

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

"Prof. Jorge A. Sábato"

**Desarrollo y caracterización de electrodos de STFNC para celdas
de óxido sólido: análisis del desempeño en combustibles
carbonosos**

Juan Ignacio Battaglia Gasparini

Directores del Trabajo

Dr. Mariano Santaya

Dr. Mauricio D. Arce

Tutor: Mariano Kappes

(*) Trabajo de Seminario - Ingeniería en Materiales

República Argentina

2024

Resumen

En el actual contexto de la transición energética existe una necesidad creciente en el desarrollo de dispositivos de generación de energía eficiente, amigables con el medio ambiente y con capacidad de operar en forma continua. En particular, la tecnología basada en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) resulta muy prometedora para abordar estos desafíos. Las SOFC son dispositivos electroquímicos que operan a altas temperaturas (600-800 °C) y transforman la energía de una reacción redox en energía eléctrica empleando combustibles como el hidrógeno, así como también hidrocarburos. Los materiales basados en perovskitas resultan prometedores, pues son capaces de desempeñarse tanto como ánodos y cátodos. La operación de las celdas involucra ciclos en temperatura y provoca frecuentemente un marcado detrimento del funcionamiento, en especial cuando se emplean atmósferas carbonosas.

En este trabajo de tesis se estudió el sistema $\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\Delta}$ (STF) dopado con Ni y Co (STFNC) como electrodo de celdas simétricas. La elección de esta familia de electrodos se basó en su relativo bajo costo y buen desempeño como ánodo y cátodo. Este material presenta la capacidad de decorar su superficie formando nanopartículas metálicas que catalizan las reacciones de electrodo, a partir de un proceso conocido como “exsolución”. Se sintetizaron muestras de STFNC con diferentes estequiometrías y se caracterizaron mediante técnicas avanzadas de ciencia de materiales para determinar sus propiedades más relevantes para la aplicación, como ser su estructura cristalina, morfología, microestructura, etc. Se conformó una celda simétrica con electrolito comercial de zirconia estabilizada con escandio (SSZ) y con electrodos de STFNC para estudiar su desempeño en diferentes condiciones de operación. Se alcanzó una potencia eléctrica máxima de 0,17 W/cm² en atmósfera de hidrógeno a 750 °C. No obstante, la potencia obtenida en atmósfera de metano fue de 0,0046 W/cm², indicando una baja capacidad para reformar este combustible. Por otro lado, el material presentó una excelente tolerancia a combustibles con carbono y no se observaron indicios de degradación durante los ensayos. Los resultados de esta tesis indican que este material es un gran candidato para SOFCs simétricas operando con gases reformados.

Summary

In the current context of energy transition, there is a growing need for the development of efficient, environmentally friendly and continuous power generation devices. In particular, solid oxide fuel cell (SOFC) technology holds great promise for meeting these challenges. SOFCs are electrochemical devices that operate at high temperatures (600-800 °C) and convert the energy of a redox reaction into electrical energy using fuels such as hydrogen and hydrocarbons. Perovskite-based materials are promising because they can act as both anodes and cathodes. Cell operation involves temperature cycling and often results in a significant degradation of performance, especially when carbonaceous atmospheres are used.

In this thesis, the $\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\Delta}$ (STF) system doped with Ni and Co (STFNC) has been investigated as an electrode for symmetrical cells. The choice of this electrode family was based on its relatively low cost and good performance as an anode and cathode. This material has the ability to decorate its surface, forming metallic nanoparticles that catalyze the electrode reactions, through a process known as "exsolution". Samples of STFNC with different stoichiometry have been synthesized and characterized using advanced materials science techniques in order to determine their most relevant properties for the application, such as their crystalline structure, morphology, microstructure, etc. A symmetrical cell with commercial scandium-stabilized zirconia (SSZ) electrolyte and STFNC electrodes was formed to study its performance under different operating conditions. A maximum electrical power of 0.17 W/cm^2 was obtained in a hydrogen atmosphere at 750 °C. However, the power obtained in methane atmosphere was 0.0046 W/cm^2 , indicating a low ability to reform this fuel. On the other hand, the material showed excellent tolerance to carbon fuels and no signs of degradation were observed during the tests. The results of this work indicate that this material is a great candidate for symmetrical SOFCs operating with reformed gas.

Capítulo I: Introducción	1
I.I Celdas SOFC	1
I.II Mecanismo de funcionamiento	2
I. III Sistema STF	3
I.V Esquema de la tesis	5
Capítulo II: Materiales y procedimientos	6
II.I Preparación de los materiales	6
II.II Síntesis de STFNC mediante el método químico de combustión sol-gel	6
II.III Elaboración de celdas botón SOFC para caracterización electroquímica y estructural	8
II.IV Elaboración de la pintura buffer de GDC	9
II.V Elaboración de la pintura de los electrodos de STFNC	10
II.VI Desarrollo de dispositivo de montaje para medición de celdas SOFC	11
II.VII Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	13
Capítulo III: Materiales: estructura y caracterización	16
III.I Introducción	16
III.II Microestructura: morfología y porosidad	17
III.III Estructura cristalina: perovskita y segundas fases	19
III.IV Tratamientos térmicos y termoquímicos: buscando la fase única de perovskita	19
III.V Una nueva reacción: Segunda síntesis, STFNC-5	21
Capítulo IV: Exsolución de nanopartículas. Un fenómeno favorable para la catálisis	25
IV.I Introducción: Ventajas de la exsolución	25
IV.II Beneficiándose de los defectos: la sustitución atómica y la no estequiometría	25
IV.III Entendiendo la Termodinámica de la Reducción y Oxidación del Níquel: Implicaciones en el Proceso de Exsolución	27
IV.IV Reducción de muestras	28
IV.V Tratamiento termoquímico: comprendiendo las etapas	28
IV.VI Caracterizando las muestras reducidas: en busca de NPs	30
IV.VII.1 Observando las nanopartículas	31
IV.VI.2 Muestra STFNC-5	34
Capítulo V: Ensayando las celdas	37
V.I Introducción	37
V.II Caracterización electroquímica	38
Capítulo VI: Otro tipo de combustibles: el metano y la deposición de carbono	42

VI.I Introducción: tolerancia de los electrodos	42
VI.II Deposición de carbono: entendiendo el fenómeno	43
VI.III Conociendo al material en atmósferas de metano	45
VI.IV Ensayando en metano	48
VI.V Gas reformado	52
VI.VI Análisis post-mortem	53
VI.VII Comparación con una celda comercial	54
Capítulo VII: Conclusiones	56
VII.II Estructura cristalina y morfología	56
V.III Ensayos electroquímicos	57
VIII Anexo	62
VIII.I Esquema de medición detallado	62
VIII.II Mediciones 10%H ₂ /90%CH ₄	62
VIII.III Tratamiento de deposición de C: condiciones de mayor agresividad	63

Acrónimos

Acrónimo	Descripción en Inglés	Descripción en Español
AFM	Atomic Force Microscopy	Microscopía de Fuerza Atómica
CP	Chronopotentiometry	Cronopotenciometría
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
GDC	Gadolinium-Doped Ceria	Ceria Dopada con Gadolinio
LSV	Linear Sweep Voltammetry	Voltametría de Barrido Lineal
OCP	Open Circuit Potential	Potencial de Circuito Abierto
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Barrido
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	Celda de Combustible de Óxido Sólido
SSZ	Scandia Stabilized Zirconia	Zirconia Estabilizada con Escandio
STF	SrTi _{0.3} Fe _{0.7} O _{3-d}	
STFNC	SrTi _{0.3} Fe _{0.7-x} (Ni,Co) _x O _{3-d} dopado con Ni y Co	
STFNC-5	SrTi _{0.3} Fe _{0.6} Ni _{0.05} Co _{0.05} O _{3-d}	
STFNC-7	SrTi _{0.3} Fe _{0.56} Ni _{0.07} Co _{0.07} O _{3-d}	
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Transmisión
TC	Thermocouple	Termocupla
TPB	Triple Phase Boundary	Frontera de Fase Triple
XRD	X-ray Diffraction	Difracción de Rayos X
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia	Zirconia Estabilizada con Ytria

Capítulo I: Introducción

1.1 Celdas SOFC

La creciente demanda energética mundial y las preocupaciones medioambientales asociadas han impulsado la búsqueda de fuentes de energía más sostenibles y eficientes. En el esquema energético actual, un 84% de la energía primaria a nivel mundial aún se satisface utilizando recursos hidrocarbúricos como petróleo, carbón y gas natural[1]. La viabilidad de este esquema en términos de disponibilidad de recursos y de contaminación ha alcanzado un punto crítico. Se presenta entonces la necesidad imperiosa de buscar nuevas alternativas que permitan una transición energética por medio de fuentes más "amigables" con el medio ambiente. Dicha transición necesitará combinar tecnologías de generación eléctrica como la eólica, solar y nuclear, con estrategias de almacenamiento y generación descentralizada como los electrolizadores y celdas de combustible. En este contexto, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por las siglas en inglés de "Solid Oxide Fuel Cells") constituyen una tecnología de gran interés debido a su alta eficiencia, versatilidad en el uso de combustibles y bajas emisiones contaminantes. El presente trabajo de tesis se centra en el desarrollo y caracterización de SOFCs, abarcando aspectos fundamentales de su funcionamiento, materiales constituyentes, mecanismos de degradación y rendimiento durante su operación.

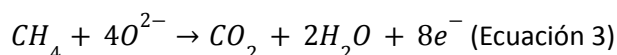
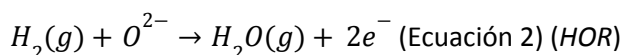
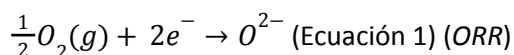
Las SOFCs son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química de un combustible (típicamente hidrógeno gaseoso) directamente en energía eléctrica a través de reacciones de oxidación-reducción (redox). A diferencia de las celdas de baja temperatura, las SOFCs operan a temperaturas intermedias, usualmente entre 600 y 800 °C, permitiendo una elevada eficiencia de conversión y la posibilidad de utilizar una amplia gama de combustibles, incluidos hidrógeno, metano, alcoholes y otros hidrocarburos ligeros. Sin embargo, estas altas temperaturas también plantean desafíos significativos en términos de estabilidad de los materiales, durabilidad y costos de fabricación debido a la aceleración de fenómenos de degradación.

Son considerablemente más eficientes que los motores tradicionales de combustión interna debido a su capacidad para convertir directamente la energía química del combustible en energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas, sin los pasos intermedios de combustión y generación de calor que caracterizan a los motores convencionales. Este tipo de transformación energética elimina muchas de las pérdidas de energía asociadas con los ciclos termodinámicos, que están limitados por el ciclo de Carnot y otros factores que reducen notoriamente la eficiencia. De esta forma, las celdas de combustible pueden alcanzar eficiencias superiores al 60% en condiciones óptimas, y poseen la ventaja de ser compatibles con sistemas de cogeneración, donde el calor residual se utiliza con diversos fines (por ejemplo, para calefacción), obteniendo eficiencias globales superiores al 80%. Contrariamente, los motores de combustión interna típicamente operan con una eficiencia de alrededor del 25-30%, debido a las inevitables pérdidas de calor y fricción. Por lo tanto, la superioridad de las celdas de combustible en términos de eficiencia se traduce en un aprovechamiento más efectivo de los recursos energéticos y una reducción significativa de las emisiones de gases de efecto invernadero y otros contaminantes. Estos factores las destacan y posicionan como una tecnología prometedora de cara a la transición energética.

Uno de los aspectos más críticos en el diseño de SOFCs es la selección de materiales adecuados para los tres componentes principales: el ánodo, el cátodo y el electrolito. El ánodo del estado del arte es un cermet compuesto por una mezcla de níquel y zirconia estabilizada con itria (Ni-YSZ), debido a su excelente actividad catalítica para la oxidación del combustible y una elevada conductividad eléctrica. El cátodo, generalmente una perovskita de óxido mixto, facilita la reducción del oxígeno. El más utilizado es manganeso de lantano y estroncio (LSM) debido a su alta actividad catalítica y conductividad electrónica. Generalmente se lo combina con YSZ formando un composite LSM-YSZ para mejorar la conductividad iónica del compuesto. El electrolito, típicamente YSZ, es un aislante electrónico pero buen conductor de iones de oxígeno, lo que permite la transferencia de iones O^{2-} desde el cátodo al ánodo, cerrando el circuito electroquímico.

1.11 Mecanismo de funcionamiento

El funcionamiento de las celdas SOFCs se basa en reacciones redox en los electrodos y transporte de iones y electrones a lo largo de la celda. La Figura 1.1 muestra un esquema simplificado del mecanismo de operación de las celdas de óxido sólido. En el cátodo ocurre la disociación y reducción de la molécula de oxígeno (ORR, por las siglas en inglés de “oxygen reduction reaction”) por medio de electrones del circuito externo para formar así iones O^{2-} que son transportados a través del electrolito hacia el ánodo (Ecuación 1). Por su parte, el electrolito es un material cerámico cuya gran conductividad iónica en conjunto con su cualidad de aislante eléctrico permite la difusión de los iones a la vez que impide la circulación de electrones a través de él. De esta forma favorece el paso de las cargas negativas por un circuito externo. En el ánodo, el combustible se oxida para formar moléculas de agua (y dióxido de carbono al utilizar metano) y liberar electrones que circularán por el circuito externo generando energía eléctrica (Ecuaciones 2 y 3). Cuando el ánodo es un composite metal-cerámico como por ejemplo el Ni-YSZ, la reacción correspondiente podrá ocurrir únicamente en los sitios en los cuales se encuentren el gas combustible, el metal (que provee los electrones) y el cerámico (que provee los iones) en lo que se conoce como puntos triples (TPB por las siglas en inglés de “triple phase boundary”). En los ánodos formados a partir de óxidos de conductividad mixta el área de reacción se amplía, aunque puede estar limitada a la región cercana al electrolito cuando la conductividad iónica no es buena.



La elevada temperatura de operación de las SOFCs constituye un factor crucial para el funcionamiento de las celdas debido a que se ve favorecida la difusión iónica, así como también aumenta el factor de conversión de combustible, permitiendo el uso de una gran variedad de gases combustibles.

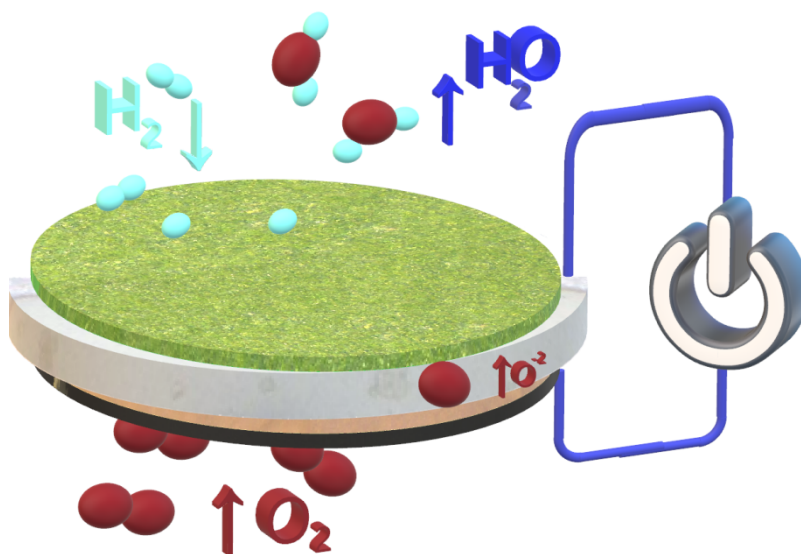


Figura 1.1 Esquema de funcionamiento de una celda SOFC cuyo ánodo es de Ni-YSZ, su electrolito es de zirconia, posee una capa buffer de un óxido de ceria dopado con gadolinio (GDC) y un cátodo de STFNC.

En los últimos años, se ha observado una tendencia creciente en el número de publicaciones sobre SOFC, debido a su potencial para proporcionar energía limpia y eficiente. No obstante, a pesar de los avances significativos logrados en el desarrollo de materiales y prototipos basados en esta tecnología, existen aún un gran número de desafíos que limitan su aplicación. La degradación del rendimiento con el tiempo es una cuestión de vital importancia y que se ve afectada por distintos factores. Principalmente debido a la alteración de la estructura del ánodo y del cátodo, a la formación de fases secundarias no deseadas y la delaminación del electrolito. La comprensión de los mecanismos de degradación y la identificación de estrategias para mitigarlos son esenciales para mejorar la durabilidad y el rendimiento de las SOFCs.

1. III Sistema STF

La atención en materiales basados en perovskitas para celdas SOFCs se ha incrementado notablemente durante los últimos años debido a su versatilidad en cuanto a propiedades¹ y relativo bajo costo comparado a otros materiales como el Ni-GDC. Debido a su capacidad de conducir electrones y iones se los cataloga como conductores mixtos (MIEC, por sus siglas en inglés), no obstante, su conductividad electrónica es considerablemente menor que la del níquel.

La composición de esta familia de óxidos se describe con la fórmula ABO_3 en la cual A corresponde a un catión metálico alcalino o una tierra rara, mientras que en el sitio B se encuentra un metal de transición [2], [3]. Mediante dopantes específicos estos materiales son capaces de mejorar su actividad catalítica [4], [5], [6],[7], [8], [9], su conductividad electrónica, así como también modificar el número de vacancias de oxígeno en la red para elevar la conducción iónica.

El sistema $Sr(Ti,Fe)O_{3-d}$ (STF) ha sido ampliamente estudiado debido a su excelente rendimiento como ánodo, llegando a alcanzar potencias de 1.1 W/cm^2 operando a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ en hidrógeno

¹ Destacan por su gran estabilidad en condiciones oxidantes y reductoras, por la posibilidad de incorporar una amplia variedad de dopantes, su resistencia a combustibles carbonosos, entre otras.

humidificado [10]. En este material el titanio le provee estabilidad a la estructura frente a atmósferas reductoras, mientras que el hierro incrementa la conductividad electrónica al modificar el grado de ocupación del orbital 3d producto de una variación en su estado de oxidación.

Haciendo uso de la capacidad del STF de incorporar otros elementos en los sitios B de la red, es posible incorporar al sistema cationes de elevada actividad catalítica tales como el níquel y el cobalto para mejorar el rendimiento al operar en una celda como se desarrollará en el siguiente apartado [11].

Debido a que las temperaturas a las cuales se realizan los tratamientos térmicos para conformar una celda SOFC son elevadas, utilizar diseños simétricos en los cuales un mismo material actúe como ánodo y cátodo resulta en una reducción considerable en los costos de fabricación. En este sentido, los sistemas basados en STF presentan una gran ventaja respecto de otros materiales ya que pueden ser utilizados eficientemente en atmósferas oxidantes y reductoras. Adicionalmente, el relativo bajo costo de sus materias primas constitutivas hace que se posicionen como "grandes competidores" frente a los materiales del estado del arte.

1.IV Exsolución y resistencia al carbono

Los materiales basados en perovskitas pueden ser dopados selectivamente con cationes metálicos tales como el Fe, Ni, Co o Ru para formar una estructura heterogénea metal-óxido mediante un fenómeno conocido como exsolución. Al ser sometidos a una atmósfera reductora, el número de vacancias de oxígeno aumenta y la perovskita se desestabiliza. Se produce un reordenamiento y segregación de cationes del sitio B (fácilmente reducibles) formando nanopartículas (NPs) que decoran la superficie del material. Se restablece así el equilibrio estequiométrico [12] Éstas NPs mejoran la actividad catalítica y la conductividad electrónica del electrodo. El anclaje de las NPs exsolvidas en la matriz de perovskita favorece la estabilidad estructural del material además de prevenir la aglomeración y crecimiento desmedido de las mismas. La exsolución se encuentra favorecida en sistemas no estequiométricos con una relación $A/B < 1$. En ellos, luego de la formación de NPs metálicas, la perovskita se acerca a una condición estequiométrica de estructura ABO_3 "libre de defectos"[12]. Se cree que la deficiencia de átomos del sitio A favorece la formación de vacancias de oxígeno, las cuales mejoran la conductividad iónica a la vez que promueven la exsolución de cationes[13].

Así como la estequiometría y composición del material (factores intrínsecos de la muestra) afectan sensiblemente al proceso de exsolución y a la morfología de las NPs, diversos estudios demostraron que existen diversos factores extrínsecos que afectan a la exsolución tales como la temperatura, atmósfera, y tiempo de reducción [13].

A diferencia de la segregación de cationes del sitio A durante la operación en atmósferas oxidantes [14], la exsolución de metales del sitio B en condiciones reductoras mejora notablemente el desempeño electroquímico de la celda. En el primer caso, el Sr que es ampliamente empleado como catión del sitio A suele segregarse produciendo inestabilidad química y en consecuencia degradación del material al formar fases secundarias indeseadas tales como SrO [15], [16]. Caso contrario, al utilizar Ni como dopante del sitio B, pueden

exsolverse NPs cuya elevada actividad catalítica mejora el grado de conversión de combustible. Las NPs exsolvidas también presentan una mayor tolerancia a la deposición de carbono al utilizar hidrocarburos como combustible, en comparación con NPs introducidas por otros métodos de decoración superficial. Se cree que la mayor resistencia al carbono de materiales capaces de exsolver, reside en el hecho de que los nanofilamentos de carbono solo pueden formarse y crecer en la interfase entre la matriz y las NPs. De esta forma es posible un crecimiento paralelo a la superficie de la perovskita así como también el desprendimiento de las partículas catalíticas [15], [16]

I.V Esquema de la tesis

En el presente trabajo, se preparó y estudió una celda simétrica utilizando STFNC como material de electrodos. En el capítulo II se describe el proceso de síntesis del STFNC y la fabricación de la celda simétrica. Para caracterizar el material se utilizaron diversas técnicas avanzadas de la ciencia de materiales (capítulo III) y luego para estudiar el comportamiento de la celda se realizaron diversos ensayos electroquímicos (capítulo V). Finalmente, se analizó el comportamiento del material en distintas condiciones de operación incluyendo el uso de combustibles carbonosos (capítulo VI).

Capítulo II: Materiales y procedimientos

Durante el desarrollo de esta tesis, se estudió el material STFNC, partiendo de su proceso de síntesis para luego analizarlo utilizando técnicas avanzadas de caracterización. El método de síntesis consistió en un proceso del tipo *sol-gel* para obtener partículas del tamaño del orden del micrón y con porosidad adecuada para operar como electrodo en una celda SOFC. Utilizando distintos precursores, se prepararon los materiales ajustando las cantidades para obtener las composiciones deseadas de acuerdo a lo expuesto en la sección I. Durante el transcurso del trabajo, se caracterizaron las muestras mediante técnicas de caracterización típicas en ciencia de materiales (microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía de fuerza atómica). Se realizaron tratamientos térmicos y termoquímicos (reducciones programadas), estudios electroquímicos (espectroscopía de impedancia electroquímica, mediciones de potencial a circuito abierto y análisis de potencia). En el presente capítulo se presentan de forma resumida los fundamentos de las técnicas utilizadas, al igual que los materiales y procedimientos seguidos para la fabricación de celdas SOFCs basadas en electrodos de STFNC.

II.I Preparación de los materiales

En este apartado se aborda la fabricación de electrodos de STFNC para celdas SOFC. En primera instancia, se detalla el método de síntesis *sol-gel* empleado para la preparación de las muestras que constituyen el cátodo y el ánodo. Posteriormente, el polvo obtenido se trata térmicamente para luego elaborar con él una pintura y conformar las celdas de trabajo. También se incluye en esta sección el procesamiento de los materiales de la celda, como electrolitos y buffer.

Al abordar la síntesis de materiales de la familia STF (STFNC en nuestro caso), dos propuestas son las más recurrentes: reacción en estado sólido (SSR) y método *sol-gel* (SG). Diversos estudios se centran en comparar las características y propiedades electroquímicas de los materiales obtenidos por estas dos vías [4], [17]. En el presente trabajo se utilizará únicamente el método SG, fundamentándose en las ventajas [5], [6] determinantes para el desarrollo de electrodos de celdas SOFC:

- Reducción marcada de la temperatura de sinterización (permitiendo conservar una elevada porosidad y tamaño de grano pequeño durante el sinterizado) [1]
- Elevada homogeneidad y alta pureza del material obtenido, con un control preciso de la estequiometría/composición
- Control en la morfología y tamaño de las partículas sintetizadas

No obstante, se tuvo en cuenta que la disminución en el tamaño de grano reduce la estabilidad termodinámica de la perovskita (ya que el borde de grano constituye un defecto cristalino volumétrico) y favorece la reacción química con otros componentes en una celda [17].

II.II Síntesis de STFNC mediante el método químico de combustión *sol-gel*

Para la obtención de los polvos, se utilizó el método desarrollado por el Dr. F. Napolitano[18], teniendo en cuenta las modificaciones propuestas por el Dr. M. Santaya en su tesis doctoral respecto al agente complejante[4], [19].

La síntesis de STFNC consta de tres etapas, detalladas en la Figura 2.1. Con el fin de obtener polvo del material, se realizaron soluciones de composición general $Sr_x(Ti_{0.3}Fe_{0.7-y-z}Ni_yCo_z)$, mediante la mezcla estequiométrica de los precursores de: carbonato de estroncio ($SrCO_3$ Sigma Aldrich con pureza 99,9%), butóxido de titanio ($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ Sigma Aldrich, pureza 97%) y nitratos de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Alfa Aesar, pureza 98%), hierro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, reactivo AppliChem) y cobalto ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Alfa Aesar, pureza 98%). En la primera etapa, el butóxido de titanio se disuelve en etilenglicol al 16% en peso con agitación intensa durante 5 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se prepara una solución de glicina al 40% en peso con respecto a la solución de la etapa anterior, utilizando agua desionizada, y se mezcla con la solución anterior hasta alcanzar una viscosidad elevada y uniforme, evitando la formación de aglomerados. En la tercera etapa, los nitratos metálicos y el carbonato de estroncio se disuelven en una solución de agua desionizada y ácido nítrico para facilitar el proceso de dilución. Finalmente, ambas soluciones se mezclan hasta obtener una mezcla homogénea.

A continuación, se prosigue con el proceso de polimerización y combustión elevando la temperatura de la muestra a aproximadamente 150 °C (Figura 2.2). El resultado, luego de la calcinación, es un polvo y una estructura porosa; que deben ser molidos para luego someterse a un tratamiento térmico. Parte de la muestra fue tratada térmicamente a 950 °C y parte a 850 °C, en ambos casos el tratamiento se realizó durante 6 horas sin atmósfera controlada (horno eléctrico Indef 273). Se obtiene de esta forma la fase perovskita deseada con pequeñas cantidades de segundas fases, tal como se analiza en el capítulo III.

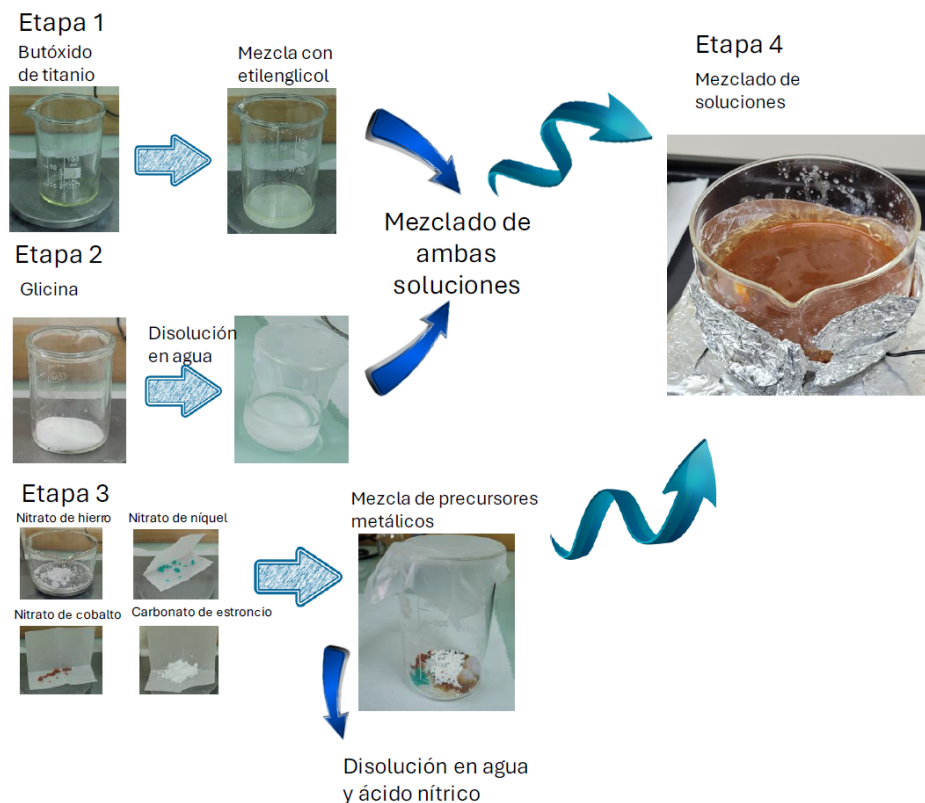


Figura 2.1 Esquema del proceso de síntesis previo a la etapa de combustión

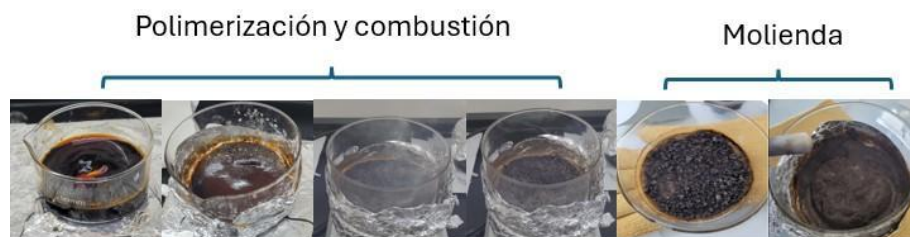


Figura 2.2 Procesos de polimerización, combustión y molienda de STFNC

II.III Elaboración de celdas botón SOFC para caracterización electroquímica y estructural

Se preparan celdas de combustible tamaño botón (diámetro 2 cm y espesor aproximado de 0,17 mm)² con el objetivo de realizar un análisis de la respuesta electroquímica del material (ver detalle de la técnica en el apartado II.VII). Se obtuvieron dos muestras, una simétrica y otra asimétrica con un electrodo comercial de níquel (*FuelCellMaterials*). La celda simétrica (A) consiste en un electrolito de zirconia estabilizada con escandio (SSZ) de origen comercial (producto *Hionic* de la empresa “Fuel Cell Materials”, de 0,15 mm de espesor), una capa de buffer de GDC (gadolinio dopado con cerio, polvo de origen comercial de la empresa “Fuel Cell Materials”) cuya principal función es evitar la reacción química entre el electrolito y el electrodo y, por último, una capa de STFNC actuando como electrodo. La celda asimétrica (B) consta de un ánodo de NiO-GDC/NiO-YSZ³ y el mismo electrolito de SSZ (producto SECA-2.0 de la empresa “Fuel Cell Materials”) (Figura 2.3). Sobre este último se deposita el buffer GDC y luego STFNC (Figura 2.4) para utilizar el mismo cátodo que en la celda A.

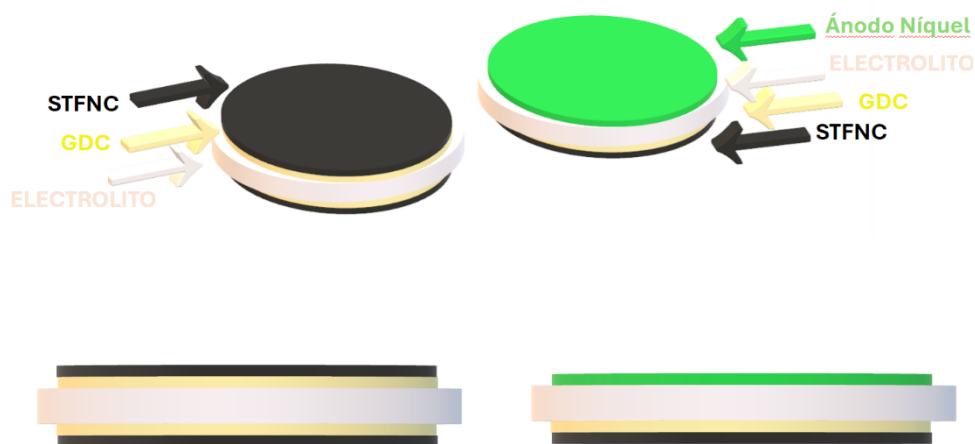


Figura 2.3 Esquema de celdas fabricadas: Celda simétrica A (Izquierda) y celda asimétrica B (derecha).

² Enlace página web del producto:

<https://fuelcellmaterials.com/products/cells/partial-cells/single-electrode-cell-anode-only/#20-mm-nextcell>

³ Se espera también cierto contenido de cobalto en la misma dentro de su estructura de múltiples capas

II.IV Elaboración de la pintura buffer de GDC

Se realizó una mezcla de GDC con 5 %w/w de butiral de polivinilo (PVB) y 2,5 %w/w de polivinilpirrolidona (PVP), como agente aglutinante, seguido de un proceso cíclico de molienda adicionando gotas de alcohol isopropílico. El agregado de pequeñas cantidades de alcohol facilita la mezcla y molienda y se procedió a secar la misma repetidas ocasiones en estufa a 70 °C hasta lograr una adecuada disolución del polvo y una consistencia homogénea. Luego, se agrega 70 %w/w de α -terpineol y 110 %w/w de alcohol isopropílico, nuevamente moliendo y secando en estufa hasta lograr una pintura homogénea. Se utilizaron pastillas de YSZ como testigos para determinar la uniformidad de la pintura. El depósito se realizó con un pincel de bajo grosor (previamente limpiado bajo ultrasonido en alcohol isopropílico para evitar cualquier tipo de contaminación), colocando una capa de GDC sobre las caras del electrolito de SSZ en ambas celdas. Se dejó secar en estufa a 70 °C y luego se realizó un tratamiento térmico llevando todas las muestras a 1350 °C durante 6 horas con una rampa de 3 °C/min en horno sin atmósfera controlada. La celda con ánodo comercial de níquel presentó cierto grado de pandeo, probablemente debido a tensiones térmicas durante el tratamiento.



Figura 2.4 Celda B (izquierda) celda A y pastillas de YSZ (derecha) luego del depósito con GDC y posterior tratamiento térmico.

Al observar las muestras por microscopía óptica, se observó una distribución no uniforme de GDC, habiendo regiones con un depósito de menor espesor. Se procedió a pintar estas zonas para lograr asegurar la cobertura total del área de trabajo con buffer, sin embargo, la capa de GDC permaneció inhomogénea (Figura 2.5).

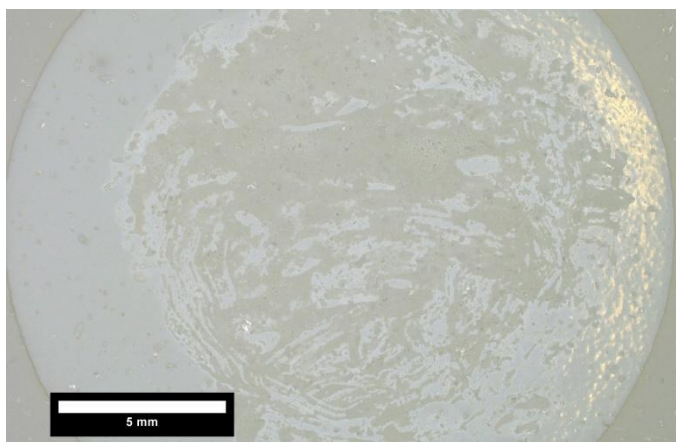


Figura 2.5 Electrolito SSZ pintado con GDC luego del tratamiento térmico. Imagen de microscopio óptico Leica.

II.V Elaboración de la pintura de los electrodos de STFNC

Para la preparación de la pintura de electrodos de STFNC-5 ($\text{Sr}_{0.93}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.05})$) fabricados por el método *sol-gel*, se siguió un procedimiento equivalente al descrito para el GDC. Para determinar qué material utilizar como electrodo en la celda, se realizaron sobre pastillas de YSZ (cubiertas con GDC) dos pinturas: una con STFNC-5 tratado a 850 °C y otra a 950 °C (Figura 2.6). Posteriormente, ambas fueron tratadas a 1000 °C, temperatura que se emplea para la adhesión. Este análisis comprobó la presencia de un gran número de fisuras en la muestra sinterizada a menor temperatura. De esta forma, se optó por utilizar la pintura de STFNC-5 tratada a 950 °C a pesar de que ésta posee una menor porosidad como se muestra en el capítulo III.

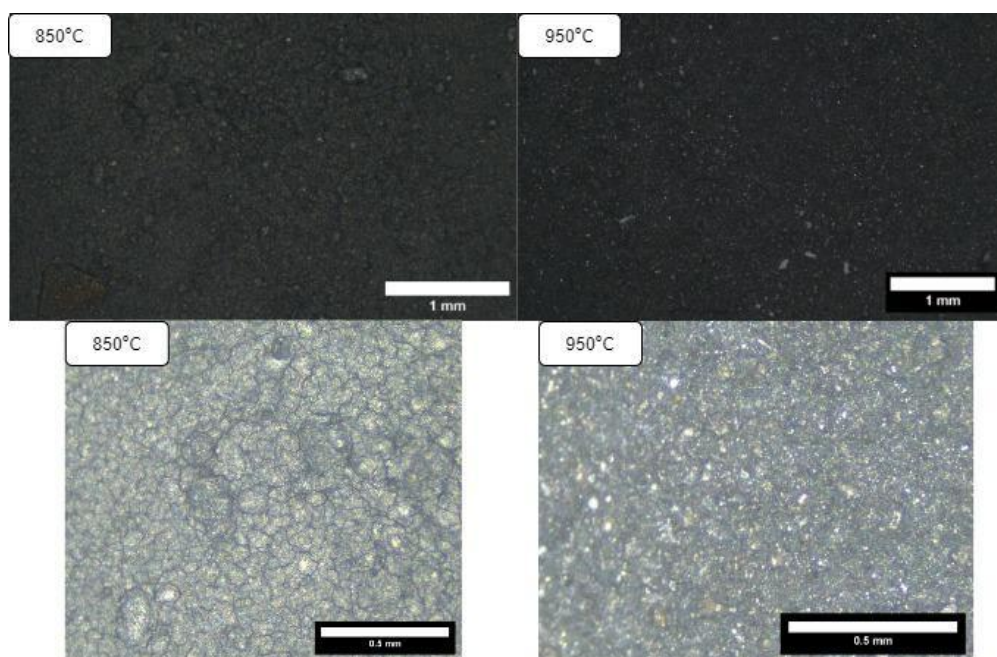


Figura 2.6 Pastillas de YSZ pintadas con una capa de GDC y otra de STFNC-5 tratado a 850° y 950 °C.

La pintura obtenida se deposita con un pincel sobre la capa de GDC. Se obtienen las siguientes configuraciones para las celdas y las muestras testigo:

- Celda A: STFNC/GDC/SSZ/GDC/STFNC
- Celda B: NiO-GDC+NiO-YSZ/SSZ/GDC/STFNC
- Muestras testigo: YSZ /GDC/STFNC

Tanto para la pintura de GDC, como para la de STFNC-5, se colocaron dos capas de cada una por cara, de forma tal de asegurarse la cobertura completa de la región; produciendo, consecuentemente, un aumento del espesor de la celda. Entre capas, las celdas se secaron en estufa a 80 °C. Una vez pintadas las celdas, se las somete a un tratamiento térmico durante 2 horas a 1000 °C con rampas de 5 °C/min en horno sin atmósfera controlada (horno eléctrico Indef 273) para optimizar la adherencia entre los electrodos y el buffer (Figura 2.7).

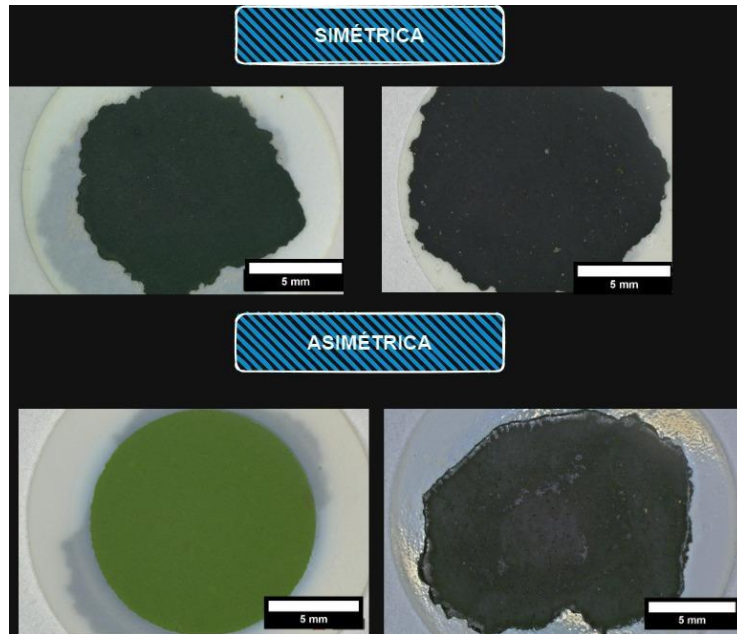


Figura 2.7 Celdas luego del tratamiento térmico final (2 horas a 1000°C). Arriba: celda simétrica con STFNC-5 ($\text{Sr}_{0.93}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.05})$) como electrodos. Abajo: a la izquierda ánodo comercial de níquel y a la derecha cátodo de STFNC. Imágenes tomadas con microscopio óptico Leica.

II.VI Desarrollo de dispositivo de montaje para medición de celdas SOFC

Con el fin de estudiar el desempeño de las celdas elaboradas, se desarrolló un dispositivo que permite el ensayo de SOFCs a temperaturas intermedias (entre 600 y 750 °C) bajo distintos flujos y tipos de gases. Para lograr un óptimo funcionamiento, no debe haber fugas de gases, la resistencia eléctrica intrínseca al dispositivo debe minimizarse y resulta menester simplificar el proceso de colocación de las celdas evitando cualquier tipo de daño en ellas o en sistema de conexión. Se presenta a continuación el desarrollo del dispositivo en cuestión.

Se cortaron cuatro tubos de alúmina, uno de 12.5 mm de diámetro interno, utilizado como soporte de la celda y por donde circularán los gases. Además, se emplearon tres tubos de alúmina de tipo bifilar con diámetro interno de 0.8 mm, de forma de permitir el paso de cables por dentro de ellos. Como grillas colectoras, se utilizaron grillas de oro (Alfa Aesar, enmallado de 52 orificios por pulgada) y a cada una se le soldaron dos cables también de oro: uno de 0,25 mm para medición de potencial y otro de 0,50 mm para sensar la corriente. Mediante soldadura de punto, se unieron entonces, dos cables de corta longitud a la grilla del ánodo y dos largos a la del cátodo (estos últimos colocados dentro de un bifilar) Figura 2.8 a y b. Dentro de otro bifilar también se pasaron los otros dos cables, el más grueso correspondiente al ánodo se dobló en forma de anillo para facilitar la posterior soldadura a la hora de montar una celda. El tubo mayor se adhirió a un soporte cilíndrico de acero con O-Rings para montar en el sistema de medición, adicionando grasa de vacío para evitar fuga de gases. Luego, utilizando sellador epoxi, marca Permatex se pegaron los tres tubos sobre la región externa del tubo de mayor diámetro siguiendo el mismo eje de simetría Figura 2.8 c. Dentro del último bifilar, se colocó una termocupla (TC) tipo S (es decir, Pt y Pt/Rh 10%Rh). Posteriormente, también se colocaron dos resortes sujetando un alambre de kanthal por el cual se pasó un cilindro

pequeño de alúmina para sujetar la grilla de oro montada sobre el cátodo de la celda y, al ejercer presión asegurar un buen contacto eléctrico.

La grilla correspondiente al ánodo se adhiere a la celda utilizando pintura de plata, para luego colocar debajo de la celda un anillo de alúmina y, posteriormente, montar este conjunto sobre el tubo de flujo con sellador de alta temperatura (Figura 2.8 d). De forma similar, se unió la grilla del cátodo con los cables conectados, estos últimos se entrelazaron con los cables del bifilar colocando en la unión pintura de plata para coleccionar la corriente. Adicionalmente se agregó un disco de alúmina de elevada porosidad (Keralpor 99, Kerafol) entre la celda y el cilindro para lograr una mejor sujeción de la grilla del cátodo (Figura 2.8 e y f).

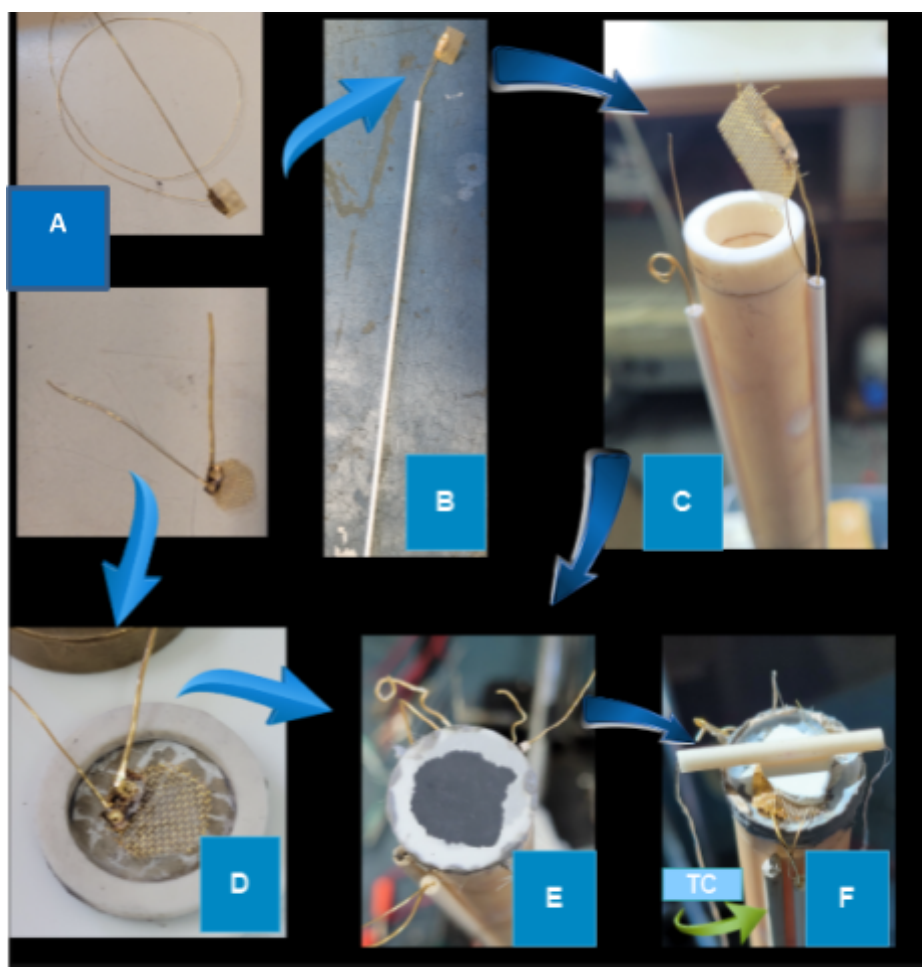


Figura 2.8 Fabricación del dispositivo para medición de celdas. A) Grillas colectoras soldadas a cables para censado de corriente y potencial. B) Envainado de cables de la grilla correspondiente al cátodo dentro de un bifilar. C) Adhesión de los bifilares al tubo de flujo. D) Colocación de la grilla del ánodo sobre la celda. E) Montaje de la celda. F) Sujeción con tubo de alúmina y alambre de kanthal.

Técnicas de caracterización

En esta tesis se utilizaron técnicas de caracterización de materiales, tales como Microscopías de Barrido y Transmisión de Electrones (SEM y TEM), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Raman, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), entre otras. Los fundamentos de estas técnicas no serán descritos debido a su amplia utilización en la ciencia de materiales, pero se

encuentran extensamente tratados en la bibliografía especializada ([20], [21], [22], [23], [24][25], [26] Sin embargo, sí se describirán brevemente las técnicas electroquímicas empleadas asociadas la caracterización de las celdas ya que son específicas de este campo.

II.VII Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Esta técnica de gran utilidad se emplea en diversas áreas en donde se pretende analizar un sistema electroquímico, por ejemplo, en corrosión, celdas de combustible o en baterías. Es una técnica compleja que requiere un análisis meticuloso de los resultados obtenidos luego de aplicar una señal de frecuencia variable, amplitud determinada y pequeña $V(\omega)$. Se produce, entonces, la circulación de una corriente I dependiente de la impedancia $Z(\omega)$. Se presenta en este apartado un resumen conciso de los fundamentos de la técnica y su relación con la caracterización del desempeño electroquímico de una celda de combustible [27]

El rendimiento de una celda se describe mediante la dependencia de la corriente extraída (I) con la diferencia de potencial (V) entre el ánodo y el cátodo. Se formula así un gráfico $j - V$ en el cual j representa la densidad de corriente medida en $\frac{A}{cm^2}$ (ya que resulta de gran utilidad para la comparación de valores entre diversas celdas). La Figura 2.9 (a) muestra una curva típica $j - V$. Un valor característico de ella es la diferencia de potencial, que se obtiene mediante una medición a circuito abierto (OCP, $V(j = 0)$) y está definida por la energía libre de Gibbs del sistema (ΔG). Se lo denomina E_{termo} y se encuentra definido por componentes termodinámicos tales como la concentración de especies en los electrodos, las cuales modifican el potencial electroquímico (μ). Al extraer corriente de una celda, se produce una caída en el voltaje de la celda (η_{total}), la cual puede dividirse en distintas componentes (Figura 2.9 (b):

η_{act} : caída por la activación en los electrodos.

η_{ohm} : caída óhmica debido a la conductividad iónica y electrónica

η_{conc} : caída por la disminución en la concentración de especies (transporte de masa)

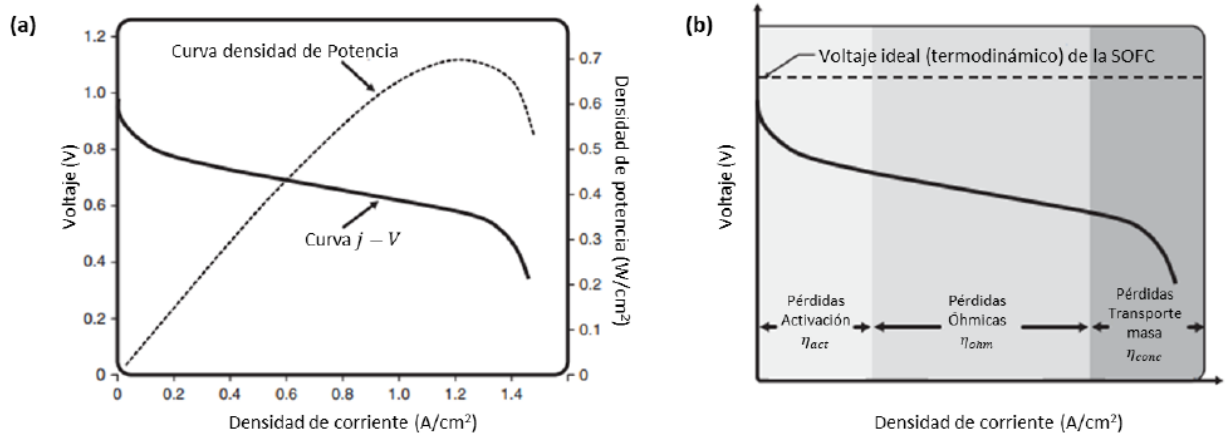


Figura 2.9: (a) Curva típica de la densidad de corriente en función del voltaje, y de la densidad de potencia extraída de una monocelda SOFC. (b) Esquema de las regiones de la curva asociadas a las pérdidas por activación, pérdidas óhmicas y pérdidas por transporte de masa. Imagen reproducida con el permiso de M. Santaya [4]

Al analizar la totalidad de una celda, este tipo de curvas resultan de gran utilidad, pero para separar con más detalle las distintas contribuciones es necesario recurrir a un EIS. Se pueden diferenciar estas caídas a la vez que asociarlas con procesos en los electrodos y fenómenos cinéticos y de transporte. Cabe destacar que no es posible diferenciar fácilmente la caída de activación ocurrida en el ánodo ($\eta_{ánodo}$), de la del cátodo ($\eta_{cátodo}$), cuya suma constituye (η_{act})

Con el fin de facilitar la interpretación de los resultados, se aplica una señal de excitación pequeña. De este modo, se puede establecer una aproximación lineal de la relación entre la corriente y el voltaje. A pesar de tratarse de sistemas no lineales (como puede observarse en las curvas j - V), si la amplitud de la señal es adecuadamente pequeña, resulta aceptable considerar a la respuesta como lineal alrededor de un punto. Caso contrario, debe recurrirse a un análisis más complejo de impedancia no lineal (NLEIS).

Se suministra entonces, sobre los electrodos de la celda, un voltaje de forma sinusoidal $V(\omega) = V_0 + V \cdot \sin(\omega t)$ (cuya amplitud es pequeña) y, posteriormente, se censa la respuesta en corriente $I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$.

El cociente entre la diferencia de potencial y la corriente definen la impedancia de acuerdo con:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \cdot \sin(\omega t)}{I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$

Si se emplea notación compleja, resulta:

$$V(\omega) = V_0 \cdot \sin(\omega t) = V_0 e^{i\omega t}$$

$$I(\omega) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) = I_0 e^{i\omega t + \varphi}$$

De esta forma podemos definir la impedancia como $Z(\omega) = Z_0 e^{i\varphi} = Z_0 \cdot (\cos \cos(\varphi) + i \cdot \sin \sin(\varphi))$, posibilitando de esta forma la distinción entre una componente real y otra imaginaria, $Z = Z' + Z''$. Estas típicamente se representan de la forma Z'' como función de Z' en el denominado diagrama de Nyquist y complementariamente como Z'' en función de ω en el diagrama de Bode.

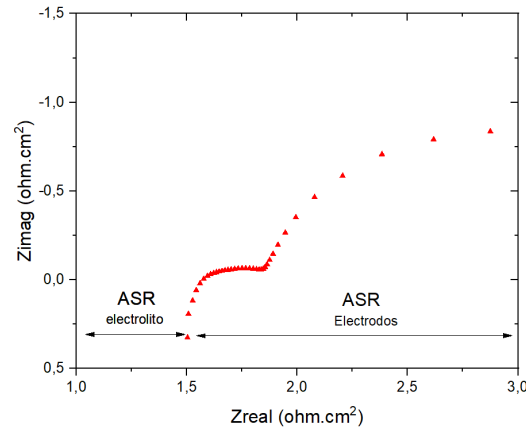


Figura 2.10 Diagrama de Nyquist, espectros de impedancia típico de una SOFC

En el caso de la figura 2.10, cada punto de este corresponde a la impedancia (parte real e imaginaria) para distintas frecuencias. Se realiza, entonces, un barrido desde altas a bajas frecuencias para poder distinguir entre los fenómenos electroquímicos que suceden en los distintos componentes de la celda, a partir de sus tiempos característicos o frecuencias específicas. En primera instancia, resulta sencillo diferenciar entre la resistencia correspondiente a los electrodos y la del electrolito. Es usual expresar valores de resistencia considerando su área: $ASR_{electrodo} [\Omega \cdot cm^2] = R_{electrodo} [\Omega] \cdot \text{área} [cm^2]$

Un estudio más profundo, permite distinguir entre distintas etapas de las reacciones electroquímicas que ocurren en el sistema. Típicamente podemos hablar de procesos difusivos, de transporte de masa, fenómenos de adsorción y *quimisorción*, entre otros.

Capítulo III: Materiales: estructura y caracterización

III.1 Introducción

Al desarrollar un nuevo material para una aplicación determinada, no sólo basta con analizar el desempeño del mismo durante su operación en un determinado entorno. También es necesario conocer sus propiedades más relevantes para la aplicación, recopilando la mayor cantidad de información que permita comprender adecuadamente los fenómenos que tendrán lugar en el material al ser empleados bajo determinadas condiciones (por ejemplo, temperatura, atmósfera, etc.). Surgen entonces preguntas críticas del ámbito de ciencia de materiales: ¿Cuál es la composición del material? ¿Qué fases lo constituyen? ¿Cómo es su morfología? ¿Cómo se modifica frente a variaciones en las condiciones de operación?

Una forma típica de clasificar a las celdas de combustible es de acuerdo con su temperatura de operación: bajas, intermedias y altas temperaturas. Si bien es cierto que elevadas temperaturas favorecen las reacciones heterogéneas de descomposición de gases, también se facilitan y aceleran fenómenos térmicamente activados y sumamente perjudiciales para la estabilidad de las celdas, tales como difusión atómica y reacción química entre los materiales presentes. En consecuencia, a la hora de diseñar SOFCs, las cuales operan típicamente por encima de los 600 °C, hay que tener en consideración diversos factores para evitar o mitigar los distintos tipos de daño o degradación. Para ello, se deben seleccionar adecuadamente sus materiales y su estructura: los electrodos, electrolitos, capas buffer y tipo de soporte utilizado, como también especificar el rango de temperaturas de trabajo. En materiales basados en perovskitas, es frecuente la adición de elementos dopantes para optimizar alguna propiedad o disminuir algún tipo de daño por degradación.

En el sistema STF dopado con Níquel y Cobalto (STFNC) puede ocurrir el ingreso de estos elementos a la red cristalina como átomos sustitucionales (ocupando sitios B de la perovskita), generando una modificación en el número de vacancias de oxígeno presentes para conservar la neutralidad de carga en el material. También, dependiendo del tratamiento térmico al que se somete la muestra, pueden formarse segundas fases correspondientes a intermetálicos de los elementos del sitio B, así como también óxidos producto del proceso de fabricación. En este apartado, se describen los análisis y tratamientos térmicos realizados para poder obtener una microestructura adecuada para ser empleados como electrodos de STFNC, intentando en todo momento disminuir la presencia de segundas fases para conseguir una fase única de perovskita.

Se llevaron a cabo estudios detallados para comprender el efecto que tienen los elementos dopantes en la estructura cristalina del STFNC. Estos estudios incluyeron técnicas avanzadas de caracterización, como difracción de rayos X, microscopias electrónicas de barrido y de transmisión, etc., que permitieron investigar la distribución y el estado de los elementos dopantes dentro de la matriz perovskita. Los resultados de estos análisis proporcionaron una comprensión más profunda acerca del proceso de exsolución y las transformaciones estructurales que ocurren durante el tratamiento térmico en diferentes atmósferas, lo que contribuyó significativamente al diseño y la optimización de los electrodos de STFNC para su aplicación en celdas de combustible de óxido sólido.

III.II Microestructura: morfología y porosidad

Entender el papel de la microestructura resulta fundamental para el desarrollo y la optimización de electrodos en celdas de combustible, ya que la potencia entregada depende en gran medida de factores como la porosidad, vinculada con el área electroactiva y la tortuosidad para la difusión gaseosa y el espesor, vinculada con la difusión iónica, de los materiales presentes. La porosidad desempeña un papel crucial en el transporte de gases en una celda electroquímica, como se ha destacado en varias ocasiones a lo largo de este trabajo. Suzuki et al. han demostrado la influencia de este parámetro en el rendimiento de las celdas microtubulares SOFC al comparar los valores de impedancia electroquímica para tres condiciones de porosidad diferentes en los ánodos de un mismo tipo de celda [28]. Al aumentar la porosidad, observaron una disminución en la impedancia de los electrodos de hasta un orden de magnitud, simplemente mediante la modificación de la microestructura. Los métodos de fabricación y los tratamientos térmicos utilizados tienen un impacto significativo en la morfología del material, y por lo tanto en su desempeño. Durante el desarrollo de los electrodos, se busca mantener una elevada porosidad con baja tortuosidad sin comprometer la resistencia mecánica. Aunque resulta complejo controlar estos factores en procesos típicos como el *tape casting*, el *spin* o el *dip coating*, se han publicado trabajos que logran un control preciso de la porosidad. Por ejemplo,[29] fabricaron ánodos de NiO con una estructura dendrítica y porosidad graduada, lo que permite una alta difusión de gases combustibles y, al mismo tiempo, proporciona una gran densidad de TPB (*Triple Phase Boundary*) con una amplia área superficial debido a la reducción del tamaño de los poros en la interfaz electrodo/electrolito. Entendiendo a la tortuosidad como la dificultad para que los gases se muevan a través de los poros debido a su camino sinuoso o tortuoso, resulta razonable que lograr una baja tortuosidad de los electrodos es deseable para garantizar una respuesta electroquímica eficiente y una buena conductividad iónica y electrónica en el electrodo. En este sentido, se buscó obtener STFNC con una estructura porosa a partir del método de síntesis *sol-gel* optimizado que se describe en la sección 2.1 para poder así lograr un óptimo funcionamiento de los electrodos en las celdas SOFC.

Se sintetizó una muestra STFNC-7 ($\text{Sr}_{0.93}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.56}\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.07})$), tratado a 850 °C) y se examinó mediante SEM con el objetivo de obtener información sobre su morfología, la cual desempeña un papel crucial en el rendimiento de las celdas (Figura 3.1). Durante este análisis, se observaron variaciones tanto en la topografía como en el tamaño de partícula a lo largo del material. Se presentan partículas con características notoriamente disímiles, algunas presentan una elevada porosidad micrométrica (o menor), mientras que otras resultan considerablemente más densas. Para evaluar la composición de ellas y determinar si esta variación es únicamente morfológica o también química, se realizó un análisis EDS en diversas regiones de la muestra (Figura 3.2). Éste develó que las partículas topográficamente disímiles constaban de una composición química similar, planteando la incógnita causal de esta alteración. Podría atribuirse a que la combustión, al ser un proceso rápido y exotérmico, puede conducir a una distribución menos uniforme de poros y a la formación de estructuras irregulares. También, debido a que la combustión no fue idéntica ni simultánea en el polvo pudieron haberse inducido variaciones en la temperatura en distintas regiones del material. Temperaturas más altas durante la combustión son capaces de favorecer la formación de poros más grandes o una distribución más amplia de tamaños de poros. Otra posibilidad está

relacionada con los precursores, solventes y con su proceso de mezclado, que puede afectar la formación de la estructura porosa y la morfología de las partículas al influir en la velocidad de gelificación, la estabilidad de la solución precursora y, en consecuencia, en la formación de poros durante el proceso de secado. Por último, la cinética de secado en el método *sol-gel* también influye en la morfología y la porosidad de las partículas. Al realizar el secado en una platina, esta etapa pudo no ser suficientemente lenta y controlada como para permitir una formación uniforme de poros.

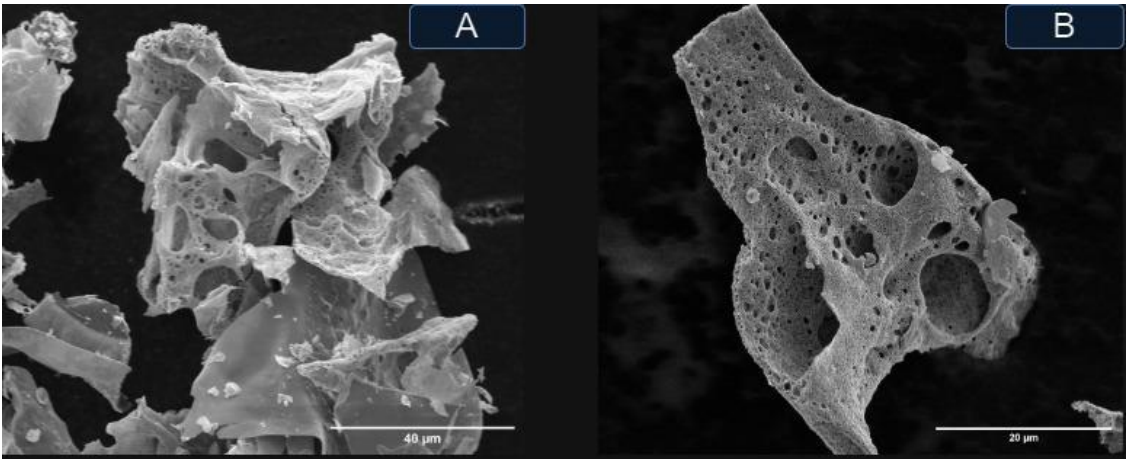
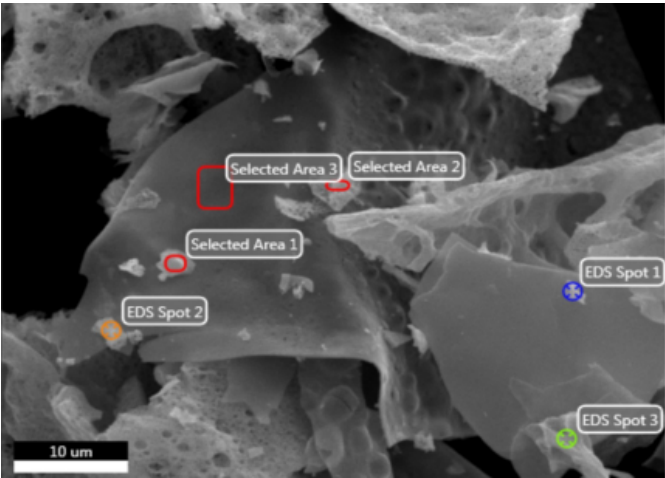


Figura 3.1 Imágenes SEM de STFNC-7 tratada a 850°C; partículas representativas de la muestra (FEI Inspect S50)



Elemento	Área 1	Área 2	Área 3	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Promedio (%wt.)
Sr	58,8	61,5	57,1	60,4	58,0	59,8	59,3 ± 2,2
Ti	11,0	10,5	10,7	9,7	10,1	9,7	10,3 ± 0,7
Fe	24	23,1	25,6	23,6	25,1	23,1	24,1 ± 1,5
Co	2,2	3,1	3,3	3,6	4,0	4,3	3,4 ± 1,2
Ni	3,8	2,3	3,4	2,7	2,8	3,0	3,0 ± 0,7

Figura 3.2 Análisis EDS en diferentes regiones de la muestra de STFNC-7 tratada a 850°C. Se adjunta una tabla con los valores puntuales (en peso) de cada región analizada, así como el promedio y las cotas máxima y mínima para cada elemento presente

III.III Estructura cristalina: perovskita y segundas fases

Se analizaron las fases cristalográficas presentes en STFNC-7 por medio de XRD, para determinar si el tratamiento térmico resulta adecuado para obtener la fase perovskita (Figura 3.3). Si bien la muestra consiste mayoritariamente de la fase perovskita, se encuentra una pequeña cantidad de segunda fase correspondientes a óxido de níquel y hierro. Esto puede deberse a la falta de reacción de una fracción de los precursores durante la síntesis por insuficiente homogenización, o debido a que se empleó un porcentaje de dopante en exceso. Debido a la escasa proporción de la fase secundaria, resulta razonable suponer que no se vea afectado sensiblemente el rendimiento electroquímico de las celdas. No obstante, con el fin de simplificar el análisis de los materiales desarrollados, en el apartado III.IV se buscó reducir la presencia de estas fases mediante diferentes tratamientos térmicos, para así solamente centrar el estudio en las propiedades de la perovskita de STFNC. Adicionalmente, se encontraron picos que presentan un gran acuerdo con una estructura de Ruddlesden-Popper. Este arreglo cristalino en distintos materiales está siendo estudiado para conformar electrodos para celdas de óxido sólido[30], [31], [32], [33].

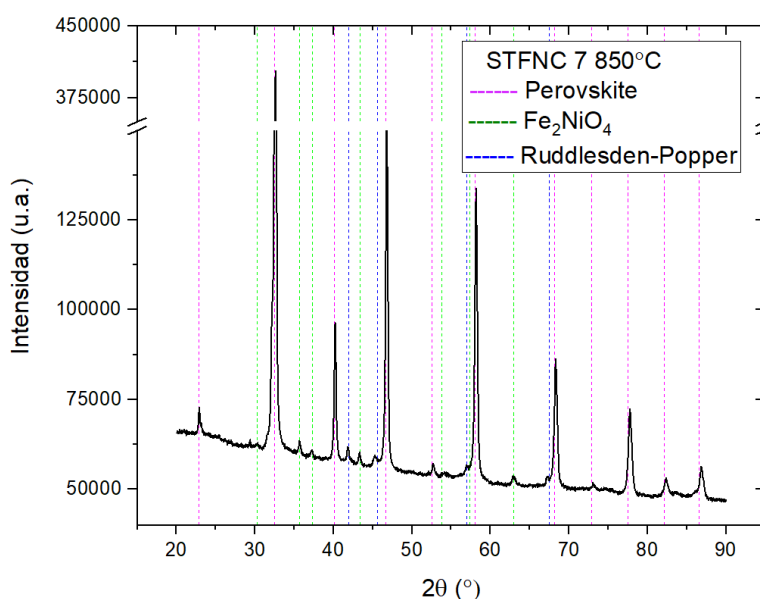


Figura 3.3 XRD de la muestra de STFNC-7 luego de su síntesis y tratamiento térmico a 850°C (difractómetro Panalytical Empyrean). Se observa la presencia mayoritaria de la fase perovskita acompañada de una pequeña proporción de fases secundarias.

III.IV Tratamientos térmicos y termoquímicos: buscando la fase única de perovskita

Las segundas fases presentes en la muestra de STFNC tratada térmicamente a 850 °C se presentan también en otros trabajos publicados basados en esta familia de materiales. Sin embargo, la composición exacta de estas fases no ha sido definida de manera precisa en trabajos anteriores [8]. Después de identificar las segundas fases, se intentó inicialmente

reducir su proporción mediante un tratamiento térmico similar, elevando la isoterma a 950 °C. Al analizar el material mediante XRD, fue posible comprobar que esta variación en el proceso no logró generar un cambio significativo en la mencionada proporción de fases secundarias (Figura 3.4). Esto denota la gran estabilidad de las fases secundarias en las temperaturas de tratamiento propuestas. Es cierto que en materiales cerámicos suelen utilizarse temperaturas de tratamiento superiores a los 1200°C [8], no obstante, en el presente trabajo nos encontramos frente a la limitación de elevar sensiblemente la temperatura de tratamiento para evitar reducir la porosidad del material, y provocar así un detrimento en el desempeño de las celdas. Otra vía para modificar la estructura cristalina de un polvo cerámico consiste en reducir las cantidades de cobalto y níquel durante el proceso de síntesis para así disminuir las segundas fases que contengan a estos elementos.

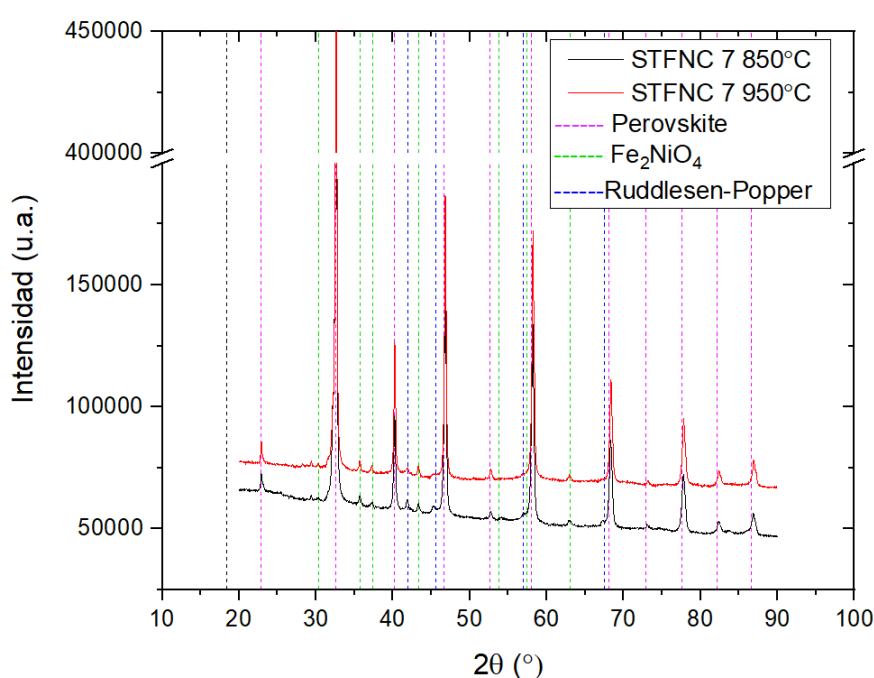


Figura 3.4 XRD de las muestras de STFNC-7 luego de tratamiento térmico a 850 y 950 °C (difractómetro Panalytical Empyrean)

Consecuentemente, la porosidad está indefectiblemente relacionada con las temperaturas involucradas en el proceso de síntesis. Se analizó, entonces, la muestra tratada a 950 °C mediante SEM para determinar la presencia de variaciones en la morfología de la estructura del STFNC-7, teniendo en consideración que la máxima temperatura alcanzada por los electrodos durante el desarrollo de la celda es 1000°C (temperatura empleada para el pegado del electrodo al sustrato). Se puede observar en la Figura 3.5 una reducción en la porosidad respecto a la observada en la muestra tratada a 850 °C debido al proceso de densificación y sinterizado favorecido por el aumento en la temperatura a la que fue sometida la muestra.

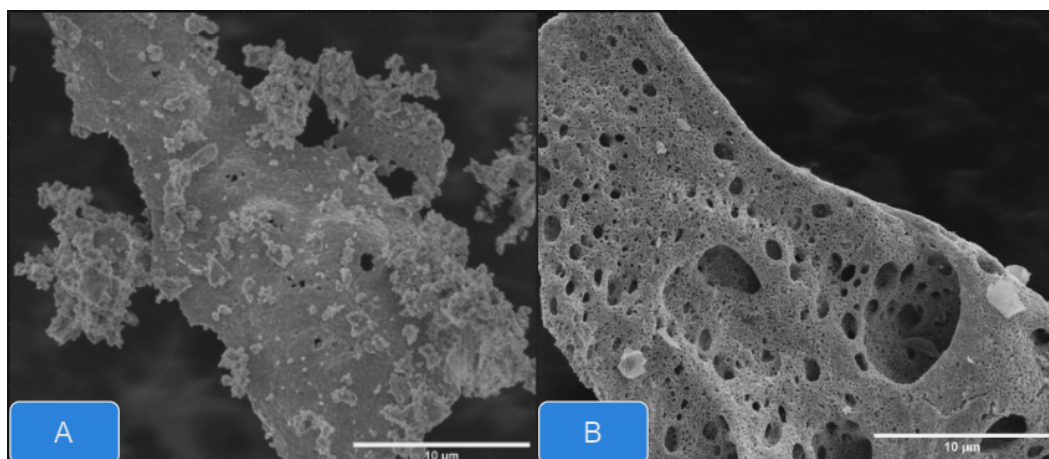


Figura 3.5 Imágenes SEM comparativas de STFNC-7: tratada a 950 °C (A) y a 850 °C (B).

Tras analizar y caracterizar microestructural y cristalográficamente las muestras de STFNC-7 en diversas condiciones de síntesis, se puede concluir, en primera instancia, que no fue posible obtener fase única debido a la aparición de compuestos secundarios (óxidos y Ruddlesen-Popper) en los diagramas XRD; sin embargo, su proporción es realmente baja. Ante esto, surge una pregunta clave: ¿cómo obtener una única fase o aumentar su porcentaje sin alterar significativamente su porosidad, y sin perder la capacidad de exsolver nanopartículas (ver sección I.IV)? Por lo tanto, se optó por realizar una nueva síntesis disminuyendo el contenido de precursores de níquel y cobalto, con el objetivo de reducir los compuestos secundarios que contengan estos elementos. Para caracterizar el nuevo material, y poder comparar los resultados con los ya expuestos, se emplearon las mismas técnicas: XRD, SEM y TEM.

III.V Una nueva reacción: Segunda síntesis, STFNC-5

Utilizando nuevamente el método SG, se sintetizó una variante de STFNC ligeramente distinta a la anterior, de fórmula $\text{Sr}_{0.93}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.05})\text{O}_{3-\Delta}$, a la que llamaremos STFNC-5. Se siguió el mismo procedimiento, sin observar diferencias ni anomalías durante la obtención del polvo. El tratamiento térmico para la consolidación de la estructura se realizó nuevamente a las mismas dos temperaturas que con el STFNC-7 (850 y 950 °C), permitiendo comparar las diferencias y seleccionar a partir de estos 4 materiales aquel que sea más apto como electrodo para fabricar celdas SOFC.

Como en las muestras de STFNC-5, la morfología y topografía se observaron mediante SEM. Al igual que en el caso del STFNC-7, se observó una marcada diferencia en la porosidad del material tratado térmicamente a 850 y 950 °C (Figuras 3.6 y 3,7). El aumento de temperatura modifica la microestructura, densificando el material mediante la reducción del tamaño de los poros. En la Figura 3.7 B, se observa una región de la muestra que presenta una aglomeración de granos producto de la sinterización.

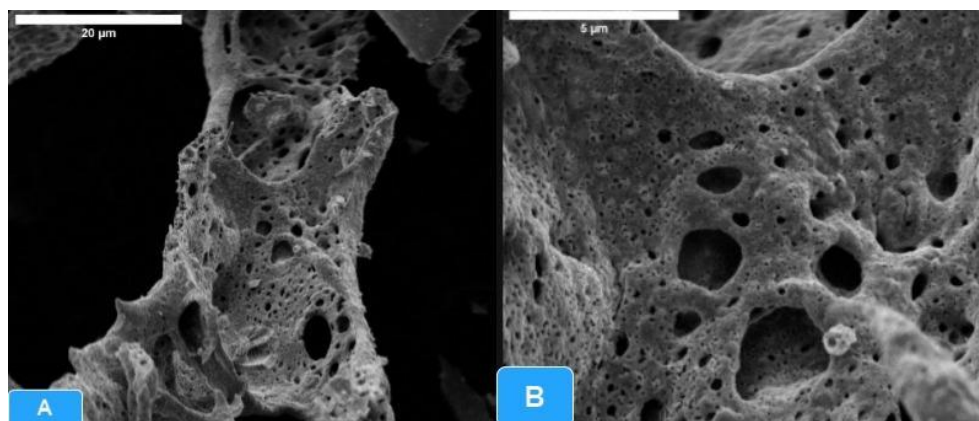


Figura 3.6 Imágenes SEM de STFNC-5 tratado a 850°C: Ambas imágenes corresponden a una misma región de la muestra con distintos aumentos (SEM FEI Inspect S50)

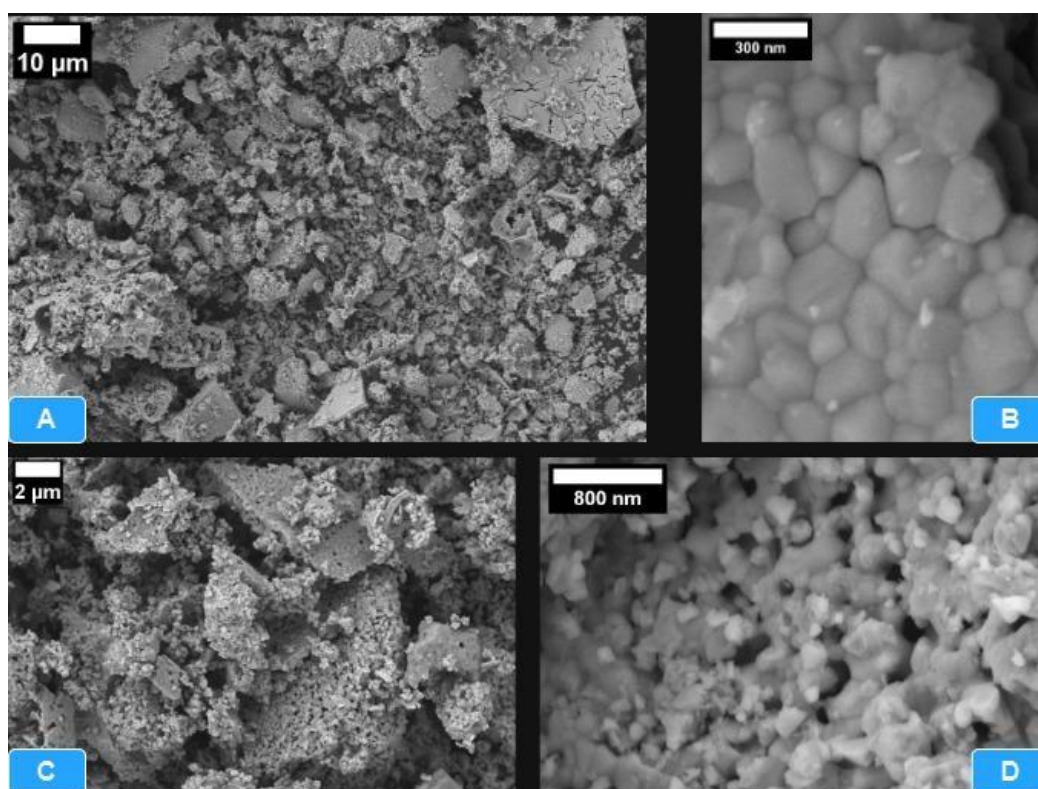


Figura 3.7 Imágenes SEM de STFNC-5 tratado a 950°C: Las imágenes corresponden a diferentes regiones de la muestra con distintas magnificaciones. Imágenes tomadas en el Departamento de Ingeniería en Materiales (DIMAT) de la Universidad de Concepción. SEM: JEOL/JEM 1200 EX II)

En cuanto al análisis cristalográfico mediante difracción de rayos X, en la Figura 3.8 se realizó una comparación detallada de los difractogramas obtenidos para las distintas muestras sintetizadas. Los resultados muestran nuevamente la presencia de fases secundarias, aunque en una proporción ligeramente menor en comparación con la muestra STFNC-7. Específicamente, se observó que la intensidad de los picos correspondientes al óxido de níquel-hierro (NiFe_2O_4) y a las fases Ruddlesden-Popper disminuyen en su peso relativo a la fase principal. Esta reducción en la intensidad sugiere una menor concentración de estas fases

indeseadas, lo cual indica que en la nueva síntesis se ha logrado mejorar la pureza de la fase principal.

Además, como era de esperarse, no se detectaron nuevas fases en esta última síntesis y la estructura cristalina de la perovskita continúa siendo la fase predominante en las muestras analizadas. Esta consistencia en la fase principal es crucial para mantener las propiedades deseadas del material, como la estabilidad térmica y la actividad catalítica, esenciales para su aplicación en SOFCs.

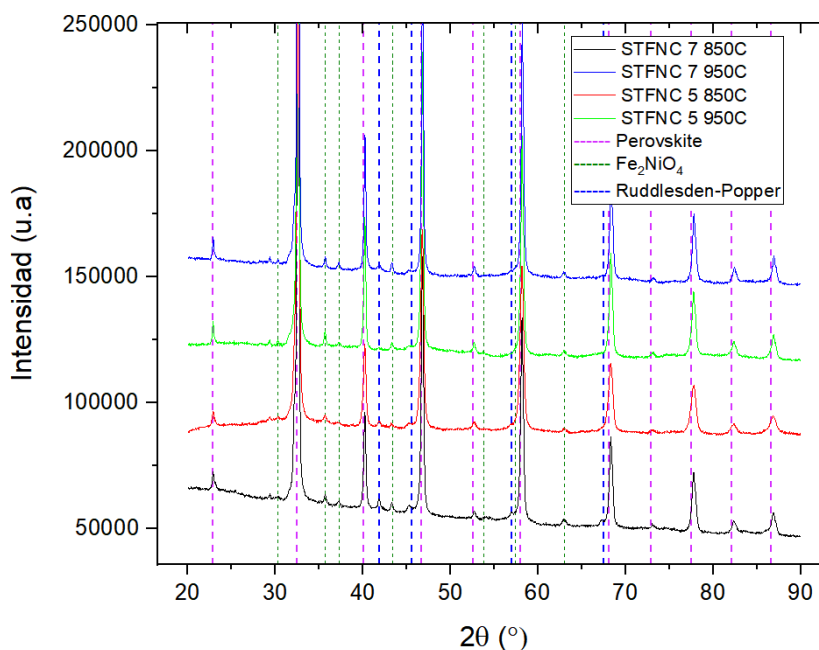


Figura 3.8 XRD de las muestras de STFNC-5 tratadas a 850 y 950 °C. A modo comparativo se muestra también el gráfico correspondiente a STFNC-7 tratada a 850 y 950 °C. Panalytical Empyrean

La distribución de los elementos del STFNC-5 se determinó semi-cuantitativamente mediante mapeo de EDS, basado en rayos X característicos (Figura 3.9). Se analizaron diversas áreas utilizando esta técnica obteniendo resultados consistentes: los elementos se distribuyen de manera prácticamente homogénea a lo largo del material. Este resultado conlleva distintas implicaciones de gran relevancia para esta tesis. En primer lugar, denota una ausencia de macro-segregación atómica, fenómeno que puede deteriorar el rendimiento de los electrodos y que se observa frecuentemente en materiales para SOFC basados en perovskitas de estroncio [34], [35], [36]. Además, esto sugiere que el proceso de síntesis fue efectivo, logrando una mezcla altamente homogénea de los precursores, en consistencia con el análisis XRD realizado. Finalmente, ratifica el hecho de que las fases secundarias observadas son minoritarias o de tamaño submicrométrico, lo que permite continuar con la caracterización electroquímica del material a pesar de no contar con una única fase (perovskita).

Estos resultados sugieren que futuras optimizaciones del proceso de síntesis podrían centrarse en eliminar por completo las fases secundarias sin comprometer la estructura porosa obtenida. Considerando este punto, la caracterización electroquímica del STFNC resulta fundamental para corroborar que la pequeña cantidad de fases secundarias no afecte negativamente el rendimiento del material.

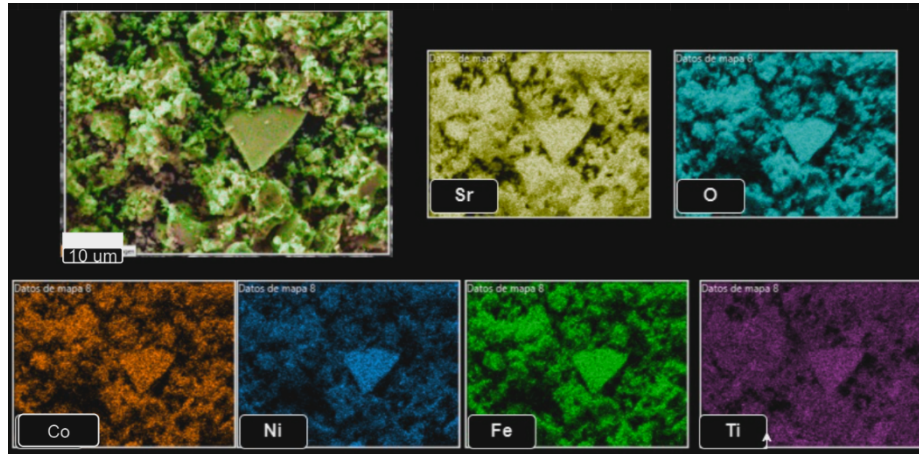


Figura 3.9: Mapeo mediante análisis EDS de STFNC tratado a 950°C. Se muestra la distribución de los elementos constitutivos del material: Sr, Ti, Fe, Ni, Co y O. Imágenes tomadas en el DIMAT, SEM: JEOL/JEM 1200 EX II)

En resumen, se confirmó que un aumento de 100 °C durante el proceso de sinterización reduce la porosidad pero no altera significativamente las fases presentes en la muestra, es decir, no reduce la presencia de fases secundarias. Contrariamente, la nueva síntesis de STFNC-7 redujo levemente la cantidad de dichas fases. Para continuar con la caracterización del material, en el siguiente capítulo se estudiará su comportamiento en atmósferas reductoras, ya que se lo empleará como ánodo de la celda. Para comprender mejor los procesos que ocurren durante un tratamiento de reducción, es necesario discutir previamente la reducción de los óxidos presentes y también analizar un caso particular de reducción que será de gran relevancia en esta tesis: la *exsolución*.

Capítulo IV: Exsolución de nanopartículas. Un fenómeno favorable para la catálisis

IV.I Introducción: Ventajas de la exsolución

Para mejorar el desempeño de electrodos se han desarrollado diferentes enfoques relacionados con la ciencia de materiales. Típicamente se emplean técnicas de deposición superficial tales como deposición física en estado vapor (PVD) o infiltración química. Sin embargo, los electrodos desarrollados mediante estos métodos presentan desventajas en las condiciones de operación, como el crecimiento y la aglomeración de NPs, o incluso pérdida de catalizador, lo que provoca una merma en su desempeño. Por consiguiente, han surgido nuevas alternativas, destacando entre ellas, la decoración superficial *in situ* con nanopartículas (NPs) de alta actividad catalítica mediante el fenómeno de exsolución, que permite lograr un alto control del tamaño y distribución de las NPs⁴. La alta actividad catalítica de éstas favorece las reacciones de disociación de la molécula de hidrógeno, luego de ser adsorbida en la superficie [17]

Asimismo, la exsolución facilita la integración de las NPs en la matriz del electrodo mediante su anclaje, asegurando una distribución uniforme y una mayor estabilidad durante la operación de las celdas. Estas características hacen que la exsolución sea una estrategia prometedora para mejorar la eficiencia y la durabilidad de las celdas electroquímicas en aplicaciones de energía.

IV.II Beneficiándose de los defectos: la sustitución atómica y la no estequiometría

Una forma simple de entender el proceso de exsolución es considerarlo como un fenómeno de segregación controlada de uno o más elementos específicos. De esta manera, se incorporan a la red de perovskita átomos correspondientes a elementos catalíticamente activos ocupando el sitio B. Luego de ingresar como defectos puntuales sustitucionales, bajo condiciones determinadas (atmósferas reductoras y temperaturas específicas) pueden ser segregados de manera controlada en forma de NPs cuasi esféricas y homogéneamente distribuidas (exsolución). Estas NPs corresponden a compuestos metálicos o intermetálicos formados por átomos del sitio B reducidos cuya elevada actividad catalítica favorece la descomposición de combustibles mejorando el rendimiento electroquímico de las celdas (ver apartado I.IV de introducción).

Una de las principales ventajas de este método radica en su simplicidad, ya que requiere menos etapas (y menos complejas) para lograr la exsolución, lo que reduce los costos en comparación con otros métodos [17]. Se puede obtener así, de manera eficiente, un material optimizado, idealmente con conducción mixta, que actúe también como soporte de nanopartículas ancladas a la superficie, mejorando el desempeño de la celda [37].

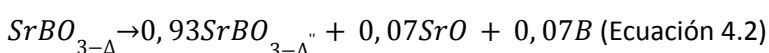
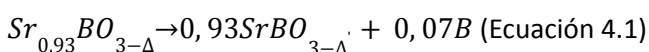
El fenómeno de exsolución está fuertemente emparentado con los metales a reducir (es decir, los ubicados en el sitio B de la red) ya que es impulsado por su capacidad para ser reducidos. Por lo tanto, la elección queda determinada no solo por la actividad catalítica, sino también por

⁴ Por ejemplo, resulta altamente deseable la presencia de NPs en la superficie del material y no dentro del "bulk" para aprovechar de forma eficiente su actividad catalítica a la hora de disociar gas combustible.

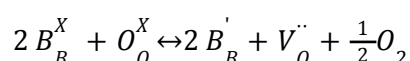
la capacidad de incorporarse a la red ocupando el sitio B y a la facilidad de reducción del metal [1-2].

Una forma recurrente de favorecer la exsolución consiste en alterar de manera controlada la estequiometría del material, apartándose de la relación ideal de la perovskita ABO_3 y provocando una deficiencia en el sitio A. En este sentido Neagu et al., demostraron que modificando la estequiometría para obtener una relación $A/B < 1$ en la perovskita, es posible fomentar la exsolución superficial, mejorando así el desempeño catalítico del electrodo [4]. Estudios realizados en $La_{0.8}Ce_{0.1}Ni_{0.4}Ti_{0.6}O_3$ demostraron que las NPs de níquel exsueitas no presentan coalescencia o aglomeración incluso al ser tratadas a 1000 °C [17]. Al exsolver NPs metálicas se produce una deficiencia de átomos del sitio B que puede desestabilizar la estructura de la perovskita. En consecuencia, para paliar este fenómeno se puede partir con una menor relación de Sr durante la síntesis, de modo tal que al exsolver átomos del sitio B se alcance una cercanía a la estructura ABO_3 disminuyendo defectos estequiométricos. En el presente trabajo se sintetizó un material con deficiencia de estroncio ($Sr = 0,93$), optimizado en estequiometría, de acuerdo a lo reportado en la Tesis de M. Santaya [4].

Controlar y entender el parámetro de deficiencia de Sr en el sitio A ($\theta = 0,07$ para $A_{1-\theta}BO_{3-\Delta}$ en nuestro material), resulta menester para lograr una dispersión de NPs uniforme en tamaño y distribución y fundamentalmente para evitar segregaciones de Sr. El análisis puntual del sistema STFNC, no resulta trivial debido a los diversos cationes metálicos que ocupan el sitio B, haciendo uso de la capacidad del sistema (perovskita) de distorsionar su red y de modificar el número de vacancias de oxígeno para permitir la incorporación de dichos elementos en la red. Estructuras de partida no estequiométricas promueven únicamente la exsolución de fases metálicas reducidas, a diferencia de perovskitas sin defectos estequiométricos en las cuales pueden obtenerse además fases indeseadas, tales como óxidos o hidróxidos durante la exsolución:



Como se mencionó antes, para mantener la neutralidad de la carga del material, y evitar la no estequiometría, dichos defectos se "balancean" con la formación de vacancias de oxígeno cuyo estado de oxidación es de valor -2 en la red. La desestabilización de la estructura al producirse vacancias podría llegar a ser un causante de exsolución espontánea, con lo cual es necesario comprender la influencia de Δ , teniendo en consideración que este parámetro depende también de factores externos, ajenos al material como la presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) y la temperatura. Para entender mejor la correlación entre Δ y la exsolución Neagu et al. proponen describir de forma alternativa la exsolución por medio de un equilibrio de reacción empleando la notación Kröger-Vink [17]:



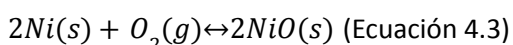
Entendiendo que los subíndices denotan el sitio de la red cristalina que ocupan las especies (sitios B o de O), mientras que los supraíndices indican la carga de éstas ($X = 0$, $' = -1$, $'' = 2$) y V corresponde a una vacancia. Se producen de esta forma vacancias de oxígeno al igual que cationes reducidos ocupando su posición "original" en el sitio B para luego ser exsolvidos. Cabe destacar nuevamente que el mecanismo de exsolución no es único ni está universalmente aceptado, se han reportado ejemplos en los que se forma un óxido metálico previo a la reducción, como también se ha observado la exsolución directa de átomos metálicos reducidos [37].

IV.III Entendiendo la Termodinámica de la Reducción y Oxidación del Níquel: Implicaciones en el Proceso de Exsolución

Para justificar de manera precisa el fenómeno de exsolución y comprender su viabilidad en condiciones específicas, es imprescindible recurrir a los principios fundamentales de la termodinámica. También resulta de utilidad para comprender en qué estado de oxidación se encuentran los materiales, ya que se trabajó con ánodos y nanopartículas de níquel. En este apartado, se presentarán de manera resumida las ecuaciones que describen la oxidación y reducción del níquel, así como su relevancia en el contexto de este estudio. Un análisis similar puede realizarse para la oxidación y reducción del cobalto. A continuación, y por simplicidad, se utiliza el Ni como caso de estudio.

Oxidación del Níquel:

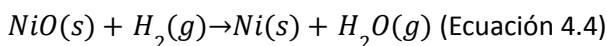
En presencia de una atmósfera oxidante y al aumentar la temperatura, el níquel metálico tiende a oxidarse formando óxido de níquel como fase estable (Ecuación 4.3), un fenómeno que es comúnmente observado en electrodos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido. En consecuencia, al realizar un tratamiento térmico, es imprescindible tener en cuenta la interacción del níquel y el oxígeno para evitar la pérdida de la actividad catalítica de las partículas.



Reducción del Níquel

En atmósferas reductoras y a temperaturas adecuadas, el níquel oxidado puede reducirse nuevamente a níquel metálico. Este proceso es esencial para la exsolución controlada de nanopartículas de níquel a partir del Ni que se encuentra en la estructura de la perovskita y para la reducción de este óxido presente en la celda asimétrica así como también para volver a obtener fases metálicas a partir de los óxidos. Debido a que durante el transcurso de la tesis se realizaron numerosas veces tratamientos termoquímicos de reducción, resulta imprescindible analizar las reacciones involucradas. En nuestro caso particular, se trabajó de forma unánime con atmósferas de hidrógeno húmedas y temperaturas de 700 °C para constituir el medio reductor.

La reacción de reducción del óxido de níquel con hidrógeno conduce a la formación de níquel metálico reducido y vapor de agua, como se muestra en la ecuación (4.4):



La comprensión detallada de los mecanismos por los cuales ocurre esta reacción es importante para optimizar los tratamientos termoquímicos y garantizar la eficacia del proceso de exsolución, lo que a su vez puede tener un impacto significativo en el rendimiento electroquímico de las celdas de combustible de óxido sólido.

IV.IV Reducción de muestras

Habiendo entendido los fundamentos básicos acerca de los procesos que pueden ocurrir durante la exsolución, es posible planificar un tratamiento térmico adecuado para lograr la exsolución controlada de nanopartículas metálicas activas en los electrodos STFNC. Esto permitirá mejorar el desempeño del ánodo en una celda SOFC mediante la decoración con NPs metálicas, evitando la oxidación de las mismas durante la operación para mantener su efecto catalítico. A su vez, durante el tratamiento térmico de reducción también ocurrirá la reducción al estado metálico de las fases secundarias presentes como óxidos en las muestras STFNC. Por lo tanto, en este apartado se propone realizar un tratamiento de reducción, seguido por el uso de diversas técnicas de caracterización, como ser SEM, TEM, XRD y AFM. Estas técnicas permitirán detectar cambios micro- y nanoestructurales, incluida la presencia de partículas exsolvidas y variaciones en las fases cristalinas presentes.

IV.V Tratamiento termoquímico: comprendiendo las etapas

El propósito de esta sección es detallar el tratamiento termoquímico empleado, explicando las diferentes etapas constituyentes para garantizar resultados óptimos y minimizar riesgos (ya que se trabajó en atmósferas ricas en hidrógeno a altas temperaturas). Además, al establecer el tratamiento debemos considerar qué es lo que le ocurre al material y cómo se modifica frente a los cambios de atmósfera y temperatura. Se pretende decorar la superficie del material con nanopartículas exsolvidas, y evitar la oxidación de las mismas durante el enfriamiento.

Para ello, se utilizó el horno tubular mostrado en la figura 4.1 (de la empresa O.R.L.), equipado con un sistema de circulación de gases y extracción en campana. Las muestras de STFNC-7 fueron colocadas en forma de polvo en pequeñas cantidades y tratadas a 850 y 950 °C. En primera instancia, se determinó realizar la reducción en una isoterma de 700 °C basándose en la tesis de Santaya [4], a diferencia de otros trabajos como por ejemplo el de Schwiers⁵[38]. La rampa de temperatura hasta llegar a ese punto se realizó en aire, fundamentando esta elección en que el sinterizado de la muestra (a 950 °C) se hizo sin atmósfera controlada (aire estanco). La velocidad de calentamiento fue de 7 °C/min (garantizando la integridad de la muestra y la "homogeneidad de la temperatura") y el único efecto considerado en la muestra fue una variación en el número de vacancias de oxígeno presentes (función de la $p\text{O}_2$ y temperatura[17]). Debido al elevado contenido de O_2 en el aire (21% aproximadamente), previo a la introducción de H_2 gaseoso al sistema se realizó una purga con gas inerte para evitar combustión alguna. Para ello, se hizo circular Ar con un flujo de 50 ml/min y con un contenido de humedad del 3% durante 20 minutos. Una vez asegurada la evacuación completa de

⁵ En el trabajo de Schwiers et al. reducen el material $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\Delta}$ a 900°C durante 8 hs para buscar la exsolución.

oxígeno, se utilizó una mezcla de gases con 50% Ar y 50% H₂ circulando con un flujo total de 100 ml/min, para dar comienzo a la reducción. Nuevamente un 3% de la mezcla corresponde a H₂O, con lo cual podríamos preguntarnos: ¿por qué no utilizar una atmósfera seca más reductora? La introducción de una pequeña cantidad de H₂O provee un leve carácter oxidante que evita que la mezcla gaseosa resulte muy agresiva y provoque una reducción desmedida, o incluso la descomposición de la perovskita. Con lo cual, para incorporar este bajo porcentaje de humedad se hizo circular la mezcla gaseosa por un burbujeador con agua a temperatura ambiente para lograr la saturación de agua en el gas a dicha temperatura. Esto también resulta de utilidad para determinar de manera visual cualquier interrupción en el flujo.

Después de cuatro horas bajo estas condiciones, el proceso de enfriamiento de la muestra debe ser controlado con precisión para evitar resultados indeseados. Puesto que una atmósfera oxidante provocaría la oxidación de las NPs metálicas (perdiendo su poder catalítico), y considerando que una pequeña cantidad de oxígeno podría culminar en una explosión, se mantuvo la misma atmósfera hasta alcanzar los 200 °C. En ese momento se pasó nuevamente a una mezcla de gases similar a la utilizada en la purga inicial (argón húmedo) para eliminar el contenido de H₂. Cabe señalar que el equipo permite el desplazamiento de la cámara calefactora sobre su riel, para acelerar el enfriamiento de la muestra independizándose de la inercia térmica del horno. Haciendo uso de esta gran ventaja, luego de las cuatro horas de reducción, se desplazó la cámara, obteniendo un descenso rápido de la temperatura (quenching). Un esquema del tratamiento de reducción se muestra en la Figura 4.2.



Figura 4.1 Horno tubular empleado para realizar el tratamiento termoquímico de reducción empleando Ar y H₂ húmedos. El mismo posee la posibilidad de desplazar la cámara del horno para enfriar rápidamente.

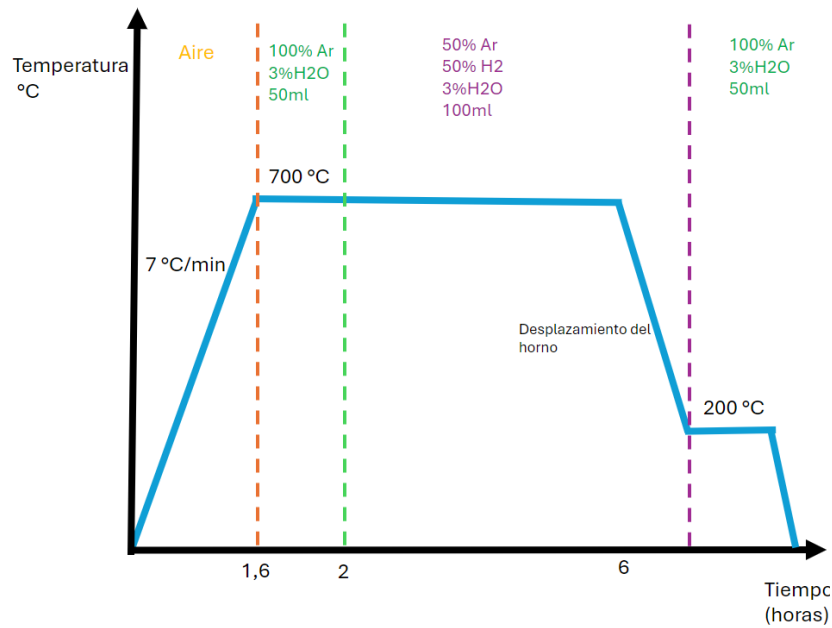


Figura 4.2: Representación esquemática del tratamiento termoquímico de reducción empleado en distintas ocasiones a lo largo del transcurso de la tesis. Las líneas intermitentes indican regiones de atmósfera controlada.

IV.VI Caracterizando las muestras reducidas: en busca de NPs

Con el fin de evaluar las diferencias entre las muestras antes y después del tratamiento termoquímico, se llevaron a cabo análisis mediante XRD, también con el propósito de identificar la reducción de óxidos secundarios y las posibles variaciones entre las muestras tratadas a diferentes temperaturas (850 y 950 °C). Este análisis es crucial para determinar el material más adecuado para la fabricación de celdas de combustible.

IV.VI.1 Muestra STFNC-7

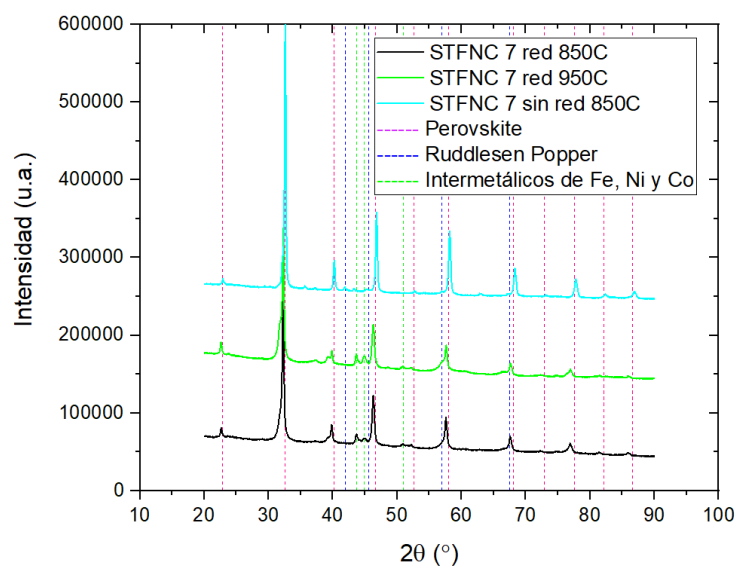


Figura 4.3 XRD de las muestras de STFNC-7 tratadas a 850 y 950 °C luego del tratamiento de reducción durante 4 hs a 700 °C en atmósfera de 50% Ar/50% H₂ humidificada. A modo comparativo se adjuntó también el gráfico de la muestra sin reducir a 850°C. (XRD Panalytical Empyrean)

En la Figura 4.3 se presentan los difractogramas de las muestras STFNC-7-850C y STFNC-7-950C luego del tratamiento de reducción. Inicialmente, se puede observar que las muestras reducidas presentan fases correspondientes a intermetálicos de Ni, Fe y Co. A su vez, se elimina la presencia de la fase óxido identificada como Fe₂NiO₄ de la muestra pristina (Figura 3.3). Adicionalmente, no se detectaron diferencias significativas en cuanto a la presencia y proporción de fases cristalinas entre las muestras de 850 y 950 °C reducidas, de manera similar a lo observado previamente en las muestras sin reducir tratadas a diferentes temperaturas (capítulo III). Esto nos permite obtener una conclusión importante: aumentar en 100 °C la temperatura del sinterizado no presenta grandes diferencias en las fases presentes luego del tratamiento de reducción.

Un análisis más detallado de los difractogramas revela cambios cristalográficos posteriores a la reducción. En primera instancia, se observa un ligero corrimiento de los picos correspondientes a la perovskita hacia menores ángulos. Esto indicaría una posible modificación en el parámetro de red de la estructura cristalina posiblemente por una disminución de la cantidad de átomos en el sitio B, (puesto que al menos parte del níquel, cobalto y hierro son exsolvados) en conjunto con un aumento en el número de vacancias de oxígeno debido a la exsolución.

De esta forma, analizando los diagramas XRD, se obtienen importantes indicios que sugieren la presencia de exsolución al encontrarse fases intermetálicas. La forma más directa de observar este fenómeno es remitirse a la microscopía electrónica, al tratarse de NPs es posible detectarlas ya sea por SEM o por TEM.

IV.VII.1 Observando las nanopartículas

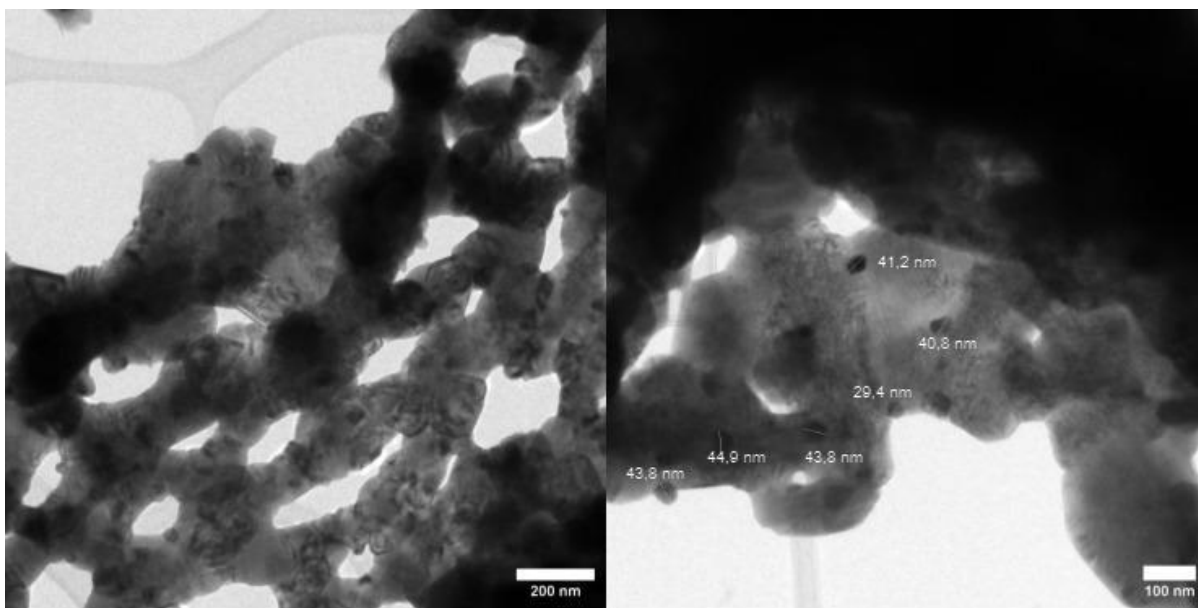


Figura 4.4 Imágenes TEM (campo claro) de STFNC-7 tratada a 850°C y luego reducida a 700 °C. Se indican algunas NPs exsueitas y sus diámetros mayores. Las imágenes corresponden a distintas regiones de esta. TEM Philips CM200.

Para una medición precisa del tamaño de las nanopartículas en la muestra reducida y tratada térmicamente a 850 °C, se empleó inicialmente el microscopio de transmisión haciendo uso del modo alta resolución (HRTEM) correspondiente al campo claro. Las muestras se prepararon a partir de una suspensión del polvo STFNC-7-850C reducido en alcohol isopropílico, que se dispersa sobre una grilla de oro con filamentos de carbono que soportan el material. Se observaron partículas de dimensiones nanométricas (entre 20 y 50 nm) con morfología cuasi esférica u ovalada. Se trata efectivamente de NPs que decoran la muestra en polvo sin formar aglomerados (Figura 4.4). Consistente con investigaciones previas sobre sistemas basados en perovskitas que muestran exsolución [39], se observó que las nanopartículas están "ancladas" a la superficie del material (ver Figura 4.5). Como se discutió en la sección I.IV, este tipo de sujeción, conocida como *socketing* ofrece importantes ventajas sobre otras técnicas de deposición de NPs, ya que previene la aglomeración y el desprendimiento durante la operación de la celda. Es importante destacar que la retención firme de las nanopartículas en la superficie es crucial para mantener sitios de alta actividad catalítica que mejoran el rendimiento de la celda, además de evitar fenómenos altamente perjudiciales como la aglomeración y el crecimiento desmedido de ellas que repercutirían negativamente en la performance del electrodo [37].

Si bien no se realizó un análisis exhaustivo de la distribución de tamaños, se observó que las nanopartículas exhiben un alto grado de homogeneidad en cuanto a sus dimensiones. La uniformidad en tamaño, en distribución y en la morfología de las nanopartículas es un indicativo de la efectividad del proceso de reducción para decorar la muestra. Además, en relación con la orientación de las nanopartículas, se observó que su diámetro mayor tiende a encontrarse generalmente paralelo a la superficie del material. Esta disposición sugiere una tendencia intrínseca de las nanopartículas a alinearse en una orientación particular en relación con la matriz de perovskita, lo cual puede ser relevante para comprender su interacción con la estructura cristalina del soporte y su comportamiento en la aplicación práctica de las celdas de combustible. En la Figura 4.5 C, es posible notar los planos cristalográficos de distancia interplanar $d = 0,2 \text{ nm}$ (de la familia 101 del FeNi de estructura tetragonal), confirmando que las nanopartículas exsolvidas no son amorfas. Sin embargo, se observa que una región delgada, en la superficie más externa de las NPs no posee orden cristalino.

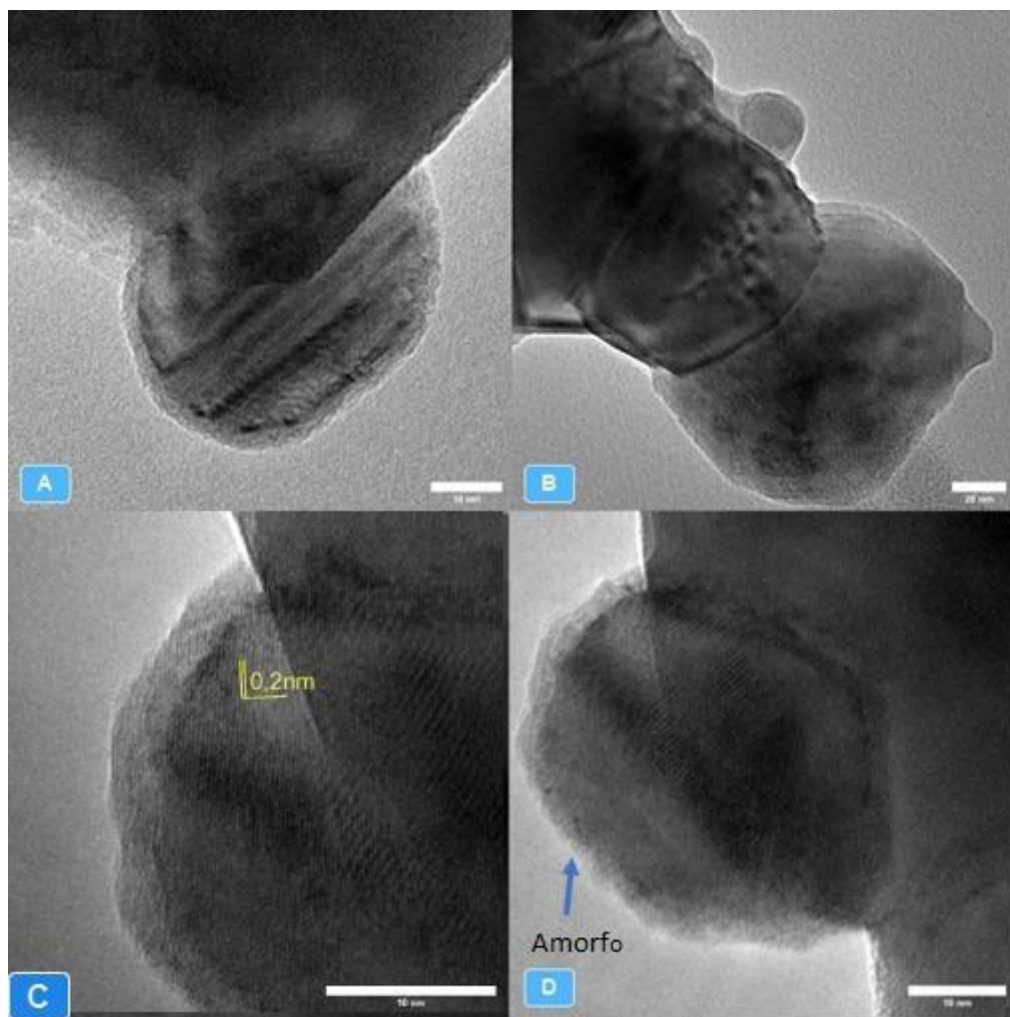


Figura 4.5 Imágenes TEM de STFNC-7 tratada a 850 °C y luego reducida a 700 °C. Se observan distintas NPs exsolvadas en diversas regiones de la muestra.

Para confirmar que efectivamente las imágenes corresponden a NPs exsueitas de compuestos intermetálicos reducidos, se realizaron análisis EDS sobre estas estructuras nanométricas. Éste permitió diferenciar la composición química de las nanopartículas con respecto a la de la fase principal de perovskita. Al correlacionar los datos obtenidos por EDS y XRD con las características morfológicas observadas en las imágenes de microscopía electrónica, se pudo confirmar de manera concluyente la presencia de las nanopartículas exsolvadas de compuestos intermetálicos (de Fe, Ni y Co) reducidos en la muestra.

Aunque las fases oxidadas son termodinámicamente estables a temperatura ambiente, la cinética impide que las nanopartículas se oxiden. No obstante, al elevar la temperatura del material en aire, se aceleran los fenómenos cinéticos y ocurre la oxidación de las NPs. Dichos sucesos pueden ser utilizados para optimizar la estructura mediante múltiples ciclos de oxidación y reducción, como lo demostraron Ni et al. [40], aunque en este trabajo no se realizaron esos ciclos. Por lo tanto, es fundamental tener un control riguroso y planificar adecuadamente las atmósferas y rampas de temperatura utilizadas durante la adecuación del material y operación de las celdas SOFC una vez se tenga el material reducido. Un error podría afectar significativamente la actividad catalítica para la descomposición del combustible.

IV.VI.2 Muestra STFNC-5

Para continuar con la caracterización de las muestras STFNC-5 tratada a 850 y 950 °C, previo a la elaboración de las celdas, se redujeron utilizando un tratamiento similar al referido en la sección IV.V. La única diferencia fue que, durante el calentamiento, se utilizó argón con un 3% de H₂O en lugar de aire. Este pequeño cambio provocó la formación de una fase que no se había observado anteriormente en las muestras reducidas de STFNC-7, Sr₃Fe₂(OH)₁₂). El hidróxido de hierro estroncio es un compuesto clasificado como hydrothermalgarnet[41] que usualmente posee una estructura cúbica con cationes divalentes (Sr²⁺) y trivalentes (Fe³⁺). La aparición de esta fase se atribuye a la reacción del estroncio con el agua presente en la atmósfera húmeda e ilustra de manera contundente el efecto que puede tener un tratamiento termoquímico inadecuado durante la exsolución de NPs. La segregación del estroncio bajo la forma de hidróxido va en detrimento del rendimiento de la celda ya que produce una degradación química de la perovskita.

Para evitar la disminución del contenido de Sr y Fe en la perovskita, así como la formación de hidróxido de hierro-estroncio, se llevó a cabo una nueva reducción utilizando exactamente las mismas condiciones aplicadas a las muestras de STFNC-7 (Figura 4.5). Este enfoque busca reducir la presencia de fases secundarias, permitiendo simplificar el análisis y centrarse en el comportamiento y desempeño de la perovskita.

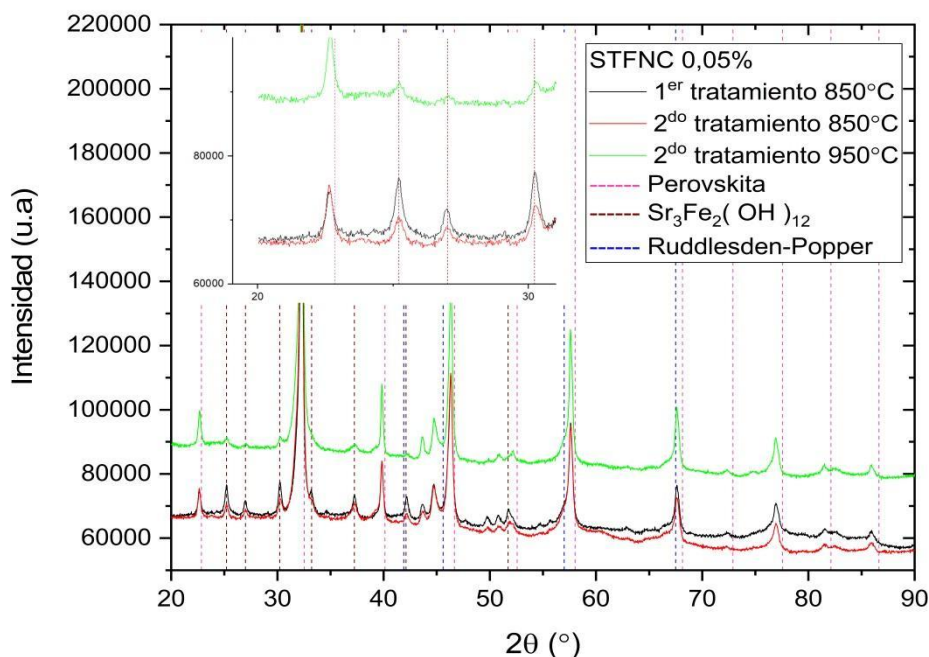


Figura 4.5 XRD de las muestras de STFNC-5 tratadas a 850 y 950 °C y reducidas a 700 °C durante 4 h en atmósfera de 50%H₂/50%Ar húmedo, pero con una ligera diferencia en la rampa de calentamiento: en el primer tratamiento se utilizó una rampa de calentamiento en argón húmedo, mientras que en el segundo la rampa de calentamiento se realizó en aire. Se adjunta en la imagen una vista ampliada de la disminución de los picos correspondientes al hidróxido de estroncio hierro al realizar el segundo tratamiento. XRD Panalytical Empyrean

Mediante análisis XRD, se observó un corrimiento de los picos correspondientes a la perovskita al igual que en la muestra STFNC-7, atribuible a la variación en defectos puntuales, y también se determinaron las fases presentes en el material. Si bien al modificar la atmósfera de calentamiento, no se pudo evitar la formación de $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$, su proporción relativa se redujo sensiblemente, confirmando que la aparición del hidróxido se produjo debido a la introducción de mezcla de argón y agua en el sistema durante el calentamiento. La presencia de esta fase minoritaria no pudo ser observada por microscopía electrónica debido a su escasa proporción.

La necesidad de un control meticuloso y específico de la atmósfera durante el calentamiento es fundamental para el funcionamiento de la celda, ya que cualquier variación podría afectar notablemente su desempeño. Por lo tanto, se diseñó un sistema de control de gases acorde para los ensayos electroquímicos, permitiendo controlar la atmósfera para una operación óptima de la celda. Esto ayuda a evitar la formación de fases indeseadas que podrían afectar negativamente el rendimiento de la celda.

La caracterización mediante SEM reveló inmediatamente la presencia de NPs exsolvidas en la superficie del polvo de STFNC-5 a lo largo de toda la muestra (Figura 4.6). Al igual que en el caso de STFNC-7, la exsolución fue abundante y las partículas mantuvieron la misma morfología a pesar de la disminución en la proporción de níquel y cobalto. Se realizaron mapeos de EDS-SEM en diversas regiones para confirmar una distribución homogénea de los elementos en la muestra y determinar semicuantitativamente la composición de la región, del mismo modo que en la muestra sin reducir. No es posible observar la segregación de elementos correspondiente a la exsolución de NPs mediante EDS en SEM debido a la insuficiente resolución del microscopio.

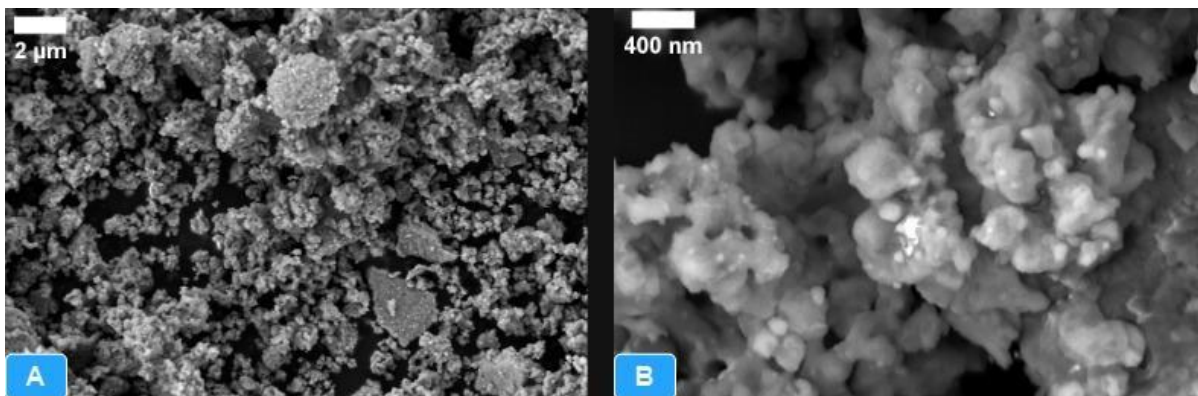


Figura 4.6 Imágenes SEM de STFNC-5 tratado a 950 °C y luego reducido: Las imágenes corresponden a diferentes regiones de la muestra con distintas magnificaciones. Imágenes tomadas en el Departamento de Ingeniería en Materiales de la Universidad de Concepción (SEM: JEOL/JEM 1200 EX II)

Una vez comprobada la exsolución y su distribución en el material, se realizó un análisis más detallado de las NPs mediante TEM. Se confirmó la similitud en el tamaño y morfología de las nanopartículas con respecto al STFNC-7, indicando que la variación en la proporción de dopantes del sitio B (Ni y Co) no altera significativamente las características de la exsolución (Figura 4.7). Esto permite suponer que el mecanismo de exsolución es el mismo. Cabe destacar

que se mantiene el tipo de sujeción de las NPs a la perovskita, conocido como "socketing" o anclaje, fundamental para su estabilidad mecánica, como se discutió previamente.

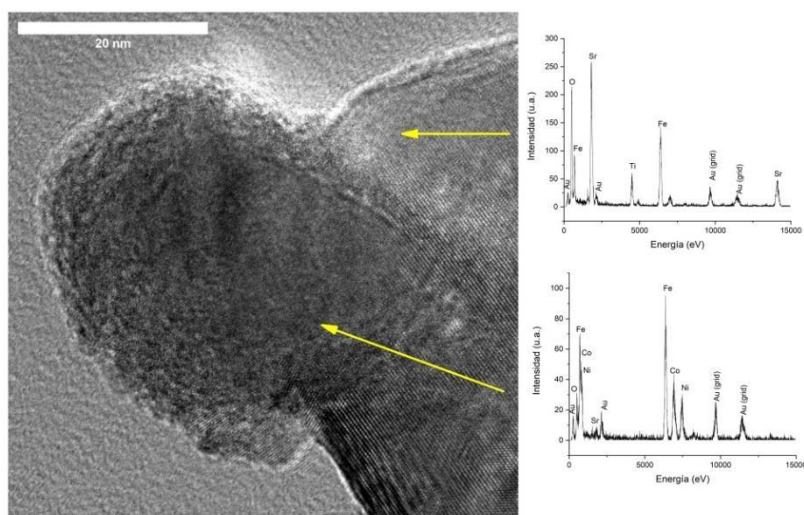


Figura 4.7 TEM-EDS de una nanopartícula exsolvida sobre una matriz de perovskita. TEM Philips CM200

Para determinar semi-cuantitativamente la composición de las nanopartículas, estableciendo qué cationes se exsuelven en el sistema, se llevó a cabo un análisis puntual de EDS utilizando TEM, como se ilustra en la Figura 4.7. Al realizar análisis puntuales en varias áreas de interés de la muestra, se puede obtener una comprensión más completa de la distribución espacial de los elementos y de posibles heterogeneidades en la composición de las NPs. Este enfoque analítico es fundamental para comprender el proceso químico de exsolución en el sistema estudiado y para relacionar, posteriormente, esta información con las propiedades electroquímicas observadas en los electrodos de STFNC (capítulo I). Se determinó así la presencia de NPs metálicas en intermetálicas compuestas por Fe, Ni y Co. En la Figura 4.7, se presenta el EDS de una NP trimetálica constituida por dichos elementos.

Capítulo V: Ensayando las celdas

V.I Introducción

Realizar ensayos electroquímicos que demuestren de manera concreta el desempeño de una celda de tipo óxido sólido no es una tarea trivial, dado que la preparación y el montaje requieren un gran número de pasos que deben de realizarse con gran meticulosidad y cuidado. Por lo tanto, es crítico obtener la mayor cantidad de información posible durante el ensayo, para lo cual es fundamental realizar una planificación detallada que permita caracterizar y comparar adecuadamente distintas celdas.

Surge naturalmente la pregunta de qué información electroquímica se busca obtener y qué ensayo es el más adecuado para conseguirlo. Esta tesis se enfocó en caracterizar la operación de la celda bajo distintas mezclas de combustibles utilizando el sistema desarrollado en el apartado II.VI del anexo. Los principales parámetros analizados en diferentes condiciones fueron el potencial a circuito abierto (OCP), la impedancia del sistema (EIS) y la corriente obtenida durante un barrido de voltajes (LSV). Para evaluar la estabilidad y degradación de la respuesta, se realizaron ensayos a corriente (cronopotenciometría -CP-) o potencial constantes (cronoamperometría -CA-) durante distintos períodos de tiempo, para observar la disminución en el potencial o la corriente, respectivamente, que indiquen la tasa de degradación de la performance de la celda. Un resumen del plan de medición de la celda simétrica de STFNC-5, elaborada de acuerdo a lo expuesto en el capítulo II, se presenta en la Figura 5.1, mientras que un esquema detallado se encuentra en la Figura 8.1 del anexo. Se optó por utilizar STFNC-5 como electrodo (y no STFNC-7) debido al menor contenido de segundas fases en el material.

La filosofía del esquema de ensayos se basó en medir el rendimiento de la celda utilizando, en primera instancia, mezclas de hidrógeno y argón a distintas temperaturas, permitiendo así determinar la influencia de la proporción de combustible, del flujo y de la temperatura en el desempeño. Posteriormente, se emplearon mezclas gaseosas con metano para caracterizar la actividad catalítica en este combustible y la degradación causada por la deposición de carbono. Finalmente, se utilizó un gas resultante del reformado de etanol como una condición de elevada agresividad para el ánodo de la celda. Cabe señalar que al final de cada día de medición se realizó un ensayo de cronoamperometría durante aproximadamente 12 horas para determinar la estabilidad de la corriente extraída a un potencial fijo, analizando así la degradación con el tiempo. El esquema detallado de la secuencia de medición se encuentra en el apartado 8.1 del anexo.

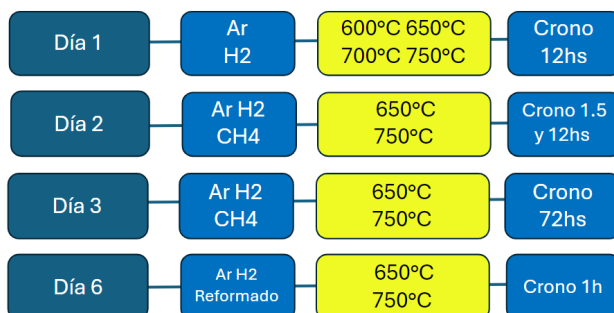


Figura 5.1 Esquema simplificado de medición de celda simétrica. Se presentan la composición de los gases y las temperaturas utilizadas. En todas las condiciones medidas se realizaron mediciones de OCP, EIS y LSV; adicionalmente se realizaron ensayos a potencial o corriente constante.

V.II Caracterización electroquímica

Existen muchas variables que repercuten en el rendimiento electroquímico de las celdas. Entre ellas se destacan la temperatura, la composición y el flujo de las mezclas de gases. Para ilustrar la influencia de algunos de estos parámetros, en las Figuras 5.2 y 5.3 se analiza el efecto del flujo y de la composición en la mezcla de gases combustibles que ingresan al ánodo operando a 650 °C. En 5.2 se muestran los resultados de EIS y en 5.3 la corriente y potencia eléctrica extraída por la celda en las condiciones estudiadas. En primera instancia, es posible notar una leve reducción en la impedancia total del sistema al aumentar el flujo total de 60 a 100 ml/min, con la celda operando con una mezcla 50%Ar-50%H₂. Esto se traduce en una leve mejora en la performance de la celda debido a una mayor disponibilidad y conversión del combustible (flecha I). Posteriormente, se analizó el efecto de la proporción de gas combustible en la mezcla, obteniendo una suba considerable en la potencia total entregada por el sistema (y en consistencia, una reducción en la impedancia) al utilizar hidrógeno puro como fuente de energía (flecha II). Esto sucede debido a un aumento en la presión parcial del H₂ en el electrodo, es decir una mayor cantidad de combustible se encuentra disponible para reaccionar.

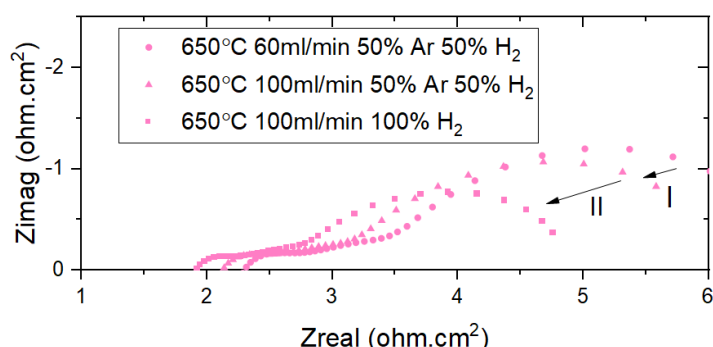


Figura 5.2 Diagramas de impedancias realizados para la celda de STFNC-5 simétrica operando en distintas mezclas Ar/H₂ y flujo de gases combustibles a 650 °C.

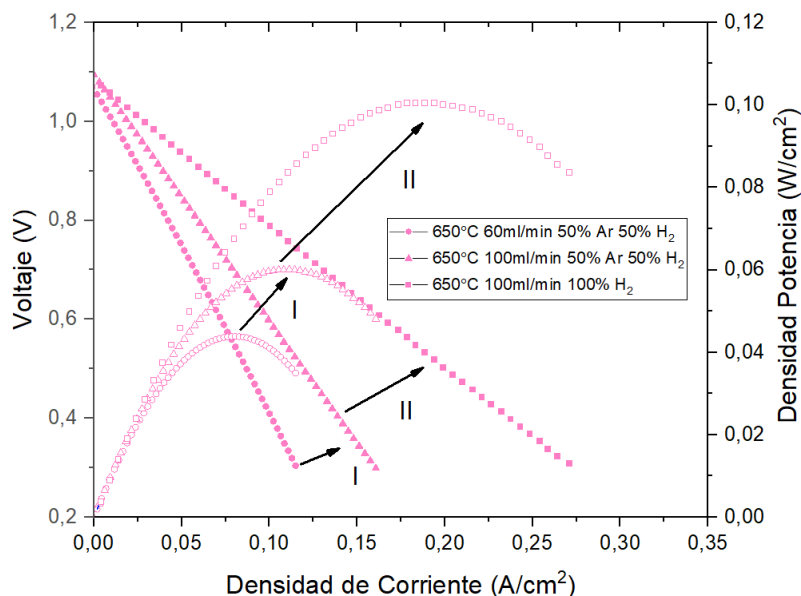


Figura 5.3 Diagramas de potencia realizados para la celda de STFNC-5 simétrica operando en distintas mezclas de Ar/H₂ y flujo de gases combustibles a 650 °C. Los símbolos llenos indican el voltaje, mientras que los vacíos la potencia.

El rol de la temperatura del sistema es altamente influyente en la operación de las celdas puesto que se produce:

- Un aumento en la conductividad iónica de materiales basados en óxidos (electrolitos y electrodos).
- Una disminución de la resistencia óhmica correspondiente a los electrodos, producto de su incremento en la transferencia de carga (conductividad electrónica).
- Aumento en la velocidad de reacción debido a una cinética más acelerada en la reducción del oxígeno y en la oxidación del combustible.

La Figura 5.4 es una clara representación de estos fenómenos, ya que en ella se pueden observar importantes reducciones de la impedancia al elevar gradualmente la temperatura en intervalos de 50 °C. Las caídas óhmicas correspondientes al electrolito llegan a reducirse en aproximadamente un 60 % al elevar en 100 °C la temperatura. Si bien la forma de los arcos de impedancia se mantiene, indicando la presencia de similares mecanismos de reacción, los arcos correspondientes a los electrodos también presentan una marcada reducción debido a la variación en la temperatura de operación.

Consecuentemente, estos parámetros se reflejan directamente en la potencia entregada por la celda (Figura 5.5) al incrementarse en aproximadamente un 180% (0,044 W/cm² a 650 °C y 0,170 W/cm² a 750 °C). La respuesta al realizar un barrido lineal en potencia se mantiene en todos los casos bajo la forma de una recta con distinta pendiente para las diferentes situaciones, demostrando la ocurrencia de los mismos fenómenos en estas condiciones sin presentarse etapas limitantes.

Las mediciones se realizaron hasta una temperatura máxima de 750 °C debido a limitaciones del montaje experimental por la utilización de Au y Ag en los contactos eléctricos. De todas maneras, si bien es esperable que al aumentar la temperatura del rango estudiado ocurra una

mejora en el rendimiento electroquímico, es necesario tener en cuenta también que a mayor temperatura se aceleran procesos de degradación que van en detrimento del rendimiento de la celda. Por eso mismo es que en estos estudios nos centramos en la región de temperaturas intermedias (IT-SOFC)[42].

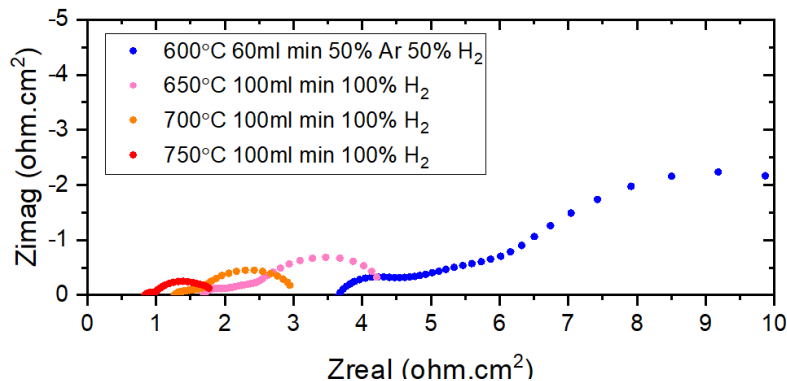


Figura 5.4 Espectros de impedancias realizados para la celda de STFNC-5 simétrica operando en distintas condiciones tanto de temperatura como de flujo de gases combustibles.

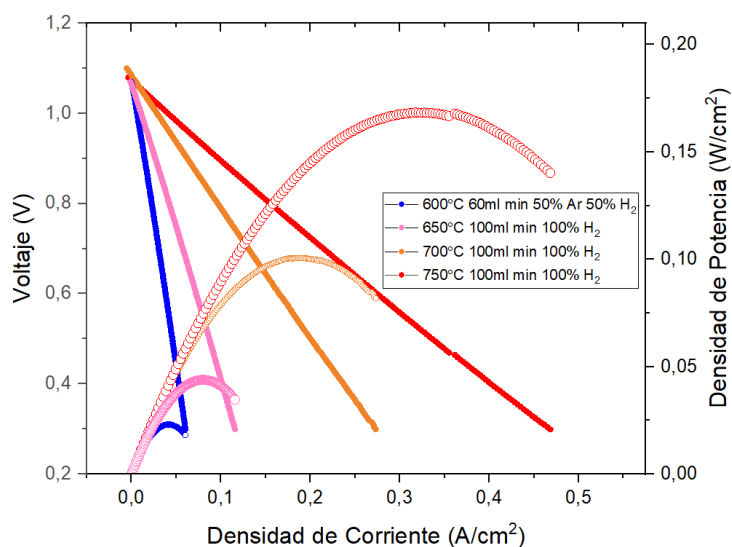


Figura 5.5 Curvas de potencia realizadas para la celda de STFNC-5 simétrica operando en distintas condiciones tanto de temperatura como de flujo de gases combustibles. Los símbolos sin relleno indican la potencia, mientras que los sólidos el voltaje.

Una forma de evaluar la estabilidad temporal (relacionada con la tasa de degradación) de una celda de combustible es mediante la realización de ensayos a potencial constante, observando las variaciones en la corriente generada, en un ensayo de cronoamperometría. En este contexto, después de realizar los ensayos preliminares y basándonos en la potencia entregada a 650 °C, se operó la celda a esta temperatura con un potencial de 0,8 V, con un flujo de 30 ml/min de hidrógeno puro durante aproximadamente 15 horas (Figura 5.6).

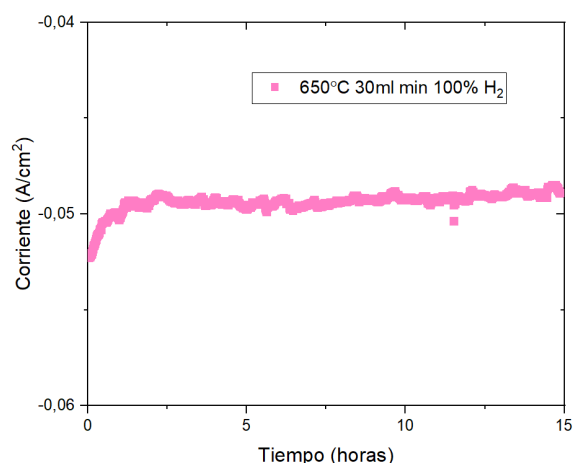


Figura 5.6 Cronoamperometría realizada durante aproximadamente 15 horas a 650 °C y un potencial de 0,8 V, con un flujo de 30 ml/min de hidrógeno puro.

Una vez estabilizado el sistema, se observaron pequeñas oscilaciones en la corriente, pero en general ésta se mantuvo prácticamente constante en alrededor de los 0,055 A/cm². Estas oscilaciones pueden ser atribuidas a diversos factores, tales como fluctuaciones en la temperatura o variaciones en el suministro de gas. Respecto a esto último, a la salida del sistema se agregó un burbujeador para corroborar la circulación de gas, lo que provoca pequeñas fluctuaciones de la presión en el interior del dispositivo que se trasladan a fluctuaciones en corriente. No obstante, la constancia general en los valores de corriente a lo largo del tiempo indica una buena estabilidad operativa de la celda bajo las condiciones mencionadas.

Es importante destacar que la estabilidad a largo plazo es crucial para la viabilidad comercial y práctica de las SOFCs. La capacidad de mantener una corriente constante a un potencial fijo y bajo condiciones de operación específicas refleja la robustez y la fiabilidad del diseño y de los materiales utilizados en la celda. Este comportamiento es un indicador positivo de que la celda pueda soportar ciclos de operación prolongados sin una degradación significativa del rendimiento.

Para continuar con el análisis de estabilidad, se comparan en la Figura 5.7 las curvas de potencia obtenidas antes y después de la cronoamperometría, utilizando hidrógeno puro con flujo de 100 ml/min como gas combustible a 650 y 750 °C. Se puede observar que, independientemente de la temperatura aplicada, las curvas de potencia presentan una similitud notable luego de operar durante un día, indicando que la celda mantuvo su rendimiento. Esto confirma la ausencia de degradación durante el ensayo de 15 hs a potencial constante.

La capacidad de la celda para mantener su estabilidad y rendimiento bajo diferentes condiciones de operación es crucial para su implementación en entornos industriales y comerciales. La elección de la temperatura de operación puede tener un impacto significativo en la eficiencia y en la viabilidad económica de las aplicaciones basadas en SOFCs.

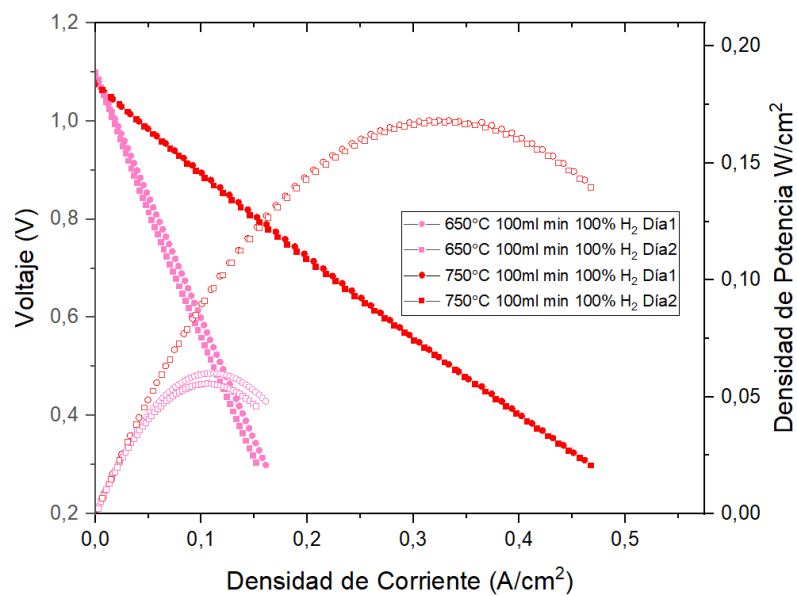


Figura 5.7 Curvas de potencia realizados para la celda de STFNC-5 simétrica operando en distintas condiciones de temperatura bajo flujo de hidrógeno puro de 100 ml/min, comparativa entre el primer y segundo día de medición.

Capítulo VI: Otro tipo de combustibles: el metano y la deposición de carbono

VI.1 Introducción: tolerancia de los electrodos

Una de las principales ventajas de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) es su alta flexibilidad en el uso de combustibles [43]. Estas celdas pueden utilizar una amplia gama de combustibles, incluidos los hidrocarburos, como por ejemplo metano (CH_4) o etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). En Argentina, el gas natural, compuesto principalmente por metano, es un recurso abundante y fácilmente disponible[44], por lo que las SOFC ofrecen una solución prometedora para la generación de energía eficiente y económica durante la transición hacia nuevos combustibles no fósiles.

Sin embargo, el uso de hidrocarburos y alcoholes como combustible en las SOFC presenta un desafío significativo, ya que estos combustibles aceleran la degradación de las celdas debido a la deposición de carbono con distintas estructuras en un proceso conocido como *coking*. Este es uno de los principales inconvenientes en los electrodos basados en níquel, donde la actividad catalítica se reduce considerablemente[45] (en la Figura 6.1 se muestra un ejemplo de deposición de carbono en un ánodo comercial de Ni-YSZ/Ni-GDC). Numerosas investigaciones están trabajando en el desarrollo de nuevos materiales y en la optimización de las condiciones operativas para mitigar la deposición de carbono en los electrodos de SOFCs [6]. Modificar la cinética de las reacciones utilizando materiales novedosos con propiedades catalíticas mejoradas puede ayudar a mitigar la deposición de carbono, lo cual representa un desafío para la ciencia de materiales. Adicionalmente, el diseño del *stack* de las SOFCs y la integración del sistema general también desempeñan un papel crucial en la gestión de la deposición de carbono. En estos sistemas los reformadores de gas juegan un papel importante en el uso de diferentes combustibles, como hidrocarburos o alcoholes.

En los últimos años, las técnicas avanzadas de caracterización, como la microscopía electrónica, la difracción de rayos X, la espectroscopía Raman y el análisis por medio de microscopía de fuerza atómica, han proporcionado valiosos conocimientos sobre los mecanismos de la deposición de carbono y han facilitado el desarrollo de estrategias efectivas de mitigación. En este capítulo, discutimos brevemente la forma en que se deposita el carbono en los ánodos basados en níquel, ya que es el material más estudiado y es uno de los metales que exsolven en el STFNC. También se analiza la tolerancia del STFNC a la deposición de carbono y el rendimiento electroquímico de la celda simétrica presentada en el capítulo V al ser alimentada con combustibles carbonosos.

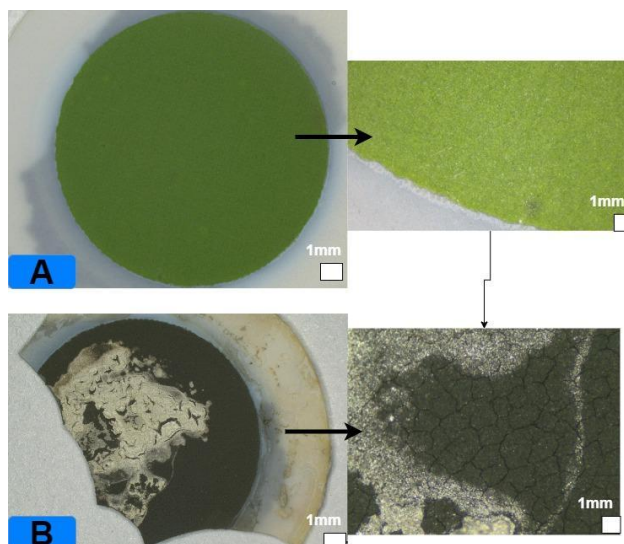
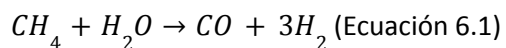


Figura 6.1 (A) Ánodo de celda comercial de níquel, el color verde corresponde a la fase óxido de níquel previo a la reducción. (B) Celda de níquel que ha sido reducida y luego utilizada en modo SOFC con combustible rico en carbono (CH_4), la región plateada corresponde a la pintura de plata utilizada para contactar el ánodo con una grilla de oro.

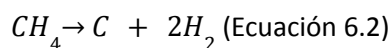
VI.II Deposición de carbono: entendiendo el fenómeno

La deposición de carbono, también conocida como coque o *coking*, es un fenómeno en el que se forman y acumulan especies carbonosas en la superficie del electrodo, lo que resulta en la formación de diferentes estructuras que bloquean los sitios activos y producen un detrimento en el desempeño de las celdas. Es un proceso común en las SOFCs cuando se utilizan combustibles hidrocarbonados dentro de su rango de temperatura operativa. Se ha realizado una investigación significativa en este campo para mitigar la degradación de las celdas mediante la comprensión de los mecanismos detrás de la deposición de carbono. Cuando el ánodo reforma el combustible, muchas reacciones relacionadas con la transformación de hidrocarburos pueden ocurrir. Al reaccionar metano con agua puede producirse monóxido de carbono e hidrógeno (Ecuación 6.1). De esta forma, los depósitos de carbono pueden formarse debido al craqueo del CH_4 favorecido por la temperatura, como también por la descomposición del CO. A continuación, se presentan tres reacciones principales que producen deposición de carbono (Ecuaciones 6.2-6.4) [6][46].

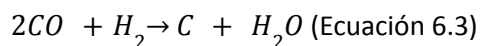
Reformado de metano con agua:



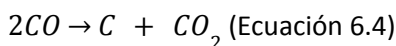
Crackeo del metano:



Reducción del monóxido de carbono:



Reacción de Boudouard:



Si bien todas estas reacciones son posibles, argumentos termodinámicos sitúan a la reacción de Boudouard como la principal causante de la deposición de carbono [6].

Debido a la elevada actividad catalítica del níquel, este material ha sido ampliamente utilizado y estudiado como catalizador para reformar hidrocarburos y obtener H_2 . Por esta razón, el reformado de metano con agua sobre catalizadores de Ni es uno de los métodos más frecuentes empleados para producir H_2 y gas de síntesis a nivel industrial [47]. Como las temperaturas de estos procesos son compatibles con los rangos de operación de SOFCs, la utilización de níquel como ánodo permite un reformado interno y la posterior descomposición del gas hidrógeno para obtener elevadas densidades de corriente. No obstante, esta aplicación se encuentra fuertemente limitada por la deposición de carbono en los sitios activos en este tipo de ánodos.

Si bien el proceso de formación de depósitos de carbono en ánodos de níquel es complejo, el mismo puede simplificarse en tres grandes etapas [6]. En una primera instancia se depositan pequeñas cantidades de carbono, sin llegar a la cobertura total de la superficie metálica (sitios de elevada actividad catalítica), producto de las reacciones listadas previamente (Figura 6.2.A). En esta primera etapa puede verse una mejora en la respuesta producto del aumento de la conductividad electrónica aportada por el grafito. Luego, los depósitos se extienden hasta encontrarse para cubrir la totalidad de la superficie de níquel (Figura 6.2 B). Podría pensarse que en esto punto no aumenta el espesor del depósito. No obstante, dado que la estructura del carbono es porosa, permite la permeación del gas combustible continuando con la acumulación de carbono, aunque a una menor velocidad dado que se dificulta la permeación del gas y algunos sitios TPB ya no se encuentran disponibles. La corriente y el voltaje disminuyen progresivamente hasta alcanzar la última etapa en la cual el espesor es lo suficientemente denso como para evitar la permeación del gas, conduciendo al sistema hacia un potencial de valor nulo (Figura 6.2 C). En materiales conformados por NP, como es el caso de aquellos que presentan exsolución, los depósitos de carbono suelen presentarse y crecer sobre las NPs en forma de nanohilos/nanotubos, pudiendo eventualmente provocar su desprendimiento (Figura 6.2 D).

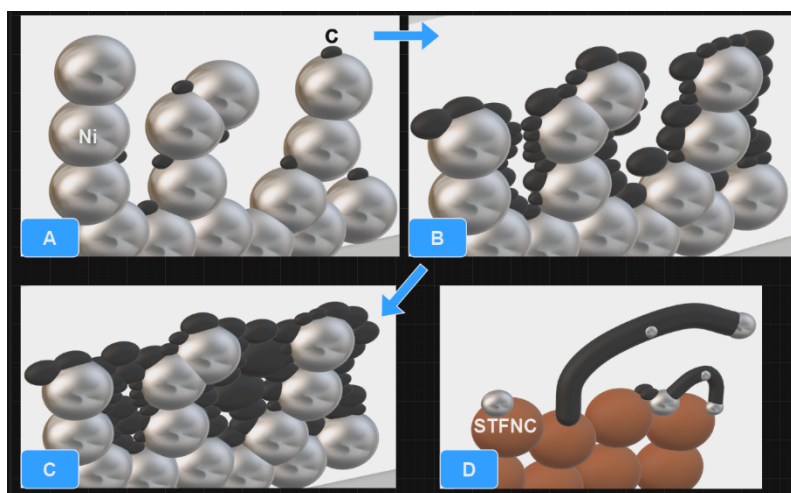


Figura 6.2 Distintas etapas del proceso de deposición de carbono en níquel (A,B,C) y en STFNC con partículas exsolvidas (D). En el caso del Ni, en un primer estadio, pequeñas cantidades de C se depositan en los sitios activos del metal (A). Posteriormente, toda la superficie del material se cubre, permitiendo todavía el paso de gases debido a su elevada porosidad (B). Al continuar la exposición, aumenta el espesor de los depósitos de carbono, impidiendo el flujo de gas combustible y degradando la celda (C). En materiales basados en perovskitas que presentan exsolución, pueden formarse estructuras nanofilamentarias a partir de la catálisis en las NPs metálicas (D).

Además de la deposición de carbono, otros dos fenómenos pueden ocurrir al exponer a un metal con elevada actividad catalítica a una atmósfera con alto poder carburizante o con contenido de hidrocarburos. Puede ocurrir la difusión del carbono dentro del metal, así como también un fenómeno conocido como *metal dusting*. Este consiste en la corrosión o degradación del material *bulk* transformándose en polvo metálico. Otra posible degradación producto de los depósitos se da cuando el carbono penetra dentro del metal para luego precipitar como grafito, tensionando y fracturando a la matriz metálica [48].

Al formarse depósitos, inicialmente el carbono que se deposita sobre la superficie activa es amorfo (considerado carbono Tipo 1) y luego es transformado en grafito, en lo que se denomina grafitización catalítica, conformando carbono Tipo 2. Los planos cristalinos del grafito suelen disponerse de manera perpendicular a la superficie metálica. Es posible la formación de estructuras nanométricas, como por ejemplo nanotubos (NTs) o nanohilos (Figura 8.6 del anexo), promovidas por partículas metálicas. Al aumentar su tamaño, los NTs pueden desprender a las nanopartículas catalíticas, produciendo la degradación del material (Figura 8.7 B del anexo). Al penetrar el carbono Tipo 1 en la matriz, pueden precipitar carburos cuya variación volumétrica es capaz de provocar el "descascarado" del material, conduciendo a su inminente falla [6], [48]. Es importante resaltar que el carbono Tipo 1 es sensiblemente más fácil de remover con O_2 , lo cual resulta como una estrategia prometedora en celdas simétricas.

VI.III Conociendo al material en atmósferas de metano

Antes de ensayar la celda conformada con electrodos de STFNC-5, se llevó a cabo un experimento basado en exponer el material frente a un gas con contenido de carbono (CH_4) para, en base a los resultados, planificar eficientemente las condiciones de operación de la SOFC en metano y gas reformado. Se prensaron, entonces, 2 pastillas de STFNC-5 y Ni-GDC comercial (empleado como patrón para contrastar los resultados) y luego se sinterizaron a 1300 °C en aire. Para caracterizar la superficie de las pastillas luego de ser sinterizadas (y previo a la reducción en H_2), se analizaron por medio de AFM las muestras de STFNC-5 (Figura 6.3). Posteriormente las muestras se redujeron utilizando un tratamiento a 700 °C en H_2 (similar al empleado en el apartado IV.V). A continuación, ambas fueron expuestas a un gas de composición 100 % CH_4 durante dos horas con un flujo de 100 ml/min a 700 °C, para así determinar si ocurriría la formación de depósitos de carbono en las mismas.

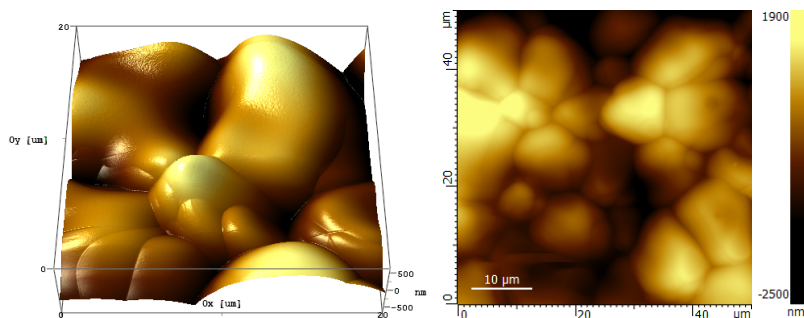


Figura 6.3 Imágenes topográficas de una pastilla de STFNC-5 sinterizada a 1300 °C obtenidas por medio de AFM. Las mismas se tomaron en el Departamento de Ingeniería en Materiales de la universidad de Concepción. AFM Nano HR Evo

Al finalizar el tratamiento de exposición a metano, las pastillas de Ni-GDC habían aumentado notoriamente su volumen, modificando su color (de gris a blanco y negro) y presentaron numerosas fisuras a lo largo de todo el material (Figura 6.4). Por el contrario, el STFNC-5 mantuvo su tamaño y no alteró su coloración. Únicamente una de las pastillas contenía una fisura.

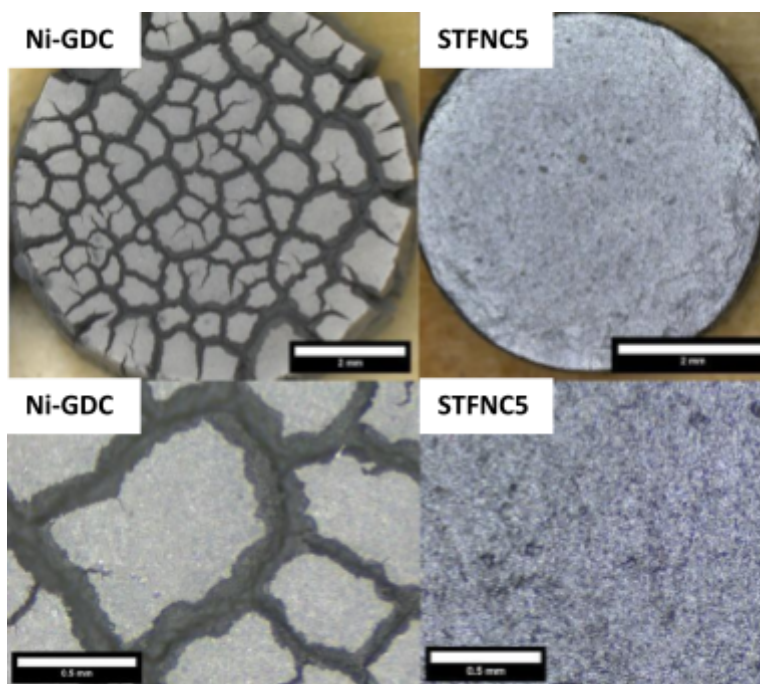


Figura 6.4 Pastilla de Ni-GDC (izquierda) y de STFNC-5 (derecha) ambas sinterizadas a 1300 °C, luego reducidas a 700 °C en H₂ y finalmente expuestas a metano puro durante dos horas con un flujo de 100 ml/min.

Continuando con el análisis, se midió la variación másica de las pastillas producto de la deposición de carbono en ellas. En el caso del material del estado del arte, se produjo un aumento del 8 ± 1 %, mientras que el STFNC-5 no incrementó su masa durante el tratamiento. Estos resultados, en conjunto con las imágenes obtenidas por microscopía óptica, son importantes indicios de formación de depósitos de carbono en las muestras de Ni-GDC, no así sobre la de STFNC-5.

Para concluir el análisis, se observaron mediante SEM y se estudiaron mediante EDS ambas muestras en busca de estructuras carbonosas. En las pastillas de STFNC-5, no fue posible hallar depósitos de carbono mediante detección con electrones secundarios. Al contrario, se observó una distribución homogénea y abundante de pequeñas NPs sobre la superficie del material (Figura 6.5). Dado que éstas son las de mayor actividad catalítica en el STFNC el hecho de no presentarse estructuras de grafito en ellas constituye un gran indicio de resistencia al carbono.

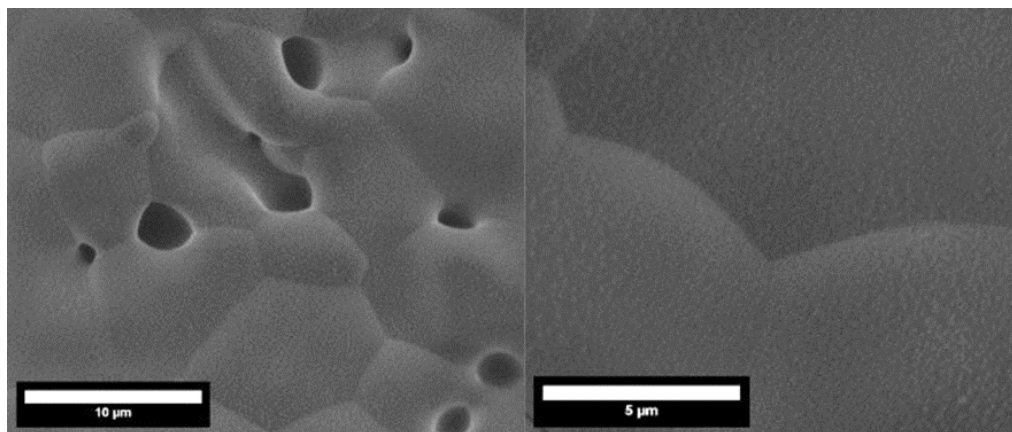


Figura 6.5 Imágenes SEM de una pastilla de STFNC-5 sinterizada a 1300 °C, luego reducida en H₂ a 700 °C y finalmente expuesta a CH₄ puro a 700 °C durante dos horas. SEM FEI Inspect S50

Al analizar la pastilla de Ni-GDC inmediatamente fue posible notar la formación de nanofilamentos de carbono concentrados en las fisuras presentes. En la Figura 6.6 se puede comprobar que dichas estructuras carbonosas se encontraban en su mayoría fracturadas y con partículas presumiblemente de níquel en su superficie. Este análisis podría sugerir que las fisuras del material se produjeron debido al crecimiento de estas formaciones, las cuales habrían tensionado al material en este proceso conduciendo a su ruptura.

Para confirmar que los nanofilamentos están constituidos por carbono, se realizó un análisis EDS en dichas regiones obteniendo resultados concluyentes. Se encontró un contenido aproximado de 40 % en peso de C en la pastilla de Ni-GDC. Contrariamente en la muestra de STFNC-5 el porcentaje fue mucho menor, de aproximadamente 10 %, imposibilitando atribuirlo a la deposición de C, sino que es un valor que suele observarse y se atribuye a compuestos orgánicos que se depositan sobre la superficie al estar en contacto con el aire. En el apartado VIII.III del anexo se propone someter a muestras de estos materiales a condiciones aún más agresivas, con el objetivo de depositar carbono en el STFNC-5 para analizar la morfología de estos depósitos.

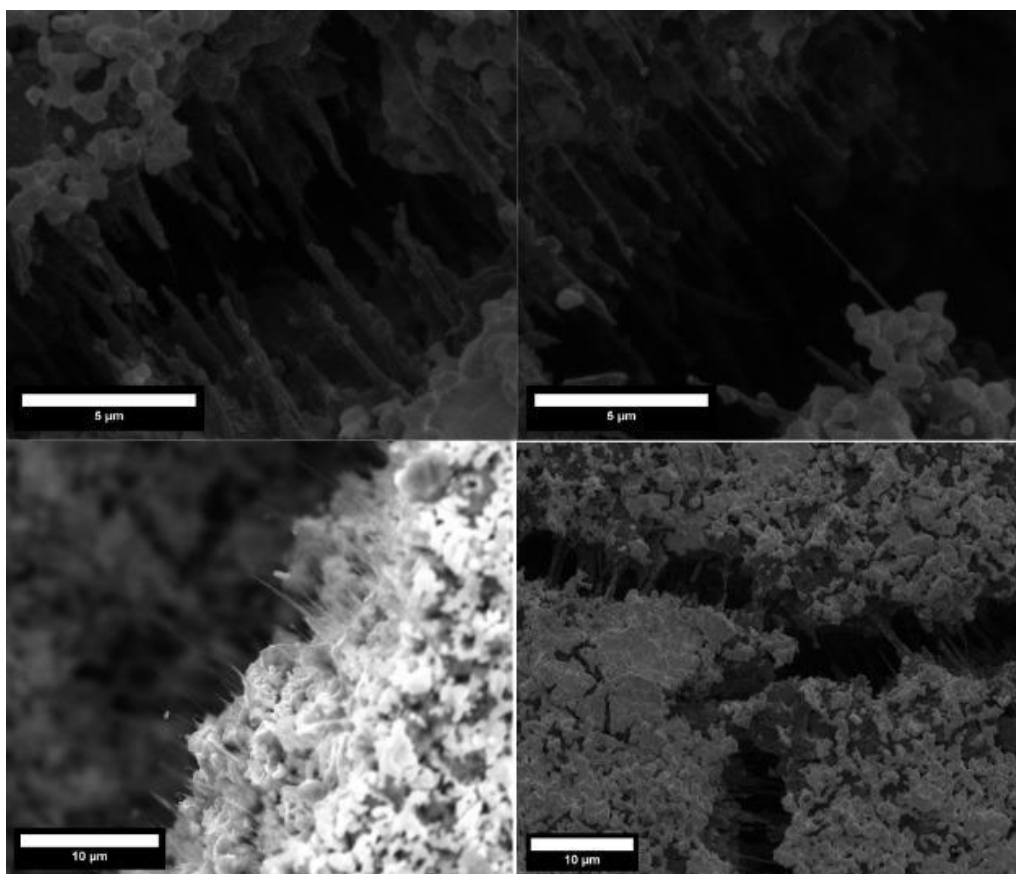


Figura 6.6 Imágenes SEM de una pastilla de Ni-GDC sinterizada a 1300°C, luego reducida a 700°C y finalmente expuesta a una mezcla de CH₄ y Ar. SEM FEI Inspect S50

VI.IV Ensayando en metano

Para caracterizar por primera vez el comportamiento operativo del STFNC en atmósferas ricas en carbono se operó a la celda bajo diversas mezclas de gases combustibles y a distintas temperaturas de acuerdo con la secuencia de medición propuesta. En este apartado, se presentan algunos resultados de gran relevancia para analizar la operación del material al utilizar mezclas con este hidrocarburo.

Un primer análisis se centra en comparar la impedancia y la potencia de la celda a 750 °C con distintas mezclas equitativas de H₂, CH₄ y Ar. En la Figura 6.7 se puede observar la gran diferencia en los valores de impedancia obtenidos cuando pasamos a usar una mezcla sin H₂. La mezcla de argón-metano, en la cual únicamente este último actúa como gas combustible, presenta valores de Z un orden de magnitud mayores que los correspondientes a las mezclas con hidrógeno.

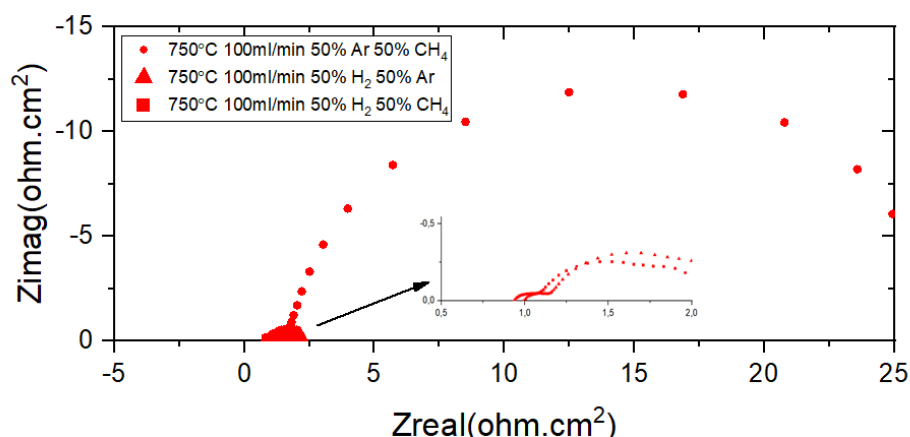


Figura 6.7 Espectros de impedancias realizados para la celda de STFNC-5 simétrica operando en distintas condiciones de flujo de gases combustibles (Mezclas H_2 , CH_4 y Ar). Se adjunta una vista ampliada de la región señalada para una mayor comprensión de la gráfica.

Estos resultados son consistentes con el análisis de potencia realizado mediante un barrido LSV (Figura 6.8). En éste, la potencia máxima extraída en el caso de la mezcla Ar- CH_4 es considerablemente inferior ($0,0046 \text{ W/cm}^2$ a 750°C) con respecto a la de las otras mezclas. No obstante, se puede confirmar una leve actividad catalítica del material en metano ya que es posible obtener potencia eléctrica utilizando únicamente este combustible. Adicionalmente ocurre un aumento de aproximadamente el 6% en la potencia obtenida con la mezcla argón-hidrógeno al remplazar el gas noble por metano, lo que implica que este combustible está pudiendo ser aprovechado al menos parcialmente por el electrodo.

Por último, es posible notar que al realizar un barrido lineal en voltaje en la mezcla Ar- CH_4 se modifica la forma de la respuesta obtenida con respecto a las mezclas que contienen hidrógeno (rectas), al apartarse de la linealidad. Este hecho constituye una prueba de que se altera la cinética de oxidación del combustible, lo cual es concordante con el hecho de que la descomposición de metano implica una serie de reacciones distintas a las correspondientes a la catálisis de hidrógeno. Para analizar la influencia de una pequeña cantidad de H_2 en gas metano, en la sección VIII.II del anexo se muestran ensayos de EIS y potencia en dos mezclas: $10\%H_2/90\%CH_4$ y $10\%H_2/90\%Ar$. Allí se comprueba que este bajo porcentaje de hidrógeno produce un aumento sensible en la potencia entregada por el sistema.

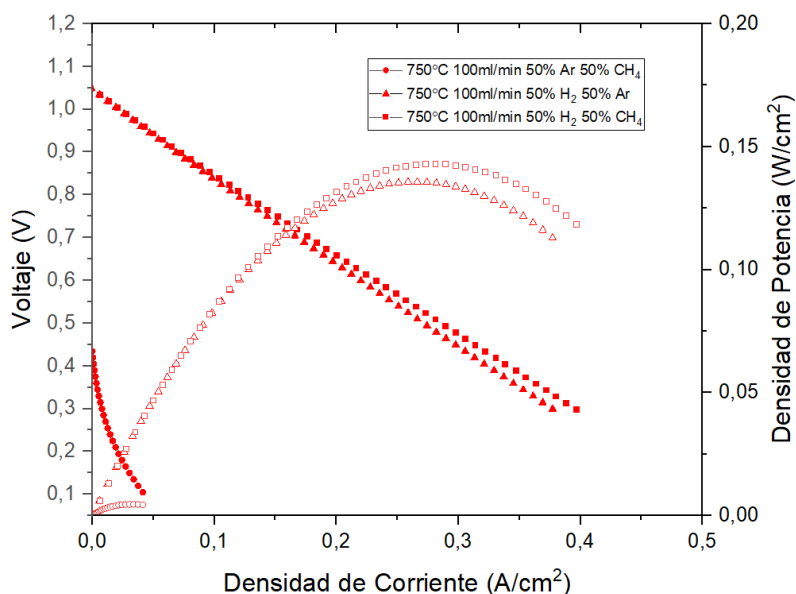


Figura 6.8 Curvas de potencia realizadas para la celda de STFNC-5 simétrica operando en a 750 °C utilizando distintos gases combustibles (Mezclas H₂, CH₄ y Ar).

Para analizar la estabilidad de la celda a mediano plazo en atmósferas carbonosas, se realizó un ensayo con un potencial constante de 0,8 V durante aproximadamente 72 h, empleando como combustible una mezcla gaseosa 90%H₂ – 10%CH₄ con un contenido de humedad del 3% y un flujo ininterrumpido de 60 ml/min a 650 °C (Figura 6.9). La corriente extraída a este potencial es inicialmente de aprox. -0.06 A/cm₂ y pasadas las 72 h cae a -0.057 A/cm₂, correspondiente a una caída del 5 % del valor inicial. Esto significa que la celda no se degrada significativamente bajo estas condiciones de operación. Incluso esta caída a podría deberse a problemas experimentales como por ejemplo fluctuaciones en la temperatura del sistema o en la presión del gas⁶. Notar que algunos de los saltos en corriente se deben a cambios en la presión del gas, la cual se ajustó controlando el nivel de agua en una probeta por donde burbujea el gas a la salida.

⁶ A la salida de la cámara del ánodo, el gas pasa por un burbujeador para corroborar en todo momento la existencia de flujo. El conducto de salida está sumergido 5 mL en una probeta con agua, lo cual eleva ligeramente la presión por sobre la presión ambiente. A medida que transcurre el experimento de cronoamperometría, la evaporación del agua a la salida modifica ligeramente la presión en la cámara y la corriente cae en consecuencia. Al reponer el nivel de agua la corriente se acerca a su valor original.

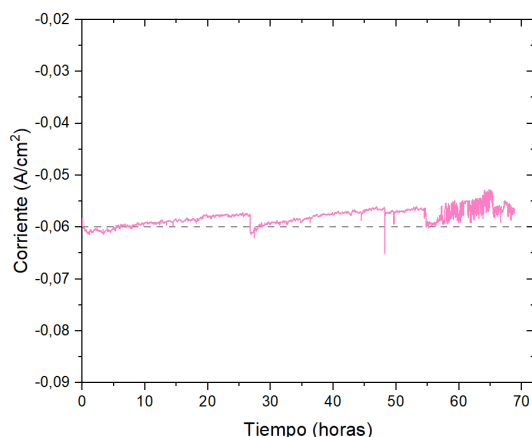


Figura 6.9 Cronoamperometría de duración aproximada de 72 horas a un potencial fijo de 0,8 V y temperatura de operación de 650 °C. Se utilizó una mezcla gaseosa 90% H_2 /10% CH_4 como combustible con un contenido de humedad del 3% y un flujo de 60ml/min.

Una comprensión más precisa del rendimiento a lo largo del tiempo se observa al comparar los valores de impedancia durante diferentes días de operación, en 50% H_2 /50%Ar humidificado a 750 °C. En la figura 6.10 se observa una alta repetitividad de los arcos de impedancia a excepción de un ligero corrimiento para valores altos de frecuencia, es decir, aquella impedancia correspondiente al electrolito. Esto sugiere una leve variación en la respuesta del electrolito comercial, posiblemente debido a errores experimentales, como por ejemplo pequeños cambios en la temperatura de medición entre uno y otro día. No obstante, la ausencia de grandes cambios en los espectros de impedancia refuerzan la idea de que no se observa degradación en la celda. Este hecho también se ve reflejado en los gráficos de potencia de la Figura 6.11, en los cuales (al igual que en los otros gráficos) las pequeñas variaciones en el rendimiento electroquímico pueden atribuirse a pequeñas fluctuaciones en la temperatura del sistema, desplazando los arcos de impedancia electroquímica y, en consecuencia, modificando la respuesta en potencia de la celda. En consistencia con los resultados mostrados, el OCP del sistema se mantuvo en un valor de 1,05 V en todos los casos, indicando una ausencia de fugas de gas durante los distintos días de operación.

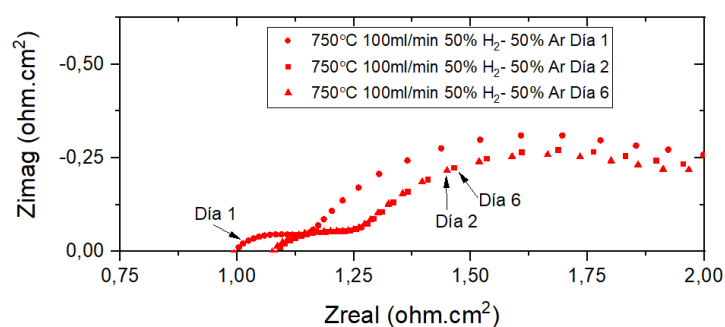


Figura 6.10 Espectros de impedancia para la celda de STFNC-5 simétrica operando con 50% H_2 /50%Ar a 750 °C durante distintos días de ensayo

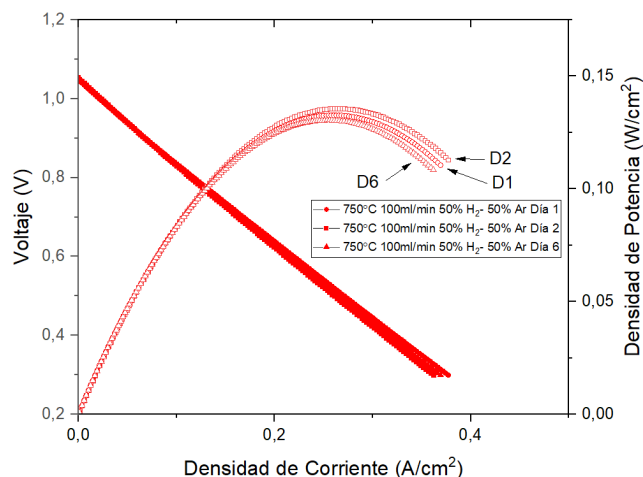


Figura 6.11 Curvas de potencia de la celda de STFNC-5 simétrica operando con 50% H_2 /50%Ar a 750 °C durante distintos días de ensayo.

VI.V Gas reformado

Como se mencionó anteriormente, una de las principales ventajas de las SOFCs es su versatilidad en cuanto al tipo de combustible suministrado. Es por esto que pueden utilizarse alcoholes reformados como gas combustible, sin embargo, alguno de los productos del reformado o remanentes de alcohol pueden resultar altamente agresivos para los materiales que componen la celda. Para analizar el comportamiento del STFNC-5 frente a este tipo de atmósferas, los últimos ensayos electroquímicos se realizaron utilizando etanol reformado externamente. Se empleó un flujo de 2 ml/h de una mezcla líquida de proporción 1:3 molar de etanol:agua, pasando primero por un evaporador y luego por un reformador constituido por un soporte cerámico y catalizador basado en Ni, utilizando 100 ml/min de Ar como gas portador. El alcohol reformado se introdujo en el ánodo de la celda a una temperatura de 750 °C, estableciendo de este modo una condición más severa de operación respecto al metano.

En primera instancia, se realizaron mediciones de impedancia electroquímica para caracterizar la condición de partida del sistema. En la Figura 6.12 se puede observar la elevada concordancia y repetibilidad de los resultados en esta atmósfera altamente agresiva. Dichos valores resultan considerablemente superiores a los obtenidos para mezclas Ar/ CH_4 , probablemente debido a la producción de cierta cantidad de H_2 al circular el etanol por el reformador (sería preciso en un futuro caracterizar las mezclas obtenidas luego del reformado). Posteriormente se realizó un barrido en potencial (LSV) para luego analizar al sistema en una cronoamperometría a un potencial fijo de 0,68 V, correspondiente a una corriente inicial de 0,026 A/cm².

En cuanto al análisis de potencia, la potencia máxima obtenida fue de 0,036 W/cm², valor sensiblemente mayor al correspondiente a la mezcla Ar/ CH_4 (Figura 6.13). Esto sugiere cierto grado de reformado del sistema externo (sumado a una posible conversión interna) para producir H_2 justificando la obtención de valores más elevados de potencia respecto al uso de metano. A valores bajos de corriente extraída, se encontró una alta repetibilidad en las distintas curvas obtenidas. Sin embargo, luego de alcanzar el valor máximo de potencia, tanto

el potencial como la corriente decrecieron con un comportamiento errático, no siendo capaz, la celda, de mantener la tendencia previa.

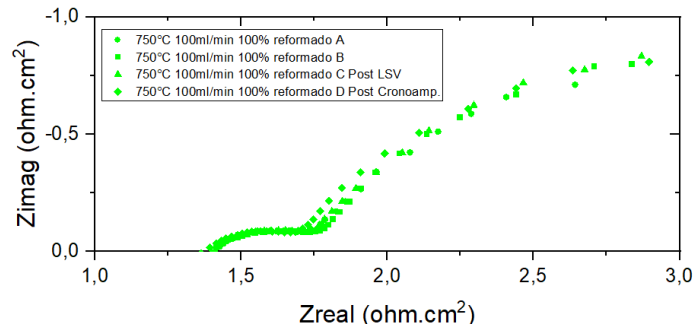


Figura 6.12 Espectros de impedancia realizados para la celda de STFNC-5 simétrica operando a 750 °C con un flujo de 2ml/h de una mezcla líquida de proporción 1:3 de etanol:agua, pasando por un evaporador y un reformador, utilizando 100 ml/min de Ar como gas portador.

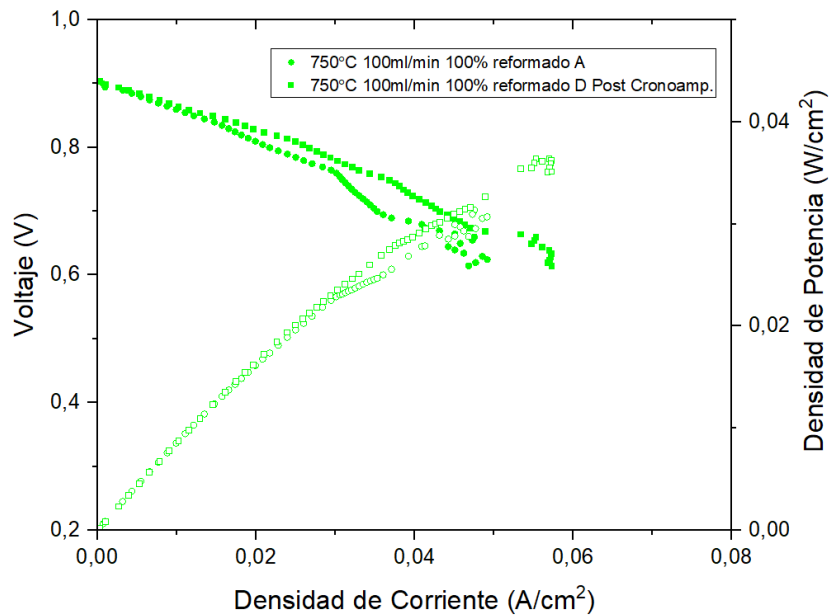


Figura 6.13 Curvas de potencia realizadas para la celda de STFNC-5 simétrica operando a 750 °C con un flujo de 2ml/h de una mezcla líquida de proporción 1:3 de etanol:agua, pasando por un evaporador y un reformador, utilizando 100 ml/min de Ar como gas portador.

VI.VI Análisis post-mortem

Luego de concluidas todas las mediciones, se desmontó la celda de STFNC-5 y se la observó por microscopía óptica comprobando que no presentaba fisuras y que conservó su integridad incluso luego de ser desmontada. Posteriormente se la fracturó mecánicamente para examinarla transversalmente mediante SEM-EDS. En la Figura 6.14 se muestran las vistas transversales de ambos electrodos pudiéndose observar los distintos materiales presentes en la celda, habiendo corroborado la composición por EDS. En el ánodo no se detectó presencia de C, lo que coincide con lo que se observó por Raman en la Figura 6.15.

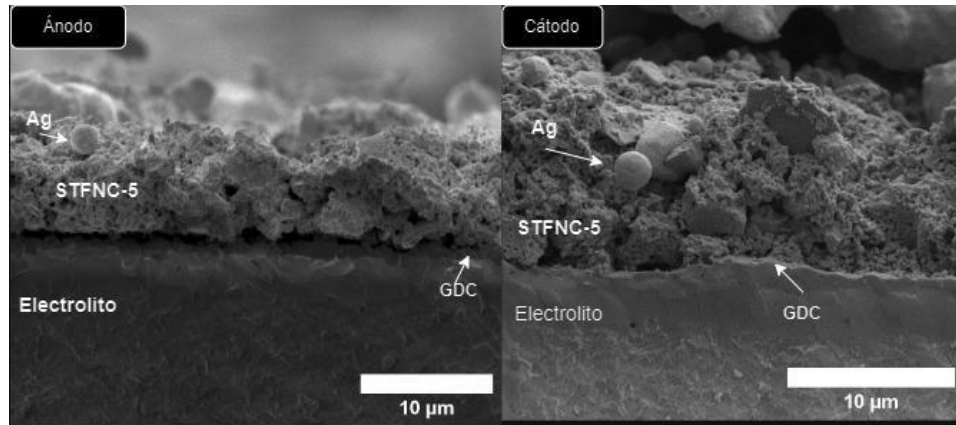


Figura 6.14 Vista transversal de la celda de STFNC-5 luego de completar todos los ensayos electroquímicos. Se detallan los distintos materiales que componen a la misma basado en los resultados de EDS.

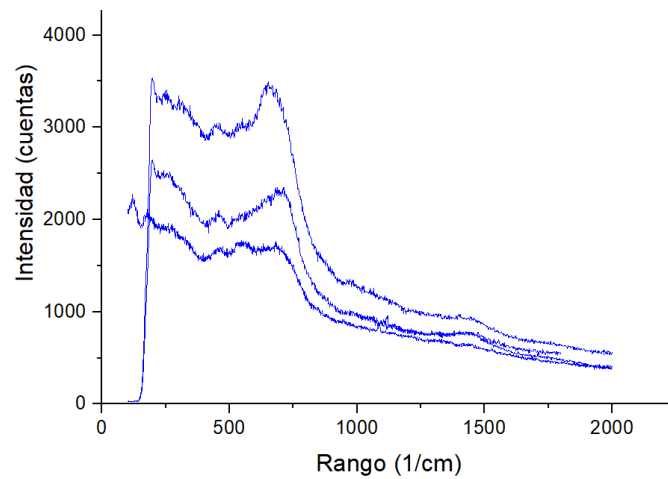


Figura 6.15 Espectro Raman de la celda de STFNC-5 simétrica en diferentes regiones correspondientes a los electrodos de ésta.

VI.VII Comparación con una celda comercial

A modo de comparación, se midió una celda conformada por un electrolito comercial de SSZ y ánodo de Ni-GDC (ver sección II.V), en la cual se empleó STFNC-5 como cátodo (Figura 6.16 y 6.17). Se realizó un procedimiento de ensayo idéntico al empleado para la celda simétrica. Aquí, de manera sucinta se muestran los resultados en H_2 previo y post tratamientos con metano y etanol reformado. La respuesta de la celda luego de haber sido operada en CH_4 muestra una merma en la potencia, pudiendo deberse a procesos degradativos del material (notar el aumento en el segundo arco de impedancia). A pesar de esto, el comportamiento al ser sometido a la corriente de etanol reformado no presentó grandes modificaciones.

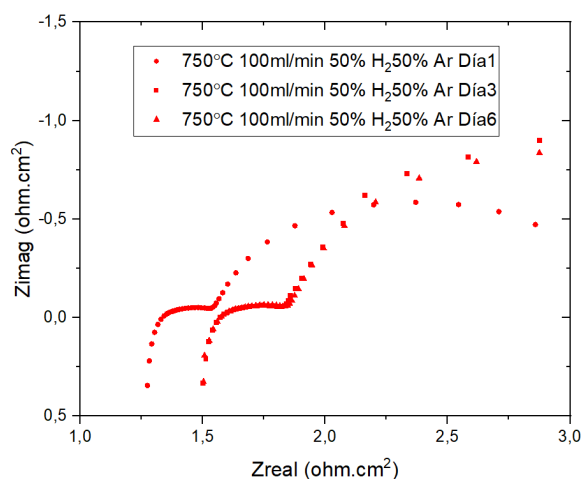


Figura 6.16 Espectros de impedancia de la celda asimétrica a 750 °C utilizando 50% H_2 /50%Ar con un flujo de 100 ml/min durante distintos días.

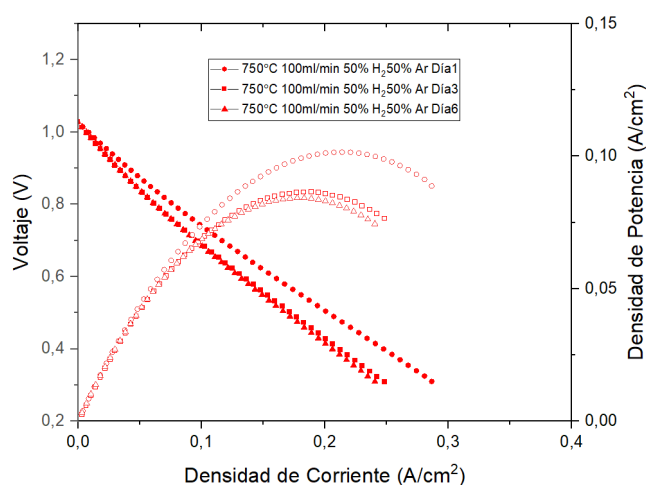


Figura 6.17 Curvas de potencia de la celda asimétrica a 750 °C utilizando 50% H_2 /50%Ar con un flujo de 100 ml/min durante distintos días.

De acuerdo al fabricante, la potencia máxima que se debería poder obtener con esta celda, empleando un cátodo comercial de 12,5 mm de diámetro, es de aproximadamente 0,25 W/cm² a 750 °C en H_2 puro. En nuestro caso, para la celda asimétrica se obtuvo un valor cercano a 0,1 W/cm², mientras que, para la simétrica, conformada por STFNC-5, se obtuvo un valor de 0,17 W/cm². Los valores obtenidos durante los ensayos pueden contener errores experimentales, en consecuencia, para un análisis más profundo y como trabajo a futuro resultaría de gran utilidad ensayar un número mayor de celdas. No obstante, el rendimiento de la celda simétrica fue notable y superior al de la celda comercial, destacando también por su gran estabilidad al operar en distintas condiciones de temperatura y utilizando diversos combustibles incluidos metano y etanol reformado.

Capítulo VII: Conclusiones

VII.I Introducción

En este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas a partir del desarrollo y caracterización de electrodos basados en la familia de materiales $\text{Sr}(\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})\text{O}_{3-\Delta}$ (STFNC-5 y STFNC-7) para celdas de combustible de óxido sólido. Las conclusiones se centran en la estructura cristalina, la morfología y en el comportamiento electroquímico bajo los diferentes tratamientos aplicados. Este trabajo logró proporcionar una comprensión del comportamiento de los electrodos de STFNC en entornos reales de operación y permite establecer estrategias y posibles mejoras que tengan como finalidad optimizar su rendimiento en aplicaciones para SOFC.

VII.II Estructura cristalina y morfología

El análisis de la estructura cristalina de los electrodos de STFNC reveló la presencia de una fase principal de perovskita así como también de fases secundarias de Fe_2NiO_4 y de Ruddlesen-Popper luego de un tratamiento térmico a 850 °C. Estos hallazgos indicaron que las fases secundarias son estables a las temperaturas de tratamiento propuestas sin mostrar una diferencia considerable en su proporción al elevar la temperatura de tratamiento a 950 °C. Por esta razón no se realizaron tratamientos a mayor temperatura teniendo también en consideración que este aumento podría reducir de manera notoria la porosidad de acuerdo con lo observado en las muestras tratadas a las dos temperaturas, repercutiendo negativamente en el transporte de masa de reactivos y productos, desde y hacia los electrodos.

La morfología de las muestras analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró una variabilidad considerable en la topografía, porosidad y el tamaño de partículas. El análisis por EDS indicó que, a pesar de las diferencias morfológicas, las composiciones químicas en las distintas regiones eran similares. Estas observaciones sugieren que las variaciones en la morfología pueden atribuirse a factores relacionados con el proceso de síntesis del material.

La investigación también exploró la modificación de la estructura cristalina mediante la reducción de las cantidades de cobalto y níquel durante el proceso de síntesis. Esta estrategia logró disminuir la proporción de Fe_2NiO_4 , pero la fase permaneció presente en bajas cantidades.

El hecho de que el STFNC sea adecuado para trabajar como ánodo y cátodo representa una gran ventaja frente a otros materiales ya que permite una reducción en los costos de fabricación al disminuir el número de tratamientos térmicos necesarios para la elaboración de celdas al conformar diseños simétricos. Adicionalmente, resulta prometedor de cara al estudio y desarrollo de sistemas SOFCs reversibles que permitan aumentar la vida útil de las mismas.

Exsolución

Mediante tratamientos de reducción fue posible la decorar la superficie del STFNC con NPs compuestas por fases metálicas puras e intermetálicos de Fe, Ni y Co (detectadas por XRD)

mediante el fenómeno de exsolución. Un análisis detallado de la morfología y composición se hizo mediante SEM y TEM, demostrando una abundante cantidad de NPs que se encontraban uniformemente distribuidas y ancladas a la superficie del material.

V.III Ensayos electroquímicos

Se ensayó una celda simétrica de STFNC-5, con electrolito comercial y capas buffer de GDC, en diversas condiciones de operación. Se estudió su comportamiento electroquímico en cuatro temperaturas distintas en el rango entre 600 y 750 °C, utilizando como combustible mezclas de gases constituidos por Ar, H₂, CH₄ y gas reformado externamente utilizando flujos de 60 y 100 ml/min. Los electrodos fueron caracterizados electroquímicamente mediante las técnicas de EIS, LSV, CA y OCP. A modo comparativo también se ensayó una celda con ánodo y electrolito comerciales utilizando un cátodo de STFNC-5.

La máxima potencia alcanzada por la celda simétrica fue de aproximadamente 0,170 W/cm² a 750 °C en hidrógeno húmedo. Por el contrario, utilizando únicamente metano como combustible, se obtuvo un valor máximo de 0,0046 W/cm² a 750 °C. Estos resultados denotan una leve actividad catalítica del STFNC respecto a este gas, no obstante, se demostró que mezclas de CH₄/H₂ podrían resultar altamente eficientes.

Al realizar los ensayos en gas reformado, la potencia alcanzó un máximo de 0,036 W/cm² a 750°C a partir del cual se presentó un comportamiento errático en el cual la potencia decayó al aumentar la corriente extraída.

Respecto a la estabilidad de la celda, no se observaron grandes variaciones en los valores de impedancia y potencia al comparar los resultados iniciales y luego de haber realizado todos los ensayos, demostrando que el STFNC no sufrió notoria degradación durante los mismos. Su estabilidad frente a metano y gas reformado, así como la operación a tiempos intermedios (del orden de las 120 horas), constituyen un indicativo prometedor para períodos largos de trabajo debido a la baja tasa de degradación. Estudios posteriores podrían centrarse en evaluar la estabilidad de la celda bajo alguna de estas condiciones a tiempos superiores a las 500 horas, lo que permitiría determinar con mejor precisión la tasa real de degradación y estimar tiempos de vida útil de los electrodos. Teniendo en cuenta que la celda comercial analizada en la sección VI.VII probablemente sufrió degradación, la cual se reflejó en una merma en la potencia entregada, los resultados para el ánodo de STFNC-5 en términos de estabilidad son muy alentadores

Referencias

- [1] KPMG and KEARNEY, "Statistical Review of World Energy," 2024.
- [2] C. Li, K. C. K. Soh, and P. Wu, "Formability of ABO₃ perovskites," *J Alloys Compd*, vol. 372, no. 1–2, pp. 40–48, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2003.10.017.
- [3] X. Liu and K. Sohlberg, "Theoretical calculations on layered perovskites: implications for photocatalysis," *Complex Metals*, vol. 1, no. 1, pp. 138–138, Dec. 2014, doi: 10.1080/2164232X.2014.921386.
- [4] L. V Mariano Santaya Doctorando Dra Liliana Mogni Directora, "EXSOLUCIÓN DE NANOCATALIZADORES EN ELECTRODOS TIPO PEROVSKITA PARA CELDAS SOFC SIMÉTRICAS DE TEMPERATURA INTERMEDIA."
- [5] M. Xu, R. Cao, S. Wu, J. Lee, D. Chen, and J. T. S. Irvine, "Nanoparticle exsolution via electrochemical switching in perovskite fibers for solid oxide fuel cell electrodes," *J Mater Chem A Mater*, vol. 11, no. 24, pp. 13007–13015, 2023, doi: 10.1039/D3TA00535F.
- [6] W. Zhang, J. Wei, F. Yin, and C. Sun, "Recent advances in carbon-resistant anodes for solid oxide fuel cells," *Mater Chem Front*, vol. 7, no. 10, pp. 1943–1991, 2023, doi: 10.1039/D2QM01366E.
- [7] S. Vecino-Mantilla, P. Simon, M. Huvé, G. Gauthier, and P. Gauthier-Maradei, "Methane steam reforming in water-deficient conditions on a new Ni-exsolved Ruddlesden-Popper manganite: Coke formation and H₂S poisoning," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 51, pp. 27145–27159, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.065.
- [8] S. He, M. Li, J. Hui, and X. Yue, "In-situ construction of ceria-metal/titanate heterostructure with controllable architectures for efficient fuel electrochemical conversion," *Appl Catal B*, vol. 298, p. 120588, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120588.
- [9] B.-W. Zhang *et al.*, "Boosting the stability of perovskites with exsolved nanoparticles by B-site supplement mechanism," *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, p. 4618, Aug. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-32393-y.
- [10] M. Santaya, L. Toscani, L. Baqué, H. E. Troiani, and L. Mogni, "Study of phase stability of SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} perovskite in reducing atmosphere: Effect of microstructure," *Solid State Ion*, vol. 342, p. 115064, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ssi.2019.115064.
- [11] M. Santaya *et al.*, "Tracking the nanoparticle exsolution/reoxidation processes of Ni-doped SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} electrodes for intermediate temperature symmetric solid oxide fuel cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 10, no. 29, pp. 15554–15568, 2022, doi: 10.1039/D2TA02959F.
- [12] Z. Li, M. Li, and Z. Zhu, "Perovskite Cathode Materials for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals to Optimization," *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 5, no. 2, pp. 263–311, Jun. 2022, doi: 10.1007/s41918-021-00098-3.

- [13] Z. Du *et al.*, “High-Performance Anode Material $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_{6-\delta}$ with *In Situ* Exsolved Nanoparticle Catalyst,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 9, pp. 8660–8669, Sep. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b03979.
- [14] Y. Li *et al.*, “Controlling cation segregation in perovskite-based electrodes for high electro-catalytic activity and durability,” *Chem Soc Rev*, vol. 46, no. 20, pp. 6345–6378, 2017, doi: 10.1039/C7CS00120G.
- [15] Y. Chen, W. Jung, Z. Cai, J. J. Kim, H. L. Tuller, and B. Yildiz, “Impact of Sr segregation on the electronic structure and oxygen reduction activity of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ surfaces,” *Energy Environ Sci*, vol. 5, no. 7, p. 7979, 2012, doi: 10.1039/c2ee21463f.
- [16] B. Koo, K. Kim, J. K. Kim, H. Kwon, J. W. Han, and W. Jung, “Sr Segregation in Perovskite Oxides: Why It Happens and How It Exists,” *Joule*, vol. 2, no. 8, pp. 1476–1499, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.07.016.
- [17] D. Neagu, G. Tsekouras, D. N. Miller, H. Ménard, and J. T. S. Irvine, “In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry,” *Nat Chem*, vol. 5, no. 11, pp. 916–923, Nov. 2013, doi: 10.1038/nchem.1773.
- [18] F. Napolitano, “Caracterización Estructural y Electrónica de Titanatos de Lantano Estroncio Dopados con Cobalto para su uso como Electrodo de Celdas de Combustible Simétricas,” CNEA, Bariloche, 2014.
- [19] C. Mao, X. Dong, and T. Zeng, “Synthesis and characterization of nanocrystalline barium strontium titanate powders prepared by citrate precursor method,” *Mater Lett*, vol. 61, no. 8–9, pp. 1633–1636, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.089.
- [20] R. R. Cowden *et al.*, “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis,” *Trans Am Microsc Soc*, vol. 102, no. 1, p. 59, Jan. 1983, doi: 10.2307/3225926.
- [21] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-76501-3.
- [22] D. Chateigner, “**X-ray diffraction by polycrystalline materials** . By René Guinebretière. Pp. 351. London: ISTE, 2007. Price (hardcover) EUR 124.83. ISBN 978-1905209217.” *J Appl Crystallogr*, vol. 41, no. 4, pp. 826–827, Aug. 2008, doi: 10.1107/S0021889808015987.
- [23] Rebecca Howland and Lisa Benatar, *A PRACTICAL GUIDE TO SCANNING PROBE MICROSCOPY*. 2000.
- [24] David B. Williams, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. 2009.
- [25] L. E. A. Harold P. Klug, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. 1974.
- [26] B. D. CULLITY, *ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION*. 1956.
- [27] Ryan O’Hayre, *Fuel Cell Fundamentals*. 2005.

- [28] T. Suzuki, Z. Hasan, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, and M. Awano, "Impact of anode microstructure on solid oxide fuel cells," *Science (1979)*, vol. 325, no. 5942, pp. 852–855, 2009, doi: 10.1126/science.1176404.
- [29] X. Shao *et al.*, "High performance anode with dendritic porous structure for low temperature solid oxide fuel cells," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 37, pp. 17849–17856, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.171.
- [30] S. Vecino-Mantilla, S. C. Zignani, R.-N. Vannier, A. S. Aricò, and M. Lo Faro, "Insights on a Ruddlesden-Popper phase as an active layer for a solid oxide fuel cell fed with dry biogas," *Renew Energy*, vol. 192, pp. 784–792, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.renene.2022.04.077.
- [31] Mudasir A. Yatoo, "Ruddlesden-Popper Phase Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Performance and Structural Studies," 2019.
- [32] Russell Woolley, "Ruddlesden-Popper Phases as Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Electrochemical Performance and In Situ Characterisation."
- [33] M. A. Yatoo and S. J. Skinner, "Ruddlesden-Popper phase materials for solid oxide fuel cell cathodes: A short review," *Mater Today Proc*, vol. 56, pp. 3747–3754, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.12.537.
- [34] W. Jung and H. L. Tuller, "Investigation of surface Sr segregation in model thin film solid oxide fuel cell perovskite electrodes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5370–5378, 2012, doi: 10.1039/C1EE02762J.
- [35] K. Chen and S. P. Jiang, "Surface Segregation in Solid Oxide Cell Oxygen Electrodes: Phenomena, Mitigation Strategies and Electrochemical Properties," *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 3, no. 4, pp. 730–765, Dec. 2020, doi: 10.1007/s41918-020-00078-z.
- [36] B. Koo, K. Kim, J. K. Kim, H. Kwon, J. W. Han, and W. Jung, "Sr Segregation in Perovskite Oxides: Why It Happens and How It Exists," *Joule*, vol. 2, no. 8, pp. 1476–1499, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.07.016.
- [37] O. Kwon *et al.*, "Exsolution trends and co-segregation aspects of self-grown catalyst nanoparticles in perovskites," *Nat Commun*, vol. 8, no. 1, p. 15967, Jun. 2017, doi: 10.1038/ncomms15967.
- [38] A. Schwiers *et al.*, "Phase stability, redox-behavior and carbon-tolerance of $\text{Sr}_{1-x}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ with exsolved nanoparticles," *J Mater Chem A Mater*, vol. 12, no. 15, pp. 9132–9146, 2024, doi: 10.1039/D3TA05813A.
- [39] Y. H. Kim *et al.*, "Nanoparticle Exsolution on Perovskite Oxides: Insights into Mechanism, Characteristics and Novel Strategies," *Nanomicro Lett*, vol. 16, no. 1, p. 33, Dec. 2024, doi: 10.1007/s40820-023-01258-4.
- [40] W. Ni *et al.*, "Coupling decreased polarization resistance $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode with efficient metal supported Solid Oxide Fuel Cell," *J Power Sources*, vol. 489, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229490.

- [41] H. Zhang, T. Wang, X. Chen, and W. Zhu, "Controllable hydrothermal synthesis of star-shaped $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ assemblies and their thermal decomposition and magnetic properties," *Particuology*, vol. 24, pp. 210–215, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.partic.2015.08.002.
- [42] A. Ndubuisi, S. Abouali, K. Singh, and V. Thangadurai, "Recent advances, practical challenges, and perspectives of intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes," *J Mater Chem A Mater*, vol. 10, no. 5, pp. 2196–2227, 2022, doi: 10.1039/D1TA08475E.
- [43] R. Wang *et al.*, "Control of carbon deposition over methane-fueled SOFCs through tuning the O/C ratio at the anode/electrolyte interface," *J Power Sources*, vol. 544, p. 231854, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231854.
- [44] Dirección de Información Energética, "Informe Estadístico Anual 2021," 2021.
- [45] D. Lee *et al.*, "Direct methane solid oxide fuel cells based on catalytic partial oxidation enabling complete coking tolerance of Ni-based anodes," *J Power Sources*, vol. 345, pp. 30–40, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.003.
- [46] H. Sumi *et al.*, "Effect of carbon deposition by carbon monoxide disproportionation on electrochemical characteristics at low temperature operation for solid oxide fuel cells," *J Power Sources*, vol. 196, no. 10, pp. 4451–4457, May 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.061.
- [47] D. Pashchenko and I. Makarov, "Carbon deposition in steam methane reforming over a Ni-based catalyst: Experimental and thermodynamic analysis," *Energy*, vol. 222, p. 119993, May 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.119993.
- [48] C. M. Chun and T. A. Ramanarayanan, "Mechanism and Control of Carbon Deposition on High Temperature Alloys," *J Electrochem Soc*, vol. 154, no. 9, p. C465, 2007, doi: 10.1149/1.2750447.

VIII Anexo

VIII.I Esquema de medición detallado

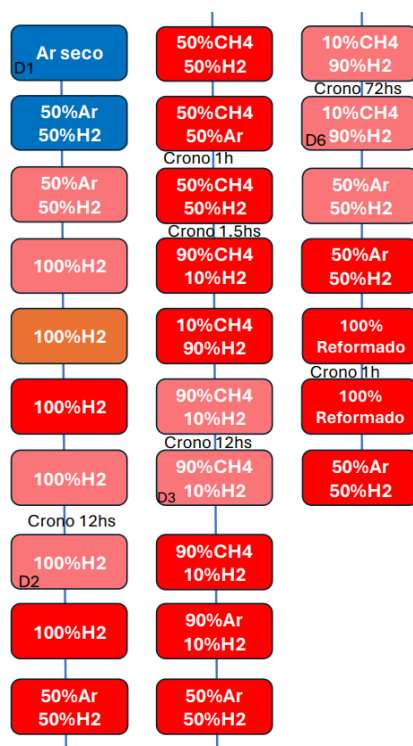


Figura 8.1 Esquema completo de medición de celda simétrica de STFNC-5. Los colores indican las temperaturas de trabajo: Azul = 600 °C, Rosa = 650 °C, Naranja=700 °C y Rojo= 750 °C. Se indica dentro de los casilleros la composición del gas combustible utilizado. En cada casillero se realizaron ensayos de OCP, EIS y LSV.

VIII.II Mediciones 10%H2/90%CH4

Para continuar el análisis del rendimiento electroquímico y la catálisis de metano en las Figura 8.2 y 8.3 se estudió el comportamiento del STFNC-5 a 750 °C utilizando tres mezclas combustibles: 10%H₂/90%CH₄ y 10%H₂/90%Ar y 100%H₂. Los resultados de los ensayos de EIS (8.2) y LSV (8.3) confirman que el metano actúa como combustible, aunque no de forma muy eficiente. Se obtuvo una potencia máxima de aproximadamente 0.1 W/cm² en el caso del H₂ con hidrocarburo y 0.085 W/cm² al utilizarlo con gas noble. Dichos valores se encuentran muy por debajo del combustible puro, 0,170 W/cm², confirmando la baja conversión del metano en comparación con la del hidrógeno. Es necesario señalar que la pequeña cantidad de hidrógeno en la mezcla (10%) eleva notoriamente la potencia eléctrica generada por la celda respecto a mezclas CH₄/Ar (Figura 8.2). Este resultado en conjunto con los análisis antes realizados, sugieren que existe un aprovechamiento del CH₄ muy bajo, pero que al utilizar H₂ impuro (con trazas de CH₄), el STFNC-5 continúa siendo electroactivo y no sufre degradación. En consecuencia, constituye una importante ventaja del material al evitar la necesidad de implementar costosos sistemas de purificación del combustible, ya que podría operar en diversas mezclas H₂/CH₄.

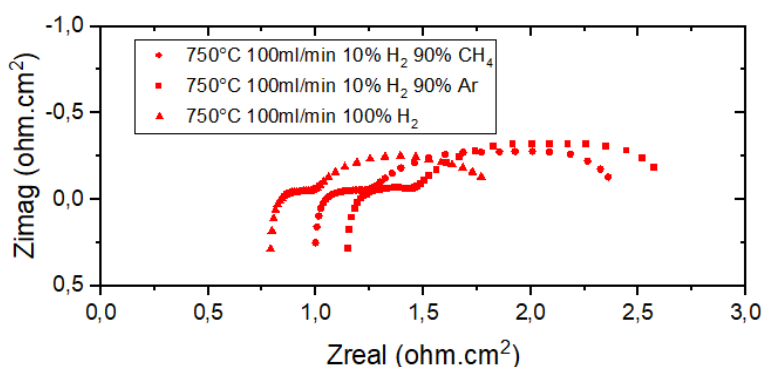


Figura 8.2 Espectros de impedancia realizados para la celda de STFNC-5 simétrica operando con 10% H_2 /90% CH_4 , 10% H_2 /90%Ar y 100% H_2 a 750 °C con un flujo de 100ml/min.

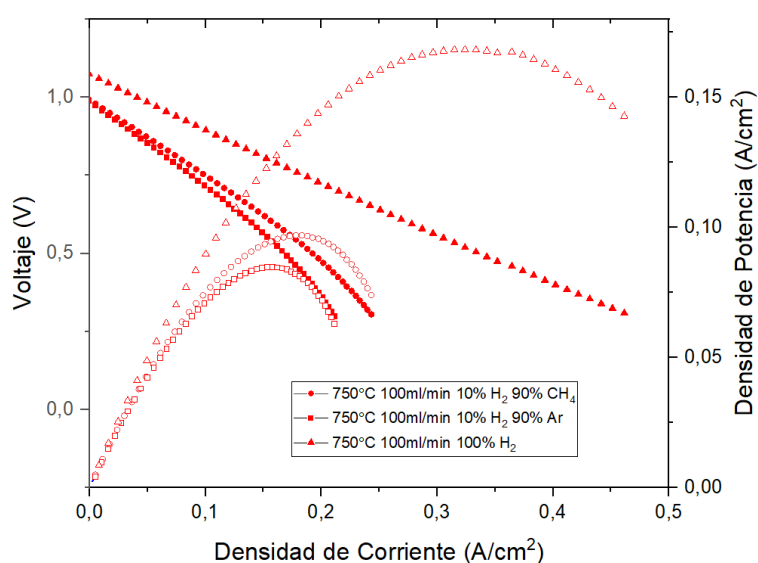


Figura 8.3 Curvas de potencia realizadas para la celda de STFNC-5 simétrica operando con 10% H_2 /90% CH_4 , 10% H_2 /90%Ar y 100% H_2 a 750 °C con un flujo de 100ml/min.

VIII.III Tratamiento de deposición de C: condiciones de mayor agresividad

Debido a que el tratamiento realizado en el apartado VI.III, provocó una gran deposición de C en la muestra de Ni-GDC, pero no se observaron estructuras carbonosas en el STFNC-5, se realizó un nuevo tratamiento utilizando etanol reformado en vez de metano, como gas carbonoso.

Se prensaron 2 pastillas de STFNC-5 y 2 de Ni-GDC comercial y luego se sinterizaron a 950 °C y 1000 °C respectivamente. Utilizando un horno tubular y un procedimiento similar al empleado en el apartado IV.V, se redujeron las muestras con el objetivo de obtener la microestructura deseada: una matriz de perovskita con partículas exsolvidas en su superficie en el caso del STFNC y la reducción completa del níquel en el material del estado del arte.

Posteriormente, se analizó la muestra de STFNC-5 utilizando microscopía SEM para verificar la exsolución de partículas (Figura 8.4). La misma fue abundante y distribuida a lo largo de la muestra demostrando la efectividad del proceso de reducción y confirmando que el material se

encuentra en las condiciones óptimas y deseadas para someterse a gas carbonoso. Una vez confirmada la correcta reducción de las muestras, para depositar carbono en las pastillas, éstas se expusieron a un flujo de etanol de 4 ml/h (luego reformado) en horno tubular y a una temperatura de 700 °C durante dos horas.

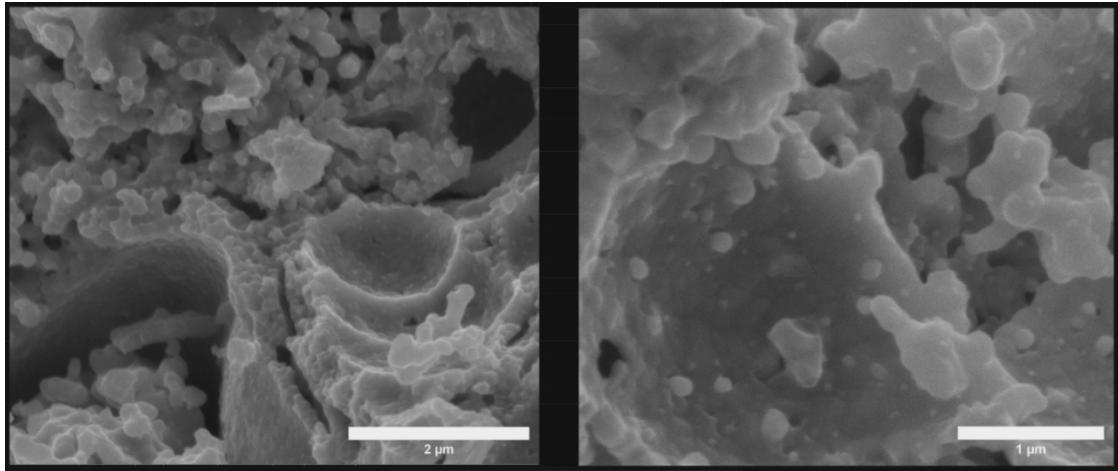


Figura 8.4 Fractura de pastilla de STFNC-5 reducida con NPs exsolvadas en su superficie. SEM FEI Inspect S50

El tratamiento de exposición a gas carbonoso produjo la ruptura y desintegración de las pastillas de Ni-GDC. También provocó un aumento notable en el tamaño y un cambio de coloración hacia el negro. Este resultado sugiere inmediatamente la deposición de una gran cantidad de carbono, que luego fue confirmada por otras técnicas.

En cuanto al STFNC-5, la pastilla conservó su forma, pero sufrió una importante fragilización que ocasionó su ruptura al retirarla del horno. Esta susceptibilidad indica que, aunque el material mantuvo su forma, las interacciones con el gas carbonoso comprometieron significativamente su integridad debido a la degradación química del material.

Para profundizar el análisis acerca de la presencia de carbono en las muestras, se examinaron meticulosamente por medio de diferentes técnicas de caracterización. En primera instancia, se utilizó espectroscopía Raman para determinar la presencia de carbono en la muestra de STFNC-5. La figura 8.5 muestra los picos de gran intensidad correspondientes a una gran cantidad de grafito depositado en la muestra de STFNC, confirmando de forma concluyente la presencia de este elemento en el material.

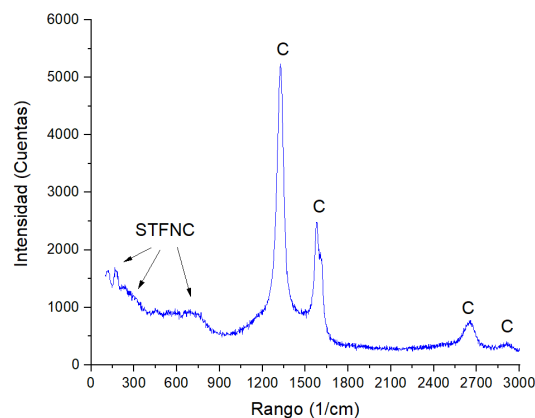


Figura 8.5 Diagrama de espectroscopía Raman correspondiente a la muestra de STFNC-5 reducida y luego sometida a gas reformado. Se denotan los picos correspondientes a la presencia de grafito y los correspondientes al STFNC reducido.

Posteriormente, se recurrió a análisis SEM de ambas muestras para detectar la morfología de los depósitos carbonosos. En la Figura 8.6 se observan grandes regiones con elevado contenido de carbono bajo diversas estructuras, lo cual fue confirmado por análisis EDS. Los resultados mostraron una mayor presencia de este elemento en la muestra de Ni-GDC en comparación con la de STFNC, con porcentajes aproximados de 80 y 30 %w/w respectivamente. Es importante señalar que el enfoque mediante EDS es semicuantitativo y carece de gran precisión para elementos de bajo número atómico, sin embargo, permite confirmar la presencia de carbono en los materiales.

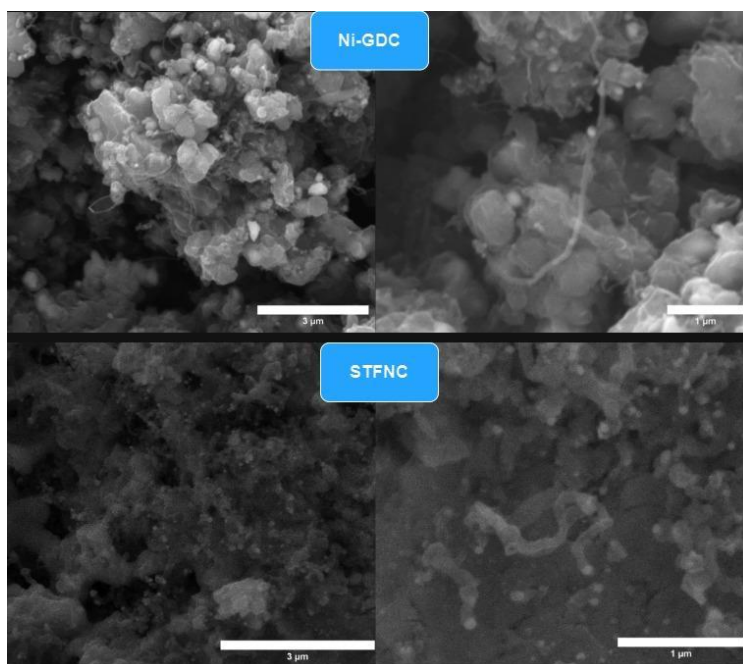


Figura 8.6 Imágenes SEM de depósitos de carbono en las muestras de Ni-GDC y STFNC-5 luego de la exposición de las pastillas a etanol reformado

Si bien se encontraron estructuras nanométricas del tipo nanofilamentos en ambas muestras, el STFNC-5 se estudió con mayor detalle mediante TEM para comprender el fenómeno de deposición de carbono en él. En este análisis, se observan en las Figura 8.7 y 8.8 diversas morfologías carbonosas. A su vez, es posible notar una gran cantidad de depósitos formados alrededor o en contacto con nanopartículas (NPs) metálicas. Se identificaron nanotubos y nanohilos de carbono originados en estas partículas. En la mayor parte de la muestra, las partículas metálicas estaban completamente cubiertas por los depósitos de carbono.

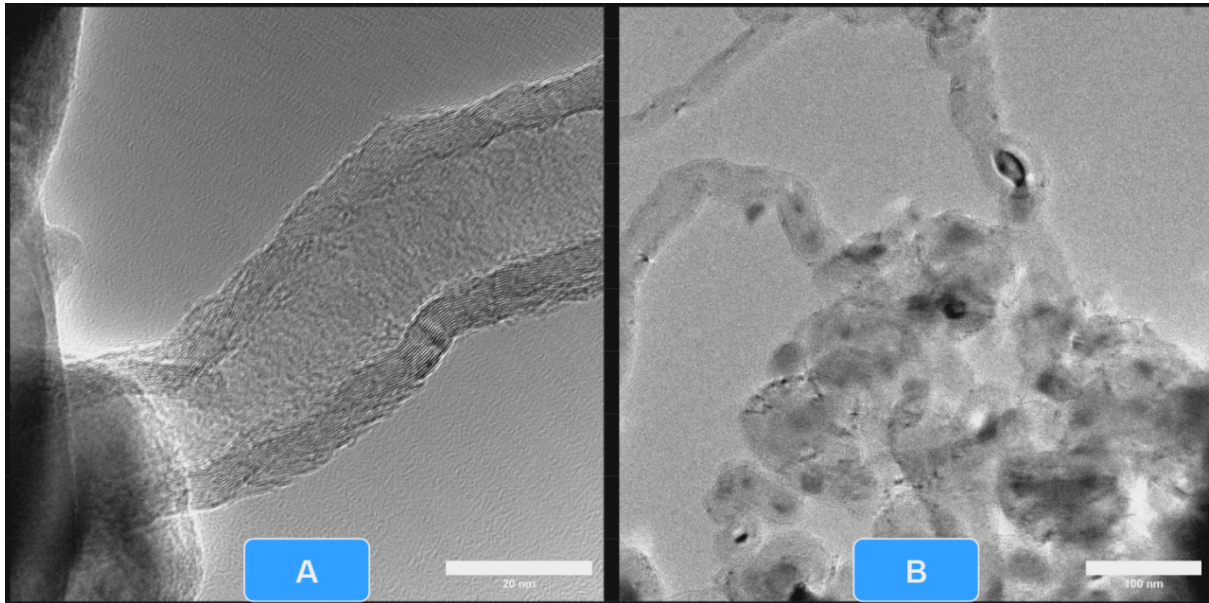


Figura 8.7 Distintas estructuras carbonosas formadas en polvo de STFNC-5 sometido a etanol reformado (A) Nanotubo de C en cuyas paredes es posible observar los planos cristalinos. (B) Filamentos y depósitos de C que contienen en su interior NPs metálicas, desprendidas de la superficie de la perovskita debido al crecimiento desmedido del carbono.

Se cree que estos depósitos se originan en las NPs, las arrastran (Figura 8.8 A) y luego aumentan su espesor formando aglomerados que rodean a las NPs, separándolas de la perovskita (Figura 8.9 B)[10]. Mediante la observación de planos cristalográficos y EDS puntual, se determinó que estos depósitos son de grafito con orden cristalino, especialmente visible en la Figura 8.7 (A), donde se observa un nanotubo de grafito cuyas paredes muestran la presencia de planos cristalinos.

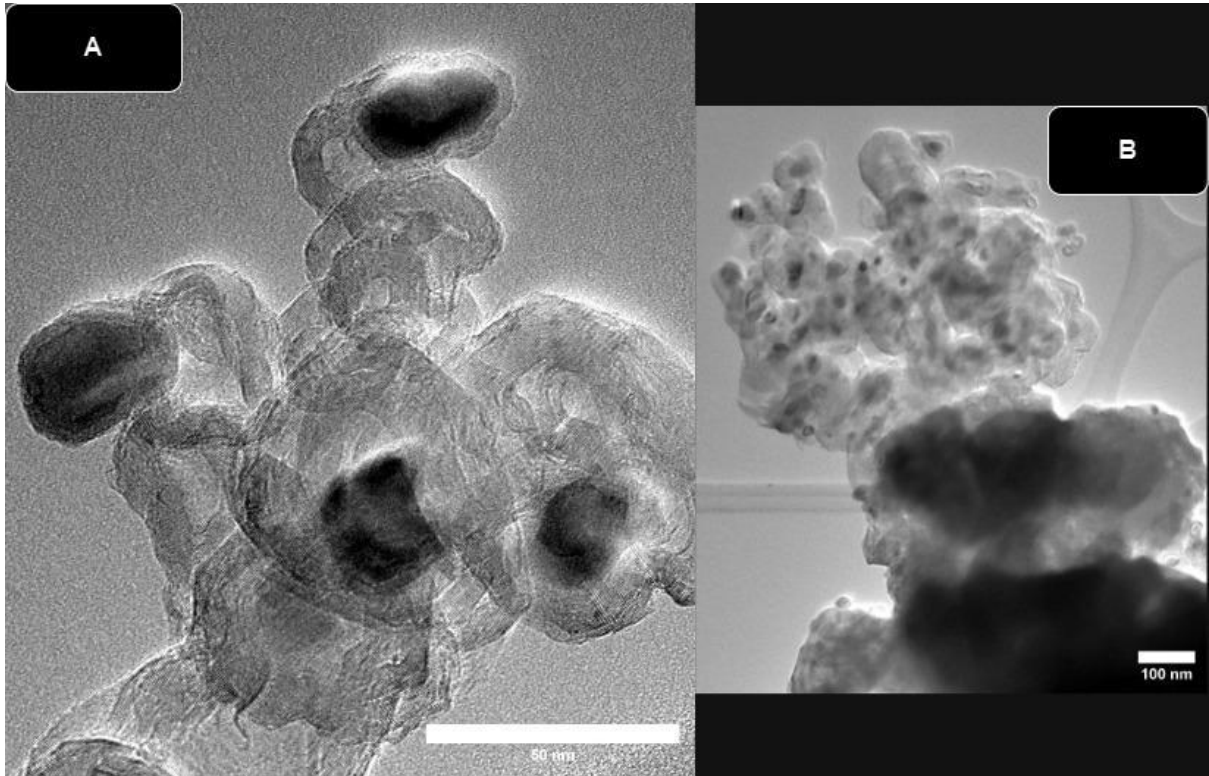


Figura 8.8 Imágenes SEM de estructuras carbonosas en STFNC-5 luego del tratamiento de exposición en etanol reformado.

La presencia excesiva de carbono indica la alta agresividad de las condiciones empleadas durante el tratamiento, sugiriendo que se superó significativamente la tolerancia a los depósitos de carbono en las muestras. Si bien esto dificulta la comparación entre ellas en términos de degradación por formación de estructuras carbonosas, al complementar los resultados de ambos tratamientos (exposición a metano y etanol reformado), se comprueba la mayor resistencia del STFNC-5 a estos gases.

Los datos obtenidos son de gran utilidad para el ensayo de las celdas de ambos materiales, teniendo en cuenta que la operación de la celda, especialmente la extracción de grandes cantidades de corriente puede afectar significativamente el proceso de deposición. De esta forma al extraer corriente de una celda SOFC, es posible que se favorezca la no deposición de grafito.

Agradecimientos

A todos los que me acompañaron en este hermoso proceso, en especial a mis directores, familia, amigos y a Victoria.