de las muestras de esta tesis, se utilizó un microscopio Philips CM 200 UT del Laboratorio de Microscopía del Grupo de Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, CNEA (San Carlos de Bariloche, Pcia. de Río Negro). La Figura 3.5 muestra este microscopio. El mismo permitió estudiar la distribución del tamaño de partícula o de cristalita (dependiendo de si la observación fue realizada en campo claro o campo oscuro), grado de aglomeración de las nanoestructuras formadas y las formas de las mismas.

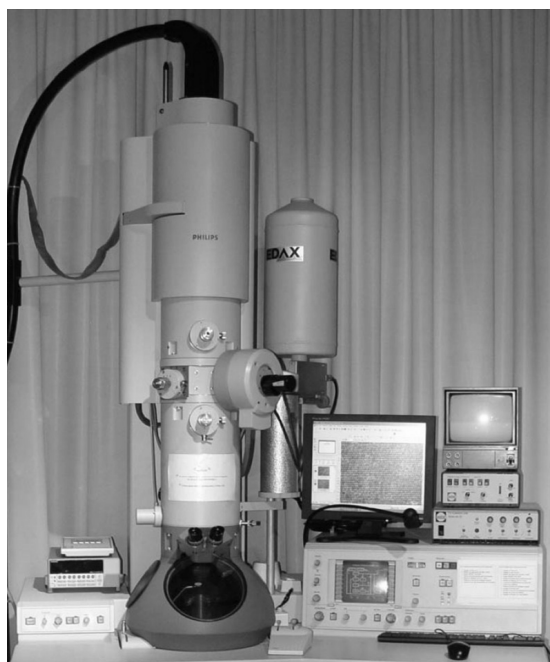


Figura 3.5: Microscopio Electrónico de Transmisión Phillips CM 200 UT.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es de suma utilidad para el estudio de la microestructura de las muestras. La versatilidad de este equipamiento para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con la muestra. El mismo permite la observación de la morfología y topografía de la superficie de los sólidos con muy buena resolución y gran profundidad de campo.

Un microscopio electrónico de barrido consta de un cañón electrónico, en el cual se genera un haz de electrones de alta energía (5-30 kV). Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Los detectores

registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el monitor.

Para la observación microestructural de las muestras, en esta tesis se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM FEI Quanta 200 equipado con un cañón de emisión de campo del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica (San Martín, Pcia. de Buenos Aires), como el que se muestra en la Figura 3.6.

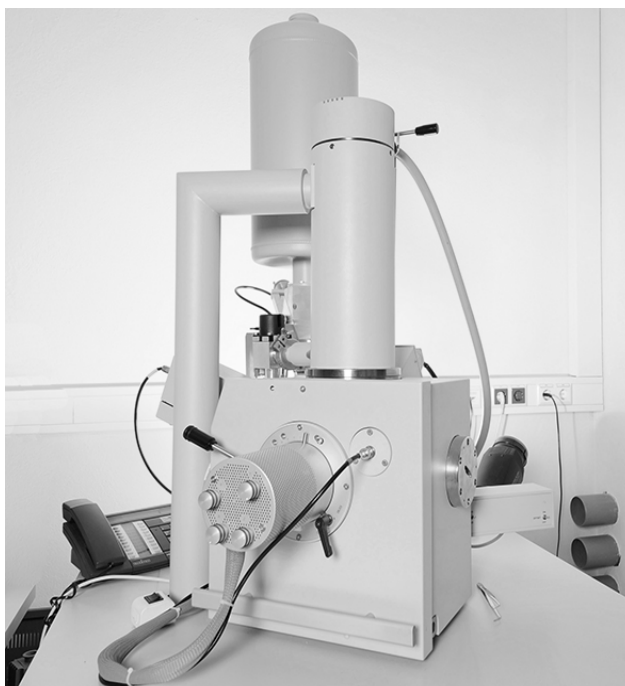


Figura 3.6: Microscopio electrónico de barrido SEM FEI Quanta 200.

Dado que las muestras no presentaron alta conductividad electrónica, fue necesario metalizarlas con un delgado depósito superficial de oro para lograr micrograffías de mejor calidad. En el caso de los polvos, se estudió su grado de aglomeración, tamaño de partícula y morfología. Estos factores son fundamentales en el posterior procesamiento y deben ser optimizados. En los nanotubos, se analizaron sus dimensiones y también la forma y tamaño de las nanopartículas en su interior.

3.2.4 Espectroscopía dispersiva en energía (EDS)

El análisis químico se realizó por medio de detectores EDS de marca EDAX incorporados a los instrumentos TEM y SEM, anteriormente mencionados. Al incidir con electrones acelerados sobre la superficie de la muestra, se arrancan electrones de los orbitales internos de los átomos. Los estados vacantes son inmediatamente ocupados

por electrones de los orbitales superiores y la diferencia de energía, característica del átomo excitado, es compensada por la emisión de fotones y electrones Auger. El análisis de los rayos X característicos emitidos por la zona de la muestra que es alcanzada por el haz de electrones permite la identificación de los elementos presentes. Este sistema tiene una gran eficiencia de colección de fotones X, permite tomar simultáneamente los rayos X provenientes de todos los elementos presentes con número atómico entre 10 y 92. Además, es posible obtener la distribución de un elemento químico en la zona de la muestra observada, haciendo un barrido sobre el área seleccionando los rayos X emitidos de la energía correspondiente al elemento a analizar.

Midiendo la energía de los rayos X emitidos y la intensidad de la señal para cada energía es posible cuantificar los elementos presentes si su concentración es mayor que el 1%. Este análisis da un resultado semi-cuantitativo de los componentes. De esta manera, se obtuvo la composición química promedio de la muestra, a la vez que fue posible evaluar la homogeneidad en composición de los materiales obtenidos.

Referencias del capítulo

- [1] L. Dimesso, "Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications", capítulo en "Handbook of Sol-Gel Science and Technology", editado por L. Klein, M. Aparicio y A. Jitianu, Springer, Cham. (2016).
- [2] H. Martinelli, D.G. Lamas, A.G. Leyva and Joaquín Sacanell, *Materials Research Express* **5** (2018) 075013.
- [3] Ana Gabriela Leyva, "Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición", Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Física, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", UNSAM-CNEA (2007). Director: Dr. Pablo Levy. Codirector: Dr. Daniel Vega.
- [4] P.P. Levy, A.G. Leyva, H.E. Troiani and R.D. Sánchez, *Applied Physics Letters* **83** (2003) 5247.
- [5] A.G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, V. Lorenzo, P. Levy, C. Albonetti, M. Cavallini, F. Biscarini, H.E. Troiani, J. Curiale and R.D. Sanchez, *Journal of Solid State Chemistry* **177** (2004) 3949.
- [6] M.G. Bellino, J.G. Sacanell, D.G. Lamas, A.G. Leyva and N.E. Walsøe de Reza, *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007) 3066.
- [7] A.E. Mejía Gómez, J. Sacanell, C. Huck-Iriart, C.P. Ramos, A.L. Soldati, S.J.A. Figueroa, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich and D.G. Lamas, *Journal of Alloys and Compounds* **817** (2020) 153250.
- [8] B. Cullity, S. Stock, Elements of X-Ray diffraction, Addison-Wesley, U.S.A. (1956).

[9] M. Ipohorski, P.B. Bozzano y R.A. Versaci, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión, Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sabato (2008).

CAPÍTULO 4: Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la caracterización de las muestras nanoestructuradas obtenidas por los métodos de síntesis presentados en el Capítulo 3, con las diferentes condiciones de los parámetros de síntesis y tratamientos térmicos explorados a fin de reducir el tamaño de cristalita y, de ser posible, retener la fase cúbica de alta temperatura.

4.1 Polvos nanocristalinos sintetizados por liquid-mix

4.1.1 Análisis cualitativo por difracción de rayos X

En este primer caso se explicará en detalle la metodología de análisis cualitativo que se siguió en esta tesis, que fue similar para todas las muestras. El primer paso fue la comparación con los patrones de la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD). En las Figuras 4.1 y 4.2, se presenta gráficamente la información las posiciones e intensidad relativas (Int. relativa, % vs 2θ) de los patrones disponibles para las fases cúbica y hexagonal, respectivamente, con los índices de Miller correspondientes a cada plano cristalino. En el caso de la fase hexagonal hay picos que no fueron indexados.

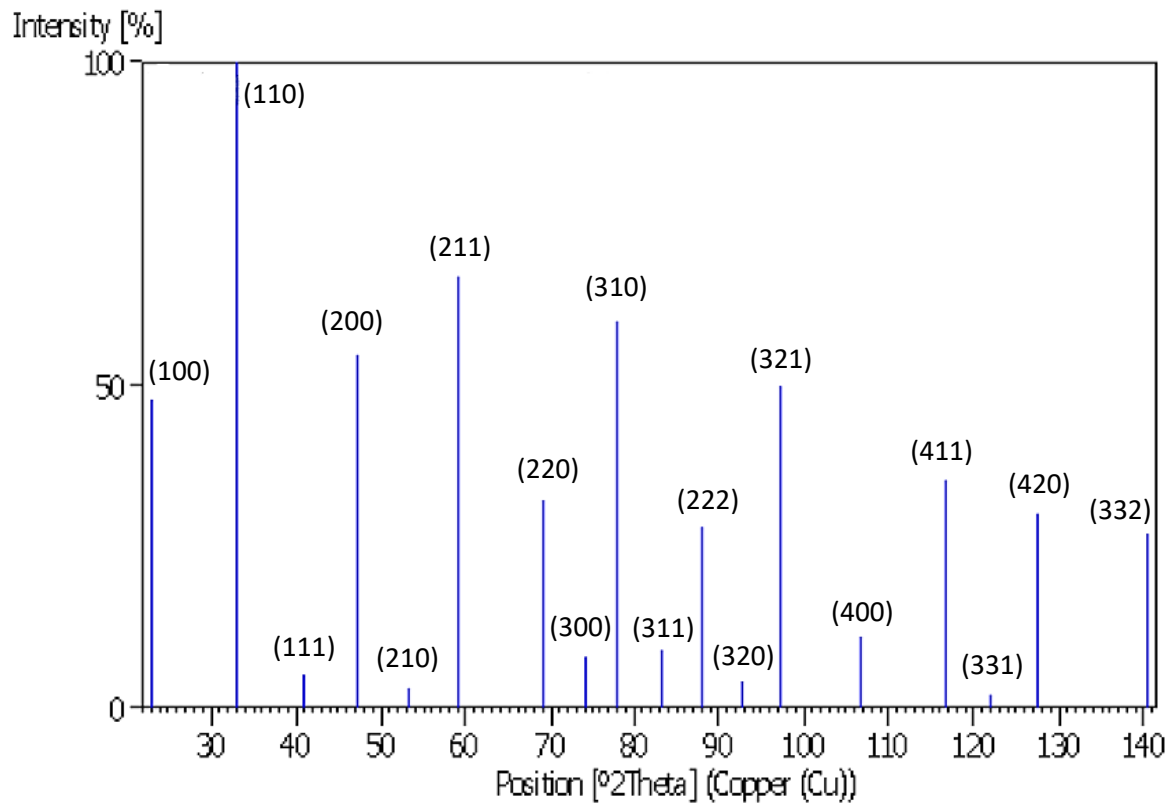


Figura 4.1. Patrón de difracción de polvos de la fase cúbica del SrCoO_{3-δ}, de acuerdo a la entrada 00-038-1148 (SrCoO₃) de la base de datos PDF-2 del ICDD [1].

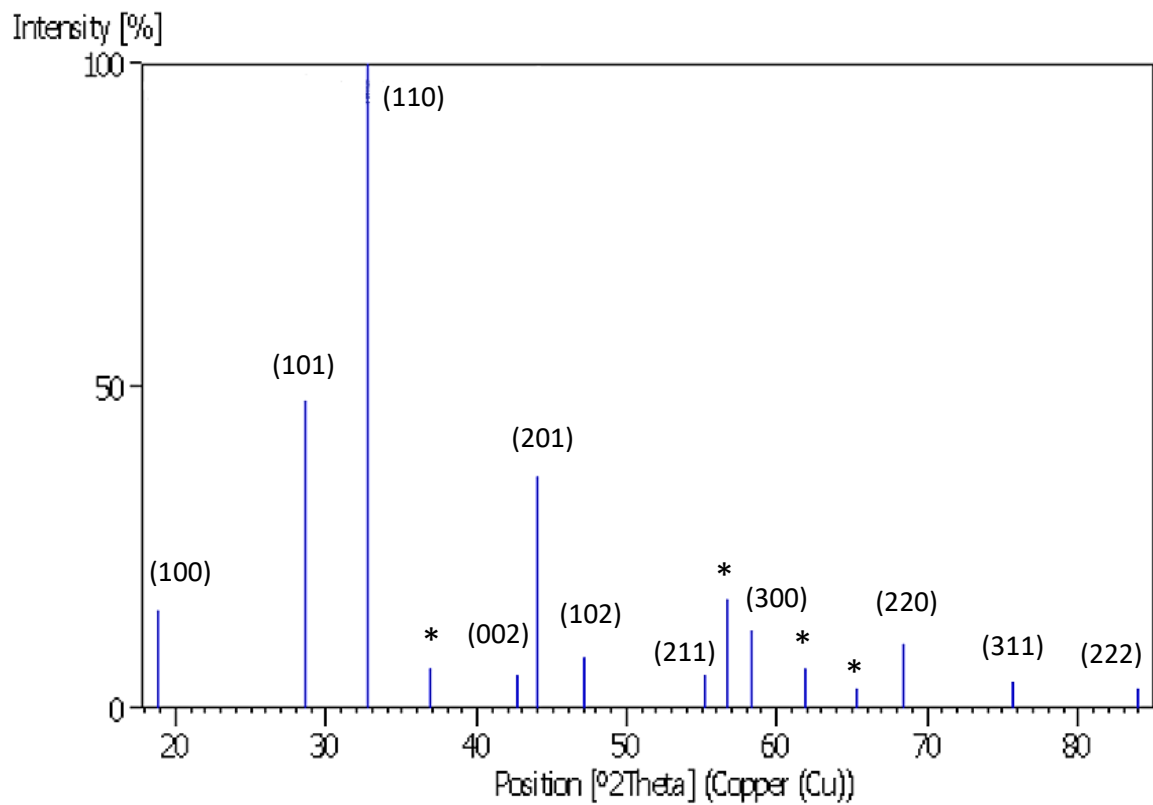


Figura 4.2. Patrón de difracción de polvos de la fase hexagonal del $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, de acuerdo a la entrada 00-048-0875 ($\text{SrCoO}_{2.5}$) de la base de datos PDF-2 del ICDD [2].

Con el símbolo * se indican reflexiones que no fueron indexadas.

En el primer lote de muestras, los materiales fueron sometidos a un primer tratamiento térmico a 300 °C. Luego se les aplicó un segundo tratamiento a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación durante el segundo tratamiento térmico, para así poder evaluar según los resultados logrados qué se podía obtener y explorar cuáles eran las mejores condiciones para este método.

Las muestras se agruparon en tres categorías, como se especifica a continuación:

Grupo 1: Altas temperaturas de calcinación durante tiempos cortos

T = 900 °C, t = 4 h

T = 1000 °C, t = 5 h

Grupo 2: Bajas temperaturas de calcinación durante tiempos intermedios

T = 650 °C, t = 10 h

T = 700 °C, t = 10 h

T = 750 °C, t = 10 h

Grupo 3: Temperaturas de calcinación bajas o intermedias durante tiempos largos

T = 700 °C, t = 20 h

T = 750 °C, t = 20 h

T = 800 °C, t = 20 h

La Figura 4.3 muestra los difractogramas obtenidos para el Grupo 1, donde se observa que la fase hexagonal, no deseada para su aplicación en SOFC, predomina en ambos materiales. Los picos de difracción de la muestra calcinada a 1000 °C son más angostos por el crecimiento del tamaño de cristalita, mientras que son un poco más anchos en la calcinada a 900 °C.

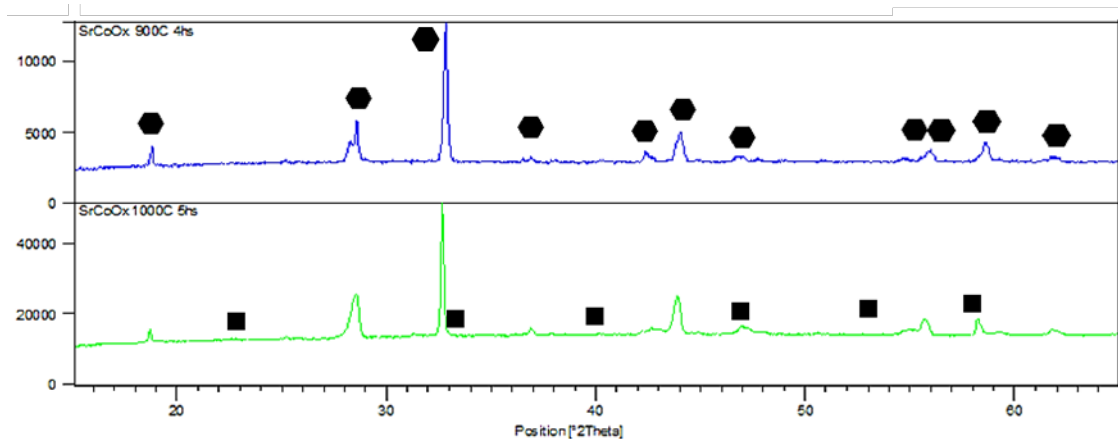


Figura 4.3: Difractogramas de las muestras correspondientes al Grupo 1.

■ Fase cúbica; ● Fase hexagonal.

En el caso del Grupo 2, se encontraron resultados similares a los anteriores, como se observa en la Figura 4.4. Los difractogramas de las tres muestras son similares entre sí y nuevamente se observa la fase hexagonal. También en este caso se observa que los picos de las muestras calcinadas a menor temperatura presentan picos más anchos. En la muestra de menor temperatura de calcinación puede notarse que hay picos más angostos y otros más anchos, lo que sugiere efectos anisotrópicos en la forma de los nanocristales (lo cual es esperable para una estructura hexagonal) o por deformaciones o tensiones en alguna dirección privilegiada.

Por último, la Figura 4.5 presenta los difractogramas de las muestras del Grupo 3, con resultados similares a los obtenidos para los Grupos 1 y 2: nuevamente se retuvo la fase hexagonal, independientemente del tratamiento térmico utilizado. En este caso no se observó una diferencia marcada en los anchos de los picos de difracción.

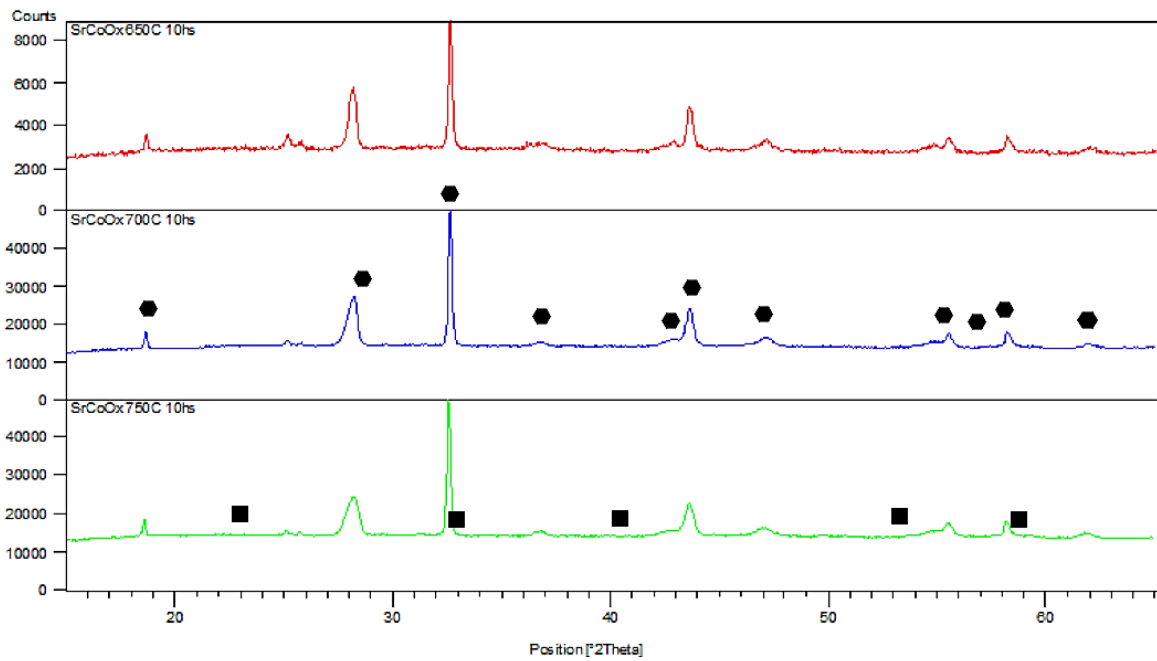


Figura 4.4: Difractogramas de las muestras correspondientes al Grupo 2.

■ Fase cúbica; ● Fase hexagonal.

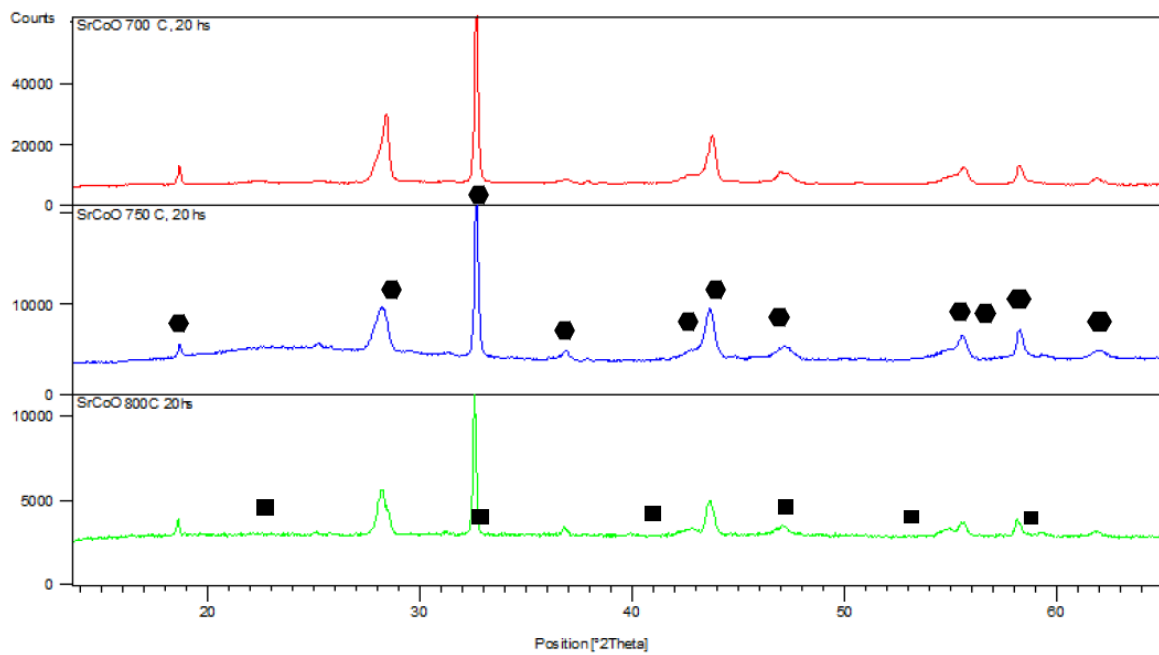


Figura 4.5: Difractogramas de las muestras correspondientes al Grupo 3.

■ Fase cúbica; ● Fase hexagonal.

Teniendo en cuenta estos primeros resultados exploratorios y analizando los tratamientos térmicos propuestos en la literatura [3,4], se consideró que era conveniente aumentar la temperatura del primer tratamiento térmico, ya que posiblemente haya sido demasiado baja y por lo tanto los residuos orgánicos no hayan sido eliminados por

completo. Por lo tanto, se preparó una segunda tanda de muestras con un tratamiento térmico primario de 500 °C y para la calcinación se eligieron temperaturas de 750 y 800 °C durante 5, 10 y 20 horas. Para la presentación de los resultados, se eligieron dos grupos, en función de la temperatura de calcinación:

Grupo 1:

SCO-750-5: T = 750 °C, t = 5 h

SCO-750-10: T = 750 °C, t = 10 h

SCO-750-20: T = 750 °C, t = 20 h

Grupo 2:

SCO-800-5: T = 800 °C, t = 5 h

SCO-800-10: T = 800 °C, t = 10 h

SCO-800-20: T = 800 °C, t = 20 h

Los difractogramas obtenidos para las muestras del Grupo 1 de la segunda tanda se presentan en la Figura 4.6. Se observa que los tres son muy similares, tanto en los picos presentes como en cuanto a la forma de los mismos (lo que sugiere que tienen una morfología similar). Nuevamente se confirma que domina la fase hexagonal, con la presencia de algunas impurezas, que se observan.

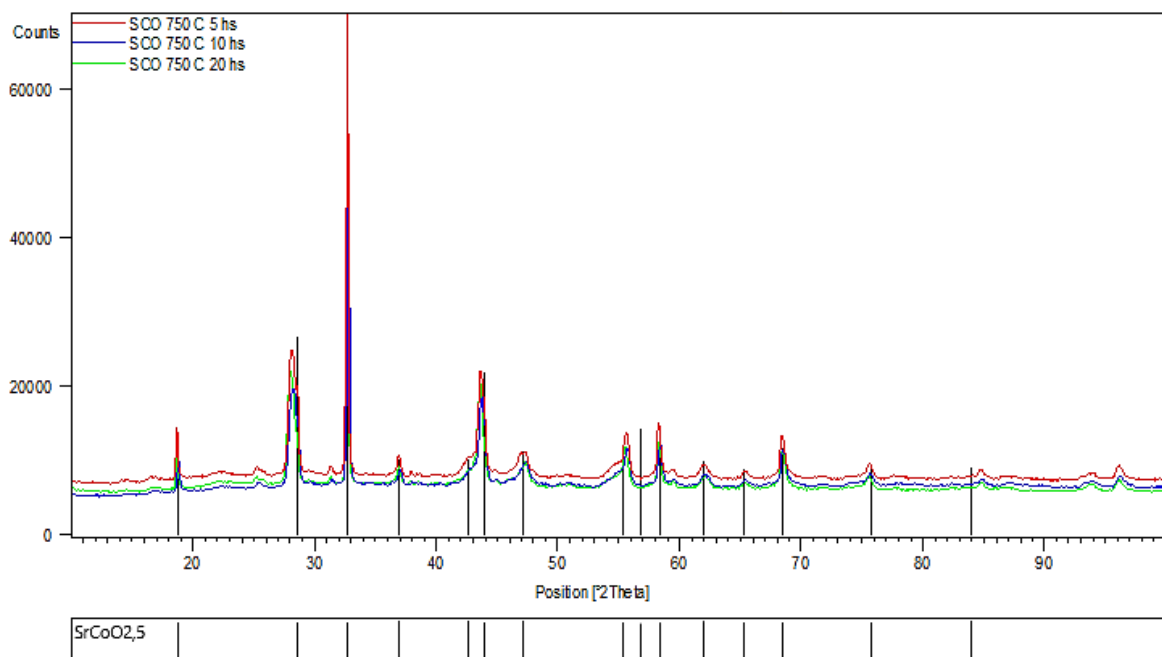


Figura 4.6: Difractogramas del Grupo 1 de la segunda tanda, que fueron calcinados a 750 °C durante distintos tiempos, comparados con el patrón de la fase hexagonal.

Con el objetivo de identificar las impurezas, los difractogramas se compararon con los patrones disponibles en la base de datos PDF-2 del ICDD. En la Figura 4.7 se muestran gráficamente las reflexiones de la muestra SCO-750-10, comparadas con los patrones de la base de datos. Puede verse que la componente mayoritaria es la fase hexagonal del $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (con datos de difracción de rayos X de laboratorio no puede asegurarse el contenido de oxígeno), mientras que la fase secundaria dominante es Co_3O_4 y se confirma la presencia de picos débiles de la fase cúbica del SrCO_3 . Para las muestras SCO-750-5 y SCO-750-20, se observaron las mismas fases.

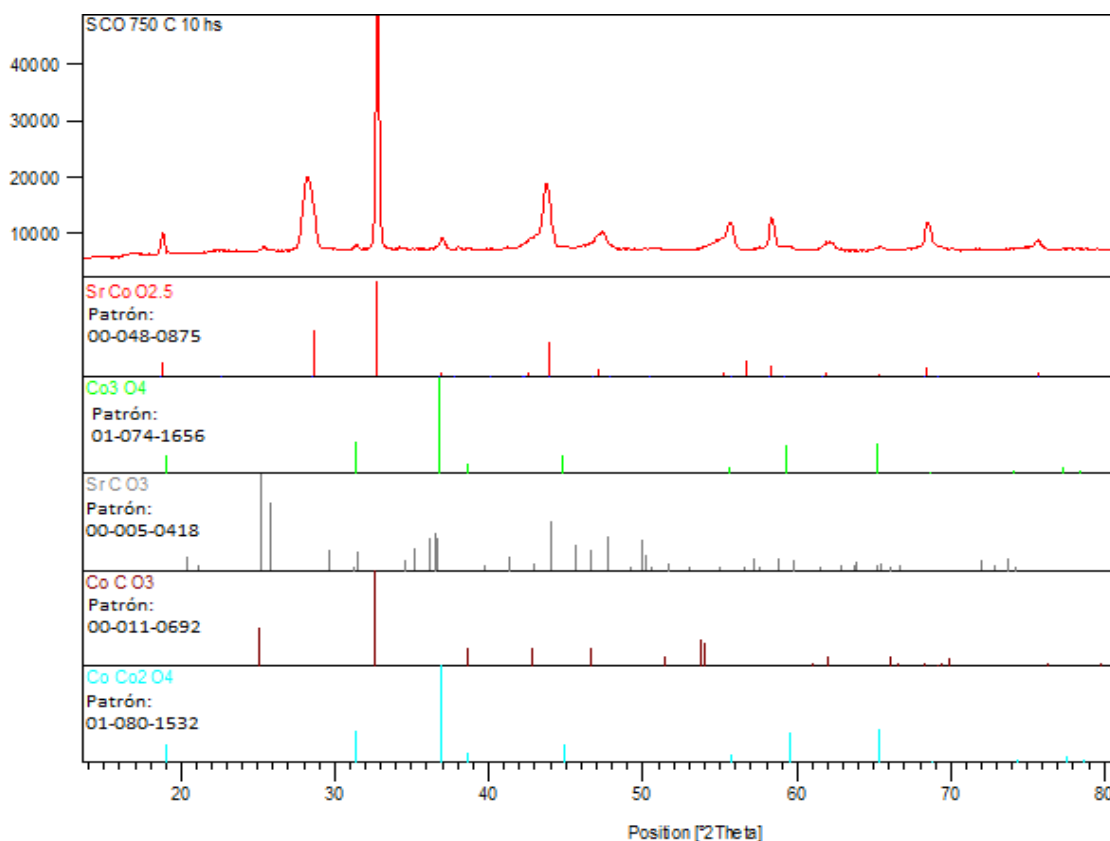


Figura 4.7: Difractograma de la muestra SCO-750-10 y patrones seleccionados de la base de datos PDF-2 del ICDD.

Para confirmar los resultados del análisis cualitativo, para cada muestra se construyó una tabla similar a la Tabla 4.1, que corresponde al caso de la SCO-750-10. La misma permite visualizar si todos los picos de la muestra tienen asignado uno de alguna de las fases seleccionadas. En el caso de esta muestra, la tabla permite confirmar que corresponde a $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ hexagonal con impurezas de SrCO_3 y Co_3O_4 .

Tabla 4.1: Asignación de los picos de la muestra SCO-750-10 a picos de SrCoO_{3-δ} hexagonal, SrCO₃ y Co₃O₄.

Muestra N° 2	SrCoO _{2,50} Patrón: 00-048-0875	SrCO ₃ Patrón: 00-038-1148	Co ₃ O ₄ Patrón: 01-074-1656
2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)
18,8292	18,785		
			19,001
		20,319	
		21,101	
25,3205		25,172	
		25,803	
28,6703	28,578		
		29,615	
31,4174		31,261	31,272
		31,498	
32,7827	32,729		
		34,522	
		35,108	
		36,176	
		36,527	
36,9748	36,915	36,633	36,848
38,0018			38,550
		39,772	
40,054			
		41,323	
	42,570		
		42,963	
43,66	43,962		
		44,083	44,813
		45,643	
		46,563	
47,3169	47,072	47,694	
		49,173	49,086
		49,923	
		50,274	
50,8144		50,605	
		51,643	
		53,035	
54,808		54,994	
55,6187	55,296		55,658

55,8005			
	56,745	56,646	
		57,246	
		57,634	
58,3443	58,357	58,864	
59,4543		59,824	59,360
		61,472	
62,1716	61,936		
		62,813	
		63,707	
		63,927	
65,4323	65,341	65,222	65,239
		65,464	
		66,123	
68,4497	68,425	66,634	68,633
			69,746
72,0119			
		72,014	
		72,824	74,125
75,5989	75,727		
77,7644			77,347
			78,411

En este análisis es importante que todos picos de la muestra sean asignados, pero no necesariamente deben estar presentes en la muestra todos los picos de las fases identificadas, ya que pueden ser picos de poca intensidad, aún cuando se trate de una fase con alta concentración, o bien tratarse de picos de intensidad intermedia de fases en muy baja concentración. También puede haber efectos de orientación preferencial que pueden suprimir algunas reflexiones.

Con respecto al Grupo 2 de la segunda tanda, se obtuvieron resultados similares a los del Grupo 1. Por ejemplo, en la Figura 4.8 se muestra gráficamente la comparación de las reflexiones de la muestra SCO-800-10 con las bases de datos de difracción de polvo ICDD. Se encontró nuevamente una alta concentración de fase $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ hexagonal con Co_3O_4 como impureza (en este caso no se detectan picos del SrCO_3).

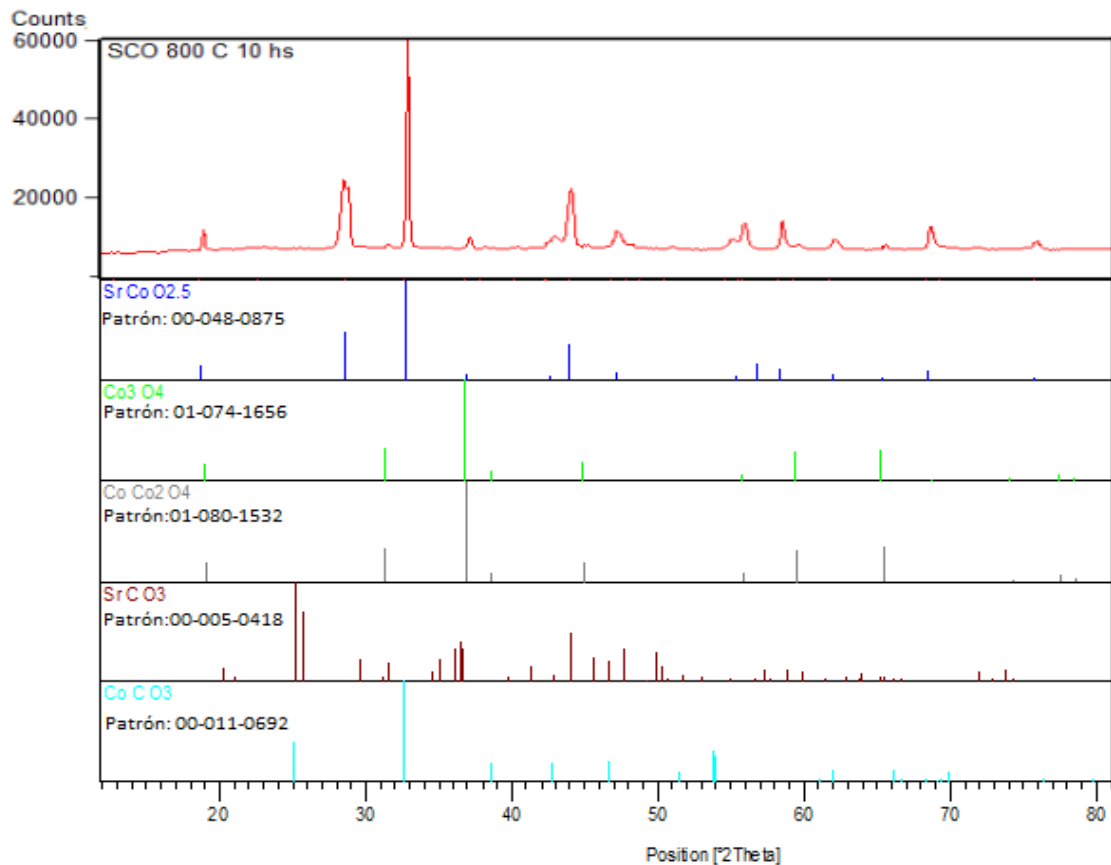


Figura 4.8: Difractograma de la muestra SCO-800-10 y patrones seleccionados de la base de datos PDF-2 del ICDD.

Haciendo una comparación general de los resultados obtenidos para los dos grupos de muestras, se encontró que ambos resultaron con características muy similares y las mismas fases presentes, pero para 800 °C las fases secundarias se presentaron en menor proporción con respecto a las muestras a 750 °C. Estas últimas presentaron picos levemente más anchos. Este efecto, posiblemente relacionado con el tamaño medio de los cristales, se discutirá a continuación.

En las muestras de menor temperatura de calcinación, se hizo un estudio del ensanchamiento de los picos, con el objetivo de determinar el tamaño medio de cristal utilizando la ecuación de Scherrer. Este análisis resultó complejo, ya que se encontró que algunas reflexiones de la fase hexagonal son muy anchas y otras muy angostas. Si el ensanchamiento de los picos fuera únicamente debido al tamaño de cristalita, esto se interpreta como cristales anisotrópicos con una dimensión mucho menor que las otras. Descontando el ancho instrumental, para las muestras del Grupo 1 de la segunda tanda (muestras calcinadas a 750 °C) se encontró que el tamaño medio de cristal determinado con el pico (101) es $D_{101} = (17 \pm 2)$ nm mientras que para el pico (110) se obtuvo $D_{110} = (56 \pm 6)$ nm. Si bien no conocemos la forma de los cristales, es habitual que en el sistema

hexagonal crezcan con base hexagonal, ya sea alargados (como barra) o achatados. Por el análisis realizado, estaríamos en este último caso. Es interesante notar que en la literatura hay menciones de otros autores que observaron una anisotropía en el ensanchamiento de los picos de difracción [5], pero no se profundizó en el análisis.

Por último, es importante tener presente que el ensanchamiento de los picos en los difractogramas de rayos X no necesariamente tiene que estar causado por tamaño finito de cristal, sino que podría deberse a deformaciones, inhomogeneidades en composición, defectos en la estructura cristalina, etc. Por lo tanto, es importante realizar estudios complementarios por otras técnicas, que nos permitan obtener mayor información del material. A continuación, se presenta el análisis efectuado por microscopía electrónica, el cual lamentablemente no pudo realizarse en todas las muestras, ni permitió obtener resultados concluyentes en cuanto a la forma de las cristalitas. Por este motivo, nuestro grupo de investigación tiene planeado continuar estudiando a futuro la forma y dimensiones de las cristalitas de la fase hexagonal, tanto por el análisis de la forma de los picos de difracción y su ensanchamiento (por ejemplo, existen rutinas en programas de análisis por el método de Rietveld orientadas a este tipo de estudio), como por microscopía electrónica de transmisión.

4.1.2 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM) fue realizada tanto en modo campo claro, como en campo oscuro. En este último caso, lo interesante es que la imagen se genera a partir de un haz difractado y por lo tanto se obtiene información de la porción de la muestra que difracta en forma coherente, es decir, que permite ver las cristalitas.

En las Figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12 se muestran las imágenes resultantes e histogramas de distribución de tamaño de grano que se construyeron con las imágenes obtenidas, de las muestras: SCO-750-20; SCO-800-20; SCO-1000-5 y SCO-750-5, respectivamente. Es importante recordar que las 3 primeras muestras correspondieron a la primera tanda, mientras que la última corresponde a la segunda.

En relación a la discusión anterior sobre el tamaño medio de cristalita para las muestras calcinadas a 750 °C, pudo confirmarse la existencia de cristales de tamaños nanométricos, con dimensiones compatibles con lo determinado por difracción de rayos X mediante el análisis de ancho de pico, pero no pudo identificarse claramente la forma de los mismos.

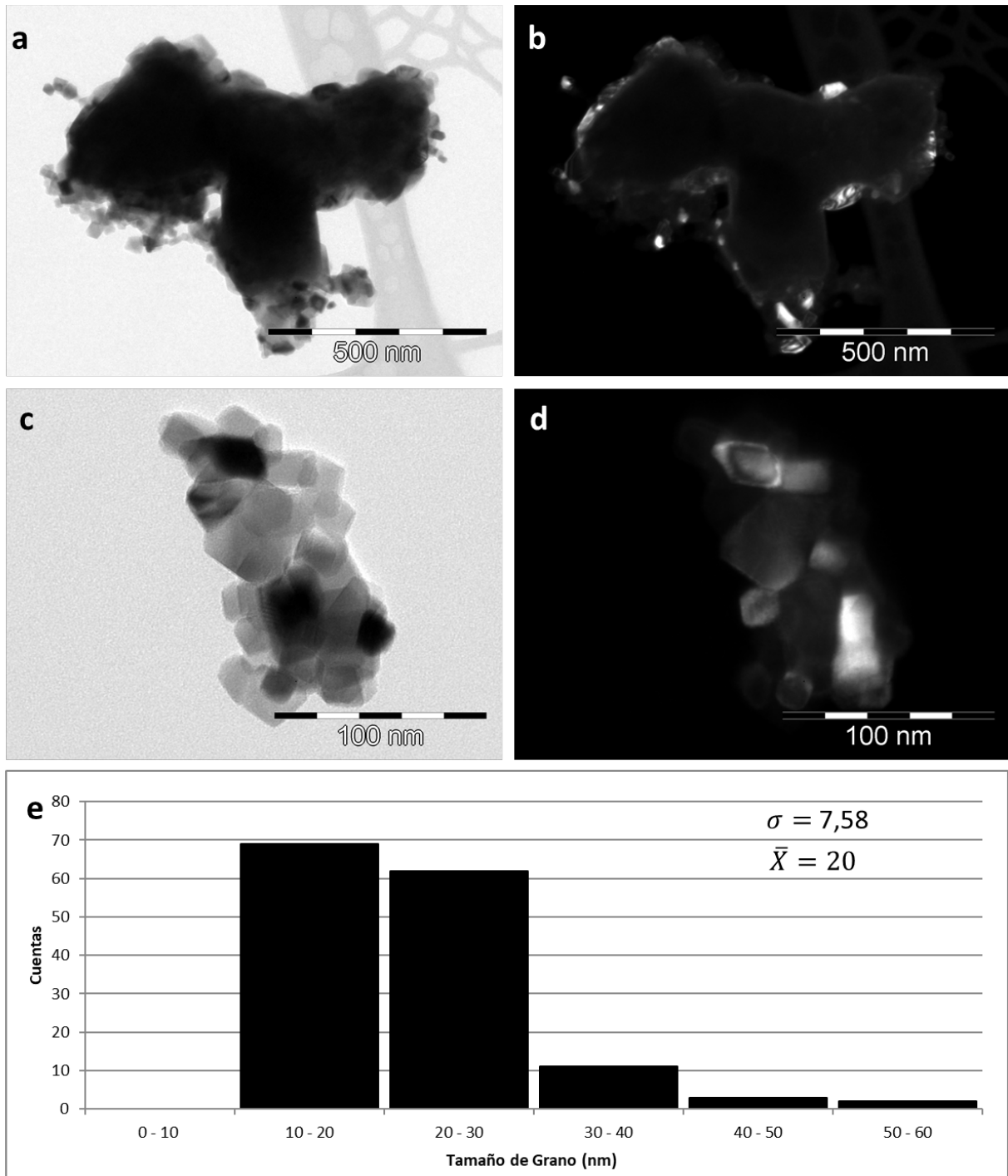


Figura 4.9: Imágenes TEM adquiridas en la muestra SCO-750-20. a) Imagen de campo claro y b) campo oscuro de un aglomerado con tamaño de más de 200 nm. c) Imagen de campo claro y d) campo oscuro mostrando la formación de aglomerados de partículas nanométricas. e) Histograma de distribución de tamaños de grano con factores estadísticos.

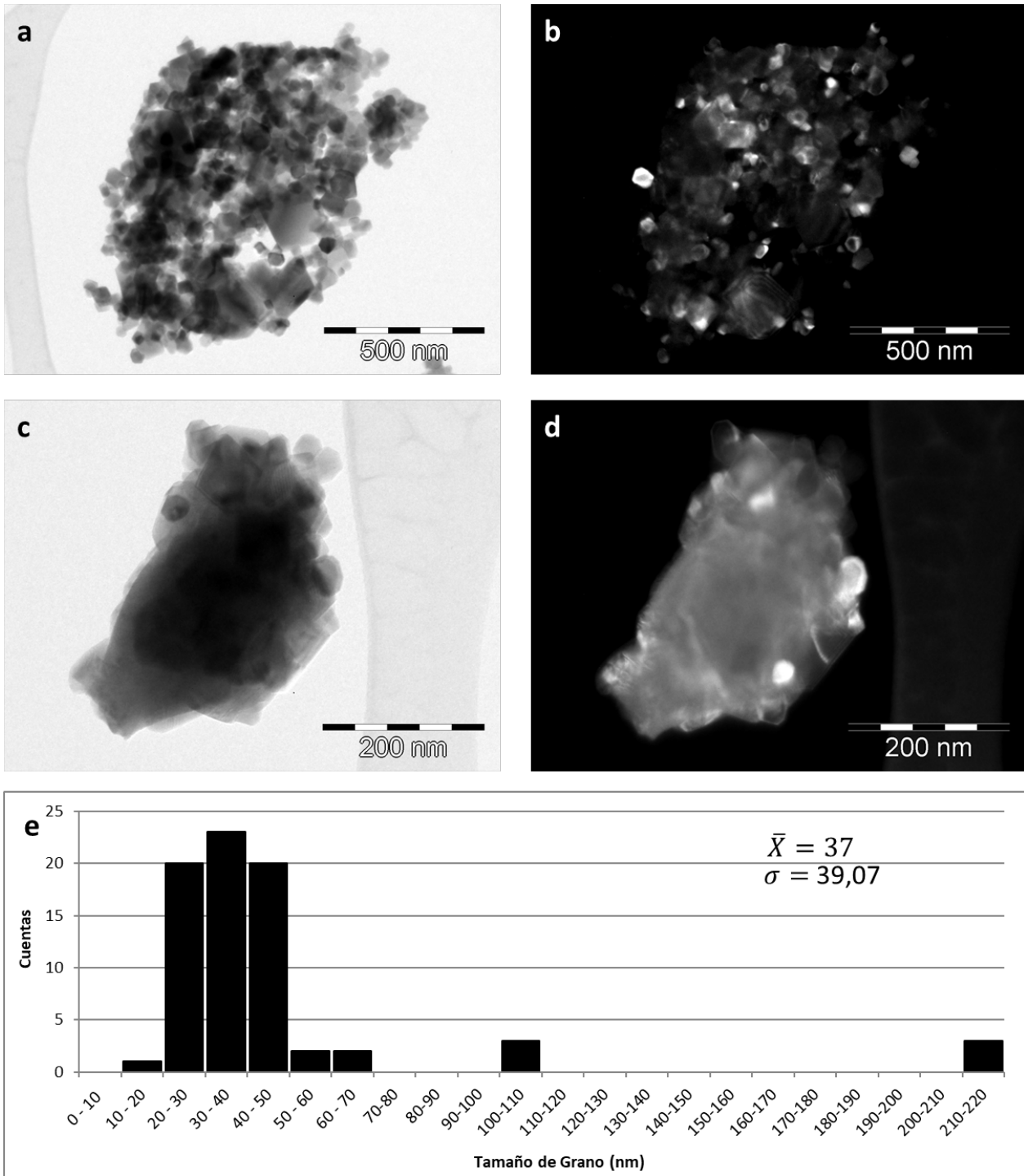


Figura 4.10: Imágenes TEM adquiridas en la muestra SCO-800-20. a) Imagen de campo claro y b) campo oscuro mostrando la formación de aglomerados de partículas nanométricas de menos y de más de 100 nm. c) Imagen de campo claro y d) campo oscuro de un aglomerado con tamaño de más de 200 nm. e) Histograma de distribución de tamaños de grano con factores estadísticos.

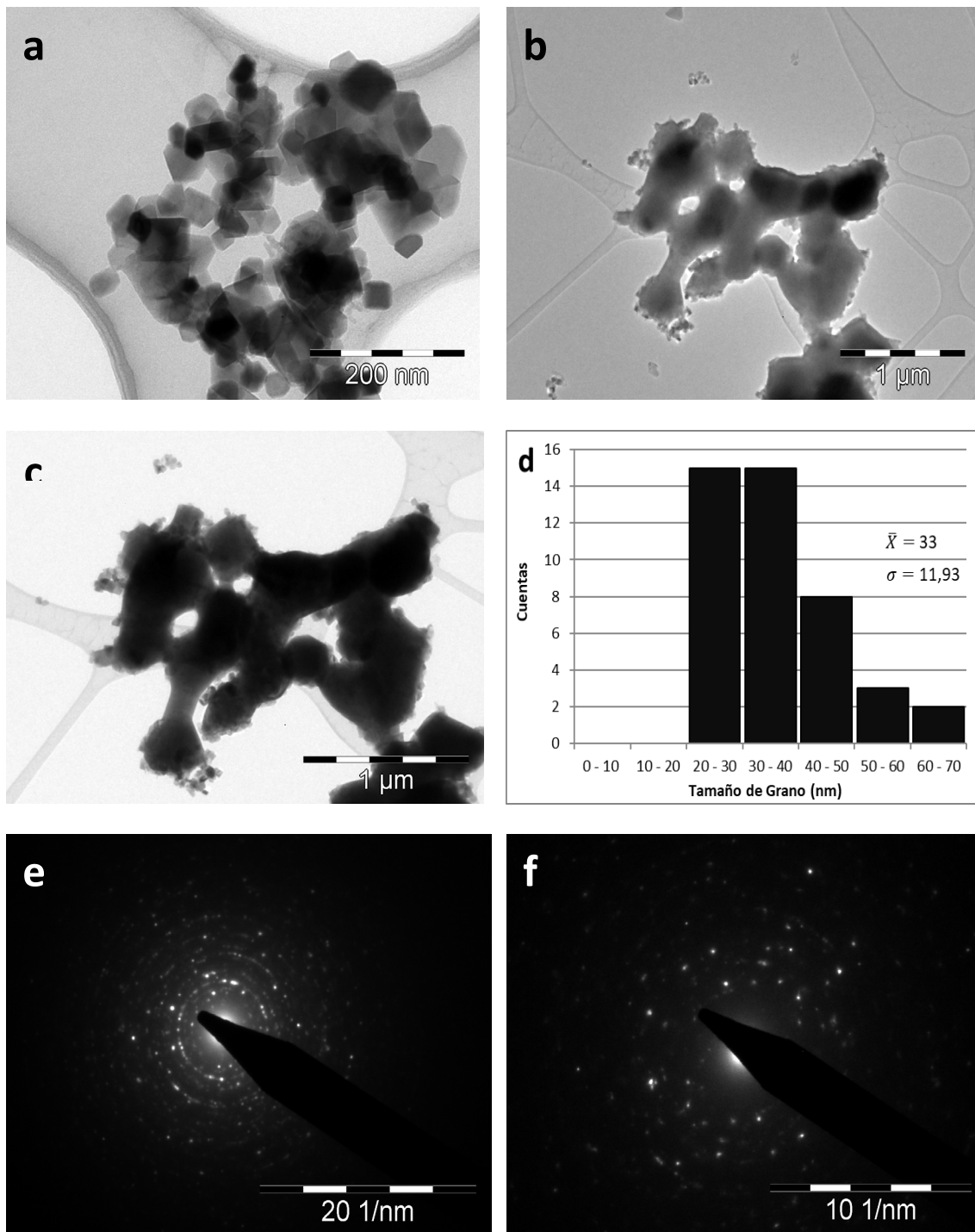


Figura 4.11: Imágenes TEM adquiridas en la muestra SCO-1000-5. a) Imagen de campo claro mostrando la formación de aglomerados de partículas nanométricas. b) y c) Imagen de campo claro de un aglomerado con tamaño micrométrico. d) Histograma de distribución de tamaños de grano con factores estadísticos. e) y f) Patrones de difracción de electrones.

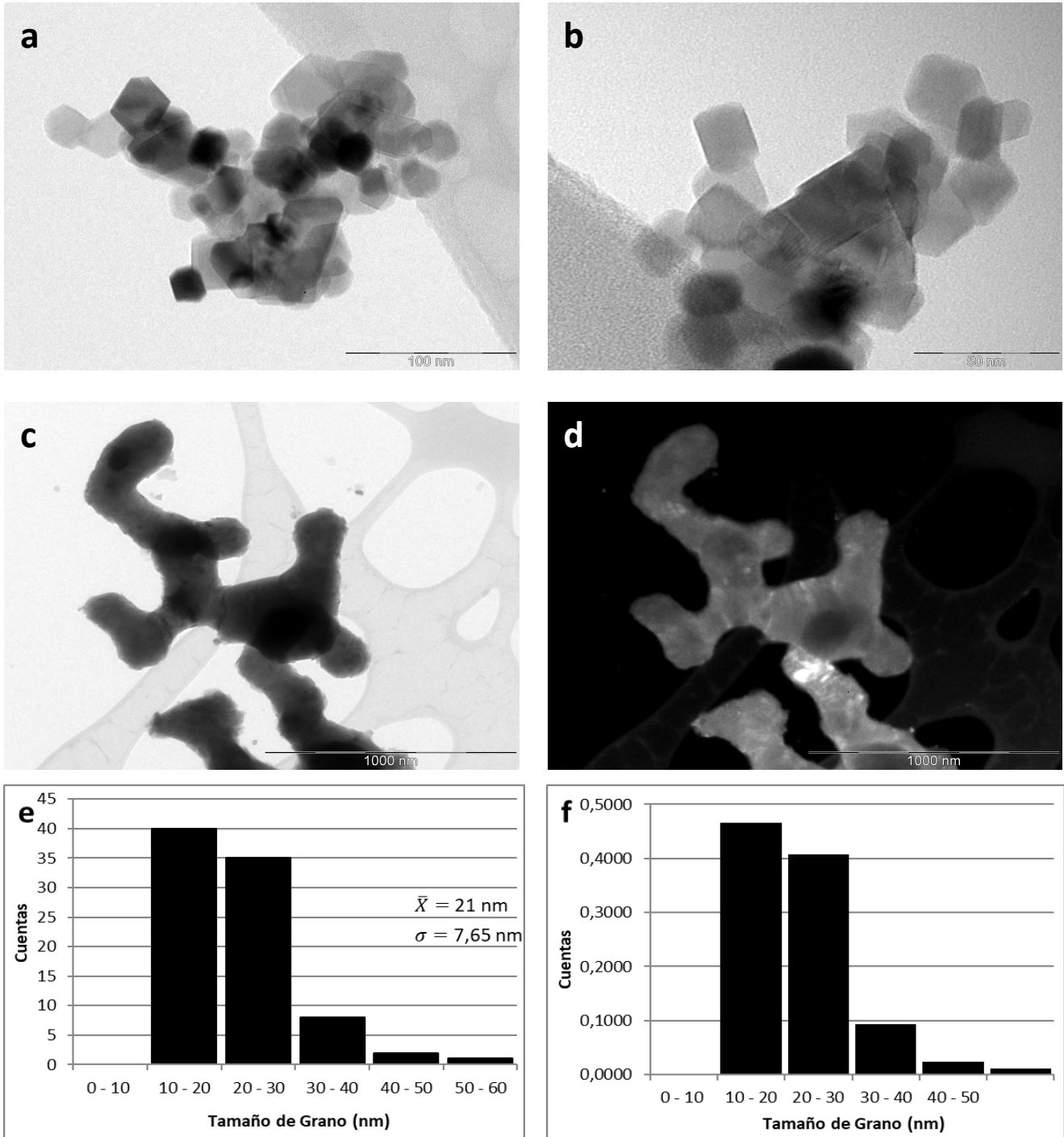


Figura 4.12: Imágenes TEM adquiridas en la muestra SCO-750-5 correspondiente al segundo lote de muestras. a) Imagen de campo claro y b) campo oscuro mostrando la formación de aglomerados de partículas nanométricas. c) Imagen de campo claro y d) campo oscuro de un aglomerado con tamaño micrométrico. e) Histograma de distribución de tamaños de grano con factores estadísticos. f) Histograma normalizado.

En todos los casos, tanto para el primer lote de muestras como para el segundo, las muestras están divididas en una mezcla de partículas nanométricas y partículas más

grandes. Estas últimas no son aglomerados de partículas, sino que parecerían ser partículas nanométricas que sufrieron un proceso de sinterización y armaron una partícula micrométrica. Esto puede observarse en el hecho de que se ven cuellos de sinterizado entre las partículas grandes y bordes bien planos, que no sería el caso si fueran aglomerados solamente.

Además, como puede apreciarse en la Figura 4.11, los patrones de difracción de electrones no dan anillos concéntricos completos, como se vería si fuera un aglomerado de partículas nanométricas, sino que se ven puntos, de modo que corresponden a pocos cristales.

Con respecto a los histogramas, al incrementar la temperatura de síntesis de 750 a 1000 °C se observa un incremento en el tamaño de las partículas, esto se puede observar en las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11, en los corrimientos de las barras hacia la derecha. Las muestras calcinadas a menor temperatura, 750 °C, están compuestas por partículas de tamaños entre 10 y 20 nm, mientras que en las muestras sintetizadas a 800 °C y 1000 °C se observan tamaños de partícula medio de entre 30 y 40 nm.

A su vez, puede verse claramente en la Figura 4.10 (que corresponde a la muestra SCO-800-20) la presencia de partículas de tamaño de grano mayor a 100 nm. Los datos presentados en dicha figura se ajustan a una distribución normal. Una desviación estándar mayor que la media es indicativa de una sobredispersión, la cual es esperable debido a la diferencia de tamaños entre los dos tipos de partículas.

4.1.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido

El análisis de la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM) se efectuó en el caso de las muestras del segundo lote, para las cuales la temperatura del primer tratamiento térmico se había modificado de 300°C a 500 °C.

En la Figura 4.13 se presentan micrografías SEM correspondientes a las muestras SCO-750-5, SCO-750-10 y SCO-800-20. Puede observarse que la morfología corresponde a partículas esféricas aglomeradas. A su vez, puede confirmarse la presencia de dos tipos de partículas, unas nanométricas y otras más grandes. También, en todas las imágenes pueden verse los cuellos de sinterizado que se habían notado en las imágenes de TEM.

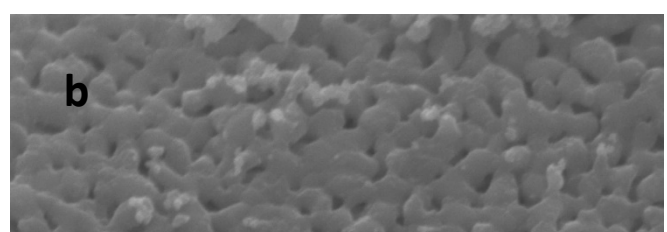
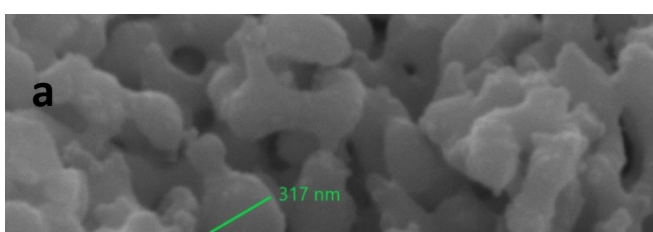


Figura 4.13. Micrografías SEM de los nanopulvos sinterizados por liquid-mix. a) Muestra SCO-750 °C-5 h b) Muestra SCO-750 °C-10 h. c) y d) Muestra SCO-800 °C-20 h

4.1.4 Análisis químico por espectroscopía dispersiva en energía

El análisis elemental por espectroscopía dispersiva en energía (EDS) permitió verificar la composición promedio de las muestras y la homogeneidad de la distribución del Sr y del Co. Por ejemplo, la Figura 4.14 se presenta el espectro de la muestra SCO-800-5 hs. En la tabla que se muestra dentro de la misma figura se presentan los resultados obtenidos de su análisis.

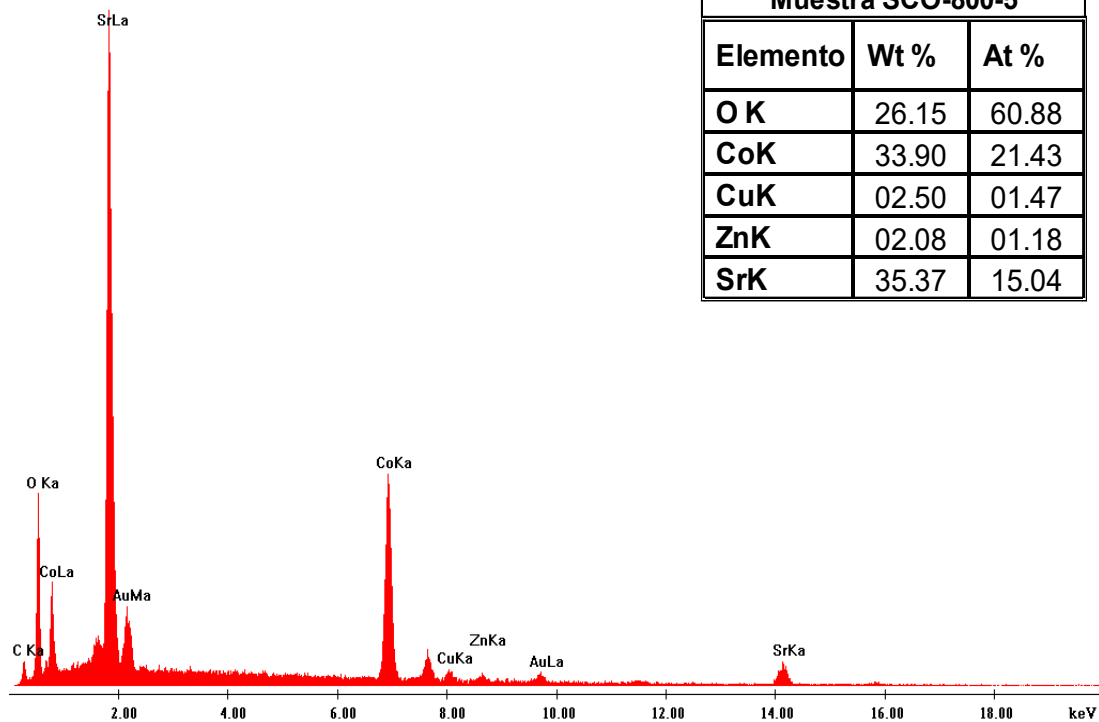


Figura 4.14: Espectro EDS correspondiente a la muestra SCO-800°C-5 hs en donde se indican los elementos identificados. La tabla muestra el resultado del análisis cuantitativo (porcentajes en peso y atómico). Los elementos que no corresponden al compuesto estudiado se deben a la grilla utilizada como portamuestra o a la preparación de la misma (en el espectro se ven picos de Au).

Los resultados del análisis elemental indican que el Sr y el Co están en la relación estequiométrica buscada. Esto se verificó al hacer un análisis en promedio de la muestra, es decir al analizar sobre una región grande. Sin embargo, al analizar la homogeneidad en composición midiendo espectros EDS en regiones mucho más pequeñas se encontró que la distinta morfología de las partículas que se mencionó en los análisis por SEM y por TEM está relacionada con diferencias en composición, como se muestra en la Figura 4.15. Dicha figura, que corresponde a la muestra SCO-750°C-5 hs muestra que las partículas grandes tienen aproximadamente la composición estequiométrica esperada (o tienen una proporción apenas mayor de Sr, en comparación con el Co). En cambio, las partículas más pequeñas, nanométricas, tienen una composición rica en Co, con baja proporción de Sr, aproximadamente en una relación 10:90 o incluso 5:95 %at. Sr:Co.

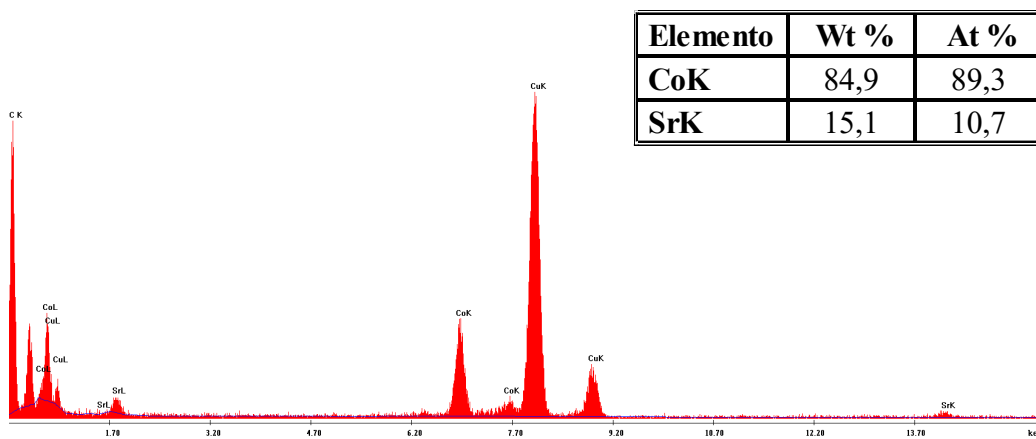
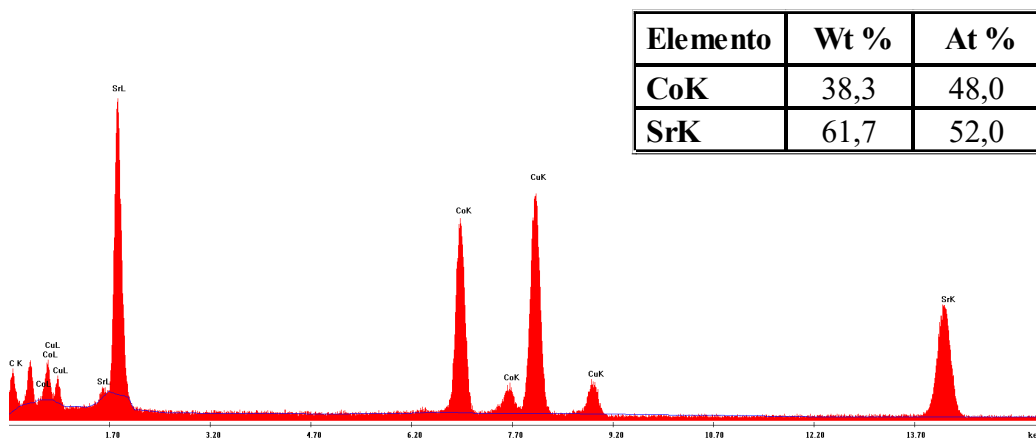


Figura 4.15: Muestra SCO-750°C-5 hs. a) Espectro EDS de partículas grandes y resultados del análisis. b) Espectro EDS de partículas chicas y resultados del análisis.

4.2 Nanotubos sintetizados por mojado de moldes poliméricos porosos

Para estas nanoestructuras se trabajó con la misma metodología descrita en la Sección 4.1 para los polvos nanocristalinos sintetizados por liquid-mix. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

Para el análisis de los resultados, las muestras se agruparon según la concentración molar de los cationes al preparar la solución precursora. En la siguiente imagen se detalla la agrupación de las muestras y su denominación para realizar el análisis: el Grupo 1 corresponde a las muestras preparadas usando con una concentración total de cationes en la solución precursora de 0,5 M, el Grupo 2 a las muestras obtenidas con una solución precursora con concentración de cationes de 1 M y, finalmente, el Grupo 3 a las muestras preparadas con una solución precursora

Para identificar la presencia de impurezas, se comparó los difractogramas con otros patrones de la base de datos PDF-2 del ICDD, como se hizo en la Sección 4.1. En la Figura 4.17 se muestra gráficamente la comparación del difractograma de la muestra SCO-800-200-0,5 con los patrones de la base de datos PDF-2 del ICDD. De este análisis surgió solamente la identificación de picos muy débiles del Co_3O_4 .

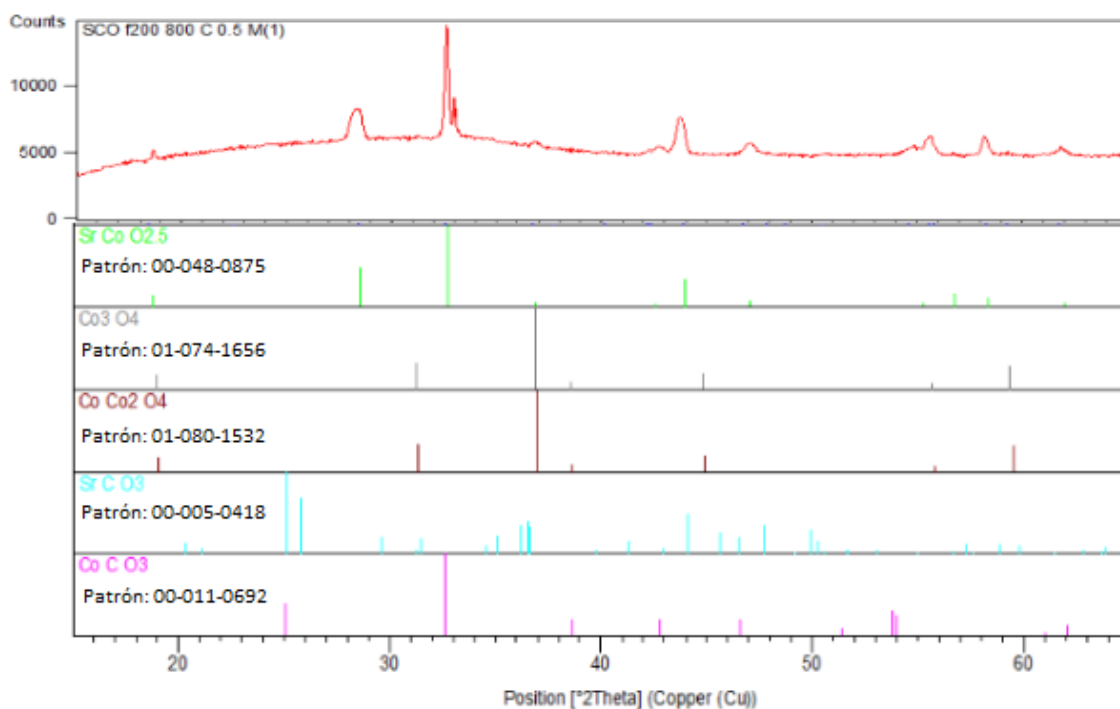


Figura 4.17. Difractograma de muestra SCO-800-200-0.5 y patrones seleccionados de la base de datos PDF-2 del ICDD.

Haciendo un análisis similar para la muestra SCO-800-800-0,5 se identificaron las mismas fases, pero con mayor intensidad para los picos de la fase cúbica del $\text{SrCoO}_{3-\delta}$.

Con respecto al Grupo 2, en la Figura 4.18 se presentan los difractogramas de las muestras SCO-750-800-1, SCO-700-400-1 y SCO-800-800-1. Nuevamente se encontró que todas presentan la fase hexagonal, pero en la muestra SCO-700-400-1 se encontró una cantidad muy importante de SrCO_3 (carbonato de Sr). Como veremos en lo que sigue, este compuesto se detectó en otras muestras posiblemente por la baja temperatura de calcinación.

La Figura 4.19 muestra la comparación del difractograma de la muestra SCO-800-800-1 con patrones de la base de datos PDF-2 del ICDD. En este caso se observa claramente que la fase principal es la hexagonal y como fases secundarias se encontraron SrCO_3 y CoO_4 .

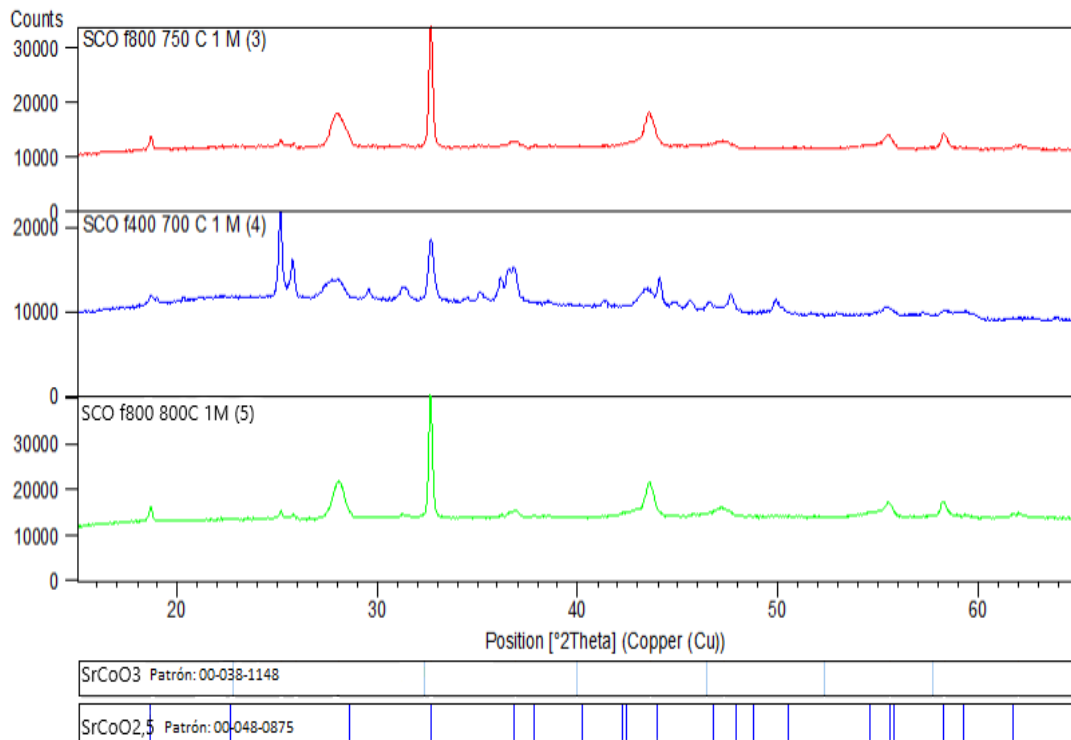


Figura 4.18. Difractogramas de las muestras con morfología de nanotubos, correspondientes al Grupo 2 (concentración de la solución precursora: 1 M).

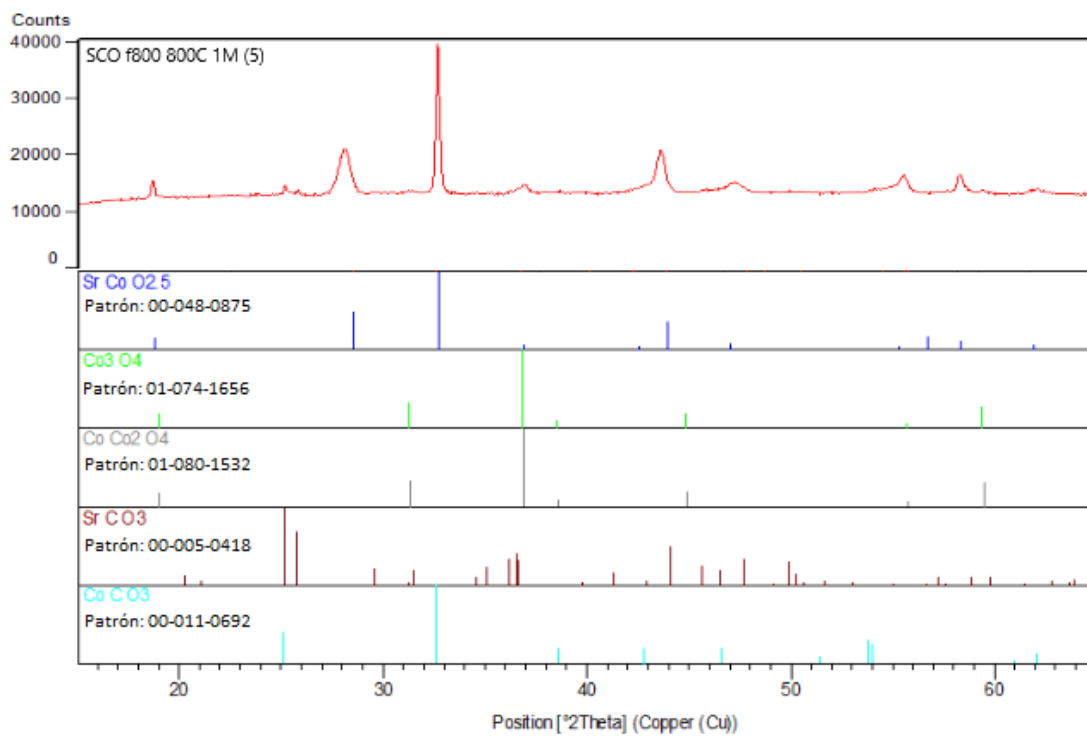


Figura 4.19. Difractograma de la muestra SCO-800-800-1 y patrones seleccionados de la base de datos PDF-2 del ICDD.

En el caso del Grupo 3, como se muestra en la Figura 4.20, nuevamente la fase mayoritaria es la fase hexagonal, pero se observan otros picos indicando la presencia de fases secundarias. En especial la muestra SCO-750-200-1,5 presenta muchos picos adicionales con intensidad importante.

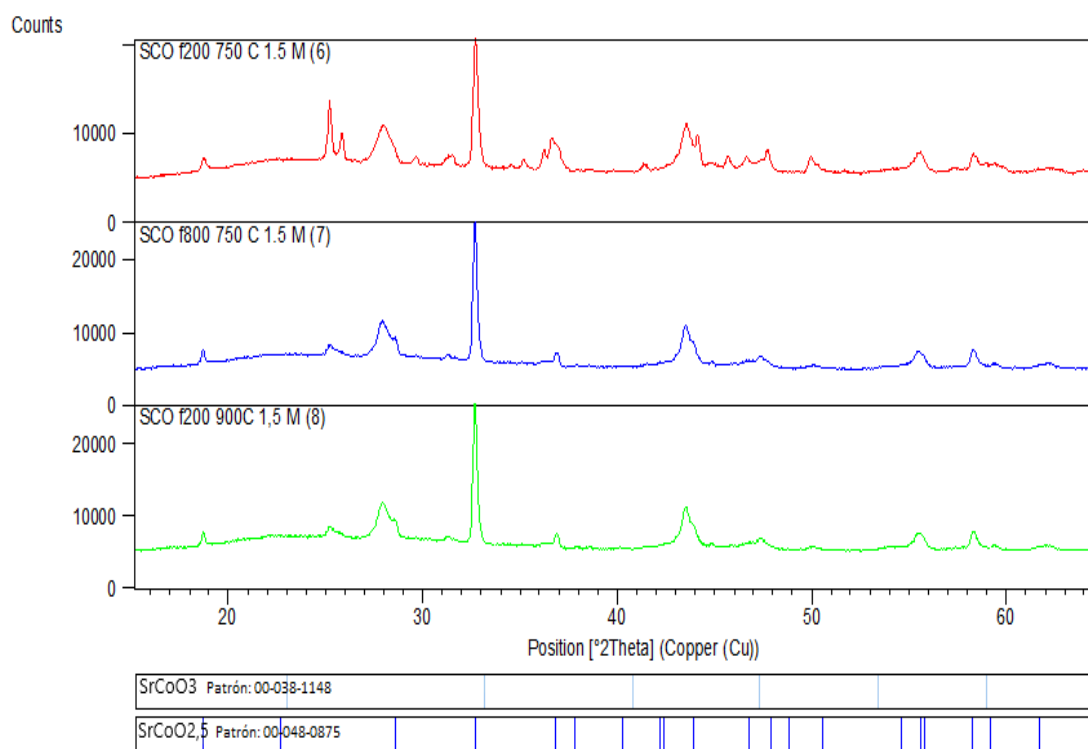


Figura 4.20: Difractogramas de las muestras con morfología de nanotubos, correspondientes al Grupo 3 (concentración de la solución precursora: 1,5 M).

La Figura 4.21 presenta el difractograma de la muestra SCO-750-200-1,5 en comparación con los patrones seleccionados de la base de datos PDF-2 del ICDD. Las fases mayoritarias fueron la fase hexagonal del $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ y el carbonato de estroncio (SrCO_3). Además, se detectó una pequeña proporción de Co_3O_4 . Las otras muestras de este grupo presentaron las mismas fases (al igual que las muestras del Grupo 2).

En resumen, los resultados de difracción de rayos X obtenidos para los nanotubos sintetizados por mojado de moldes porosos únicamente indicaron que hay una alta concentración de la fase cúbica deseada en las muestras preparadas partiendo de una solución precursora con concentración de cationes metálicos de 0,5 M.

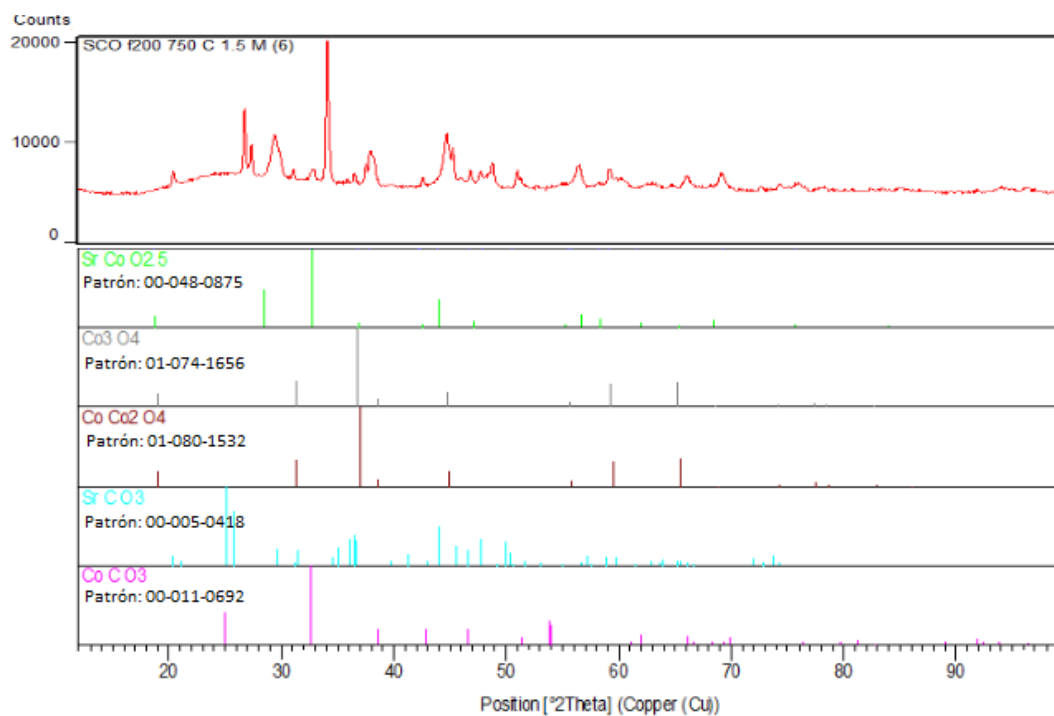


Figura 4.21: Difractograma de lamuestra SCO-750-200-1,5 comparado con patrones seleccionados de la base de datos PDF-2 del ICDD.

Como en el caso de las muestras sinterizadas por liquid-mix, se realizó un estudio del ensanchamiento de los picos de difracción para determinar las dimensiones de los nanocristales obtenidos. Nuevamente se encontró un efecto de anisotropía en la forma de las cristalitas de la fase hexagonal, que podría interpretarse como cristales achatados en el eje c. El menor tamaño de cristalitas resultó para las muestras del Grupo 1, que fueron sintetizadas con una concentración de cationes metálicos de 0,5 M, es decir, la concentración más baja. Los tamaños medios obtenidos utilizando la ecuación de Scherrer para estas muestras resultaron apenas inferiores a los determinados para el caso de los nanopulvos sintetizados por liquid-mix: $D_{101} = (15 \pm 2)$ nm y $D_{110} = (50 \pm 5)$ nm. Cabe destacar que las muestras pertenecientes al Grupo 1 fueron las únicas que presentaron picos de difracción claramente atribuibles a la presencia de la fase cúbica del $\text{SrCoO}_{3-\delta}$.

4.2.2 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión

Lamentablemente no fue posible analizar por TEM todas las muestras de nanotubos, sino que sólo pudieron analizarse las muestras SCO-750-200-1,5 y SCO-750-800-1,5. En las Figuras 4.22 y 4.23 se muestran las imágenes resultantes y los histogramas de distribución de tamaño de partícula que se construyeron con las imágenes obtenidas.

Al igual que en el caso de los nanopolvos sintetizados por liquid-mix, las muestras presentaron una mezcla de partículas relativamente grandes, de más de 200 nm, con nanopartículas mucho más pequeñas. Los pocos nanotubos que pudieron observarse estuvieron formados por estas partículas de menor tamaño.

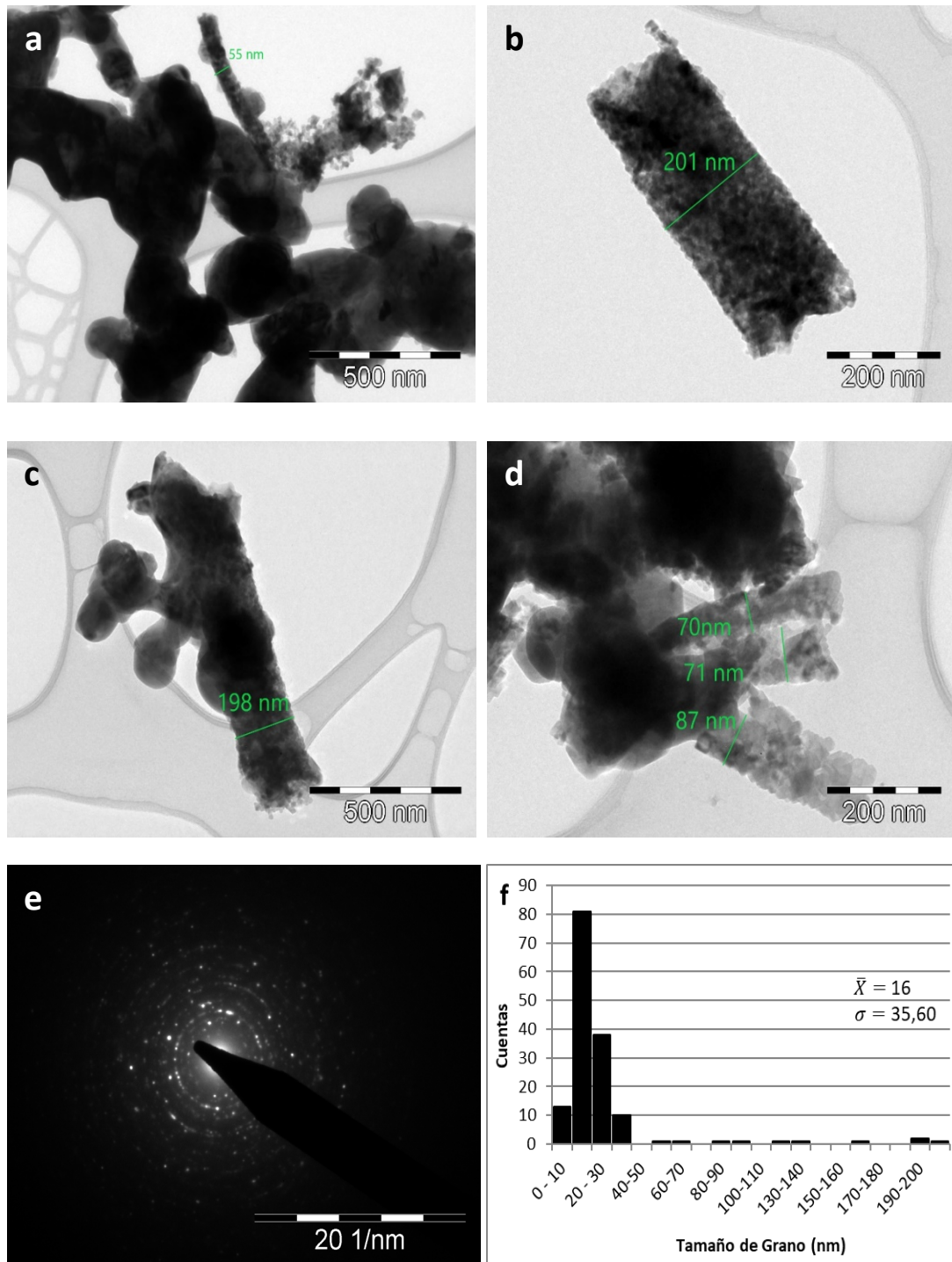


Figura 4.22: Imágenes TEM de la muestra SCO-750-200-1,5. a), b), c) y d) Imágenes tomadas en campo claro de Nanotubos formados. e) Patrón de Difracción de electrones. f) Histograma de distribución de tamaños de partículas.

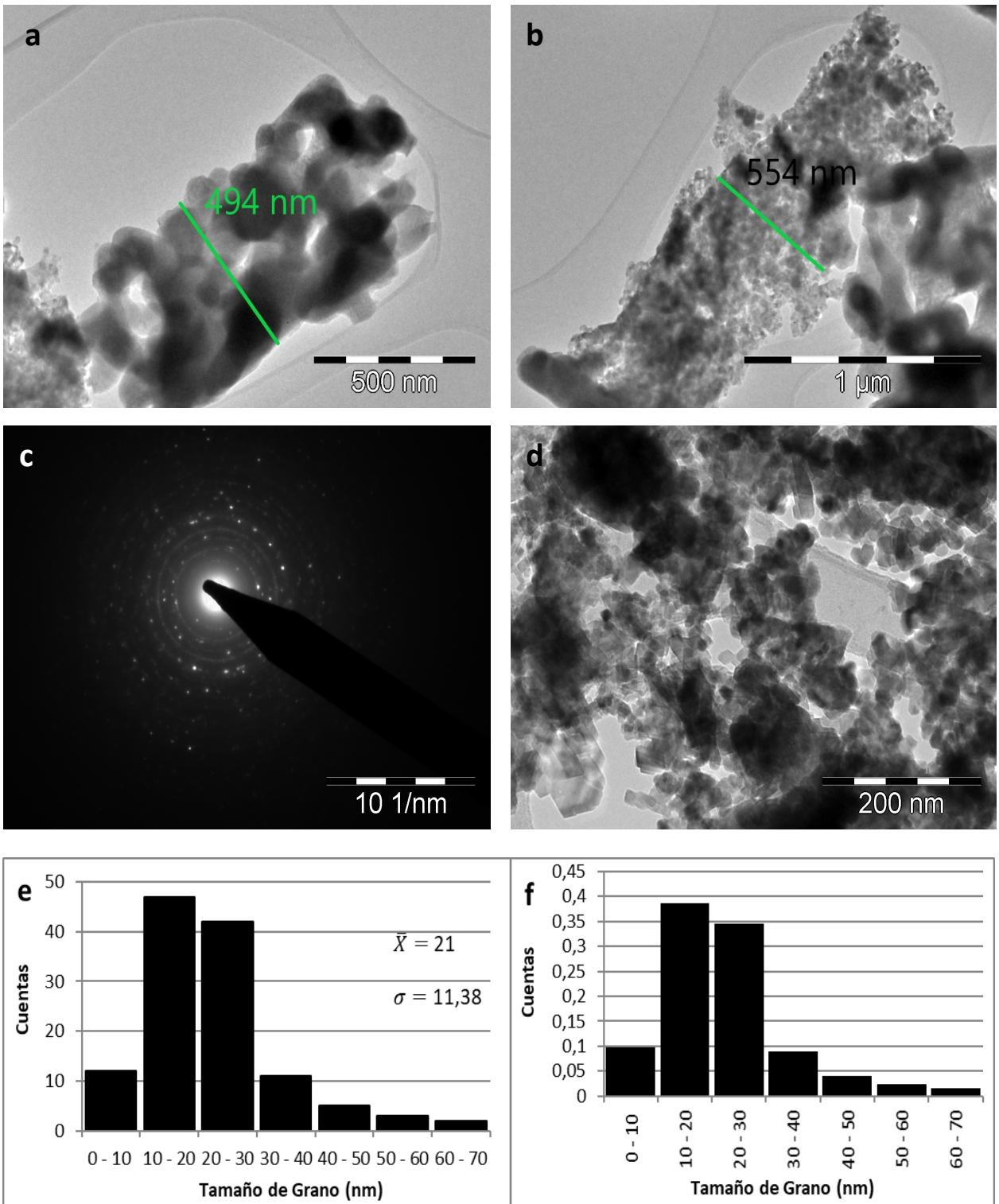


Figura 4.23: Muestra SCO-750-800-1,5. a) y b) Imágenes que muestran un intento de formación de estructuras tubulares. c) Patrón de difracción de electrones. d) Imagen que denota partículas chicas y grandes. e) y f) Histogramas de distribución de tamaños de partículas estándar y normalizado.

En la muestra SCO-750-200-1,5 (Figura 4.22), puede verse que se formaron nanotubos con un diámetro de 200 nm aproximadamente correspondiente al tamaño de poro del molde utilizado y estructuras de un diámetro menor. Los nanotubos formados están consolidados interiormente (es decir que no son huecos), lo que se aprecia mejor en las imágenes de SEM. Están formados por nanopartículas levemente aglomeradas.

Por otro lado, en la muestra SCO-750-800-1,5 (Figura 4.23), se observa que está comenzando la formación de nanotubos, pero sólo de forma aislada. Esto posiblemente pudo deberse al aumento del tamaño de poro del molde, lo que podría haber disminuido la capacidad de contacto y difusión entre las partículas porque la concentración utilizada no fue suficiente.

4.2.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.24 se observan las micrográficas SEM correspondientes a todas las muestras de nanotubos.

En las muestras correspondientes al Grupo 1, sintetizadas con una solución de baja concentración de cationes (0,5 M), se observaron partículas dispersas, sin formación de nanotubos, independientemente del tamaño del molde.

En el caso del Grupo 2 (concentración de la solución precursora: 1 M), se observa una formación inhomogénea de nanotubos en las tres muestras. Para las muestras con un tamaño de poro de 800 nm (SCO-750-800-1 y SCO-800-800-1) las estructuras formadas fueron muy porosas resultando difícil su estabilidad estructural, lo que podría ser debido a que la concentración no fue suficientemente alta para ese tamaño de poro. Por otro lado, la muestra SCO-700-400-1 presenta una porosidad mucho menor, pero la concentración o la temperatura pudieron haber influido en el crecimiento de la partícula impidiendo su estabilidad, ya que se ven partículas dispersadas y nanotubos deformados o rotos.

En el Grupo 3, muestras preparadas a partir de una solución con una concentración de cationes de 1,5 M, se observa la formación de nanotubos en la muestra SCO-750-200-1,5, pero no en toda la extensión de la misma debido a la presencia de partículas más grandes no tubulares. Cuando el tamaño de poro es mayor, conservando la misma temperatura y concentración (muestra SCO-750-800-1,5), los nanotubos formados son muy porosos nuevamente siendo inestables. A su vez, para la última muestra, SCO-900-200-1,5, se elevó la temperatura a 900 °C, pero al observar los resultados no se encuentra formación de nanotubos, sino solamente de estructuras que parecerían haber sufrido una sinterización, lo que podría indicar una temperatura excesiva.

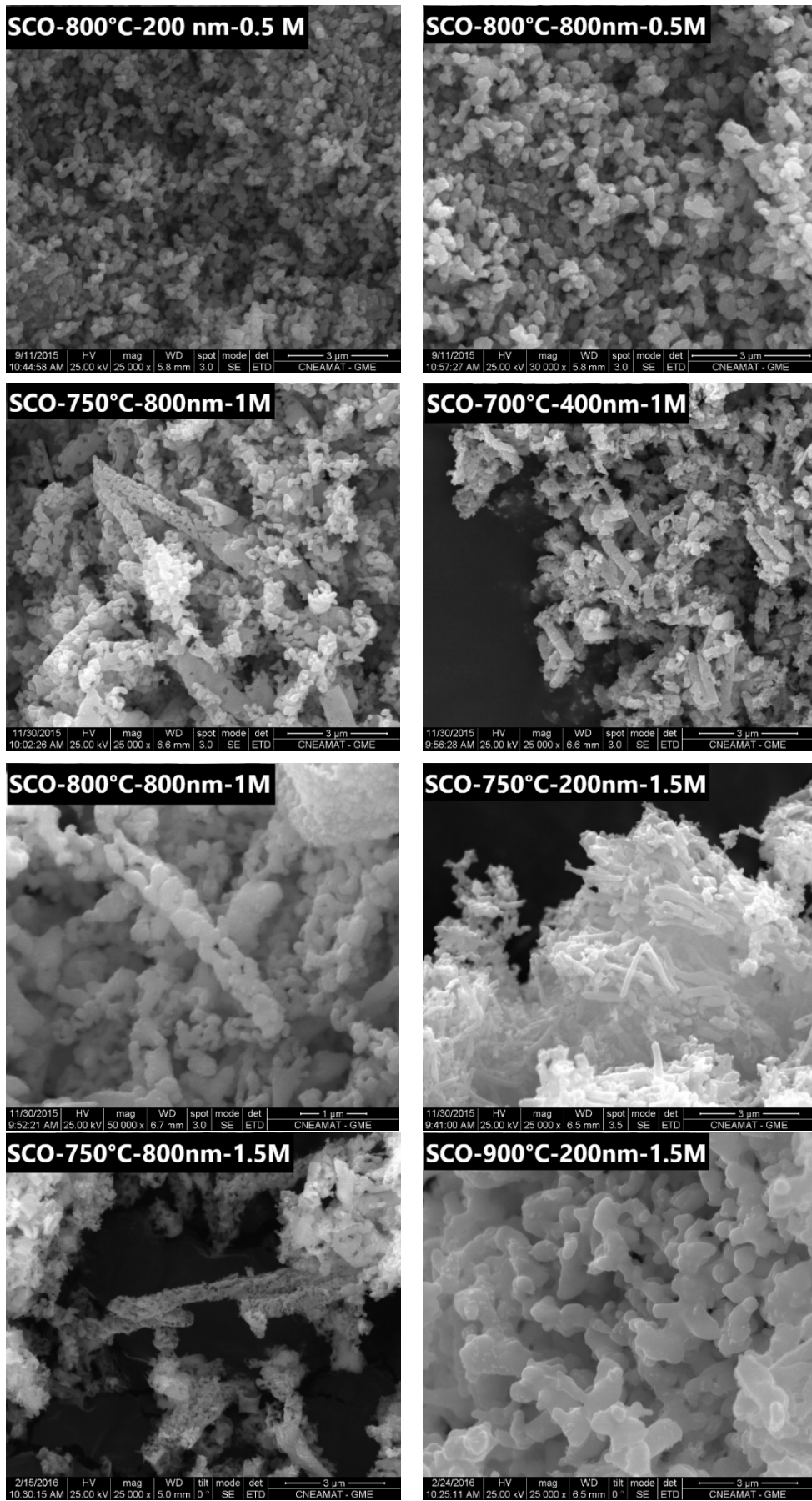


Figura 4.24. Micrografías SEM de las muestras de nanotubos.

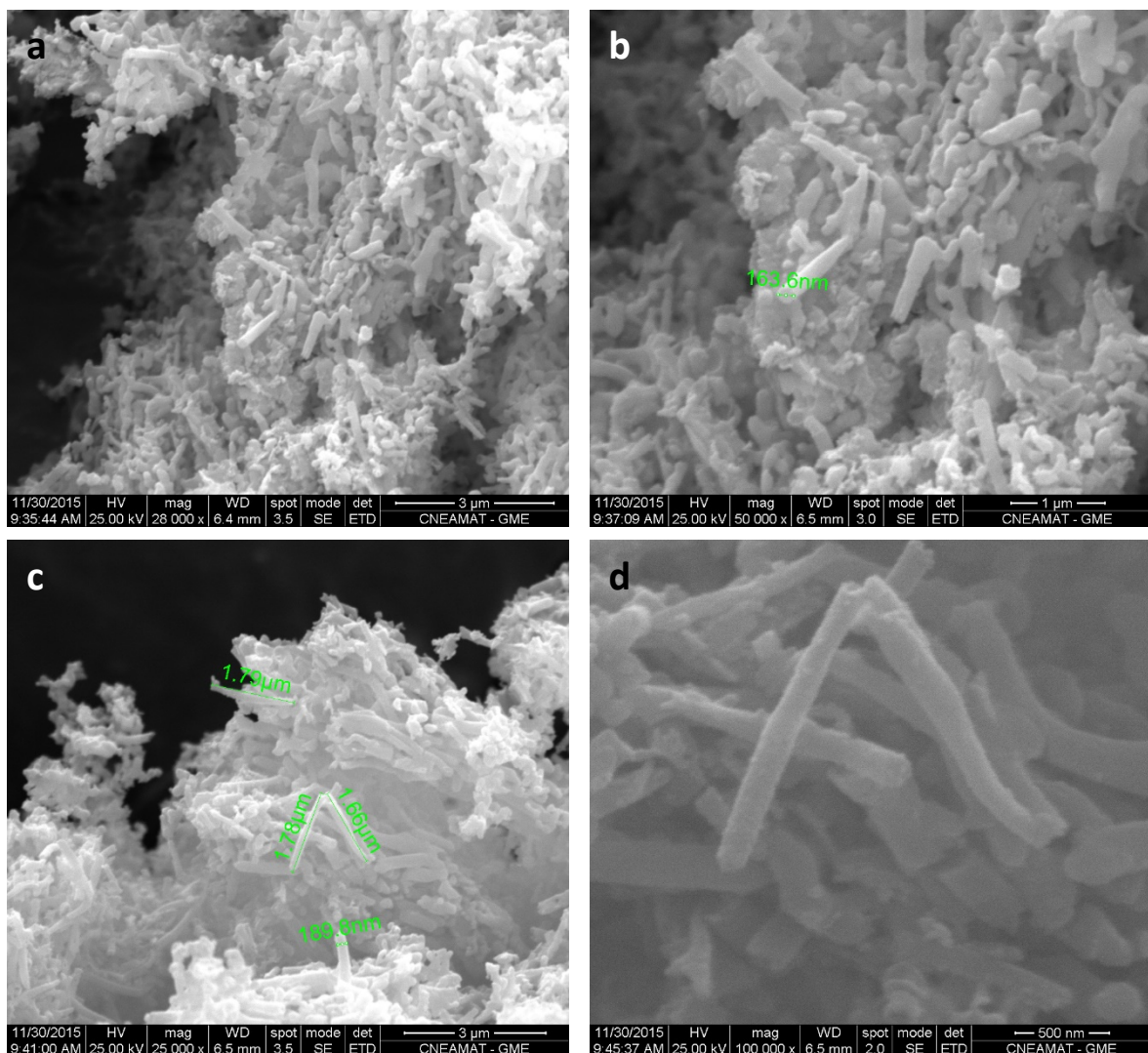


Figura 4.25. Micrografías SEM de la muestra SCO-750-200-1.5.

En la Figura 4.25 se muestran detalladamente las imágenes SEM obtenidas para la muestra SCO-750-200-1,5. En ella puede verse que los nanotubos presentaron uniformidad tanto en la geometría como en el tamaño. En particular, presentan un diámetro de entre 160 y 200 nm, y longitudes que varían de 1,3 a 1,7 μm , como puede observarse en las Figuras 4.25 b) y c). La Figura d) muestra claramente que se trata de nanotubos llenos o nanobarras.

4.2.4 Análisis químico por espectroscopía dispersiva en energía

Este análisis se realizó de la misma manera que para los nanopulvos sintetizados por liquid-mix y se obtuvieron resultados similares. Se encontraron inhomogeneidades en composición dependiendo de las dimensiones de las partículas: las partículas grandes presentaron aproximadamente la composición estequiométrica

esperada, mientras que las partículas más pequeñas, nanométricas, resultaron con una composición rica en Co. El origen de estas inhomogeneidades en composición y la búsqueda de estrategias para resolver este problema serán temas de trabajo futuro en nuestro grupo de investigación.

Referencias del capítulo

- [1] I.S. Shaplygin & V.B. Lazarev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **30** (1985) 1828.
- [2] J. Kirchnerova & D. B. Hibbert, *Journal of Materials Science* **28** (1993) 5800.
- [3] F. R. Sale & F. Mahloojchi, *Ceramics International* **14** (1988) 229.
- [4] R.K. Gupta & C.M. Whang, *Solid State Ionics* **178** (2007) 1617.
- [5] Z. Gaoke, L. Ying, Y. Xia, W. Yanping, O. Shixi and L. Hangxing, *Materials Chemistry and Physics* **99** (2006) 88.

CAPÍTULO 5: Conclusiones y Perspectivas

En esta tesis se exploraron dos métodos de síntesis para obtener nanoestructuras de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, con el objetivo de evaluar la posible retención de la fase cúbica de alta temperatura por efecto de la nanoestructuración, sin introducir dopantes. Hay antecedentes de la retención a temperatura ambiente de fases de alta temperatura en otros sistemas y, considerando la importancia tecnológica de dicha fase para dispositivos electroquímicos por su alta conductividad iónica, se decidió explorar esta posibilidad considerando distintas nanoestructuras.

Los métodos explorados en este trabajo, liquid-mix (o Pechini) para síntesis de nanopolvos y llenado de poros de membrana polimérica para la formación de nanotubos, permitieron lograr tamaños de cristalita nanométricos, pero no fue posible la retención de la fase cúbica deseada, sino que presentaron la fase hexagonal (de pobres propiedades electroquímicas y escaso interés tecnológico). Sólo en una de las variantes de la ruta de síntesis de nanotubos con baja concentración de cationes metálicos en la solución precursora, se consiguió que la fase cúbica estuviera en una concentración apreciable. En el resto de los casos, la fase mayoritaria fue la forma hexagonal del $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ y se detectaron impurezas de Co_3O_4 y de SrCO_3 .

Para ambos métodos de síntesis se detectaron picos de difracción de rayos X con anomalías en el ensanchamiento en función del ángulo 2θ , que se podrían deber a cristalitas anisotrópicas. Un posible modelo sería cristalitas de base hexagonal achatadas. Evaluando los tamaños de cristalita por la ecuación de Scherrer, los menores valores correspondieron a la ruta de llenado de poros de membranas poliméricas con baja concentración de cationes en la solución precursora (0,5 M), resultando para el pico (101) un tamaño de cristalita de $D_{101} = (15 \pm 2)$ nm, mientras que para el pico (110) se obtuvo $D_{110} = (50 \pm 5)$ nm. El estudio por microscopía electrónica de transmisión no fue concluyente para determinar la forma de las cristalitas pero los tamaños observados fueron compatibles con los resultados de difracción de rayos X.

Es interesante notar que las únicas muestras que presentaron picos claramente visibles atribuibles a la fase cúbica del $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ fueron las muestras de menor tamaño de cristalita mencionadas anteriormente. En el resto de los casos, a pesar de haber disminuido la temperatura de calcinación, solamente se encontró la fase hexagonal. Esto sugiere que en la ruta de nanotubos con baja concentración de cationes nos estábamos aproximando al tamaño crítico para lograr la retención de la fase cúbica por

efecto de la energía libre de superficie. Esto deberá ser corroborado con otras rutas de síntesis que permitan reducir aún más el tamaño de los cristales.

Teniendo en cuenta estos resultados, a futuro pueden estudiarse otras estrategias alternativas para retener la fase cúbica, tales como:

- i) síntesis de nanopulvos con menor tamaño de cristalita o bien de otras nanoestructuras, como es el caso de películas delgadas;
- ii) incorporación de dopantes, especialmente en el sitio del Co, que favorezcan la estabilidad de la fase cúbica;
- iii) posibilidad de retener la fase cúbica por combinación de ambos mecanismos.

Nuestro grupo de investigación planea abordar el análisis de estas estrategias en trabajos futuros.

El estudio combinado de microscopía electrónica, tanto SEM como TEM, con el análisis elemental por EDS permitió detectar inhomogeneidades en composición para ambas rutas de síntesis. Este tema también será analizado en trabajos futuros, a fin de comprender el origen de este problema y encontrar estrategias para su resolución.

Agradecimientos

Esta tesis de maestría pudo realizarse gracias al apoyo de grupos e investigadores, a quienes deseo reconocer.

En primer lugar, agradezco a mi director de tesis, el Dr. Diego Lamas, por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo.

Para la síntesis de los materiales, fue fundamental el apoyo de la Dra. Ana Gabriela Leyva, tiene una amplia experiencia en la síntesis de óxidos nanoestructurados. Agradezco que me haya facilitado la posibilidad de utilizar el equipamiento del Laboratorio de Síntesis y Caracterización del Departamento de Física de la Materia Condensada (DFMC) de la Gerencia Investigación y Aplicaciones de la CNEA, pero también por su disposición para enseñarme métodos de síntesis y darme consejos para ir reduciendo el tamaño de cristalita.

Asimismo, deseo agradecer al Dr. Daniel Vega, actual jefe del DFMC, por su apoyo con los experimentos de difracción de rayos X de polvos en el Laboratorio de Rayos X de dicho departamento. Su colaboración fue fundamental para poder identificar las fases presentes en todas las muestras sintetizadas.

También deseo agradecer al personal de la División de Microscopía Electrónica de la Gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes de CNEA, en especial a su jefa, Dra. Patricia Bozzano, por el apoyo para poder estudiar la morfología de los materiales obtenidos.

Para los estudios por microscopía electrónica de transmisión, combinados con análisis elemental por EDS, fue muy valioso contar con el apoyo de la Dra. Analía Soldati, quien nos ayudó en el análisis de un número importante de muestras y nos permitió evaluar la homogeneidad en composición de nuestros materiales.

Por último, deseo agradecer a todos los docentes y autoridades del Instituto Sabato, por darme la oportunidad de formarme en Ciencia y Tecnología de Materiales, transmitiéndome conocimientos que serán muy valiosos para mi futuro.