

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

Preparación y propiedades de nuevos electrodos para Celdas de Combustible de Óxido Sólido Simétricas^(*)

Ing. Stefania Orozco Gil

Directores

**Dr. Diego Germán Lamas
Dra. Susana Adelina Larrondo**

^(*)Tesis para optar al título de *Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2025

Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo a lo largo de los años fue posible gracias al apoyo de numerosas personas, grupos de investigación e instituciones científicas nacionales e internacionales.

El Dr. Diego Lamas me integró desde el primer día a su entorno académico, generando en mí un interés por la cristalografía y la ciencia de los materiales, así como también el amor por la divulgación científica y la promoción de las colaboraciones entre grupos de investigación. Le agradezco su apoyo constante, el espacio para la discusión del trabajo y la libertad que me dió para fortalecer mi criterio de investigación e interlocución con otros grupos y personas del ámbito científico.

Por otra parte, agradezco la confianza que me brindó la Dra. Susana Larrondo para el inicio de mi carrera científica y de esta tesis doctoral, quien se bastó de una breve entrevista para avanzar en un proyecto que tuvo muchos aprendizajes técnicos y de vida, “todo pasa”, me dijo en el momento más difícil y tuvo razón, muchas gracias. Su ejemplo, dinámica de trabajo y apoyo constante, hicieron que pudiera avanzar en el aprendizaje e identificar una figura a seguir en el ámbito científico y académico.

En la Dra. Lucía Toscani encontré una compañera de trabajo excepcional, con quien pude aprender acerca de las técnicas de laboratorio, colaborar en varios proyectos, debatir temas de la tesis y lo más importante, sentir un acompañamiento integral durante el proceso.

El financiamiento del proyecto y del inicio de mi carrera científica fue gracias a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), el Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Esta ayuda se complementó con mi integración al Departamento de Materiales Avanzados y Procesos Estratégicos (DEMAPE), del instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF), donde pude encontrar un lugar idóneo para la buena ejecución del plan de trabajo, así como también al Laboratorio de Cristalografía Aplicada (LCA), de la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), en el que pude desarrollar todo el proceso de síntesis y caracterización estructural de los materiales. Además, el conocimiento básico y especializado en el área de ciencia y tecnología de los materiales, fue gracias a la formación que recibí en el Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato, de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y la UNSAM, donde pude complementar el conocimiento técnico con sentido de pertenencia por el desarrollo socio-económico del país a través de la integración del sistema científico-tecnológico, el gobierno nacional y el sector productivo, con su legado: “Ensayos en Campera”. Justamente, este trabajo fue posible gracias al financiamiento del Estado Nacional Argentino, que destinó los recursos necesarios para tal fin. En ese sentido, es necesario mencionar que el gobierno actual está generando un recorte económico desproporcionado a todo el sistema científico-tecnológico, lo cual puede llegar a ser irreversible para la ciencia nacional.

El Sincrotrón ALBA de España, nos permitió la asignación de tiempo de haz para las propuestas relacionadas con este trabajo, así como la colaboración del personal de la línea de haz BL16-NOTOS. Además, el Centro Brasileño de Investigación en Energía y Materiales (CNPEM), junto

con el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Brasil (LNLS) me permitieron participar en la 3ra Escuela Brasileña de Sincrotrón, una experiencia de la cual estoy muy agradecida.

Agradezco el acompañamiento de mis compañeros del DEMAPE y en particular del Lic. Eduardo Heredia y la Dra. Claudia Bojorge, ya que como directores, han permitido que tenga las mejores condiciones posibles para avanzar en el trabajo de investigación, al Dr. Cristian Martínez Setevich con quien tuve la oportunidad de discutir algunos de los temas contenidos en este trabajo y al Téc. Nicolás Gómez por su asistencia en el laboratorio. Asimismo, agradezco a mis compañeros del LCA, en especial al Dr. Cristián Huck por sus recomendaciones durante la puesta a punto del método de síntesis y durante las mediciones de absorción de rayos X en el sincrotrón ALBA, a la Dra. Ana Larralde por su aporte durante el refinamiento Rietveld de las muestras y a los Licenciados María Belén Arcentales Vera y Esteban Elvis Asto Ramos por su estudio detallado acerca de los espectros de absorción.

En cuanto a las mediciones de difracción de rayos X, fue muy importante la colaboración recibida por el Lic. Guillermo Cozzi, del Instituto de Tecnología Minera (INTEMIN) que pertenece al Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR) y por el Dr. Daniel Vega del Departamento de Física de la Materia Condensada (DFMC) que pertenece a la CNEA.

Quiero agradecer también el apoyo recibido por la Dra. Patricia Bozzano, la Mg. Ana Lucía Marzocca y la Téc. Paula Alderete del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la CNEA, así como también la colaboración de la Dra. Roxana Coppola del Departamento de Nanomateriales Funcionales, Micro y Nanotecnologías, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), ya que fueron muy importantes para la caracterización morfológica de las muestras por microscopía electrónica de barrido.

Además de los ya mencionados, fueron muchos los grupos de investigación y profesionales de la CNEA que ayudaron durante la investigación. Las mediciones y análisis a partir de la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X fueron gracias al Dr. Faramarz Sahra Gard de la División Recubrimientos y Tribología. Durante el estudio de las transiciones de fase fue muy importante la ayuda recibida por el Dr. Sergio Aricó y el Téc. Pablo Peitsch del Departamento Transformaciones y Propiedades. En la División de Difusión en Materiales, el Ing. Horacio Dhers me brindó todas las recomendaciones acerca de la calibración de los hornos, así como también tuve la ayuda constante del Lic. Andrés Lucía, el Dr. Carlos Ararat, el Dr. Manuel Iribarren y el Dr. Rodolfo Pérez para la realización de tratamientos térmicos y discusiones relacionadas con la temática. Además, en la División de Corrosión tuve charlas acerca de electroquímica con el Dr. Juan Collet, así como también varias explicaciones de química por parte del Mg. Dennis Valdez.

Por otra parte, este trabajo tampoco habría sido posible sin la contención recibida por personas a las que tuve la suerte de conocer y a las que espero poder ayudar tanto como lo han hecho conmigo. Gracias Lore, Kathe, Gin, Chaiqui, Maru, Carli, Co, More, Lu, Almi, Juli, Ani, Mica, Valen, Tri, Flor, Noe, Mismísimo, Martín, August, Doc, Pati, Jhon, Don Juan, Enzo, Cuate, Juani, Facu, Pau, Normi.

Para terminar, solo me queda agradecer a mi familia. Desde que tengo conciencia me pregunto mil cosas y a veces esas preguntas sobran, porque el impulso actúa primero. Eso muchas veces salió mal, pero esa fuerza inexplicable de su amor siempre me termina ayudando a resolver. Gracias Grone, Pilar, Isa, Nanis, Amor, Pipe, Cone, Moni, Fede, Lito, Papi, Mami. Los amo.

Resumen

En esta investigación se llevó a cabo la síntesis y caracterización completa de nuevos materiales para electrodos en celdas de combustible de óxido sólido simétricas (S-SOFC, *Symmetrical Solid Oxide Fuel Cell*). El objetivo principal fue mejorar la eficiencia de los materiales utilizados en estos dispositivos y contribuir al avance en la investigación y desarrollo de la tecnología actual, acercando así su posible incorporación a los procesos de diversificación de la matriz energética.

Se llevó a cabo un estudio sistemático de materiales tipo perovskitas ABO_3 , con Sr en el sitio A y Co/Mo en el sitio B, donde se desarrollaron dos métodos de síntesis por vía húmeda como son el método de gelificación-combustión glicina-nitrato y complejación de cationes con ácido cítrico. Además, se realizaron caracterizaciones desde el punto de vista estructural, morfológico, químico y electroquímico de los materiales obtenidos. Para ello, fue necesaria la implementación de técnicas convencionales de laboratorio junto con herramientas avanzadas basadas en luz sincrotrón, entre las que se incluyen la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido, la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y la espectroscopía de absorción de rayos X. Asimismo, se llevaron a cabo ensayos de reducción a temperatura programada y espectroscopía de impedancia electroquímica para evaluar las propiedades redox y la respuesta electroquímica de los materiales sintetizados.

Como referencia, se empleó la perovskita simple $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$, conocida por sus óptimas propiedades electroquímicas en cátodos de celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC, *Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell*). Este material destaca por su conducción mixta iónica y electrónica, así como por su alta actividad electrocatalítica en las reacciones de reducción de oxígeno.

En este trabajo, se logró estabilizar a temperatura ambiente y en aire un material tipo doble perovskita, $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$, completamente monofásico. Su desempeño electroquímico fue comparado con el de la perovskita simple de referencia mediante una caracterización exhaustiva, enfocada en su comportamiento para las reacciones de oxidación de combustible y reducción de oxígeno. En particular, se hizo énfasis en su estabilidad y respuesta en condiciones catódicas, un aspecto que no había sido explorado previamente en profundidad. Se obtuvieron valores de resistencia de polarización en aire a 750 °C de 0,080 Ωcm^2 para $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y de 0,085 Ωcm^2 para $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$. Asimismo, en atmósfera reductora a la misma temperatura, la resistencia de polarización fue de 1,32 Ωcm^2 para la doble perovskita. Adicionalmente, el análisis de distribución de tiempos de relajación permitió identificar los procesos limitantes en cada sistema, determinando que la difusión de oxígeno a través del electrodo es el factor que más contribuye a la resistencia de polarización total en ambos materiales. Finalmente, se realizó una primera evaluación de la potencia máxima obtenida en una monocelda con electrodos de $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ y un electrolito de $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) en configuración simétrica, donde se alcanzó una densidad de potencia máxima de 100 mW/cm² a 800 °C. Estos resultados establecen bases experimentales prometedoras para el desarrollo de celdas S-SOFC operando a temperaturas intermedias, con potencial de optimización en términos de rendimiento y durabilidad.

Palabras clave: S-SOFC, Perovskitas, Síntesis por vía húmeda, Caracterización de materiales.

Abstract

In this research, the synthesis and complete characterization of new electrode materials for symmetrical solid oxide fuel cells (S-SOFC) were carried out. The main objective was to improve the efficiency of the materials used in these devices and contribute to the advancement of research and development of current technology, thus bringing their potential incorporation into energy matrix diversification processes closer.

A systematic study was conducted on perovskite-type ABO_3 materials, with Sr in the A site and Co/Mo in the B site. Two wet-chemical synthesis methods were developed: the glycine-nitrate gel combustion method and the citric acid cation complexation method. Furthermore, structural, morphological, chemical, and electrochemical characterizations of the obtained materials were performed. For this purpose, conventional laboratory techniques were combined with advanced synchrotron-based tools, including X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray absorption spectroscopy. Additionally, temperature-programmed reduction tests and electrochemical impedance spectroscopy were carried out to evaluate the redox properties and electrochemical response of the synthesized materials.

As a reference, the simple perovskite $Sr(Co_{0.95};Mo_{0.05})O_{3-\delta}$ was used, known for its optimal electrochemical properties in cathodes of intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC). This material stands out for its mixed ionic and electronic conduction, as well as its high electrocatalytic activity in oxygen reduction reactions.

In this work, a completely single-phase double perovskite material, $Sr_2(Co_{1.1};Mo_{0.9})O_{6-\delta}$, was successfully stabilized at room temperature in air. Its electrochemical performance was compared with that of the reference simple perovskite through an exhaustive characterization, focusing on its behavior in fuel oxidation and oxygen reduction reactions. In particular, emphasis was placed on its stability and response under cathodic conditions, an aspect that had not been previously explored in depth. Polarization resistance values in air at 750 °C were obtained as 0.080 Ωcm^2 for $Sr(Co_{0.95};Mo_{0.05})O_{3-\delta}$ and 0.085 Ωcm^2 for $Sr_2(Co_{1.1};Mo_{0.9})O_{6-\delta}$. Additionally, in a reducing atmosphere at the same temperature, the polarization resistance for the double perovskite was 1.32 Ωcm^2 .

Moreover, the distribution of relaxation times (DRT) analysis allowed the identification of the limiting processes in each system, determining that oxygen diffusion through the electrode is the main contributor to the total polarization resistance in both materials.

Finally, an initial evaluation of the maximum power output was conducted in a single cell with $Sr_2(Co_{1.1};Mo_{0.9})O_{6-\delta}$ electrodes and a $La_{0.80}Sr_{0.20}Ga_{0.80}Mg_{0.20}O_{3-\delta}$ electrolyte in a symmetrical configuration, reaching a maximum power density of 100 mW/cm² at 800 °C. These results establish promising experimental foundations for the development of S-SOFCs operating at intermediate temperatures, with potential for further optimization in terms of performance and durability.

Keywords: S-SOFC, Perovskites, Wet route synthesis, Material characterization.

Índice general

Capítulo 1.....	13
Introducción.....	13
1.1. Celdas de Combustible.....	15
1.1.1. Celdas de membrana polimérica (PEMFC, Polymer Electrolyte or Proton Exchange Membrane Fuel Cells):.....	16
1.1.2. Celdas alcalinas (AFC, Alkaline Fuel Cells):	16
1.1.3. Celdas de ácido fosfórico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cells):	16
1.1.4. Celdas de carbonato fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cells):	16
1.2. Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC, <i>Solid Oxide Fuel Cells</i>)	16
1.3. Celdas SOFC en configuración simétrica (S-SOFC, <i>Symmetrical Solid Oxide Fuel Cell</i>) 19	
1.4. Estudio de materiales MIEC para los electrodos de S-SOFC.....	20
1.4.1. Perovskitas	21
1.4.2. Perovskitas de $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$	23
Cobaltita de estroncio ($\text{SrCoO}_{3-\delta}$).....	23
Molibdato de estroncio (SrMoO_3)	24
1.5. Motivación y objetivos de la tesis	25
Capítulo 2.....	29
Técnicas experimentales para la caracterización de los materiales	29
2.1. Difracción de rayos X (XRD, <i>X Ray Diffraction</i>).....	29
2.1.1. Fundamentos teóricos	29
Difracción de rayos X de polvos (XPD, <i>X Ray Powder Diffraction</i>).....	31
Difratómetro de polvos con Geometría de Bragg - Brentano	34
Método de Rietveld	35
2.1.2. Desarrollo experimental	37
2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM, <i>Scanning Electron Microscopy</i>).....	38
2.2.1. Fundamentos teóricos	38
2.2.2. Desarrollo experimental	40
2.3. Espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde de absorción (XANES, <i>X-ray absorption near edge structure spectroscopy</i>)	41
2.3.1. Fundamentos teóricos	41
2.3.2. Desarrollo experimental	43
2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)	44
2.4.1. Fundamentos teóricos	44

2.4.2. Desarrollo experimental	46
2.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR, <i>Temperature Programmed Reduction</i>)	47
2.5.1. Fundamentos teóricos	47
2.5.2. Desarrollo experimental	49
2.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>).....	49
2.6.1. Fundamentos teóricos	49
2.6.2. Desarrollo experimental	54
2.7. Celda S-SOFC de dos cámaras para determinar la potencia del sistema simétrico	56
2.7.1. Fundamentos teóricos	56
2.7.2. Desarrollo experimental	57
Capítulo 3.....	58
Puesta a punto del método de síntesis	58
3.1. Métodos de síntesis	59
3.1.1. Complejación de cationes (CC)	60
3.1.2. Gelificación-combustión (GC)	62
3.2. Caracterización de los materiales	65
3.2.1. Caracterización por difracción de rayos X de polvos, XPD	65
Síntesis por complejación de cationes (CC)	65
Síntesis por gelificación combustión (GC)	72
3.2.2. Caracterización por microscopía electrónica de barrido, SEM.....	77
Síntesis por complejación de cationes (CC)	77
Síntesis por Gelificación combustión (GC).....	78
3.3. Análisis de repetibilidad	81
3.4. Conclusiones preliminares	82
Capítulo 4.....	84
Barrido en composición del sistema tipo perovskita $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$	84
4.1. Caracterización cristalográfica del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 1$) por XPD.....	84
4.2. Caracterización por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, XPS	93
4.3. Caracterización de por espectroscopía de absorción de rayos x, XANES.....	95
4.4. Análisis TPR del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,50; 0,95; 1,00$)	97
4.5. Conclusiones preliminares	103
Capítulo 5.....	105
Caracterización electroquímica de los electrodos y construcción de una monocelda	105
5.1. Caracterización electroquímica de los electrolitos SDC y LGSM	106

5.2. Compatibilidad química entre el electrolito y los electrodos	109
5.3. Caracterización de los electrodos por EIS	110
5.3.1. Respuesta electroquímica para las reacciones de reducción de oxígeno (ORR)	110
5.3.2. Respuesta electroquímica para las reacciones de oxidación de hidrógeno (HOR).....	117
5.4. Construcción de una Monocelda S-SOFC o celda de dos cámaras	119
5.5. Conclusiones preliminares:.....	120
Capítulo 6.....	123
Conclusiones y perspectivas.....	123
6.1. Conclusiones generales.....	123
Optimización de métodos de síntesis.....	123
Caracterización electroquímica	124
6.2. Perspectivas	124
Publicación.....	126
Congresos	126
Información complementaria.....	127
Referencias	129

Índice de Figuras

Figura 1. 1. Oferta energética interna primaria en Argentina a) kTEP (TEP, Toneladas Equivalentes de Petróleo) y b) porcentual[2].	14
Figura 1. 2. Esquema representativo de una celda SOFC en funcionamiento con hidrógeno como combustible.	18
Figura 1. 3. Interfaz electrolito/cátodo para el caso de un a) electrodo de conducción electrónica y b) un MIEC.	19
Figura 1. 4. Celda S-SOFC compuesta por electrodos MIEC del mismo material como ánodo y como cátodo.	20
Figura 1. 5. Celda unitaria de una estructura perovskita cúbica.	22
Figura 1. 6. Celda unitaria de la perovskita a) $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ con fase tetragonal y grupo espacial P4/mmm y b) $\text{SrMo}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ con fase cúbica y grupo espacial Pm-3m.	25
Figura 2. 1. Esquema representativo de la Ley de Bragg [93].	31
Figura 2. 2. Experimento XRD realizado sobre un monocristal [94].	31
Figura 2. 3. Experimento XPD realizado sobre un material policristalino, con todos sus monocristales orientados al azar para a) un ángulo θ y b) varios ángulos θ [95].	33
Figura 2. 4. Experimento XRD realizado sobre un material policristalino, con algunos de sus monocristales orientados en direcciones preferenciales a) superficie de la muestra, b) conos de difracción obtenidos. [96].	33
Figura 2. 5. a) Conos de difracción generados por una muestra policristalina con todos sus granos distribuidos de forma aleatoria [96] y b) Difractograma obtenido a partir de XPD correspondiente a una muestra de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ con su respectivo patrón de difracción obtenido a partir de la base de datos de la ICDD.	34
Figura 2. 6. Configuración experimental Bragg - Brentano para XDP. a) Esquema representativo de la técnica y b) difractómetro de polvos Empyrean Panalytical.	35
Figura 2. 7. Muestra en polvo de $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ montada sobre portamuestra de vidrio. ...	38
Figura 2. 8. Esquema representativo de los elementos que componen un microscopio electrónico de barrido y b) Equipo SEM Quanta FEG 250.	40
Figura 2. 9. Soporte de aluminio con cintas de carbón doble faz y muestras en polvo depositadas sobre la superficie.	41
Figura 2. 10. a) Efecto fotoeléctrico en el que un electrón de las capas internas del átomo es expulsado debido a la absorción de rayos X, b) mediciones de absorción de rayos X: un haz incidente de rayos X monocromáticos con intensidad I_0 atraviesa una muestra de espesor t y genera un haz transmitido con intensidad I .	42
Figura 2. 11. Espectro de absorción que corresponde al borde K del Fe en un compuesto de FeO [99].	43
Figura 2. 12. Configuración experimental de la técnica XAS. a) Montaje de la muestra en el soporte con forma de disco para la incorporación de los pellets, b) ubicación del portamuestra en la ranura de transmisión, c) cierre hermético del sistema, d) controladores de temperatura, e) disposición final del sistema de emisión y detección.	44
Figura 2. 13. a) Esquema representativo del espectro XPS del plomo con sus respectivos orbitales electrónicos, b) espectro de los fotoelectrones que corresponden al nivel 4f del átomo de plomo [100], [101].	45
Figura 2. 14. Esquema representativo de la técnica XPS [102].	46
Figura 2. 15. Equipamiento para la técnica de XPS. a) Portamuestra, b) cámara donde se ubica el portamuestra, c) equipo completo.	47

Figura 2. 16. Técnica TPR a) esquema representativo del reactor de flujo, b) reactor y horno, c) equipo Micromeritics Chemisorb 2720.	48
Figura 2. 17. Técnica EIS a) Esquema representativo de la configuración experimental [104], b) soporte de alúmina inmerso en el horno, c) soporte cubierto con tubo de cuarzo, d) sistema preparado para la medición, e) equipo Autolab PGSTAT302N, f) muestra sujeta por el soporte y en contacto por ambos lados con los colectores de Pt.	50
Figura 2. 18. Espectro de impedancia obtenido a partir de EIS con su respectivo circuito equivalente a) respuesta en frecuencia formada por un semicírculo, b) respuesta en frecuencia formada por dos semicírculos [105].	54
Figura 2. 19. Proceso de fabricación de electrolitos. a) Elementos de la matriz de Nd, b) armado de la matriz con el pistón de la base, c) incorporación del polvo, d) cierre de la matriz con el pistón de la superficie, e) aplicación de la fuerza con la prensa, f) pastilla armada, g) retiro de la pastilla para ubicarla sobre un soporte de alúmina, h) pastillas antes del tratamiento térmico e i) después del tratamiento térmico. (Aclaración: las imágenes son ilustrativas del procedimiento general. Las pastillas de esta imagen se fabricaron en la etapa inicial del proceso y tienen muchas imperfecciones que después fueron superadas aplicando el procedimiento detallado en esta sección.)	55
Figura 3. 1. Esquema general del proceso de síntesis a partir del método de complejación de cationes con ácido cítrico (CC).	62
Figura 3. 2. Esquema general del proceso de síntesis a partir del método de gelificación combustión (GC).	65
Figura 3. 3. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis por CC con diferentes tratamientos térmicos y relación 1:1,5 de cationes metálicos:ácido cítrico.	66
Figura 3. 4. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis por CC con diferentes tratamientos térmicos y relación 1:2 de cationes metálicos:ácido cítrico.	67
Figura 3. 5. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis por CC con diferentes tratamientos térmicos y relación 1:4 de cationes metálicos:ácido cítrico.	68
Figura 3. 6. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis por CC con diferentes tratamientos térmicos y relación 1:8 de cationes metálicos:ácido cítrico.	69
Figura 3. 7. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de las síntesis por CC con diferente relación molar de cationes metálicos:ácido cítrico y tratamiento térmico de 1200 °C durante 24 h en aire.	70
Figura 3. 8. Ajuste refinamiento Rietveld de la muestra $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenida por CC con 1:1,5 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico y calcinada a 1200 °C durante 24h.	71
Figura 3. 9. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis GC con diferentes tratamientos térmicos en aire y concentración estequiométrica de glicina (ϕ).	73
Figura 3. 10. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis GC con diferentes tratamientos térmicos en aire y concentración de 1,3 ϕ	73
Figura 3. 11. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis GC con diferentes tratamientos térmicos en aire y concentración de 1,9 ϕ	74
Figura 3. 12. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis GC con diferentes tratamientos térmicos en aire y concentración de 2,6 ϕ	75

Figura 3. 13. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95}\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis GC con diferentes tratamientos térmicos en aire y concentración de 3,5φ.	76
Figura 3. 14. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de la muestra sintetizada por CC con relación 1:1,5 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico y calcinada a 1200 °C durante 24 h en aire.	78
Figura 3. 15. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de las muestras sintetizadas por CG con una concentración de glicina de 1,9φ y temperaturas de calcinación de a) 1200 °C - 12 h y b) 1200 °C - 24 h en aire.	79
Figura 3. 16. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de las muestras sintetizadas por CG con una concentración de glicina de 2,6φ y temperaturas de calcinación de a) 1000 °C - 24 h, b) 1050 °C - 10 h y c) 1100 °C - 10 h en aire.	80
Figura 3. 17. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de las muestras sintetizadas por CG con una concentración de glicina de 3,5φ y temperaturas de calcinación de a) 1000 °C - 24 h y b) 1050 °C - 10 h en aire.	81
Figura 3. 18. Difractogramas obtenidos de las muestras sintetizadas en tres lotes diferentes por GC con 2,6 φ de glicina y tratamiento térmico final de 1100 °C – 12 h a 5 °C/min en aire.....	82
Figura 4. 1. Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 0,95; 1,00$).	86
Figura 4. 2. Variación de los parámetros de red que corresponden a las fases presentes en el sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0-1$	89
Figura 4. 3. Ajuste refinamiento Rietveld de las muestras a) SrMoO_4 , b) $\text{SrCo}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$ y c) $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$	90
Figura 4. 4. Celdas unitarias de a) $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, b) $\text{SrCo}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$ y c) SrMoO_4	90
Figura 4. 5. Variación de los parámetros de red que corresponden a la fase tipo doble perovskita con estructura tetragonal y grupo especial $I4/m$ del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,95$)...	92
Figura 4. 6. Espectros XPS de Co 2p para las muestras $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCoMoO}_{6-\delta}$ y $\text{SrCo}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$	94
Figura 4. 7. Espectros XPS de Mo 3d para las muestras $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCoMoO}_{6-\delta}$ y $\text{SrCo}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$	95
Figura 4. 8. Espectros XANES normalizados en el borde K de Co de las muestras $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ comparados con los correspondientes a los espectros de referencia de CoO y LaCoO ₃	96
Figura 4. 9. a) Espectros XANES normalizados en el borde K de Mo de las muestras $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ comparados con el espectro de MoO ₃ como material de referencia. (b) Primera derivada de los tres espectros.	97
Figura 4. 10. Perfiles TPR obtenidos para las muestras $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,50; 0,95; 1,00$).	99
Figura 4. 11. Consumo de H ₂ en función del aumento en el porcentaje de Mo para el sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$	99
Figura 4. 12. Difractogramas de las muestras $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,50; 0,95; 1,00$), obtenidos antes del TPR.	101
Figura 4. 13. Difractogramas de las muestras $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,50; 0,95; 1,00$), obtenidos después del TPR.	101
Figura 4. 14. Ajuste refinamiento Rietveld de la muestra $\text{SrMo}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, obtenida después del TPR.	102

Figura 5. 1. Electrolitos sinterizados de LSGM y SDC con sus respectivos valores de densificación.	106
Figura 5. 2. Gráficos de Arrhenius obtenidos a partir de los estudios por EIS para los electrolitos cerámicos de a) LSGM y b) SDC.	107
Figura 5. 3. Diagrama de Nyquist normalizado para las celdas simétricas a) $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}/\text{LSGM}/\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y b) $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}/\text{SDC}/\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$	108
Figura 5. 4. Linealización de la ecuación de Arrhenius para determinar la energía de activación del sistema a) $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}/\text{LSGM}/\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y b) $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}/\text{SDC}/\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$	108
Figura 5. 5. Patrones de XPD a temperatura ambiente de los experimentos de compatibilidad química de LSGM (ICDD PDF-5+ 01-072-8229) con $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$	109
Figura 5. 6. Patrones de XPD a temperatura ambiente de los experimentos de compatibilidad química de LSGM con $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$	110
Figura 5. 7. Diagrama de Nyquist normalizado para la celda simétrica a) $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}/\text{LSGM}/\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ desde 600 °C hasta 750 °C en aire; b) Espectro de impedancia obtenido a 750 °C y curva de ajuste calculada con su respectivo circuito equivalente; c) Diagrama de Nyquist normalizado para la celda simétrica $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}/\text{LSGM}/\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ desde 600 °C hasta 750 °C en aire; d) Espectro de impedancia obtenido a 750 °C y curva de ajuste calculada con su respectivo circuito equivalente.	111
Figura 5. 8. Linealización de la ecuación de Arrhenius para determinar la energía de activación de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$	113
Figura 5. 9. Diagramas de Bode y Nyquist obtenidos a partir de medidas EIS de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ como celdas simétricas con electrolito de LSGM realizadas a 750 °C en aire.	113
Figura 5. 10. Perfiles DRT obtenidos para los electrodos $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$	114
Figura 5. 11. Evolución de los perfiles DRT con la temperatura para las muestras a) $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y b) $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$	115
Figura 5. 12. Evolución de los perfiles DRT con la temperatura para las muestras a) $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y b) $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$	116
Figura 5. 13. Linealización de la ecuación de Arrhenius para determinar la energía de activación de los procesos a) P1 a P4 para la muestra $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y b) P0 a P4 para $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$	116
Figura 5. 14. Diagrama de Nyquist normalizado para la celda simétrica $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}/\text{LSGM}/\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ desde 600 °C hasta 750 °C en H_2 ; b) Espectro de impedancia obtenido a 750 °C y curva de ajuste calculada con su respectivo circuito equivalente.	118
Figura 5. 15. Potencial aplicado (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para la celda de prueba con la configuración $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}/\text{LSGM}/\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ en hidrógeno puro y aire seco a 750 °C y 800 °C, con Pt como colector de corriente.	120
Figura IC 1. Micrografías obtenidas para las muestras sintetizadas por el método CC con relación molar de cationes:ácido cítrico de a) 1:1,5; b) 1:2; c)1:4 y d) 1:8. Todas calcinadas a 1200 °C durante 24 h en aire.	128

Índice de Tablas

Tabla 3. 1. Relación molar, masa de los reactivos y volumen de agua correspondientes a las síntesis de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ por CC.	62
Tabla 3. 2. Relación molar, masa de los reactivos y volumen de agua correspondientes a las síntesis de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ por GC.	64
Tabla 3. 3. Datos del ajuste por el método de Rietveld obtenidos para la muestra $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenida por CC con 1:1,5 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico y calcinada a 1200 oC durante 24h.	71
Tabla 3. 4. Resultados obtenidos a partir del método de Rietveld para las síntesis de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ por GC con exceso de combustible a diferentes temperaturas de calcinación y usando como referencia el grupo espacial P4/mmm. Parámetros de red, volumen de celda unitaria y factores de acuerdo.	77
Tabla 4. 1. Parámetros cristalográficos obtenidos para el sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0-1$	88
Tabla 4. 2. Datos obtenidos del ajuste por el método de Rietveld para las muestras a) SrMoO_4 , b) $\text{SrCo}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$ y c) $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$	91
Tabla 4. 3 Resumen de los resultados determinados por el estudio de espectroscopía XANES.	97
Tabla 4. 4. Datos obtenidos del ajuste por el método de Rietveld para la muestra $\text{SrMo}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, obtenida después del TPR.	103
Tabla 5. 1. Valores obtenidos de cada elemento del circuito equivalente para el ajuste con el modelo matemático y sus respectivos factores de acuerdo.	112
Tabla 5. 2. Valores obtenidos de cada elemento del circuito equivalente para el ajuste con el modelo matemático y sus respectivos factores de acuerdo.	117
Tabla 5. 3. Valores obtenidos de cada elemento del circuito para ajuste con el modelo matemático y sus respectivos factores de acuerdo.	119

Capítulo 1

Introducción

El panorama energético actual indica que la demanda de energía a nivel mundial tiene un crecimiento constante debido múltiples factores tecnológicos, sociales, geopolíticos y económicos. Durante los últimos años se ha observado un aumento significativo en la demanda de electricidad en múltiples sectores, impulsado principalmente por la electrificación, el crecimiento de la población y el desarrollo económico. Por otra parte, se espera que la generación de electricidad baja en emisiones crezca rápidamente para satisfacer esta demanda [1].

En Argentina, también se ha requerido una mayor cantidad de energía para satisfacer las necesidades del país durante los últimos años en comparación con décadas anteriores (ver figura 1.1). Según el Balance Energético Nacional (síntesis histórica 1960 – 2021 y balances 2022 - 2023), presentado por la Secretaría de Energía, se ha registrado un incremento tanto en la oferta como en la demanda de energía, junto con un aumento en las emisiones de gases contaminantes durante el mismo período. Sin embargo, este crecimiento no ha sido uniforme en todos los sectores, ya que se han observado variaciones en el tipo de energía utilizada y en la intensidad del consumo según cada caso [2], [3]. Por otra parte, desde el punto de vista tecnológico, el consumo energético ha sido influenciado por la electrificación creciente en sectores como el transporte, la industria y la calefacción. Gracias a los avances tecnológicos, la eficiencia energética en estos ámbitos ha mejorado, lo cual ha contribuido a moderar un poco el crecimiento de la demanda en comparación con las primeras décadas del siglo XX, cuando el aumento fue mucho más pronunciado. Sin embargo, en simultáneo, han surgido nuevas fuentes de consumo intensivo de energía, como los centros de datos, que requieren una alta capacidad computacional para procesar grandes volúmenes de información. En ese sentido, es probable que en los próximos años la matriz energética global experimente cambios significativos debido a esta demanda emergente.

Herramientas como por ejemplo la inteligencia artificial, buscan optimizar procesos en diversos sectores aumentando la eficiencia, sin embargo, su funcionamiento conlleva un alto consumo de energía eléctrica, lo que podría impactar en la estructura del sistema energético mundial. Adicionalmente, eventos como la pandemia del COVID-19 y la guerra entre Rusia y Ucrania dejaron al descubierto la importancia de la seguridad energética para garantizar el abastecimiento, así como también la problemática que implica una fuerte dependencia de los combustibles fósiles. Es por eso que la necesidad de la diversificación de la matriz energética no solamente pone en cuestión aspectos tratados hasta el momento a nivel mundial como son la disponibilidad de los recursos no renovables y el calentamiento global (Acuerdo de París de la ONU 2015 para limitar el aumento de la temperatura global por debajo de 2°C respecto de la era preindustrial y Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP28) 2023),

sino que ahora se suman las múltiples demandas de los países para garantizar su abastecimiento y desarrollo económico, este último fuertemente relacionado con los nuevos avances tecnológicos donde se requiere un alto consumo energético, como se mencionó anteriormente.

En ese sentido, se sigue avanzando a nivel mundial en la diversificación de la matriz energética, donde se considera a las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) como una alternativa viable para tal fin. Estos dispositivos permiten producir energía eléctrica con alta eficiencia, baja contaminación ambiental y con menores exigencias de pureza en los combustibles utilizados. Además, su versatilidad les permite operar tanto en zonas remotas sin acceso a la red eléctrica como integradas a la infraestructura existente, con la posibilidad de alimentar la red con el excedente de energía cuando sea necesario.

Actualmente, diversas empresas se dedican a la fabricación, comercialización e investigación continua de las celdas SOFC. Aún persisten múltiples desafíos relacionados con los materiales que las componen, los cuales deben resistir altas temperaturas de operación sin degradarse para evitar la disminución en su tiempo de vida útil. Países como Japón, Alemania, Estados Unidos, China y Corea del Sur son pioneros en esta tecnología y actualmente lideran el mercado de las SOFC. Además, en todos los casos existe una fuerte intervención gubernamental no sólo para la investigación y desarrollo de la tecnología, sino también para la promoción del hidrógeno como fuente de energía para la producción de electricidad, ya sea en sistemas residenciales, pequeñas industrias, centros de datos o sectores comerciales.

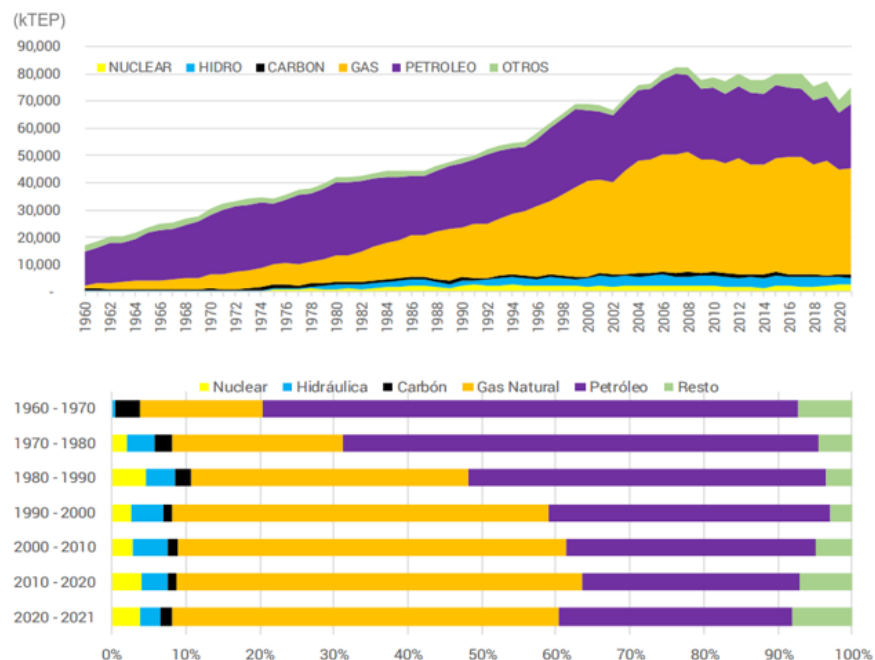


Figura 1. 1. Oferta energética interna primaria en Argentina a) kTEP (TEP, Toneladas Equivalentes de Petróleo) y b) porcentual[2].

Por otra parte, a nivel local se está llevando a cabo un proyecto en la provincia de Santa Fe, Argentina, entre la empresa de energía de esta provincia, ENERFE (Santa Fe Gas y Energías Renovables SAPEM), e instituciones de investigación científica como el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), el Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF) y el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). El objetivo es estudiar el funcionamiento de una celda de combustible SOFC de 5 kW alimentada con bioetanol para desarrollar un prototipo tecnológico nacional de generación de energía eléctrica a partir del reformado de combustibles disponibles en Argentina. La celda es un dispositivo fabricado por AVL List GmbH, que corresponde a una empresa austríaca especializada en el desarrollo, simulación, pruebas y validación de sistemas de propulsión para la industria automotriz y de energía, entre las cuales se encuentran las soluciones que ofrecen para las celdas SOFC. En torno a este proyecto se está avanzando en diversas áreas, como la producción de hidrógeno a partir de combustibles tradicionales, la fabricación de componentes para las SOFC y la integración de estas celdas en generadores eléctricos. Se espera entonces desarrollar un prototipo de Generador Eléctrico tipo SOFC de baja potencia, que permita incorporar esta tecnología al menor costo posible, con la mayor proporción de mano de obra local y tecnología desarrollada en Argentina [4][5][2].

1.1. Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman directamente los combustibles en energía eléctrica sin necesidad de un proceso de combustión, y por lo tanto, las consiguientes pérdidas derivadas de consideraciones termodinámicas (ciclo de Carnot). Por esta razón, su eficiencia en la conversión de energía química es superior, alcanzando hasta un 85% cuando se aprovecha el calor residual. En contraste, las centrales térmicas que utilizan combustibles fósiles presentan una eficiencia promedio de entre 30 y 40%. Las celdas funcionan mediante la oxidación de un combustible y la reducción simultánea de un oxidante, generalmente ambos en estado gaseoso. Cada celda consta de dos electrodos porosos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito denso. El combustible se suministra al ánodo, donde ocurre la oxidación y se liberan electrones, y el oxidante se suministra al cátodo, donde los electrones del circuito externo producen una reacción de reducción. Es importante recordar que tanto el combustible como el oxidante se encuentran en estado gaseoso. El flujo de electrones del ánodo al cátodo produce la corriente eléctrica del dispositivo. Las celdas pueden combinarse en serie como *stacks* para alcanzar altas potencias, necesitando placas bipolares o interconectores para conectarlas [6].

Estos dispositivos no sólo son eficientes, sino que generan mucho menos cantidad de gases contaminantes que los generadores eléctricos convencionales. Además, son muy versátiles en cuanto al tipo de combustibles, ya que pueden usar hidrógeno, hidrocarburos, alcoholes y otros compuestos hidrogenados. Por otra parte, se pueden adaptar ya sea en lugares remotos o conectados a la red eléctrica, y como no tienen partes móviles, funcionan de forma silenciosa.

Actualmente, existen varios tipos de celdas de combustible, que se clasifican según la temperatura de trabajo y la naturaleza del electrolito:

1.1.1. Celdas de membrana polimérica (PEMFC, Polymer Electrolyte or Proton Exchange Membrane Fuel Cells): las celdas PEMFC emplean un polímero de intercambio iónico como electrolito y operan a temperaturas bajas (80 °C - 120 °C) con una eficiencia del 40 % – 50 %. Son adecuadas para transporte y aplicaciones portátiles, pero requieren hidrógeno puro como combustible y tienen problemas de hidratación. Sin embargo, tienen un rápido *start-up* y actualmente se utilizan en múltiples dispositivos que están siendo comercializados como es el caso de los autos Toyota Mirai y Honda Clarity [7][8].

1.1.2. Celdas alcalinas (AFC, Alkaline Fuel Cells): estas celdas utilizan hidróxido de potasio (KOH) como electrolito, operan a temperaturas de 80 °C – 200 °C y tienen una eficiencia del 50%. Son adecuadas para aplicaciones espaciales y militares, pero requieren combustible de alta pureza y no pueden operar con gases que contengan CO₂. Adicionalmente tienen un costo alto de fabricación.

1.1.3. Celdas de ácido fosfórico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cells): Usan ácido fosfórico concentrado como electrolito (H₃PO₄), operan a temperaturas de 180 °C - 210 °C con una eficiencia del 40 % – 80 %. Estas celdas son adecuadas para aplicaciones de transporte y generación eléctrica estacionaria, pero también requieren hidrógeno puro como combustible y tienen un sistema voluminoso. Aun así, fueron las primeras en ser comercializadas.

1.1.4. Celdas de carbonato fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cells): Operan en temperaturas intermedias (600 °C – 700 °C) con un electrolito de carbonato, ofreciendo alta flexibilidad de combustible y una eficiencia del 60 % - 80%. Estas celdas son apropiadas para la generación combinada de electricidad y calor, pero tienen problemas de corrosión y requieren dos flujos de gases.

1.2. Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC, Solid Oxide Fuel Cells)

Las celdas SOFC utilizan un óxido sólido como electrolito para transportar iones de óxido a temperaturas entre 800 °C y 1000 °C, lo que permite la reacción electroquímica que genera la corriente eléctrica. Se consideran una tecnología prometedora para convertir la energía química de los hidrocarburos en electricidad sin generar grandes cantidades de contaminantes atmosféricos. Además, se destacan por su alta eficiencia, alcanzando un 60 % en la conversión directa de combustible a electricidad y hasta un 85 % en sistemas de cogeneración donde el calor residual se aprovecha para calefacción, procesos industriales, generación de vapor, entre otros usos donde se requiera energía térmica. Además, su flexibilidad en el uso de combustibles permite operar con gases que pueden ser incluso mezclas, sin necesidad de combustibles de alta pureza, entre los cuales se encuentra por ejemplo el monóxido de carbono (CO) como fuente de energía. Su operación en altas temperaturas facilita el reformado interno del combustible, eliminando la necesidad de un reformador externo. Sin embargo, su arranque es lento y sus temperaturas elevadas de operación representan un desafío tecnológico, principalmente en la selección de materiales. En alta temperatura, es más probable que ocurran diversos efectos adversos en el ánodo de las celdas SOFC. Uno de ellos corresponde a la ruptura mecánica

causada por cambios bruscos de volumen, resultado de las diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre los materiales, lo que provoca un deterioro estructural. Además, a temperaturas de sinterización superiores a 1200 °C, la incompatibilidad química entre los electrodos y el electrolito puede favorecer la formación de fases aislantes, lo que afecta negativamente la conductividad y el rendimiento de la celda. Esto sumado a la estabilidad de los materiales, la cual se puede ver afectada en alta temperatura para ambos lados de la celda, donde se encuentran inmersos en atmósferas reductoras y oxidantes. Por lo tanto, se están realizando esfuerzos significativos para reducir la temperatura de operación de las SOFC sin comprometer su rendimiento, con el objetivo de crear una tecnología más rentable y duradera. Igualmente, a pesar de estas dificultades, la tecnología SOFC se encuentra en un proceso avanzado de comercialización para sistemas combinados de generación de calor y electricidad. Su desarrollo continúa evolucionando y se espera que desempeñen un papel clave en el futuro de la generación de energía y en particular, en la diversificación de la matriz energética [6], [9], [10], [11].

En la figura 1.2, se observa una imagen representativa de una SOFC. Este es el caso más sencillo de funcionamiento de este tipo de celdas, en el que se trabaja con hidrógeno como combustible. Las reacciones químicas que se observan en la parte superior de la figura, son las que producen la oxidación del combustible en la cámara anódica para generar los electrones que van al circuito externo, así como también la reducción del oxígeno en la cámara catódica. Algunos de los electrolitos utilizados en SOFC varían según la temperatura de operación, sin embargo, todos ellos deben garantizar una buena conductividad iónica. Para aquellas celdas que trabajan hasta 1000 °C, se emplea principalmente circonia estabilizada con itria (YSZ, *Yttria-Stabilized Zirconia*, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) [12], [13], [14]. En cambio, para temperaturas intermedias, generalmente hasta 700 °C, se utilizan ceria dopada con gadolinio o samario (GDC, *Gadolinium-Doped Ceria*, $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{2-\delta}$ y SDC, *Samarium-Doped Ceria*, $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$) [15], [16], [17], [18]. Así como también se ha estudiado el uso de galatos de lantano (LaGaO_3) y óxidos relacionados [11], [19]. En cuanto a los cátodos, suelen emplearse manganitas, cobaltitas o ferritas de lantano-estroncio ($\text{LaSrMnO}_{3-\delta}$, $\text{LaSrCoO}_{3-\delta}$, $\text{LaSrFeO}_{3-\delta}$), materiales que deben presentar alta conductividad electrónica y elevada actividad catalítica para la reducción del oxígeno [20], [21], [22].

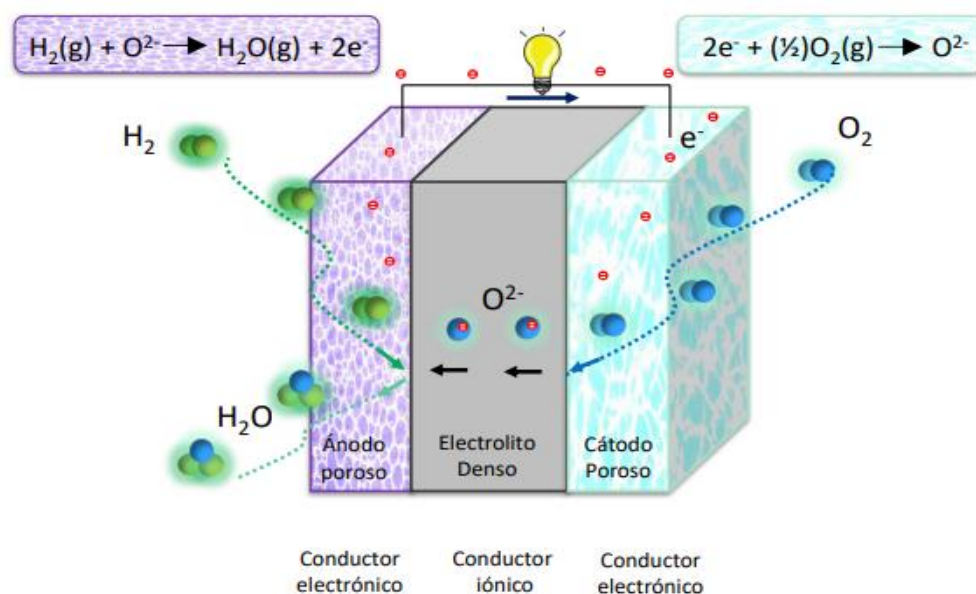


Figura 1. 2. Esquema representativo de una celda SOFC en funcionamiento con hidrógeno como combustible.

Por otra parte, los materiales más utilizados en el ánodo incluyen cermets de níquel combinados con YSZ (Ni/YSZ) o GDC (Ni/GDC), debido a su buena conductividad, actividad catalítica y estabilidad en atmósferas reductoras [23], [24], [25], [26], [27], [28]. Asimismo, para los interconectores se utilizan cromitas de lantano estroncio (LaCrO_3), y en algunos casos, aleaciones de acero inoxidable cuando se trabaja a temperatura intermedia [11], [29].

Con el objetivo de avanzar en la disminución de la temperatura de trabajo de las celdas para disminuir costos y mejorar su durabilidad, se están investigando las SOFC de temperatura intermedia (IT-SOFC, *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*), que operan entre 500 °C y 800 °C. Su operación a temperatura intermedia ofrece varias ventajas en comparación con las SOFC tradicionales de alta temperatura, como una menor degradación de los materiales, menor probabilidad de reacción en la interfaz electrodo/electrolito y una mayor flexibilidad en la selección de materiales estructurales más económicos. El objetivo es optimizar el rendimiento en este rango de temperaturas y, al mismo tiempo, mitigar las dificultades derivadas de la limitación en la cinética de las reacciones químicas en las interfases gas/electrodo, las cuales incrementan los procesos de polarización y la resistencia asociada. Asimismo, se busca prevenir el envenenamiento de las celdas por compuestos como carbono y azufre, presentes en los combustibles de base carbono [30], [31], [32], [33]. En ese sentido, se están desarrollando nuevos materiales para electrodos con conducción mixta iónica-electrónica (MIEC, *Mixed Ionic-Electronic Conductor*), en los que las reacciones químicas se dan sobre toda la superficie de los electrodos, donde se encuentra la zona de triple frontera (TPB, *Triple Phase Boundary*). En la figura 1.3 se muestra la unión entre el cátodo y el electrolito con sus respectivas zonas TPB señaladas en amarillo. La parte superior de la imagen representa la interfaz en el orden de algunos micrómetros (μm), mientras que la inferior se observa en milímetros (mm). La TPB es donde se encuentran el conductor iónico, el electrónico y el gas, que en una celda convencional con electrodos conductores electrónicos está limitada únicamente a las zonas cercanas a la interfaz electrodo/electrolito como se observa en la figura 1.3a.

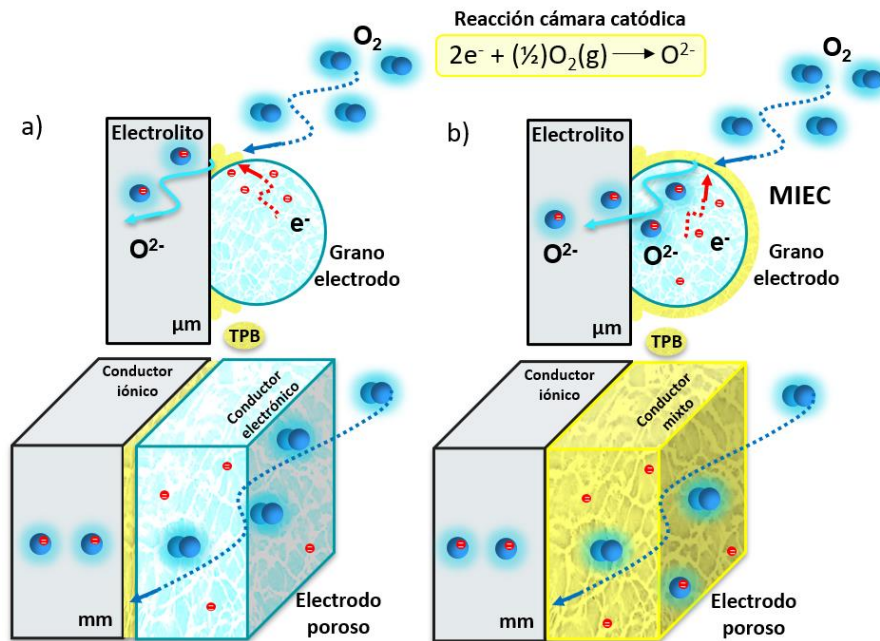


Figura 1. 3. Interfaz electrolito/cátodo para el caso de un a) electrodo de conducción electrónica y b) un MIEC.

Sin embargo, para el caso de los MIEC, la conductividad mixta de los electrodos permite que la TPB se extienda sobre toda su superficie, lo cual aumenta la eficiencia del material (ver figura 1.3b). Estos electrodos son prometedores para bajar la temperatura de operación de las SOFC, ya que han demostrado tener un rendimiento mejorado debido al incremento de las zonas disponibles para las reacciones químicas de la celda, lo cual es muy favorable para su aplicación como electrodo en IT-SOFC [34], [35], [36], [37], [38].

1.3. Celdas SOFC en configuración simétrica (S-SOFC, *Symmetrical Solid Oxide Fuel Cell*)

El avance en la tecnología SOFC, también involucra un nuevo diseño conocido como SOFC simétrica (S-SOFC, por sus siglas en inglés) [39], [40], [41]. Este diseño propone utilizar el mismo material tanto para el ánodo como para el cátodo en la celda de combustible. El objetivo de implementar esta configuración es resolver uno de los desafíos tecnológicos principales de las SOFC: las diferentes tasas de expansión térmica de los materiales, que pueden dar lugar a fracturas y delaminación. Además, este enfoque evita la necesidad de tratamientos térmicos separados para cada material, simplificando el proceso de fabricación, ya que se reduce el número de pasos para la construcción de la celda [41]. En este sentido, una configuración simétrica reduce los costos de fabricación, minimiza el mantenimiento de los dispositivos y extiende su vida útil. Además, permite el flujo inverso de gas entre el ánodo y el cátodo, favoreciendo la oxidación de depósitos de carbono que podrían formarse en el ánodo cuando se opera con hidrocarburos a bajas temperaturas de operación [42], [43].

Estas formaciones sólidas de carbono o incluso de especies sulfuradas, afectan de forma negativa el funcionamiento de las celdas porque reduce la cantidad de superficie disponible para las reacciones químicas. Sin embargo, pese a todos estos beneficios que ofrecen las S-SOFC, su desarrollo implica superar desafíos importantes en el diseño de materiales, ya que el mismo material de electrodo debe tener un excelente rendimiento tanto en el ánodo como en el cátodo. Es decir que debe tener alta actividad catalítica para las reacciones de oxidación de combustible (FOR, *Fuel Oxidation Reaction*) y reducción de oxígeno (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*). Además, debe tener conductividades iónicas de oxígeno y electrónicas razonables, así como también, coeficientes de expansión térmica similares en ambas atmósferas: reductora y oxidante. A esto se suma la estabilidad que deben conservar los electrodos en ambas atmósferas, lo cual representa un desafío, principalmente para la cámara anódica, ya que los gases de hidrocarburos suelen ser muy reactivos con una amplia variedad de materiales. A continuación, se muestra en la figura 1.4 un esquema representativo de una celda S-SOFC conformada por electrodos MIEC y con hidrógeno como combustible.

1.4. Estudio de materiales MIEC para los electrodos de S-SOFC

Esta investigación doctoral busca aprovechar las propiedades fisicoquímicas de los materiales MIEC para disminuir la temperatura de operación en celdas SOFC. Además, integra la configuración simétrica de las S-SOFC con el propósito de optimizar la eficiencia de la tecnología. En este contexto, el estudio se centra principalmente en la mejora de los materiales para los electrodos, motivo por el cual se realizó una amplia búsqueda bibliográfica acerca de los posibles sistemas que cumplieran con las características buscadas para tal fin.

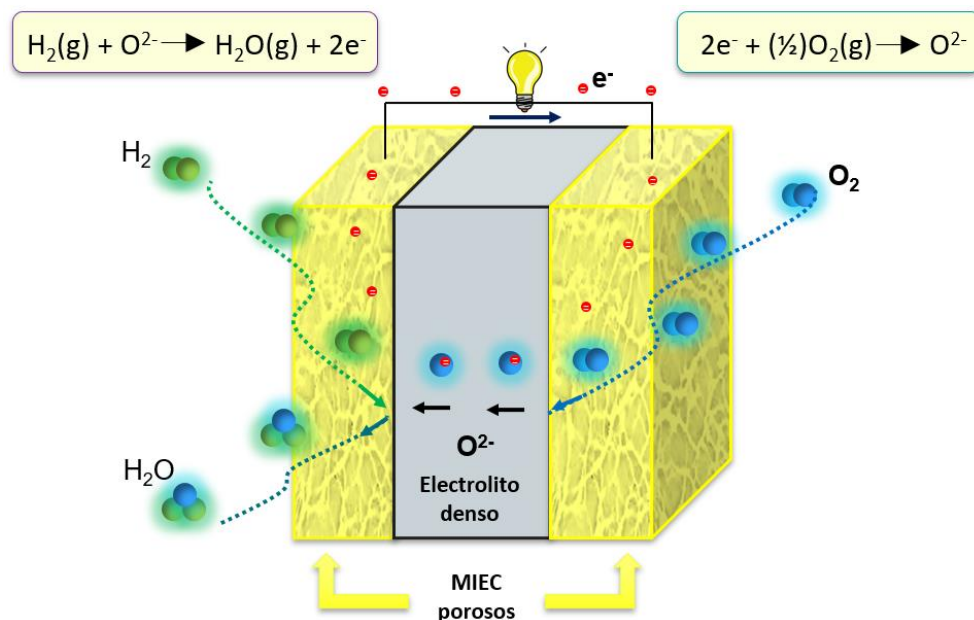


Figura 1. 4. Celda S-SOFC compuesta por electrodos MIEC del mismo material como ánodo y como cátodo.

En relación a los MIEC, las investigaciones previas realizadas por nuestro equipo de trabajo se centraron tanto en las propiedades electroquímicas de cobaltitas para cátodo [44], [45], [46], [47], como en óxidos mixtos de CeO_2 y $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ para ánodos en celdas IT- SOFC, estos últimos enfocados principalmente en su actividad para la combustión de metano [9], [48], [49], [50]. En todos los casos se encontraron materiales de excelente performance optimizando su microestructura. En especial, se estudió el efecto de la nanoestructuración con diversas morfologías, encontrándose que se produce una mejor respuesta al reducir el tamaño de cristal, probablemente por la mayor cantidad de puntos de reacción (mayor área específica) y por la mayor difusividad de los iones O^{2-} en los nanomateriales [9], [44], [46]. Para estos estudios, fue necesario poner a punto distintos métodos de síntesis como mojado de poros, liofilización, liquid-mix, gelificación-combustión, etc. Todas estas investigaciones sobre cátodos y ánodos basados en MIEC contribuyeron a consolidar una amplia experiencia en los procesos de síntesis química, lo que resultó fundamental para desarrollar la metodología destinada a la puesta a punto de los materiales investigados en este trabajo.

Además, según la bibliografía reciente sobre materiales para celdas S-SOFC, se han identificado múltiples sistemas basados en óxidos mixtos. Entre ellos, la estructura tipo perovskita es una de las más estudiadas, ya que permite explorar diversas variaciones estructurales con una amplia gama de composiciones y su correspondiente relación con las propiedades electroquímicas. Las perovskitas se describen típicamente mediante la fórmula ABO_3 , donde A y B representan diferentes cationes, y O corresponde al anión, que generalmente es oxígeno. Su estructura es altamente versátil, permitiendo la incorporación de casi el 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica en las posiciones A y/o B [51]. Además, puede tolerar variaciones en el tamaño de los cationes dopantes, lo que da lugar a diferentes tipos de estructuras distorsionadas con defectos en la red cristalina. Estas distorsiones dependen tanto del tipo de dopante como del entorno químico de los átomos. En ese sentido, gracias a su flexibilidad estructural y de composición química, los óxidos tipo perovskita exhiben una amplia variedad de propiedades funcionales, incluyendo ferroelectricidad, superconductividad, conductividad eléctrica, conductividad iónica y actividad catalítica, entre otras [11]. Esta combinación de propiedades hace que estos materiales sean de gran interés científico como MIEC para su aplicación en celdas S-SOFC. A continuación, se presentan las principales características y el marco teórico más relevante acerca de estos materiales.

1.4.1. Perovskitas

La estructura perovskita ABO_3 se puede observar en la figura 1.5. Allí se muestra la celda unitaria en su forma cúbica, donde el sitio A, ubicado en (0,0,0) suele estar ocupado por un elemento alcalino o una tierra rara. El sitio B, en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, es típicamente un catión metálico con un radio iónico menor que el del sitio A, mientras que el anión, generalmente oxígeno, se encuentra en la posición $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. La estabilidad de la perovskita está definida a partir del factor de tolerancia o factor de Goldschmidt (t), que describe la relación entre los radios iónicos:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

Donde r_A , r_B y r_O corresponden al radio iónico de A, B y O respectivamente. A partir de esta expresión matemática se ha estudiado no sólo la estabilidad de las perovskitas, sino también sus efectos de polimorfismo correlacionados con las propiedades físico-químicas de los materiales que poseen este tipo de estructuras cristalinas [52], [53], [54].

Para garantizar la estabilidad de la estructura tipo perovskita, el valor de t debe estar entre 0,8 y 1,1 [53]. En particular, cuando $t = 1$, la estructura adopta una celda unitaria cúbica. Cuando $t > 1$, los cationes en el sitio A son demasiado grandes para formar una perovskita y tiende a aparecer una estructura hexagonal tipo BaNiO_3 . Si $t < 1$, se favorece la estabilización de estructuras tetragonales, ortorrómbicas y romboédricas. A partir de estas estructuras se pueden dar condiciones de movilidad iónica con la incorporación de cationes con diferente estado de oxidación en A y B. Se ha observado que existe una relación entre la energía de activación para la conducción iónica y el volumen libre de la estructura cristalina. Esto ha permitido identificar cationes que maximicen el volumen libre para el transporte iónico de los materiales. Además, se ha observado que la conductividad iónica se ve favorecida por el incremento de las vacancias aniónicas desordenadas [53]. Por otra parte, respecto a la conductividad electrónica en las perovskitas, esta se debe principalmente a la presencia de portadores de carga, que pueden ser electrones o huecos, y a la forma en que estos se transportan a través de la red cristalina. Este comportamiento está influenciado por la estructura del material, la composición química y la presencia de defectos cristalinos. En el ámbito de las celdas de combustible se han investigado múltiples sistemas con estructuras tipo perovskita para aplicaciones en los electrodos de las SOFC e IT-SOFC [56], [57], [58]. En particular, para los electrodos de celdas S-SOFC, se han desarrollado diversos óxidos MIEC en los que el sitio A de la perovskita está ocupado por combinaciones de La, Sr, Ce, Ba y Ca, mientras que el sitio B incorpora metales de transición como Mn, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Nb y Sc. [59], [60], [61], [62], [63], [64], [65], [66], [67].

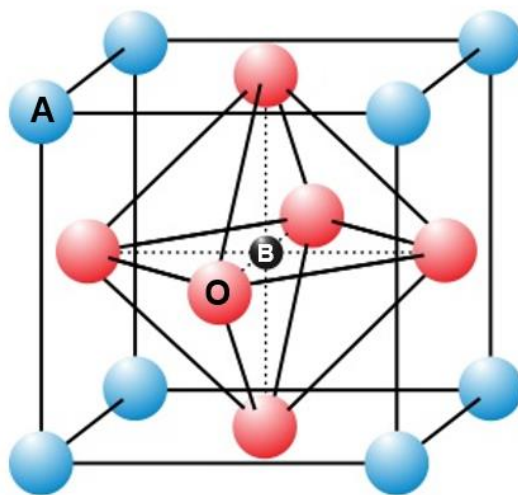


Figura 1. 5. Celda unitaria de una estructura perovskita cúbica [55].

Además, se han estudiado compuestos con estructuras de doble perovskita, cuya celda unitaria está formada por dos o más subceldas similares a la estructura cúbica representada en la figura 1.5, ya que la presencia de distorsiones entre los iones genera una unidad estructural más grande, lo cual incorpora un mayor número de iones en la celda unitaria [68], [69], [70], [71]. Adicionalmente, en la fase inicial de esta investigación se identificaron propiedades electroquímicas relevantes en un sistema con Sr en el sitio A y combinaciones de Co/Mo en el sitio B. Por ello, a continuación, se describen dichas características, fundamentales para comprender la motivación y los objetivos de este estudio.

1.4.2. Perovskitas de $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$

En los últimos años, la investigación sobre cobaltitas y molibdatos de estroncio ha avanzado significativamente en su aplicación como materiales para cátodos y ánodos en celdas IT-SOFC, respectivamente. La mayoría de estos sistemas incluyen dopantes en el sitio B de la perovskita con el propósito de estabilizar estructuras cristalinas que influyen directamente en las propiedades electroquímicas para el buen desempeño de las celdas.

Cobaltita de estroncio ($\text{SrCoO}_{3-\delta}$)

Esta perovskita es un material polimorfo cuya estructura cristalina varía en función de factores como la presión parcial de oxígeno, la temperatura, el historial térmico de la muestra y el método de síntesis. Según estas condiciones, $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ puede adoptar diferentes estructuras cristalinas, entre las que se encuentran las fases hexagonal tipo BaNiO_3 , ortorrómbica tipo brownmillerita o cúbica [54], [72], [73], [74], [75], [76], [77]. La fase hexagonal y ortorrómbica se presenta desde temperatura ambiente hasta 800 °C aproximadamente y la fase cúbica es estable a altas temperaturas ($T > 900$ °C). Esta última tiene grupo espacial $Pm\bar{3}m$ y presenta un arreglo cristalino con vacancias de oxígeno desordenadas, lo que favorece una mayor movilidad de iones de oxígeno y una alta conductividad electrónica. De manera que la estabilización de esta estructura cristalina es importante para conservar las propiedades de conducción mixta. Las investigaciones sobre este compuesto han demostrado que la incorporación de pequeñas cantidades de iones en el sitio B de la perovskita, puede estabilizar de manera efectiva la estructura cúbica en un amplio rango de condiciones operativas [54], [70], [78], [79], [80]. Zeng *et. al* [54] llevaron a cabo un estudio detallado sobre este tema, utilizando diversos cationes dopantes en el sitio B de la perovskita, entre ellos Bi^{5+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Al^{3+} y Zn^{2+} . Con base en el factor de Goldschmidt (ver ecuación 1.1) y considerando los radios iónicos de O^{2-} ($R_{\text{O}^{2-}} = 1,40$ Å; coordinación 6) y Sr^{2+} ($R_{\text{Sr}^{2+}} = 1,44$ Å; coordinación 12), los cationes de cobalto que más favorecen la estabilización de la fase cúbica de la perovskita son Co^{3+} en estado de alto espín (HS, *High Spin*) con un radio iónico de 0,61 Å (coordinación 6) y Co^{2+} (HS) con un radio de 0,75 Å (coordinación 6) [81]. Estos valores conducen a factores de tolerancia de $t = 0,99$ y $t = 0,94$ para Co^{3+} (HS) y Co^{2+} (HS), respectivamente, lo que indica una mayor aproximación a la estructura cúbica en presencia de estos cationes. También identificaron que la configuración electrónica p^6 en los orbitales externos de los cationes dopantes (como Ce^{4+} , Zr^{4+} , Y^{3+} , Sc^{3+} y Al^{3+}) induce el estado de alto espín (HS) para los iones de cobalto en la estructura, lo que favorece la formación de la fase cúbica de la perovskita o de la estructura brownmillerita. En contraste, cuando los cationes dopantes presentan una configuración electrónica d^{10} en sus orbitales

externos, como en los casos de La^{3+} , Zn^{2+} y Bi^{5+} , los iones de cobalto en el óxido mantienen el estado de espín bajo (LH, *Low Spin*), similar a lo observado en $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, promoviendo la formación de la estructura hexagonal tipo BaNiO_3 , la cual presenta propiedades electroquímicas desfavorables. Además, encontraron que en la estructura perovskita cúbica, la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} a temperaturas entre 700 °C y 900 °C se encuentra considerablemente restringida. Esto se considera favorable para la estabilidad del material en condiciones reales de operación, ya que limita la expansión térmica de la estructura. Asimismo, la estabilización de la fase cúbica conlleva un aumento en uno o incluso dos órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica y en la permeabilidad de oxígeno. Por ejemplo, $\text{SrCo}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ tiene una conductividad eléctrica de aproximadamente 270 S/cm a 400 °C y una permeabilidad de oxígeno de 3,1 mL/cm².min a 900 °C, mientras que el $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, solo tiene una conductividad eléctrica de aproximadamente 4 S/cm a 400 °C y permeabilidad de oxígeno de 0,05 mL/cm².min a 900 °C. Los materiales con estructura hexagonal generalmente tienen una permeabilidad de oxígeno despreciable. A partir de estos resultados, se pudo determinar que la configuración electrónica de los cationes dopantes juega un papel clave en la formación de la estructura cúbica, lo cual fue importante para el desarrollo de trabajos posteriores.

Seguidamente, surgieron múltiples investigaciones entre las que se encuentra el estudio propuesto por Aguadero *et. al* [56], quienes hicieron la síntesis y caracterización desde el punto de vista estructural y electroquímico de la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$. La incorporación de Mo (Mo^{6+} con orbital externo $4p^6$) en la estructura cristalina, favorece la formación de una superestructura tetragonal a temperatura ambiente con grupo espacial $P4/mmm$, con parámetros de red de la forma $a = b \approx a_o \approx 3,9 \text{ \AA}$ y $c \approx 2a_o$, donde a_o es el parámetro de una subcelda cúbica en la perovskita con el eje c duplicado. La celda unitaria se puede observar en la figura 1.6a, donde los átomos se encuentran distribuidos de la siguiente forma: Sr en la posición $2h$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$), Co y Mo comparten la $1a$ (0,0,0) (Co1/Mo1) y $1b$ (0,0, $\frac{1}{2}$) (Co2/Mo2), y los átomos de O están distribuidos en las posiciones $2f$ ($\frac{1}{2}, 0, 0$), $2g$ (0,0, z) y $2e$ ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$). La conductividad eléctrica obtenida superó los 100 S/cm por arriba de 500 °C, cumpliendo con los requisitos de conductividad total para electrodos en SOFC. Además, la resistencia de polarización obtenida en atmósfera oxidante a 750 °C fue de 0,08 Ω/cm^2 [56]. Esto permitió determinar un material adecuado para las condiciones de cátodo en celdas IT-SOFC.

Molibdato de estroncio (SrMoO_3)

Uno de los desafíos principales para reducir la temperatura operativa de las SOFC está relacionado con la eficiencia de la celda durante la reacción de oxidación del combustible, la cual ocurre en el ánodo. Para optimizar este proceso, se están desarrollando nuevos óxidos MIEC que no solo sean catalíticamente activos para las reacciones anódicas, sino que también presenten estabilidad en atmósferas reductoras.

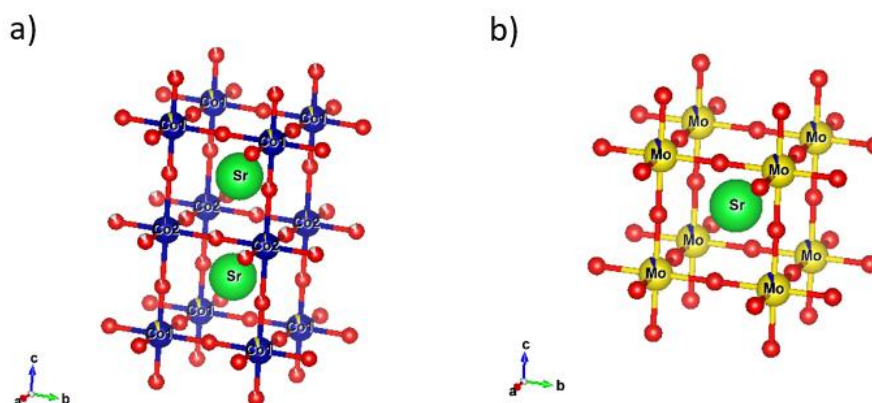


Figura 1. 6. Celda unitaria de la perovskita a) $\text{SrCo}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ con fase tetragonal y grupo espacial $P4/mmm$ y b) $\text{SrMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ con fase cúbica y grupo espacial $Pm-3m$.

En este contexto, la perovskita cúbica SrMoO_3 ha sido identificada como uno de los materiales cerámicos con mayor conductividad electrónica a temperatura ambiente ($\sim 10^4$ S/cm) [43], [57]. Sin embargo, debido a su estequiometría en oxígeno, no presenta la difusión ni la conductividad de iones oxígeno necesarias para su uso en celdas de combustible. No obstante, estudios realizados por Coronado et al. [57] demostraron que la incorporación de dopantes trivalentes en el sitio del Mo puede inducir la formación de vacancias de oxígeno en la estructura [56], [57], [82]. Esta modificación permite alcanzar una conductividad mixta adecuada, favoreciendo el desarrollo de materiales de ánodo con un desempeño sobresaliente en SOFC. En ese sentido, el óxido $\text{SrMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, estabilizado con fase cúbica a partir de un método de síntesis por vía húmeda, junto con un tratamiento térmico en atmósfera reductora, ha demostrado ser un material para ánodos viable, a partir del cual se obtuvo una densidad de potencia máxima cercana a 800 mW/cm² a 850 °C utilizando hidrógeno puro como combustible. Este MIEC posee una celda unitaria cúbica (ver figura 1.6b) a temperatura ambiente con grupo espacial $Pm-3m$, donde los átomos están distribuidos de la siguiente forma: el átomo de Sr ocupa la posición $1b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), mientras que los átomos de Mo y Co comparten las posiciones $1a$ (0,0,0). Los átomos de oxígeno están ubicados en la posición $3d$ ($\frac{1}{2}, 0, 0$). Esta estructura no presenta transiciones de fase en el intervalo de 25 °C a 850 °C. Posee un alto número de vacancias de oxígeno, junto con factores de desplazamiento isotrópico, lo cual sugiere una alta conductividad iónica en las temperaturas de operación. El buen desempeño de este material se atribuye a su alta conductividad electrónica, heredada del SrMoO_3 , y a la generación de vacancias de oxígeno inducidas por el dopaje con Co, lo que facilita el transporte iónico y mejora su actividad catalítica para la oxidación del hidrógeno. Los valores de conductividad de esta perovskita son superiores a 150 S/cm en el rango de temperatura de operación (700–850 °C) [57].

1.5. Motivación y objetivos de la tesis

Los compuestos tipo perovskita $\text{Sr}(\text{B}, \text{B}')\text{O}_3$ son candidatos prometedores para desarrollar nuevos materiales de electrodo para las S-SOFCs. Los elementos B y B' deben seleccionarse de forma que garanticen una alta estabilidad y buenas propiedades catalíticas para las reacciones catódicas y anódicas. En particular, el sistema perovskita $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ merece atención para

una posible aplicación en S-SOFCs ya que, como se mencionó anteriormente, las composiciones ricas en Co tienen un buen rendimiento como materiales catódicos [56], [82], [83], [84], [85], mientras que las ricas en Mo presentan buenas propiedades para ánodos de IT-SOFC [57], [86], [87], [88]. Además, algunos estudios en la literatura exploran el rendimiento de materiales con una estructura cristalina de doble perovskita, centrándose principalmente en una relación cobalto-molibdeno de 1:1, lo que corresponde a una concentración de 0,5:0,5 en la perovskita simple [73], [74], [75], [76], [77], [78], [89]. La mayoría de estos trabajos se han enfocado en evaluar el rendimiento de esta doble perovskita como material anódico y sólo Wei et al. [70] han ensayado dicho material en condiciones simétricas. Sin embargo, su rendimiento y estabilidad en condiciones catódicas sigue sin probarse y requiere una investigación más profunda.

La composición con $x = 0,5$ en la perovskita $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ presenta una estructura cristalina de doble perovskita con un grupo espacial $I4/m$ que puede representarse como $\text{Sr}_2\text{Co}_{(1+x)}\text{Mo}_{(1-x)}\text{O}_{6-\delta}$ con $x = 0$ [80]. Esta estructura cristalina puede mantenerse como material monofásico cuando se trata térmicamente en una atmósfera reductora, sin embargo, después de aplicarle tratamientos térmicos en aire, se ha observado la segregación de impurezas, lo cual sugiere la dificultad que tiene este material para ser implementado como cátodo de SOFC, y por supuesto, como electrodo de S-SOFC [70], [80], [90]. Wei et al. [70] estudiaron la estructura y el rendimiento electroquímico de celdas simétricas de $\text{Sr}_2\text{Co}_{(1+x)}\text{Mo}_{(1-x)}\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0,10; 0,15; 0,20$) tanto en aire como en H_2 . Los resultados fueron globalmente buenos en términos de resistencia a la polarización y potencia de salida. Sin embargo, no consiguieron materiales monofásicos tras la calcinación en aire.

En este contexto, el objetivo de la presente investigación es el estudio de la doble perovskita compuesta por Sr en el sitio A y Co/Mo en el sitio B, fabricada mediante métodos de síntesis por vía húmeda, para obtener materiales con alta homogeneidad química y reproducibilidad en condiciones de cátodo, lo cual implica la implementación de tratamientos térmicos en aire. Durante el proceso, se espera hacer una caracterización exhaustiva de las propiedades estructurales y electroquímicas de los materiales e identificar su rendimiento para reacciones FOR y ORR particularmente, además de realizar un análisis detallado de las especies catiónicas presentes en el sistema y su comportamiento en atmósfera reductora. Se compararán las propiedades electroquímicas de la doble perovskita con las del compuesto $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$, conocido por su idoneidad como cátodo en IT-SOFC, y finalmente, se evaluará el material en una celda de dos cámaras S-SOFC para determinar su potencia eléctrica.

Esta tesis está estructurada de la siguiente manera:

El **presente capítulo** ofrece una visión general del panorama energético actual y resalta la importancia de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), en particular las SOFC simétricas (S-SOFC), como una tecnología prometedora para la generación de energía y la diversificación de la matriz energética. Se analizan los principales desafíos tecnológicos de estos

dispositivos, haciendo énfasis en la temperatura de operación, debido a su impacto en el costo y vida útil de la celda. En este contexto, se presentan los óxidos mixtos (MIEC) como una alternativa viable para la fabricación de SOFC, permitiendo su funcionamiento a temperaturas intermedias y mejorando su eficiencia y durabilidad. Además, se describe la estructura perovskita ABO_3 y su estabilidad en función del factor de tolerancia de Goldschmidt, dado que este tipo de ordenamiento cristalino es característico de múltiples MIEC. Finalmente, se introduce el sistema de perovskitas objeto de estudio, compuesto por Sr en el sitio A y Co/Mo en el sitio B, junto con la motivación y los objetivos de la investigación.

El **segundo capítulo** describe las técnicas experimentales empleadas para la caracterización de los materiales, con el objetivo de determinar sus propiedades estructurales, morfológicas y electroquímicas. La difracción de rayos X en polvo (XPD, *X Ray Powder Diffraction*) se utiliza para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales, permitiendo tanto análisis cualitativos como cuantitativos según los requerimientos estructurales. Por otro lado, la microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) proporciona imágenes de alta resolución de la superficie del material, facilitando el estudio de su morfología. Para el análisis de la composición elemental y los estados de oxidación en la superficie del material, se emplea la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*), técnica que puede complementarse con la espectroscopía de absorción de rayos X (XANES, *X-ray Absorption Near Edge Structure*), la cual permite estudiar las especies presentes en el volumen del sistema. Asimismo, la reducción a temperatura programada (TPR, *Temperature Programmed Reduction*) se utiliza para evaluar la reducibilidad de los óxidos metálicos, proporcionando información sobre los procesos de reducción de los cationes presentes en la muestra durante una rampa de calentamiento. Por su parte, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) permite estudiar las propiedades electroquímicas de los materiales y finalmente, a partir del ensayo de dos cámaras se puede determinar el rendimiento electroquímico de una monocelda para la determinación de su potencia eléctrica.

El **tercer capítulo** aborda la optimización del método de síntesis para la fabricación de un material de referencia, el cual servirá como base para la posterior síntesis del compuesto de interés en esta tesis. Este material de referencia es una perovskita simple, caracterizada por su óptima conducción mixta y alta actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno. Se presentan dos métodos de síntesis por vía húmeda: complejación de cationes con ácido cítrico (CC) y gelificación-combustión glicina-nitrato (GC). En ambos casos, se realizan variaciones en la concentración del combustible y/o agente complejante, seguidas de tratamientos térmicos en aire para la calcinación de las muestras y la estabilización de las fases de interés. A partir de la caracterización estructural y morfológica de las muestras obtenidas, se identifica el procedimiento óptimo para cada método de síntesis, garantizando la obtención de un material con estructura cristalina monofásica y una morfología homogénea. Finalmente, se confirma la calidad y reproducibilidad del proceso mediante el método GC, utilizando una relación de glicina de 2,6 veces respecto de la reacción estequiométrica (2,6 ϕ) y un tratamiento térmico final de 1100 °C durante 12 horas, con calentamiento de 5 °C/min.

El **cuarto capítulo** presenta el estudio del barrido en composición del sistema tipo perovskita $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, utilizando el método de síntesis desarrollado en el capítulo anterior. Se analiza la influencia de la composición en las propiedades estructurales, químicas y electroquímicas del sistema mediante las técnicas XPD, XPS, XANES y TPR. A través de estos análisis, se identifican tres estructuras cristalinas monofásicas que abarcan todo el rango de composición en el sitio B de la perovskita. Además, se examina la variación de los parámetros de red en función de la concentración de Mo, así como la presencia de las especies de Co y su correlación con la estructura cristalina, tanto en aire como en atmósfera reductora. Como resultado, se obtiene un compuesto tipo doble perovskita estabilizado en aire a temperatura ambiente, destacando su potencial como un candidato prometedor para su uso como electrodo en celdas S-SOFC.

En el **quinto capítulo** se presenta la caracterización electroquímica de los electrodos y construcción de una monocelda. Se analiza el comportamiento electroquímico de la perovskita simple $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y la doble perovskita $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$. Para ello se hacen pruebas de compatibilidad con electrolitos de SDC y LGSM, así como también se realiza la caracterización electroquímica de dichos cerámicos comerciales. Se utilizó la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para evaluar el rendimiento de los electrodos $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ en condiciones catódicas (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*) y anódicas (HOR, *Hydrogen Oxidation Reaction*). Se calculó la resistencia de polarización (ASR, *Area-Specific Resistance*) y se analizaron los espectros de impedancia para identificar los procesos electroquímicos. En ese sentido, se realizó un análisis de Distribución de Tiempos de Relajación (DRT, *Distribution of Relaxation Times*) para estudiar los espectros en función de la frecuencia e identificar los procesos limitantes para las reacciones ORR. Finalmente, se fabrica una celda tipo botón utilizando $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ como electrodo simétrico y se mide la potencia generada por el sistema.

Por último, en el **sexto capítulo** se presentan las conclusiones y perspectivas de este trabajo de tesis.

Capítulo 2

Técnicas experimentales para la caracterización de los materiales

A continuación, se presentan todas las técnicas experimentales realizadas durante el desarrollo de la investigación para la caracterización de los materiales en estudio. Su implementación permitió determinar las propiedades fundamentales de los materiales desde el punto de vista estructural, morfológico y electroquímico, lo cual condujo a la obtención un óxido mixto prometedor para su aplicación en celdas S-SOFCs. En ese sentido, durante la etapa inicial de la investigación, fue fundamental el uso de la técnica de difracción de rayos X (XRD, *X Ray Diffraction*) para determinar las estructuras cristalinas de los materiales sintetizados, lo cual permitió desarrollar de manera eficiente la puesta a punto de los métodos de síntesis. Adicionalmente, otra técnica que complementó esta etapa fue la microscopia electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), a partir de la cual se pudo observar la morfología de las muestras y su microestructura para ajustar la síntesis y conseguir materiales con características microestructurales más idóneas para aplicaciones en celdas de combustible. Otra de las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales fue la reducción a temperatura programada (TPR, *Temperature Programmed Reduction*), a partir de la cual se pudo estudiar el comportamiento de los materiales en atmósfera reductora y sus efectos en la estructura cristalina de las muestras. Asimismo, se realizaron mediciones de espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) para identificar las especies estabilizadas a temperatura ambiente. Estas mediciones, fueron complementadas con la técnica de espectroscopía de absorción de rayos X (XANES, *X-ray Absorption Near Edge Structure*), que permitió comprender las razones detrás de la estabilización de determinadas estructuras cristalinas monofásicas para composiciones específicas del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$. Adicionalmente, se hicieron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) para caracterizar el comportamiento electroquímico de las muestras en atmósfera reductora y oxidante, e identificar las energías de activación de los procesos térmicamente activados. Finalmente, se hizo una prueba preliminar de potencia para una celda de dos cámaras fabricada en configuración simétrica con el material identificado como posible electrodo con propiedades fisicoquímicas adecuadas para su aplicación en S-SOFCs.

2.1. Difracción de rayos X (XRD, *X Ray Diffraction*)

2.1.1. Fundamentos teóricos

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para la caracterización estructural de materiales cristalinos para posteriormente correlacionarlo con otras propiedades físico químicas de interés. A partir de esta técnica se puede obtener información acerca del ordenamiento atómico de una muestra, clasificando cada tipo de orden en lo que se conoce como fases cristalinas. Además, se

puede identificar la cantidad porcentual de dichas fases en el material, junto con los parámetros cristalográficos asociados a cada una de ellas. Algunos de los parámetros cristalográficos más importantes son por ejemplo la celda unitaria, que corresponde a la unidad mínima de orden que tiene cada fase y que se repite en todo el volumen de la misma. De la celda unitaria se puede conocer la distribución de átomos que tenga en el interior, así como también su tamaño y densidad teórica. Otro parámetro importante que permite identificar las características de las fases cristalinas es el grupo espacial o grupo de simetría, ya que describe completamente la simetría en un cristal. Todos los grupos espaciales existentes están ordenados y clasificados de acuerdo a su tipo de simetría en las tablas internacionales de cristalografía. A partir de ellas se puede obtener información cristalográfica fundamental para la caracterización completa de los materiales cristalinos, ya sea cuando se trate de un monocristal o policristal, es decir que se componga de uno solo o varios cristales respectivamente [91].

La técnica consiste en hacer incidir rayos X sobre la muestra permitiendo la interacción de la radiación con la red cristalina de la misma. Particularmente, la interacción se da entre el haz incidente y la nube electrónica de los átomos que componen la muestra. Debido a que estos átomos se encuentran distribuidos de una forma específica en todo el volumen, los haces dispersados presentan un fenómeno de interferencia constructiva y destructiva que puede ser detectado por sensores puntuales o lineales a la salida de la muestra. Estos detectores miden la intensidad de los rayos X dispersados en diferentes ángulos lo que permite la formación de patrones de difracción específicos para cada muestra analizada. Finalmente, el análisis de estos patrones, comúnmente conocidos como difractogramas, es el que permite la identificación de todas las características cristalográficas de la muestra. Adicionalmente, como complemento fundamental de la técnica de XRD existe el método de Rietveld, que permite refinar los parámetros cristalográficos de la muestra mediante un análisis matemático basado en el método de cuadrados mínimos. Para ello, se emplean diversos programas diseñados específicamente para el análisis de muestras en polvo, como FullProf Suite. Este conjunto de herramientas informáticas, desarrollado y actualizado por el Laboratorio de Cristalografía y Física de Neutrones de la Universidad de Ginebra, está destinado al análisis de datos de difracción de rayos X y neutrones. FullProf Suite es ampliamente utilizado en la comunidad científica, ya que ofrece actualizaciones frecuentes para diferentes sistemas operativos, múltiples tutoriales, y foros de consulta. Además, al ser un software de acceso libre [92], fue empleado en este trabajo doctoral para el refinamiento de las muestras cristalinas más relevantes para la investigación.

En la técnica de XRD, la condición de difracción se da como resultado de la interferencia constructiva entre el haz incidente y el reflejado. Esta condición se cumple cuando se satisface la ley de Bragg, descrita a continuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.1)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz incidente, $\{hkl\}$ son las familias de planos cristalinos, d_{hkl} es la distancia interplanar de (hkl) y θ es el ángulo entre el haz incidente y los planos (ver figura 2.1).

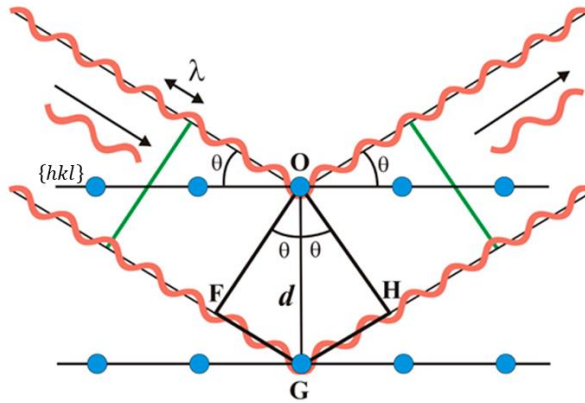


Figura 2. 1. Esquema representativo de la Ley de Bragg [93].

A partir de la Ley de Bragg se puede identificar que la condición de interferencia constructiva se da cuando la diferencia de camino óptico ($2d_{hkl}\sin\theta$) es un múltiplo entero de la longitud de onda ($n\lambda$), es decir que en esta condición, los rayos reflejados desde diferentes planos cristalinos de la muestra interfieren constructivamente. Cuando esto sucede, los máximos de difracción son observables y se obtienen patrones de difracción en lugares específicos del detector. Es decir que para cierta longitud de onda, dada por la fuente de rayos X, se pueden obtener señales con alta intensidad en ángulos que están correlacionados con las familias de planos de la estructura cristalina. Dichas señales son detectadas en experimentos de difracción para posteriormente identificar las familias de planos que conforman la muestra y de esa manera identificar la estructura cristalina a la que pertenecen.

Difracción de rayos X de polvos (XPD, X Ray Powder Diffraction)

En este caso, el fenómeno de difracción se realiza sobre muestras en forma de polvo. Como se mencionó anteriormente, los materiales analizados por XRD pueden ser monocristales o policristales. Cuando se trata de monocristales, el fenómeno de difracción da como resultado un patrón de puntos que necesariamente debe ser identificado con un detector de área, como se observa a continuación:

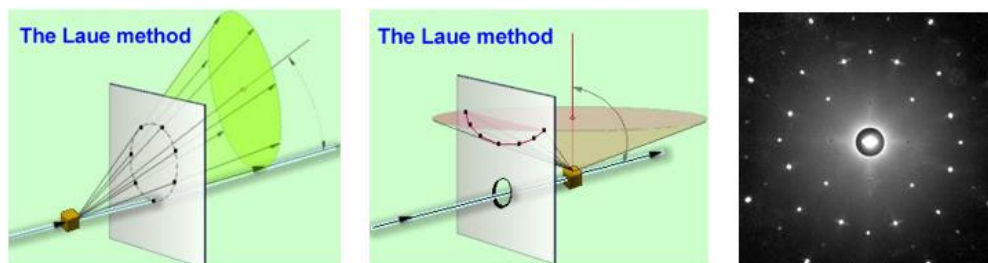


Figura 2. 2. Experimento XRD realizado sobre un monocristal [94].

En esta figura se observa el patrón de difracción generado a partir de la interacción entre los rayos X y un monocristal, lo que da como resultado un patrón de puntos bidimensional. Para la realización de este experimento se implementa el método de Max von Laue, también conocido como Difracción de Laue, que corresponde a una técnica de difracción de rayos X desarrollada por el físico alemán Max von Laue (1879-1960) en 1912. Este método fue crucial para el desarrollo de la cristalografía de rayos X y permitió por primera vez la determinación directa de la disposición tridimensional de átomos en un cristal. Laue, quien obtuvo el premio Nobel de Física en 1914, usó radiación continua policromática, es decir con todas las longitudes de onda posibles, para incidir sobre un cristal estacionario. De este modo, el cristal difracta un conjunto de haces que representan la simetría interna del material. Bajo estas condiciones, y considerando la Ley de Bragg (ecuación 2.1), las constantes del experimento son las distancias interplanares (d_{hkl}) y la orientación del cristal con respecto al haz incidente (θ). Por otro lado, las variables son la longitud de onda (λ) y el número entero (n).

Cuando se trata de policristales, el análisis se realiza sobre una muestra que está compuesta por múltiples monocristales. De manera que el patrón de difracción va a cambiar, ya que cada monocristal va a estar orientado de forma aleatoria en todo el volumen del material. Si una familia de planos $\{hkl\}$ difracta la radiación incidente en un ángulo de Bragg θ , habrá cristales que difractan en este ángulo hacia cualquier dirección del espacio, formándose un cono de difracción en vez de un único haz como en el monocristal. Entonces, el experimento realizado sobre un conjunto de cristales orientados al azar, da como resultado la difracción de haces en el detector, pero esta vez en forma de círculos, debido a que se identifica la proyección del cono, como se observa en la figura 2.3.

En un caso ideal, en el que todos los monocristales se encuentren distribuidos de manera aleatoria en todo el material, se debería obtener un patrón de difracción como el que se observa en la figura 2.3b. Sin embargo, en algunas ocasiones, los cristales pueden tener orientaciones preferenciales, lo cual produce un efecto de discontinuidad en los círculos proyectados en el detector (ver figura 2.4b). En este caso, algunos sectores de los conos de difracción van a tener señales con mayor intensidad, es decir en aquellas zonas donde exista mayor proporción de cristales orientados. Por otra parte, cuando se realiza el experimento de difracción de polvos, que consiste en analizar una muestra policristalina, se espera que todos los cristales se encuentren distribuidos de forma aleatoria, ya que se trata de un polvo. Como resultado, lo que se obtiene es un conjunto de conos de difracción que emergen de la muestra. El paso siguiente es tomar las señales difractadas, que en el caso de XPD, se detectan generalmente con un sensor puntual o lineal, a partir del cual se recorren los conos de manera transversal como se observa en la figura 2.5a.

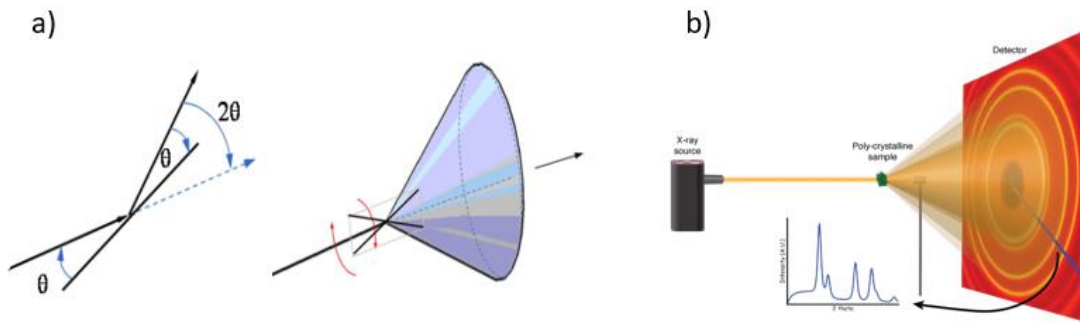


Figura 2. 3. Experimento XPD realizado sobre un material policristalino, con todos sus monocristales orientados al azar para a) un ángulo θ y b) varios ángulos θ [95].

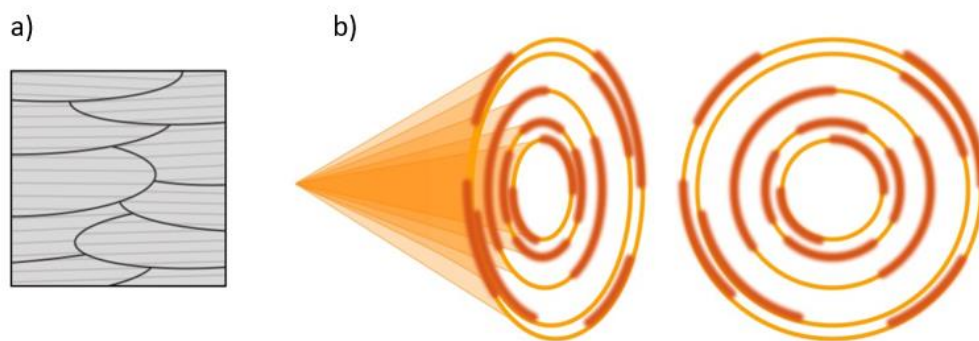


Figura 2. 4. Experimento XRD realizado sobre un material policristalino, con algunos de sus monocristales orientados en direcciones preferenciales a) superficie de la muestra, b) conos de difracción obtenidos. [96].

De esta manera se obtiene un patrón de difracción con picos de alta intensidad en el caso de identificar interferencia constructiva y baja o nula para la destructiva. La recopilación de los datos se realiza en un plano x,y donde el eje de las abscisas corresponde al ángulo 2θ y las ordenadas son los valores de intensidad de los haces difractados, que se miden en unidades arbitrarias (*a.u.*, *arbitrary units*). La figura 2.5b muestra el difractograma obtenido para una muestra en polvo de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ con estructura cristalina hexagonal y grupo espacial $R32$. Ambos datos son identificados a partir de los picos característicos observados en este patrón de difracción. En XPD se mantiene constante la longitud de onda de la fuente, ya que se trabaja con un tubo generador de rayos X en el que la radiación generada va a depender del ánodo con el que está construida la fuente. Entonces, teniendo en cuenta la Ley de Bragg para XPD, lo que va cambiando en el experimento es el ángulo entre el haz incidente y los planos cristalográficos de la muestra (θ), junto con las distancias interplanares (d_{hkl}).

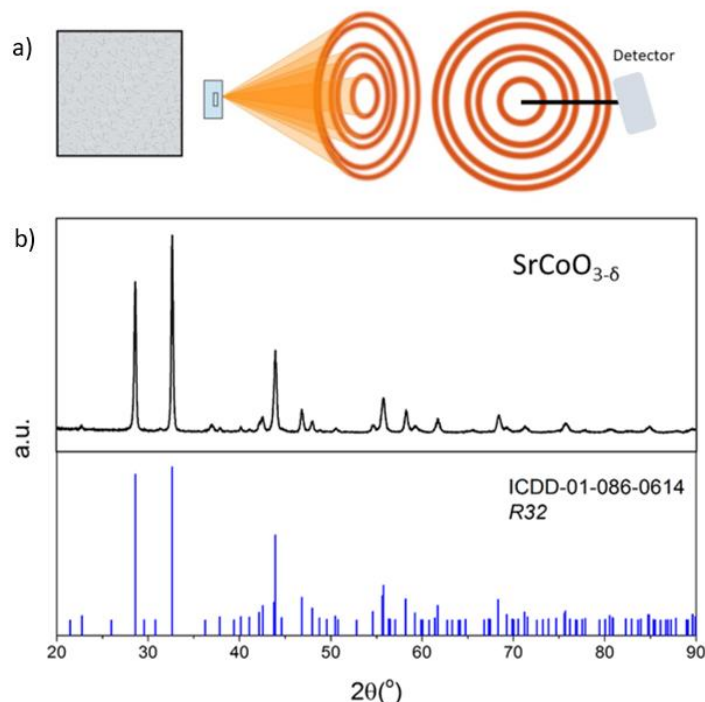


Figura 2. 5. a) Conos de difracción generados por una muestra policristalina con todos sus granos distribuidos de forma aleatoria [96] y b) Difractograma obtenido a partir de XPD correspondiente a una muestra de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ con su respectivo patrón de difracción obtenido a partir de la base de datos de la ICDD.

Difractómetro de polvos con Geometría de Bragg - Brentano

Particularmente en experimentos de XPD, que son los que se desarrollaron en el presente trabajo, se emplea comúnmente una configuración experimental llamada Bragg - Brentano (ver figura 2.6). En este esquema el haz de rayos X colimado y monocromático con una longitud de onda determinada (generalmente λ del Co, Cu o Mo) incide sobre la muestra con un ángulo θ respecto a la normal de la misma. La geometría Bragg-Brentano implica que el ángulo del haz incidente (θ) y el ángulo de detección (2θ) están siempre relacionados, ya que el detector se mueve al doble de la posición del ángulo de incidencia. Esta elección de ángulos simplifica el análisis y permite obtener un patrón de difracción de forma eficiente utilizando un detector proporcional (puntual) o lineal. La diferencia entre ambos detectores es la cantidad de datos que pueden tomar durante el barrido de la muestra, siendo el detector lineal un dispositivo con mayor capacidad para generar difractogramas con alta calidad estadística, debido a que puede tomar señales difractadas en varios ángulos simultáneamente.

El instrumento utilizado para los experimentos de XPD es el difractómetro de polvos (ver figura 2.6b). En este trabajo de investigación, se empleó el equipo disponible en el Laboratorio de Cristalografía Aplicada (LCA), que pertenece al Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas (ITECA) de la Universidad Nacional de General San Martín (UNSAM). Se trata de un equipo marca Empyrean Malvern Panalytical con una fuente de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) y dos detectores, uno proporcional y otro lineal, que pueden ser utilizados, uno a la vez, de acuerdo a los requerimientos de cada muestra en particular. El detector proporcional es de Xenón y se adapta al equipo junto con un monocromador curvo de grafito. Respecto al detector lineal, se trata de un dispositivo marca PIXel 1D que se incorpora al equipo con un filtro de Ni.

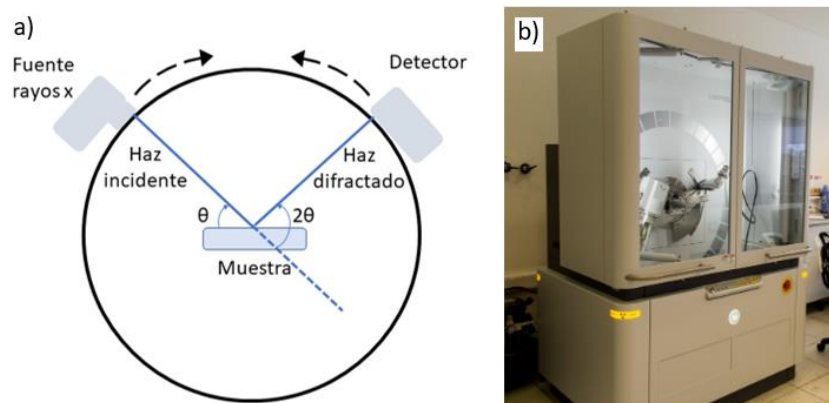


Figura 2. 6. Configuración experimental Bragg - Brentano para XDP. a) Esquema representativo de la técnica y b) difractómetro de polvos Empyrean Panalytical.

Método de Rietveld

Una vez que se puede identificar la estructura cristalina de una muestra de forma cualitativa por XPD, es posible hacer un segundo análisis con mayor detalle para refinar cuantitativamente las características cristalográficas de la misma. El método de Rietveld ajusta el difractograma experimental con otro calculado utilizando el método de cuadrados mínimos [92]. Sin embargo, este tipo de análisis requiere que los datos experimentales tengan buena calidad estadística para que el refinamiento pueda converger a valores coherentes dentro del modelo matemático. Es decir que todas las muestras refinadas tuvieron que ser analizadas por XPD con una configuración experimental diferente a la que se implementó para el análisis cualitativo. Adicionalmente, como este método consiste en el refinamiento de una estructura identificada previamente por el análisis cualitativo, se deben dar las condiciones iniciales pertinentes al modelo, para que pueda iniciar el refinamiento, es decir información base acerca de la estructura del material. Entre las variables de entrada se incluyen el grupo espacial, los parámetros de red, las posiciones atómicas y los estados de oxidación de los iones.

El método de Rietveld consiste en refinar una estructura cristalina minimizando la diferencia entre el difractograma medido experimentalmente y el calculado con la teoría de difracción de rayos X. En ese sentido, el ajuste del modelo matemático se hace a partir de la siguiente ecuación que representa el método de cuadrados mínimos:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{ci}(\beta)\}^2 \quad (2.2)$$

Donde w_i está en función de la varianza de la intensidad observada (σ_i), como se muestra en la ecuación 2.3, y_i es la intensidad observada y y_{ci} representa la intensidad calculada, que a su vez está en términos de los parámetros libres en el refinamiento (β).

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (2.3)$$

A continuación, se observa la expresión matemática que representa la intensidad calculada a partir de la teoría de rayos x:

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_f \sum_k G_{ki}^f I_k \quad (2.4)$$

Donde y_{bi} es la intensidad del background, k y f indican la suma sobre todos los picos y las fases de la estructura, G es la función que indica el perfil del pico e I determina la intensidad integrada del pico k – ésimo, la cual puede calcularse con la ecuación:

$$I_k = S m_k L_k P_k |F_k|^2 \quad (2.5)$$

Donde S corresponde al Factor de escala de la fase (este parámetro es muy importante cuando se realiza es análisis cuantitativo. Se debe dar preferiblemente un valor inicial al modelo a partir de los datos experimentales), m es el Factor de multiplicidad, L el Factor de Lorentz, P el Factor de polarización y F el Factor de estructura (con factores térmicos incluidos, es decir los parámetros relacionados con la vibración de los átomos).

Una vez que se avanza con el refinamiento de la mayor cantidad de parámetros posibles obteniendo convergencia ininterrumpida de los datos, se puede determinar la calidad del ajuste con los siguientes factores de acuerdo:

Factor del perfil:

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (2.6)$$

Factor del perfil ponderado:

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

Factor esperado del perfil ponderado:

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.8)$$

Donde n es el número total de puntos usados en el refinamiento, $n - p$ indica el número de grados de libertad del modelo y p es el número de parámetros refinados. Una vez que se obtienen estos factores de acuerdo se pueden calcular los siguientes:

Bondad de ajuste:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.9)$$

Factor χ^2 :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = S^2 \quad (2.10)$$

Adicionalmente, los perfiles de los picos de difracción, es decir su forma, se definen separando el aporte instrumental del que corresponde a la muestra. El perfil del pico instrumental se modela con una función Pseudo - Voigt cuando se mide con difractómetro de laboratorio y Gaussiana si es una medición realizada en sincrotrón. En cuanto al perfil del pico de la muestra, si domina el efecto del tamaño de cristal se utiliza un perfil Lorentziano y si domina el efecto de microdeformaciones de la red cristalina, Gaussiano. Igualmente, en general se suele usar Pseudo - Voigt (que involucra Gaussiano y Lorentziano), ya que es más conveniente para el ajuste.

2.1.2. Desarrollo experimental

Todas las mediciones de XPD se realizaron en el difractómetro Empyrean Panalytical del LCA-ITECA-UNSAM mencionado anteriormente, configurado con el detector proporcional con monocromador de grafito y operando la fuente con una tensión de 45 kV y corriente de 40 mA. Inicialmente se hace la preparación de las muestras, para ello, cada polvo se muele con un mortero de ágata para asegurar que la muestra policristalina sea lo más homogénea posible sin orientación preferencial en sus granos. Posteriormente, el polvo se distribuye de manera uniforme sobre la superficie de un portamuestra de vidrio con forma rectangular como se observa en la figura 2.7.

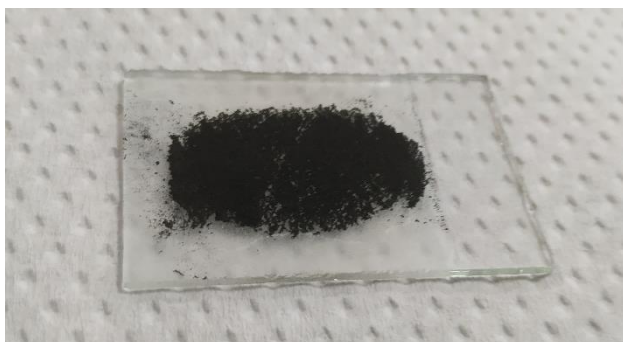


Figura 2. 7. Muestra en polvo de $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ montada sobre portamuestra de vidrio.

El vidrio se desbasta previamente en una fracción de área para generar rugosidad que permita esparcir el polvo de la muestra y alinearla con la superficie de incidencia del equipo de difracción. El portamuestra se sujeta al equipo desde la parte sin limar con el objetivo de tener la muestra bien alineada en la superficie.

Los experimentos de difracción se realizaron en dos etapas. La primera consistió en un análisis cualitativo de las muestras, lo cual representaba mediciones rápidas de cada una con el objetivo de identificar su estructura cristalina general. En la segunda etapa, se hizo un análisis cuantitativo, con el objetivo de realizar el refinamiento de sus parámetros cristalográficos a partir del método de Rietveld. Para ello fue necesario realizar mediciones que significaron más tiempo de medición y de esta forma conseguir buena calidad estadística del difractograma, ya que es condición indispensable para realizar el refinamiento.

Las mediciones del análisis cualitativo se hicieron en un rango 2θ desde 20° a 100° , con paso de $0,02^\circ$ y 1 s de tiempo por paso. Posteriormente, se hizo una selección de las muestras que iban a ser analizadas de manera cuantitativa, las cuales fueron medidas nuevamente en el difractómetro con un programa pensado para tener mayor adquisición de datos experimentales. El rango en 2θ fue de 20° a 100° , con paso de $0,02^\circ$ y 15 s por paso, conservando los mismos valores de tensión y corriente del programa anterior.

Estos datos fueron utilizados para implementar el método de Rietveld en las muestras del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ e identificar la proporción de fases cristalinas durante el barrido en composición, así como también los parámetros cristalográficos de las mismas. Para ello fue necesario realizar previamente una búsqueda bibliográfica acerca de las fases cristalinas a refinar de las muestras, para determinar los valores de entrada requeridos por el método.

2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*)

2.2.1. Fundamentos teóricos

La Microscopía electrónica de Barrido es una técnica de caracterización de materiales que permite estudiar la morfología y características microestructurales de muestras sólidas. Consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la superficie del objeto en estudio para generar interacciones entre ambos que den como resultado nuevos electrones emitidos por la muestra,

producto de dicha interacción. Posteriormente, estos electrones son atraídos por un detector a partir de un campo eléctrico para después traducir la señal a una pantalla de visualización. De esta manera, se pueden conseguir imágenes de la superficie con alta resolución, alcanzando valores de hasta algunos pocos nanómetros que pueden variar de acuerdo a las características de cada equipo y de la muestra, debido a la interacción de la misma con el haz incidente. Esta técnica permite obtener imágenes con apariencia tridimensional, lo cual es resultado de la amplia profundidad de campo de interacción que tiene el haz incidente con la muestra [97]. Las micrografías se pueden obtener con magnificaciones de hasta 400KX y detalles superficiales muy específicos que dan una amplia información acerca de la morfología de la muestra. Otra de las características importantes que tiene este tipo de microscopía está relacionada con su profundidad de foco, la cual es mucho mayor que en los microscopios ópticos, siendo esta la máxima diferencia en altura de la muestra tal que la imagen del conjunto aparece en foco con la micrografía. El efecto de desfocalización debido a las irregularidades de la superficie es menor que la resolución del instrumento, y por lo tanto, todos los puntos aparecen en foco. De manera que este equipo es ideal para estudiar muestras con muchas irregularidades, que pueden ser por ejemplo rugosas, porosas o tridimensionales en general [98]. A continuación, se muestra un esquema representativo de los componentes de un microscopio electrónico de barrido junto con la imagen del equipo Thermo Fisher, modelo Quanta 250, que pertenece al Departamento de Nanomateriales Funcionales, Micro y Nanotecnologías de Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). Su estructura general se puede observar en la figura 2.8a, donde la parte superior del equipo se compone de la fuente de electrones en una columna de alto vacío, que en este caso corresponde a un cátodo de tungsteno, seguido por el ánodo que acelera el haz de electrones con potencial máximo de 30 kV. Una vez que se genera el haz de electrones, es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Adicionalmente, el equipo tiene un sistema de deflexión para generar el barrido de la muestra con el haz focalizado. Posteriormente, el detector registra las señales originadas a partir de la interacción entre el haz incidente y la muestra, para después procesarlas y visualizarlas en la pantalla del monitor [98].

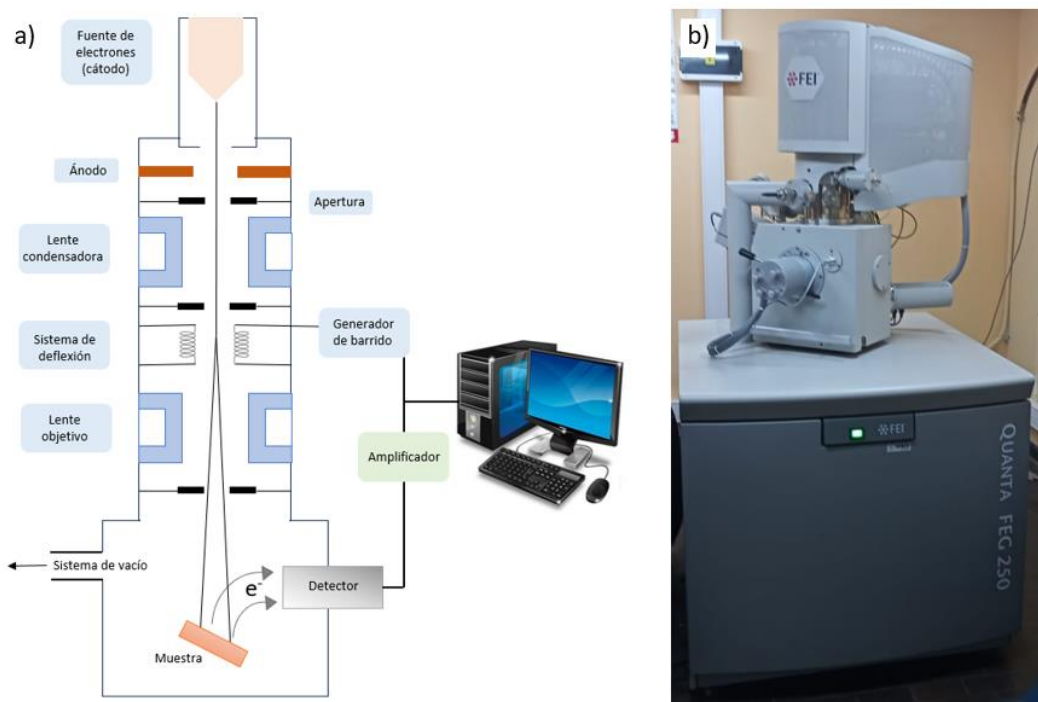


Figura 2. 8. Esquema representativo de los elementos que componen un microscopio electrónico de barrido y b) Equipo SEM Quanta FEG 250.

2.2.2. Desarrollo experimental

Las muestras sintetizadas por CC y GC fueron analizadas en el microscopio electrónico Carl Zeiss NTS SUPRA 40 del centro de Microscopías Avanzadas (CMA), que pertenece a la facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (FCEyN-UBA). Adicionalmente, se realizaron mediciones en el equipo FEI Quanta 200 de la Gerencia de Materiales que pertenece a la Gerencia de Área Energía Nuclear de la Comisión Nacional de Energía Atómica (GM-GAEN-CNEA), y en el microscopio del Departamento de Nanomateriales Funcionales, Micro y Nanotecnologías del INTI, mencionado anteriormente. La preparación de las muestras consistió en depositar cada uno de los polvos sobre cinta de carbono doble faz adherida sobre un soporte de aluminio, para evitar dificultades relacionadas con la posible carga de los óxidos durante el análisis (ver figura 2.9). En este proceso se tuvo precaución suficiente durante la preparación de cada muestra para evitar que se mezclen los polvos entre las cintas adhesivas. El exceso de polvo se retiraba con aire seco comprimido.

Las mediciones realizadas en el equipo Carl Zeiss NTS SUPRA 40 se hicieron con un rango de magnificación de 2 KX a 400 KX y potencial de 3 KV. Asimismo, las muestras analizadas en el FEI Quanta 200 se midieron con rango de 1,2 KX a 25 KX y 12,5 KV a 20 KV. Las observadas en el Thermo Fisher Quanta 250 se analizaron con 1KX a 20 KX y 10 KV para la magnificación y el potencial respectivamente.



Figura 2. 9. Soporte de aluminio con cintas de carbón doble faz y muestras en polvo depositadas sobre la superficie.

2.3. Espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde de absorción (XANES, *X-ray absorption near edge structure spectroscopy*)

2.3.1. Fundamentos teóricos

La espectroscopía XANES es un caso particular de la absorción de rayos X (*XAS, X-ray absorption*), que corresponde a una técnica experimental en la que se estudia la interacción de la materia con la radiación electromagnética en el rango de los rayos X (entre 500 eV y 500 KeV aproximadamente).

Este procedimiento se hace con el objetivo de obtener información característica de los átomos que componen el material analizado. En el rango de los rayos X, la radiación electromagnética es absorbida por la materia a través del efecto fotoeléctrico.

Como se observa en la figura 2.10a, un fotón de rayos X puede ser absorbido por un electrón que se encuentra en un nivel de energía electrónico profundamente ligado al núcleo del átomo. Cuando la energía de enlace del electrón es mayor que la de los rayos X, este no es perturbado de su estado cuántico definido y la radiación no se absorbe, sin embargo, en caso contrario, es decir cuando la energía de la radiación es mayor que la del enlace, el electrón puede ser removido de su orbital al continuo, donde pasa a llamarse fotoelectrón. Otra posibilidad durante el proceso de absorción es que el electrón sea excitado hacia orbitales externos desocupados.

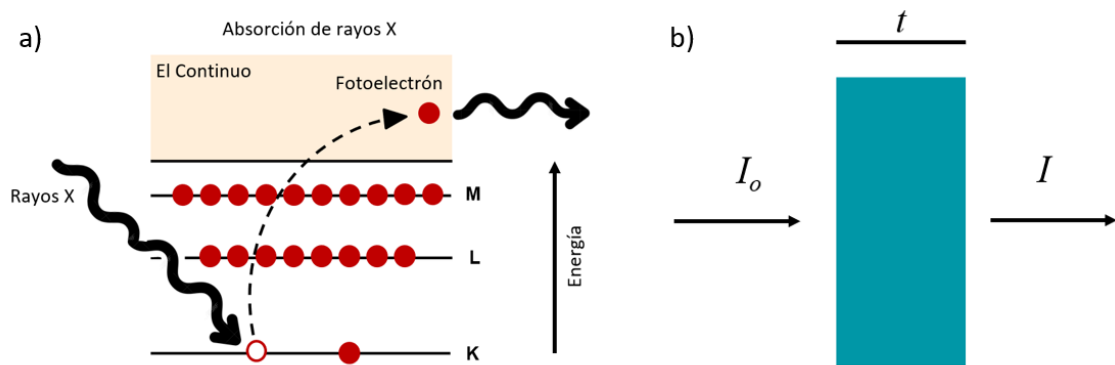


Figura 2. 10. a) Efecto fotoeléctrico en el que un electrón de las capas internas del átomo es expulsado debido a la absorción de rayos X, b) mediciones de absorción de rayos X: un haz incidente de rayos X monocromáticos con intensidad I_0 atraviesa una muestra de espesor t y genera un haz transmitido con intensidad I .

La espectroscopía XAS está directamente relacionada con la probabilidad de absorción de los rayos X por un material. Esta probabilidad se expresa mediante el coeficiente de absorción μ , que según la Ley de Beer-Lambert, depende de las intensidades del haz incidente (I_0) y transmitido (I) a través de la muestra, así como también del espesor de la misma (t) (ver figura 2.10b y ecuación 2.11).

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.11)$$

En la ecuación de la Ley de Beer-Lambert se observa como la intensidad del haz transmitido disminuye exponencialmente con la distancia recorrida en la muestra. Asimismo, se puede ver el comportamiento directamente proporcional de la intensidad transmitida respecto de la incidente, es decir, de la cantidad de fotones de rayos X que llegan a la muestra. Adicionalmente, el coeficiente de absorción depende de la energía de la fuente (E) como se observa en la ecuación 2.12. Es por eso que el avance tecnológico de esta técnica experimental se desarrolló en simultáneo con las fuentes de luz sincrotrón, ya que éstas generan haces de radiación electromagnética modulable para realizar un barrido en energía, y de esta manera identificar los electrones de los diferentes orbitales atómicos.

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (2.12)$$

Donde ρ representa la densidad de la muestra, Z corresponde al número atómico y A indica la masa atómica. La dependencia de μ con el Z^4 permite identificar diferencias marcadas entre los coeficientes de absorción para diferentes elementos como por ejemplo el O ($Z = 8$), Fe ($Z = 26$) y Pb ($Z = 82$). De manera que a partir de XAS se puede identificar un amplio contraste entre diferentes materiales de acuerdo a sus valores obtenidos de absorción.

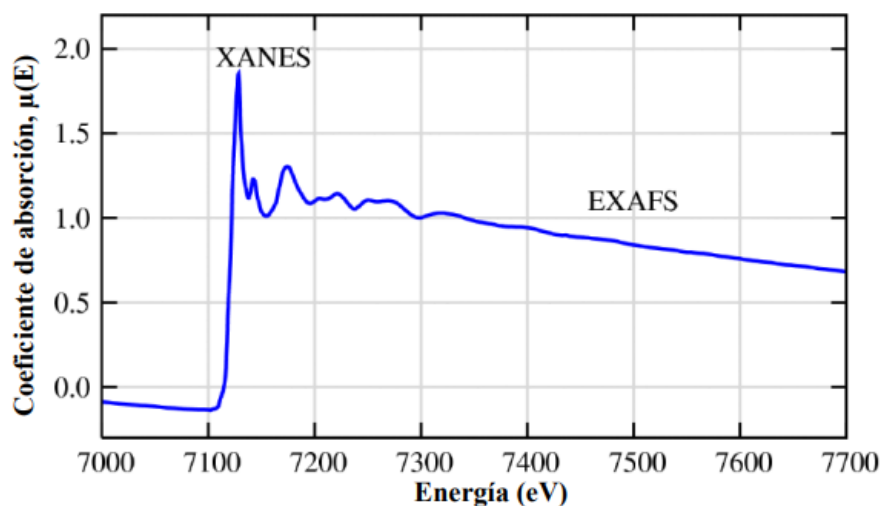


Figura 2. 11. Espectro de absorción que corresponde al borde K del Fe en un compuesto de FeO [99].

Además, cuando la energía del haz incidente coincide con la energía de enlace de un electrón en un orbital específico, se produce un aumento abrupto en el espectro de absorción, conocido como borde de absorción (ver figura 2.11).

Este fenómeno corresponde a la promoción de un electrón al continuo y ocurre en rangos de energía precisos para cada elemento, ya que los átomos tienen la energía de sus electrones cuantizada en cada uno de sus respectivos niveles y subniveles. Este es el caso de la espectroscopía XANES, que como su nombre lo indica se da cerca del borde de absorción del nivel que corresponda (± 40 eV). Esta técnica permite realizar análisis en profundidad acerca de los estados de oxidación y coordinación en los que se encuentran los átomos. Por otra parte, para valores de energía más alejados del borde de absorción existe un fenómeno entre la onda del átomo que absorbe la radiación y las ondas dispersadas por los átomos vecinos. A este fenómeno medible por XAS se le conoce como la región de estructura fina de absorción de rayos X extendida, EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), donde se pueden identificar varias oscilaciones (ver figura 2.11) como producto de la interacción mencionada anteriormente. Con esta técnica es posible estudiar las distancias, número de coordinación y especies de los vecinos al átomo que absorbe la radiación [99].

2.3.2. Desarrollo experimental

Los estudios de espectroscopía XANES para los bordes K de Co y K de Mo se realizaron en la línea de luz BL16-NOTOS del Sincrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallès, Barcelona, España) utilizando la geometría de transmisión mencionada anteriormente. Las muestras (polvos) se mezclaron con nitrato de boro (transparente a la radiación) y se prepararon en pellets circulares mediante prensado uniaxial, para después ubicarlos en el portamuestra de la línea de medición. Se realizaron barridos entre 7000 eV y 8000 eV para la medición del borde K del Co, y entre 19950 eV y 20200 eV para el K del Mo, ambos a temperatura ambiente en aire. Como materiales estándar de referencia se midieron láminas metálicas de Co y Mo, así como también CoO , LaCoO_3 y MoO_3 .

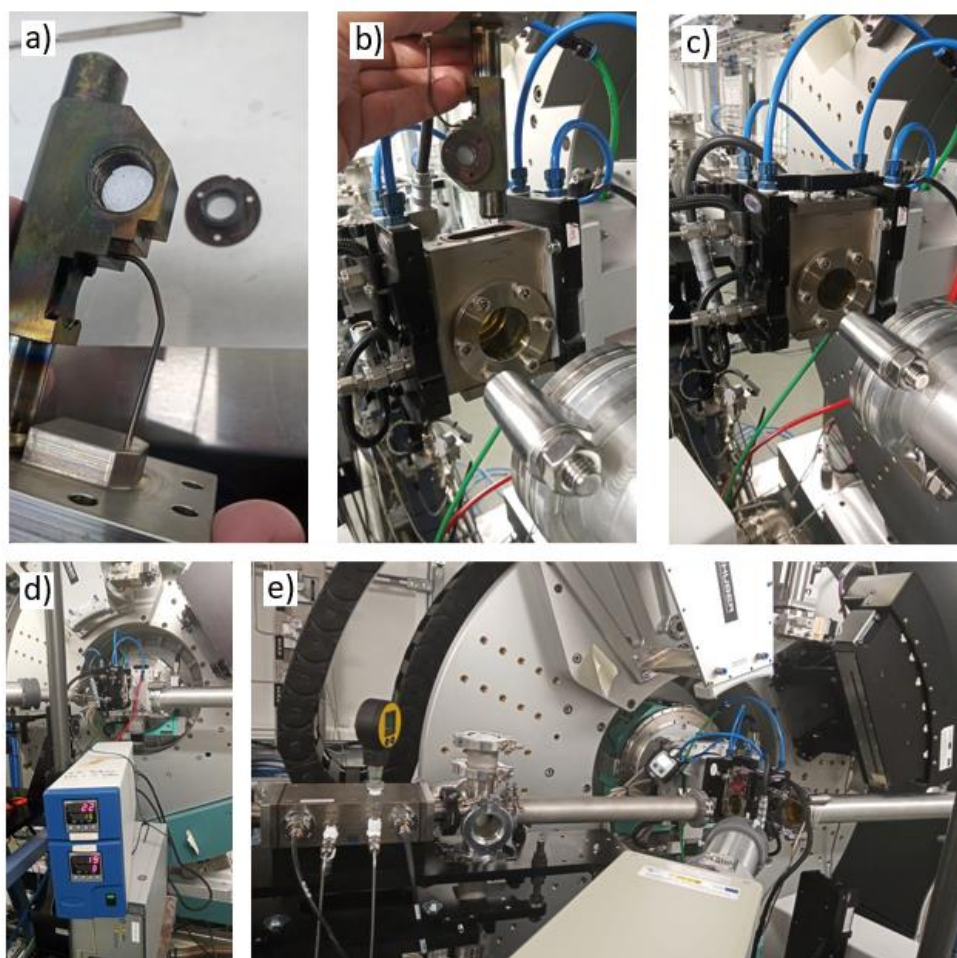


Figura 2. 12. Configuración experimental de la técnica XAS. a) Montaje de la muestra en el soporte con forma de disco para la incorporación de los pellets, b) ubicación del portamuestra en la ranura de transmisión, c) cierre hermético del sistema, d) controladores de temperatura, e) disposición final del sistema de emisión y detección.

2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*)

2.4.1. Fundamentos teóricos

Esta técnica de espectroscopía también tiene como principio de estudio la interacción de los rayos X con la materia y en particular con los electrones de los diferentes niveles atómicos en la superficie de la muestra. Sin embargo, en este caso específicamente, se mide la energía cinética de los fotoelectrones emitidos por el átomo (ver figura 2.10a), la cual está vinculada no solo con la energía de enlace de los electrones, sino también con la energía de la fuente. En ese sentido, la técnica de XPS permite definir la energía de enlace de los electrones (E_B) de la siguiente manera:

$$E_B = h\nu - E_k - W \quad (2.13)$$

Donde $h\nu$ corresponde a la energía del fotón que incide sobre la muestra, E_k a la energía cinética del electrón y W a la función de trabajo del espectrómetro. En esta ecuación se observa que la identificación correcta de E_B va a depender del control que tenga el sistema sobre las demás variables, así como del criterio operativo del equipo al seleccionar un rango de energía específico durante la medición. La profundidad promedio que tienen los rayos X en esta técnica es de aproximadamente 5 nm y una resolución espacial que puede llegar a ser cerca de 7 μm .

El proceso de fotoemisión que se observa en la figura 2.10a muestra un electrón de la capa K que es expulsado del átomo al continuo con un valor determinado de energía cinética, la cual es medida por el detector. En ese sentido, conociendo las variables de la ecuación 2.13, el espectro de fotoelectrones puede reproducir la configuración electrónica de un elemento con buena precisión para valores de energías de enlace menores a la energía de la fuente. Un ejemplo de ello se puede observar en la figura 2.13a, donde se reproduce de forma esquemática el espectro XPS del plomo superpuesto con sus respectivos orbitales electrónicos.

Los electrones que no pierden energía durante el proceso de fotoemisión contribuyen directamente a la formación de los picos característicos del espectro. Por otro lado, aquellos que experimentan alguna disminución en su energía debido a interacciones inelásticas, aportan al fondo del espectro. Adicionalmente, se pueden presentar algunos picos debido a efectos secundarios como son los electrones Auger, en los que se genera la emisión de un electrón al continuo como producto de una reorganización de los electrones en el átomo. Esto ocurre cuando se crea una vacante interna en el átomo como producto de la expulsión inicial del electrón al continuo (efecto fotoeléctrico), seguidamente, otro electrón de una capa más externa cae a la interna para llenar la vacante, lo cual produce una liberación de energía. Cuando la energía se libera en forma de un fotón, se produce un efecto de fluorescencia de rayos X y cuando el átomo transfiere esa energía a otro electrón externo que a su vez es expulsado al continuo, se conoce como electrón Auger [100].

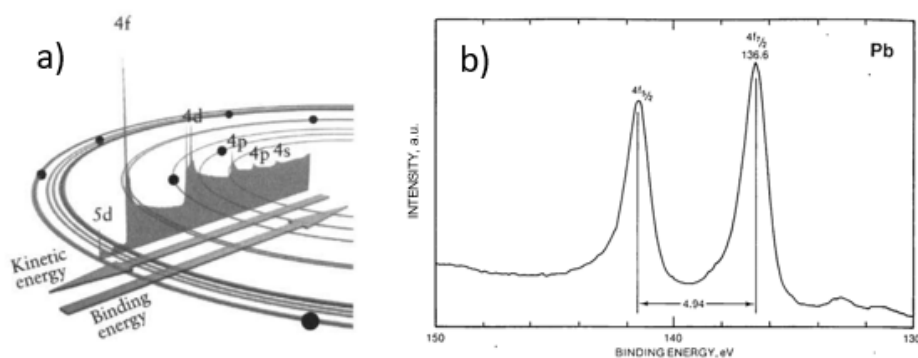


Figura 2. 13. a) Esquema representativo del espectro XPS del plomo con sus respectivos orbitales electrónicos, b) espectro de los fotoelectrones que corresponden al nivel 4f del átomo de plomo [100], [101].

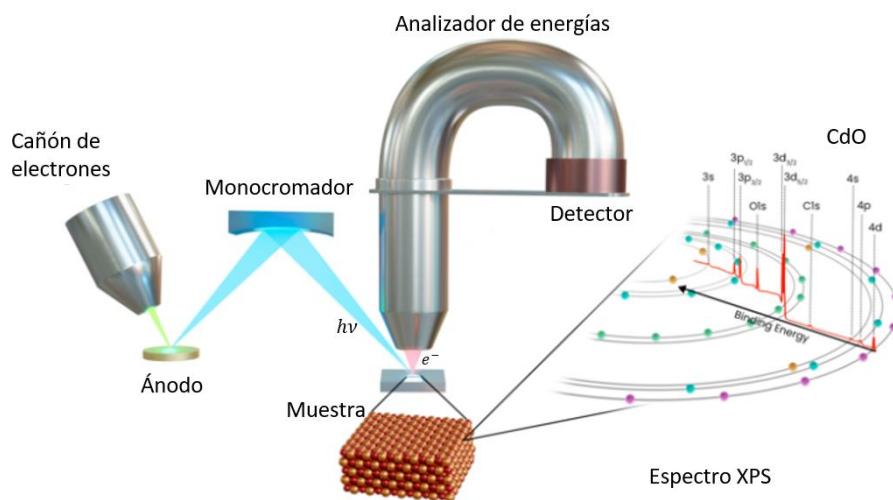


Figura 2. 14. Esquema representativo de la técnica XPS [102].

A partir de la figura 2.14 se puede identificar el esquema general de la técnica, que consiste en producir un haz de rayos X mediante la incidencia de un haz de electrones sobre un ánodo, generalmente de aluminio (Al K α) o magnesio (Mg K α). Los rayos X producidos son dirigidos hacia un monocromador, que filtra el haz para obtener fotones con una energía definida. Este haz monocromático incide sobre la muestra, donde los fotones interactúan con los átomos del material y provocan la emisión de los fotoelectrones.

Posteriormente, la energía cinética de estos fotoelectrones es analizada mediante un analizador de energía que selecciona electrones de un rango específico a partir de un campo eléctrico y finalmente, la intensidad de la señal producida por estos electrones es medida por un detector, construyendo un espectro que relaciona la energía de enlace de los electrones con su intensidad como se observa en la figura 2.13b.

2.4.2. Desarrollo experimental

Las mediciones de XPS se realizaron utilizando un sistema PHI 5000 VersaProbell que pertenece a la Gerencia de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica (GM-GAEN-CNEA). El equipo tiene una fuente de rayos X de aluminio K α monocromática (1486,6 eV) y un analizador de capacitor esférico. La cámara de análisis se mantuvo a una presión base en el rango bajo de 10^{-10} Torr. Los parámetros experimentales para la fuente de rayos X incluyeron un tamaño de punto de 100 μm , una potencia de rayos X de 25 W y un voltaje de polarización de 15 kV. Antes del análisis de las muestras, se verificó la resolución del sistema utilizando una muestra de plata de grano fino pulida y grabada con Ar, obteniéndose un ancho completo a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) del pico Ag 3d $_{5/2}$ de 0,69 eV. El análisis de los datos se realizó utilizando el software Casa XPS, versión 2.3.18.

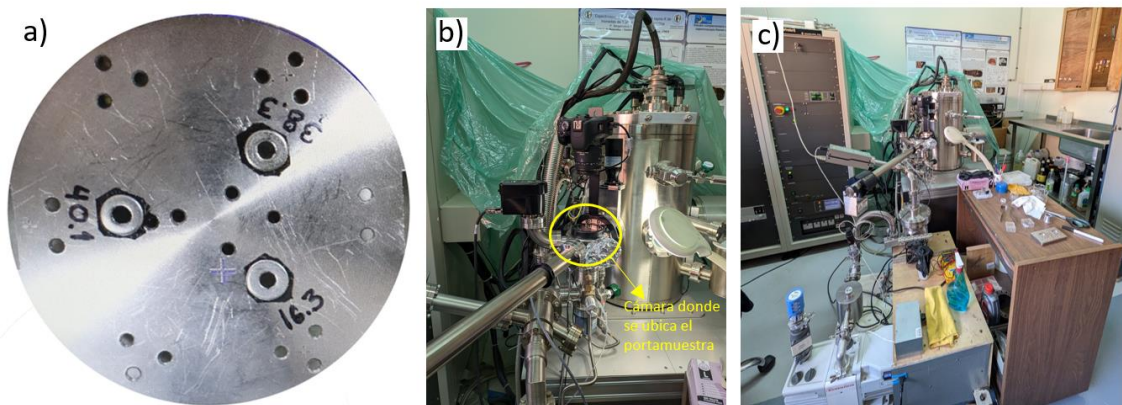


Figura 2. 15. Equipamiento para la técnica de XPS. a) Portamuestra, b) cámara donde se ubica el portamuestra, c) equipo completo.

Debido a la naturaleza aislante de las muestras, se observaron efectos de carga durante las mediciones de XPS. La práctica habitual para superar las complicaciones asociadas con el efecto de carga consiste en el uso de una pistola de electrones de inundación (*electron flood gun*). Sin embargo, el método tradicional de neutralización de carga mediante esta pistola resultó ineficaz para neutralizar la carga positiva localizada inducida por el haz de rayos X, ya que la carga estática de la muestra interfería con el haz de electrones de baja energía. En su lugar, se utilizó un método de neutralización de carga de haz dual, patentado por Physical Electronics, Inc. (PHI). Este método combina un haz de iones de Ar^+ de baja energía y un haz de electrones de baja energía para neutralizar eficazmente la carga positiva localizada generada por el haz de rayos X.

El neutralizador de electrones se configuró con una corriente de emisión de $\approx 20 \mu\text{A}$, una extracción de $\approx 30 \text{ V}$ y un sesgo de $1,5 \text{ V}$. El neutralizador de iones operaba en modo flotante, con una corriente de emisión del filamento de 3 mA . El voltaje del haz se ajustó a $\approx 110 \text{ V}$, aplicando un flotante de -103 V , lo que resultó en una energía de iones de aproximadamente 7 eV en la muestra. Este enfoque permitió que el haz de electrones de baja energía alcanzara la superficie de la muestra y neutralizara la carga. Además, la componente dominante del carbono adventicio (AdC), específicamente (C-C/C-H) en la región de energía C1s a 285 eV , se utilizó como punto de referencia para la calibración de energía de los espectros XPS.

Como se observa en la figura 2.15, las muestras en forma de polvo se depositaron sobre una arandela en contacto con una cinta de carbono doble faz que a su vez fue adherida sobre el portamuestra.

2.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR, *Temperature Programmed Reduction*)

2.5.1. Fundamentos teóricos

La técnica de TPR es ampliamente utilizada para estudiar catalizadores de óxidos metálicos. Consiste en monitorear una señal asociada a los procesos de reducción de un sólido mientras

este se encuentra en contacto con un flujo de gas reductor, generalmente hidrógeno diluido en un gas inerte. En simultáneo se aumenta la temperatura del sistema de manera controlada. Esto hace que los oxígenos de la muestra interactúen con el gas reductor a medida que aumenta la temperatura para formar moléculas de agua, y como consecuencia de ello, se modifica el gas a la salida de la muestra. Por este motivo, se mide la diferencia entre la concentración de la mezcla de gases en la entrada y la salida de la muestra en función del tiempo, utilizando un detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*).

Los datos se registran como un gráfico de consumo de H_2 en función de la temperatura, generando un perfil de TPR que contiene información acerca del estado de oxidación de los cationes, ya que se puede calcular la concentración molar de hidrógeno consumido por la muestra durante el calentamiento y esto asociarlo al tipo y cantidad de especies reducibles en la muestra. En ese sentido, actúa como una característica intrínseca del material, y esto se debe a que la temperatura a la que comienza cada proceso de reducción es específica del sólido en estudio, ya que depende principalmente de la fuerza de enlace que tengan los átomos de oxígeno en la estructura.

La técnica consiste en introducir la muestra en forma de polvo en un reactor de flujo (ver figura 2.16a y b) para después realizar un desgasado que permita eliminar los posibles compuestos adsorbidos a la superficie de la misma. Posteriormente, se hace fluir el gas reductor a través del reactor a temperatura ambiente durante unos minutos, permitiendo que el flujo y la señal detectada por el TCD se estabilicen. Luego se inicia la rampa de temperatura a una determinada velocidad de calentamiento y manteniendo el flujo constante de H_2 . El detector va registrando en tiempo real las variaciones en la conductividad térmica del gas a la salida de la muestra y a partir de esta información construye el perfil TPR. Para obtener una señal cuantitativa, el H_2O producida durante la reducción se atrapa o elimina antes de que la mezcla de gases llegue al detector TCD. En general, se debería usar más de un detector. También es conveniente utilizar un detector FID (*Flame Ionization Detector*), ya que los catalizadores porosos casi siempre contienen material carbonoso adsorbido, lo que lleva a un consumo adicional de hidrógeno. La mezcla reductora consiste en H_2 y un gas inerte, para evitar que reaccione con el hidrógeno y afecte las mediciones [103]. En la figura 2.16 se puede observar un esquema representativo de la técnica, así como también el equipo utilizado para este estudio.

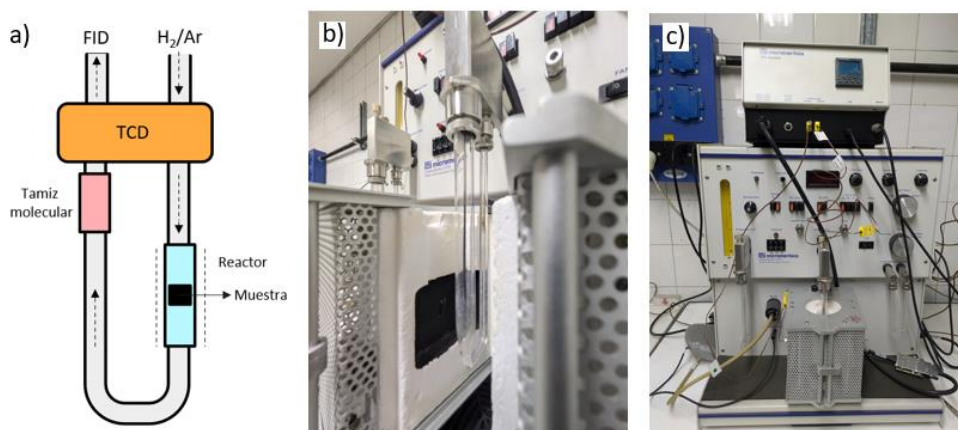


Figura 2. 16. Técnica TPR a) esquema representativo del reactor de flujo, b) reactor y horno, c) equipo Micromeritics Chemisorb 2720.

2.5.2. Desarrollo experimental

El equipo empleado para realizar los ensayos es un Micromeritics Chemisorb 2720 que pertenece al laboratorio de celdas de combustible del DEMAPE – CITEDEF. Este sistema está equipado con un horno eléctrico acoplado y se compone de un reactor de cuarzo con forma de “U”, un detector de conductividad térmica (TCD) y un medidor de caudal tipo rotámetro, que permite controlar el flujo de una mezcla gaseosa reductora constituida por 5 % molar de H_2 en argón, suministrada desde un cilindro presurizado.

Antes de iniciar el ensayo, se introduce 50 mg de muestra en el reactor, asegurándola entre dos tapones de lana de cuarzo de calidad cromatográfica. Es fundamental evitar cargar un volumen excesivo de muestra en el horno, ya que esto podría comprometer la uniformidad de la temperatura durante el procedimiento. Inicialmente, la muestra se desgasifica para eliminar posibles compuestos adsorbidos en la superficie. Para ello se hizo un tratamiento térmico del reactor con flujo de helio constante (50 mL/min a condiciones normales, STP) y una rampa desde temperatura ambiente (RT) hasta 300 °C durante 1 hora a una tasa de calentamiento de 10 °C/min. Posteriormente, se realizó el experimento TPR desde RT hasta 900 °C en una atmósfera de 5 % de H_2 en Ar, a 10 °C/min. El consumo de H_2 fue monitoreado mediante el detector TCD.

2.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

2.6.1. Fundamentos teóricos

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica utilizada para caracterizar diversas propiedades eléctricas de los materiales y sus interfaces. Este método permite analizar las dinámicas de carga en materiales sólidos y líquidos, incluyendo conductores iónicos, electrónicos o mixtos (iónico y electrónico), semiconductores y dieléctricos. En particular, esta técnica es útil para el análisis de electrolitos sólidos y electrodos electrónicos o mixtos, como se aborda en el presente trabajo, ya que permite determinar sus características electrocatalíticas e identificar los procesos electroquímicos que ocurren en estos materiales durante su funcionamiento a diferentes temperaturas. En el contexto de las celdas de combustible, es importante considerar la relevancia de las interfaces en estos dispositivos, ya que existe una correlación entre las propiedades físicas de los materiales y la distribución de carga heterogénea o polarización, lo cual afecta directamente la conductividad del sistema. Adicionalmente, en general se considera que la única interfaz significativa en una celda de combustible es la que se encuentra entre el material del electrodo y el electrolito, sin embargo, en materiales policristalinos existen múltiples interfaces que también desempeñan un papel crucial respecto a la respuesta electroquímica del sólido. Cada una de estas interfaces presenta una polarización única cuando el sistema se somete a una diferencia de potencial, y las regiones polarizadas responden de manera característica al invertir el potencial eléctrico. Por ejemplo, el cambio en la polarización es lento en las zonas conocidas como triple frontera (TPB, *Triple Phase Boundary*), donde convergen la atmósfera, el electrodo y el electrolito, mientras que en los bordes de grano del electrolito la respuesta suele ser mucho más rápida [104]. El tiempo de respuesta que tienen los materiales ante el cambio de polarización se conoce como tiempo de relajación. Este término

es válido cuando se trata de un sistema capacitivo puro. Sin embargo, cuando se trata de sólidos heterogéneos, donde se deben considerar los defectos presentes en el material, se habla de una distribución de tiempos de relajación [9]. En el caso de las celdas de combustible, es posible analizar diversos procesos microscópicos a partir de la distribución de tiempos de relajación. Entre estos procesos se encuentran por ejemplo la adsorción de átomos de oxígeno gaseoso en la superficie de los electrodos y el transporte de las especies de oxígeno a través de los mismos, la transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito y la difusión de iones O^{2-} a través del electrolito, entre otros. Cada uno de estos fenómenos presenta una respuesta específica en el dominio de la frecuencia, la cual puede evaluarse mediante la resistencia óhmica asociada a cada componente. De manera que este análisis, a su vez, permite identificar cambios en la conductividad del sistema en estudio. Asimismo, todas las propiedades mencionadas anteriormente se ven afectadas por la microestructura de los materiales, de manera que ésta se puede correlacionar con las características que presentan los espectros de impedancia obtenidos a partir de EIS para su estudio [50]. La técnica tiene como objetivo la caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales en función de variables como la temperatura, la presión parcial del gas que reacciona con el material en estudio, la diferencia de potencial, entre otras, pero siempre considerando que no hay una modificación de estas propiedades con el tiempo [104]. En la figura 2.17 se observa un esquema representativo de la técnica y algunas imágenes de la configuración experimental implementada en el laboratorio de celdas de combustible del DEMAPE - CITEDEF. La muestra se sujeta entre dos contactos metálicos a partir de los cuales se genera una señal de potencial o corriente alterna de baja amplitud. Una vez generada la señal senoidal se mide la respuesta del sistema para determinar la impedancia de la muestra. Este procedimiento se realiza para un rango determinado de frecuencias, lo cual permite obtener un espectro de impedancia del sistema en función de la frecuencia de la señal aplicada.

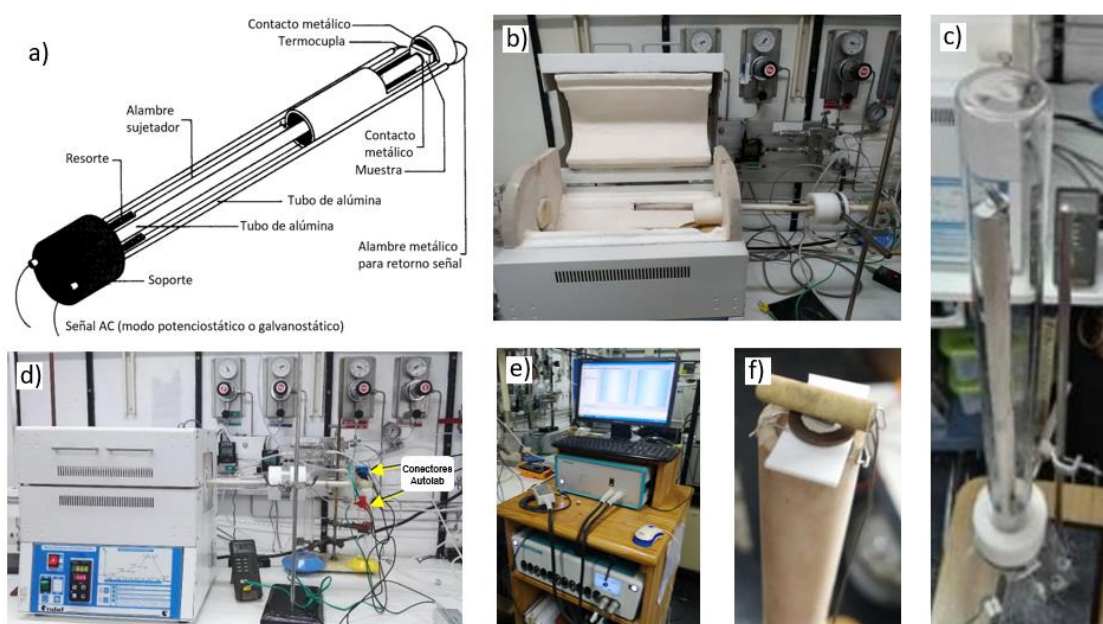


Figura 2. 17. Técnica EIS a) Esquema representativo de la configuración experimental [104], b) soporte de alúmina inmerso en el horno, c) soporte cubierto con tubo de cuarzo, d) sistema preparado para la medición, e) equipo Autolab PGSTAT302N, f) muestra sujeta por el soporte y en contacto por ambos lados con los colectores de Pt.

La figura 2.17a muestra el esquema representativo del soporte utilizado para sujetar la muestra y realizar el experimento. Una vez que se ubica la muestra, el soporte se cubre con un tubo de cuarzo como se observa en la figura 2.17c, lo que permite generar la atmósfera requerida para las mediciones, ya sea oxidante o reductora. La medición se puede realizar en modo potencioestático que corresponde a la aplicación de una señal senoidal del potencial eléctrico y se registra la corriente del circuito. Por otra parte, también se puede medir en modo galvanostático y en ese caso se aplica una señal senoidal de corriente para después registrar el potencial eléctrico.

Desde el punto de vista eléctrico, la impedancia se puede considerar como un concepto que describe la resistencia de un circuito ante una señal de corriente alterna (AC, *alternating current*). Es decir que la impedancia representa la oposición global que ejerce el sistema eléctrico frente al flujo de una señal AC. Si se tratara de un sistema que trabaja con corriente directa (DC, *direct current*) bastaría con definir la resistencia del circuito a partir de la Ley de Ohm, sin embargo, dadas las características de interpretación física que requiere el concepto de impedancia, es necesario definirlo teniendo en cuenta no sólo la magnitud del potencial eléctrico y la corriente, sino también su fase, de manera que desde el punto de vista matemático se puede expresar de la siguiente forma:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (2.14)$$

Donde $V(t)$ corresponde al potencial aplicado e $I(t)$ a la corriente medida del circuito, considerando que se mide en modo potencioestático. Estas dos señales se representan matemáticamente a partir de las ecuaciones 2.15 y 2.16 respectivamente.

$$V(t) = V_o \text{sen}(\omega t) \quad (2.15)$$

Donde V_o corresponde a la amplitud de la señal aplicada. Además, la frecuencia angular está dada por $\omega = 2\pi f$.

$$I(t) = I_o \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (2.16)$$

Donde I_o corresponde a la amplitud de la corriente medida en el circuito. Se observa que la corriente está desfasada un ángulo φ respecto del potencial eléctrico. El desfase depende del comportamiento eléctrico del material y puede asociarse a diferentes características del sistema: es igual a cero en un comportamiento resistivo, menor que cero en un comportamiento capacitivo y mayor que cero en un comportamiento inductivo. En este sentido, dada la importancia de la fase entre el potencial y la corriente, es conveniente expresar la impedancia en el dominio complejo, ya que de esta forma se pueden identificar mejor los aportes asociados

a la resistencia y reactancia del sistema a partir de sus componente real e imaginaria respectivamente:

$$Z = |Z|e^{i\varphi} = Z' + jZ'' \quad (2.17)$$

Donde Z' y Z'' corresponden a las componentes real e imaginaria del plano complejo conocido como diagrama de Nyquist para impedancia. En ese sentido, el módulo del vector y sus componentes se definen como:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} = \frac{V_0}{I_0} \quad (2.18)$$

$$Z' = Re(Z) = |Z|\cos \varphi \quad (2.19)$$

$$Z'' = Im(Z) = |Z|\sen \varphi \quad (2.20)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.21)$$

Por otra parte, en las mediciones EIS existe un requerimiento de linealidad basado en el principio de superposición. Básicamente consiste en que la respuesta del circuito ante dos estímulos diferentes va a ser igual a la suma de las respuestas individuales, y sucede en el rango lineal porque en este caso no se generan armónicos a la salida. Para sistemas no lineales, es decir, la mayoría de los sistemas reales, las mediciones de espectroscopía de impedancia, ya sea en el dominio del tiempo o en el dominio de la frecuencia, son útiles y significativas generalmente solo para señales que cumplan con este requisito de linealidad. En ese sentido, tanto los sistemas electroquímicos sólidos como líquidos tienden a mostrar un comportamiento fuertemente no lineal, especialmente en su respuesta interfacial, cuando los voltajes o corrientes aplicados son grandes. Sin embargo, mientras la amplitud del potencial aplicado (V_0) sea menor que el voltaje térmico (V_T), se puede demostrar que las ecuaciones diferenciales básicas que gobiernan la respuesta del sistema se vuelven lineales con una excelente aproximación.

$$V_T = \frac{RT}{F} = \frac{kT}{e} \quad (2.22)$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, e la magnitud de la carga del electrón, R la constante de los gases, y F la constante de Faraday. El V_T es aproximadamente 25

mV, 67 mV y 88 mV a 25 °C, 500 °C y 750 °C respectivamente. Por lo tanto, si la amplitud aplicada V_0 es considerablemente menor que V_T , el sistema responderá de manera lineal. Por otra parte, cuando se mide en el rango lineal se puede configurar el experimento en modo galvanostático o potencioestático de manera indistinta, debido a que son equivalentes, sin embargo, esta reciprocidad se pierde en el rango no lineal [9], [104].

Una vez realizada la medición de impedancia, se obtiene un espectro similar al que se observa en la figura 2.18. Allí se pueden identificar los diagramas de Nyquist (izquierda) y Bode (derecha) a partir de los cuales se puede estudiar el comportamiento electroquímico del material. El diagrama de Nyquist muestra la relación entre la parte real (Z') e imaginaria (Z'') de la impedancia, formando típicamente arcos donde la frecuencia no es explícita, pero decrece de derecha a izquierda, siendo ideal para ajustar circuitos equivalentes. Por otro lado, el diagrama de Bode presenta la magnitud de la impedancia ($|Z|$) y el ángulo de fase (φ) en función de la frecuencia (en escala logarítmica), lo que facilita analizar el comportamiento del sistema en distintos rangos de frecuencia. Mientras Nyquist destaca procesos individuales en un sistema, Bode proporciona una visión más detallada del impacto de la frecuencia en la respuesta global. Por otra parte, los circuitos equivalentes en el diagrama de Nyquist se utilizan para modelar el comportamiento eléctrico del sistema mediante componentes básicos como resistencias, capacitancias, inductancias y elementos más complejos como el Elemento de Fase Constante (CPE, *Constant Phase Element*) y el de Warburg (W). Cada segmento del gráfico, como semicírculos o líneas inclinadas, se asocia con fenómenos electroquímicos específicos. Por ejemplo, un semicírculo típico como el que se observa en la figura 2.18a representa un circuito equivalente compuesto por una inductancia (L) que describe el comportamiento de los cables conductores, una resistencia en serie (R) que representa el comportamiento resistivo del electrolito, y un circuito paralelo que incluye una resistencia de transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito (R_{ct}) y una capacitancia de doble capa (C_{dl}) para representar la acumulación de cargas en dicha zona. Sin embargo, en sistemas no ideales, donde hay rugosidad superficial o heterogeneidades, el C_{dl} puede ser reemplazado por un CPE para reflejar mejor las desviaciones del comportamiento capacitivo puro. Este CPE introduce una respuesta intermedia que genera semicírculos aplanados o distorsionados en el diagrama de Nyquist.

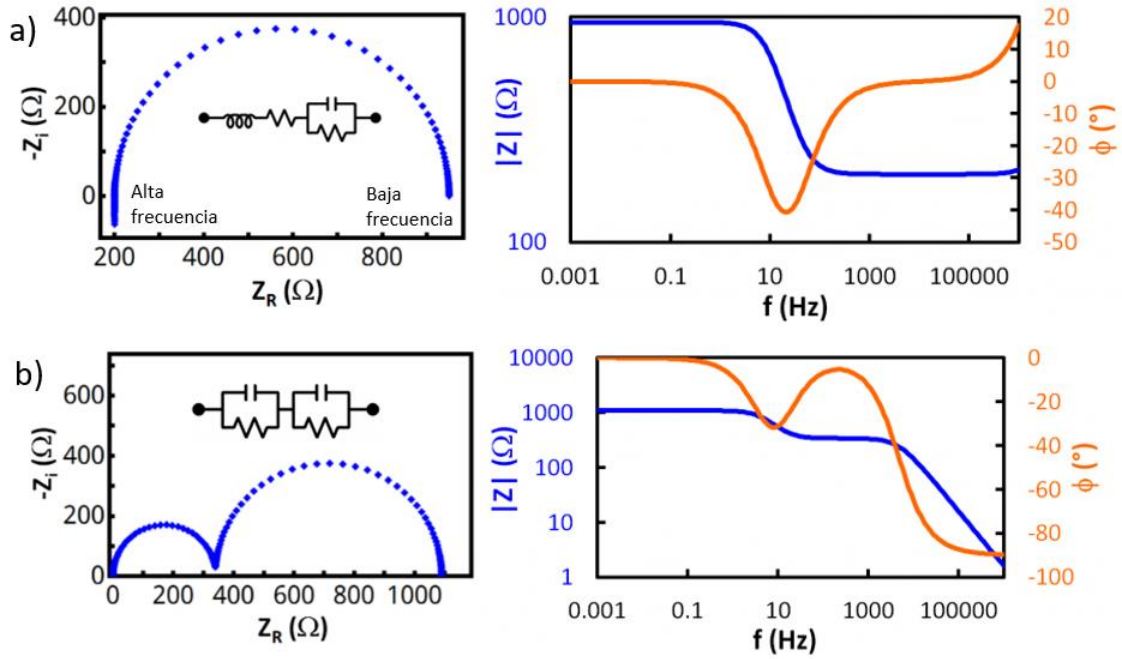


Figura 2. 18. Espectro de impedancia obtenido a partir de EIS con su respectivo circuito equivalente a) respuesta en frecuencia formada por un semicírculo, b) respuesta en frecuencia formada por dos semicírculos [105].

Además, si se observan líneas inclinadas a bajas frecuencias, estas suelen asociarse a un comportamiento difusivo, como el de Warburg, que también puede combinarse con CPEs en sistemas más complejos. Este enfoque permite una interpretación detallada y precisa de los procesos electroquímicos, de los cuales se hará énfasis en el capítulo 5 del presente trabajo. Adicionalmente, para la realización del ajuste a partir de circuitos eléctricos se implementó el software Zview version 2.9b, Scribner Associates.

2.6.2. Desarrollo experimental

Para la realización de la técnica EIS fue necesario optimizar la fabricación de los electrolitos a partir del prensado de polvos comerciales de dos tipos de materiales, ambos con propiedades de conducción iónica, pero diferencias en sus microestructuras y composiciones químicas. Los materiales utilizados fueron $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-6}$ (LSGM) (Fuel Cell Materials) y $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-6}$ (SDC) (Nexceris). En ambos casos se utilizó una masa de 200 mg de polvo que después se distribuyó de manera homogénea en una matriz con forma circular (ver figura 2.19).

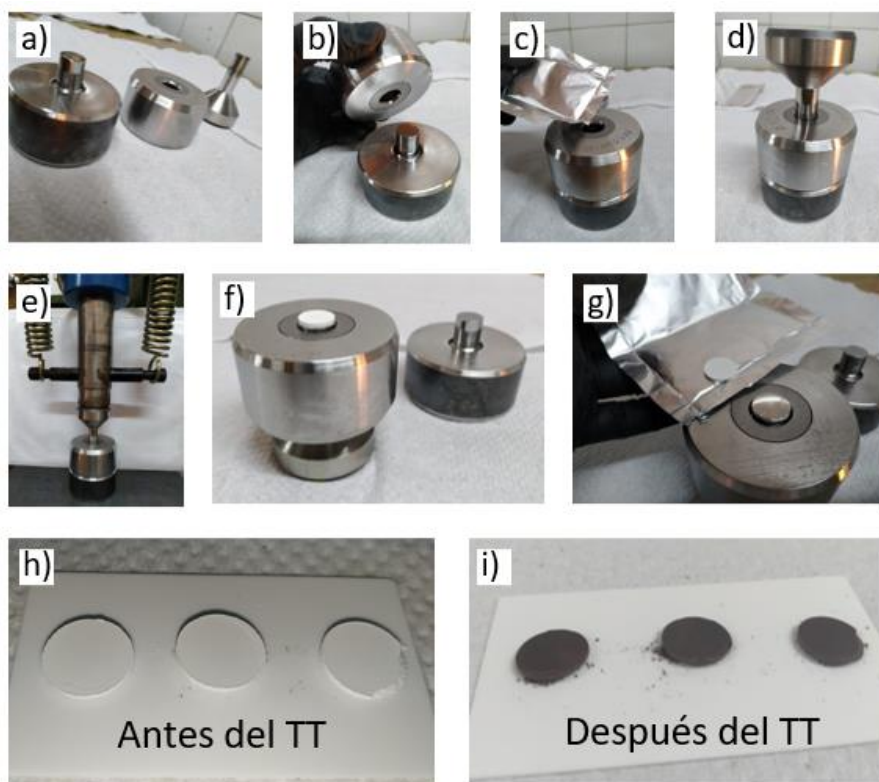


Figura 2. 19. Proceso de fabricación de electrolitos. a) Elementos de la matriz de Nd, b) armado de la matriz con el pistón de la base, c) incorporación del polvo, d) cierre de la matriz con el pistón de la superficie, e) aplicación de la fuerza con la prensa, f) pastilla armada, g) retiro de la pastilla para ubicarla sobre un soporte de alúmina, h) pastillas antes del tratamiento térmico e i) después del tratamiento térmico. (Aclaración: las imágenes son ilustrativas del procedimiento general. Las pastillas de esta imagen se fabricaron en la etapa inicial del proceso y tienen muchas imperfecciones que después fueron superadas aplicando el procedimiento detallado en esta sección.)

Posteriormente, se aplicó una presión de $1,6 \text{ ton/cm}^2$, verificando que se conserve la alineación vertical de la prensa respecto de la matriz, para obtener discos de la forma más homogénea posible. Los electrolitos de SDC se fabricaron en una matriz de neodimio (Nd) con 1,2 cm de diámetro, mientras que los de LGSM requirieron una matriz de acero inoxidable recién rectificada de 1 cm de diámetro, esto debido a las diferencias microestructurales de ambos polvos. Una vez que se arma el disco, se saca de la matriz y se deposita sobre un soporte de alúmina, al cual se le esparce previamente un poco del polvo del electrolito en la superficie para evitar que se adhiera la pastilla al soporte o que genere dificultades durante el sinterizado, debido a las diferencias físicas significativas que existen en el contacto de ambos materiales. El tratamiento térmico aplicado fue de $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 h con velocidad de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$, en aire.

Tras la fabricación del electrolito, se creó una capa porosa en la superficie de la pastilla para mejorar la adherencia con el electrodo. Para ello, se preparó una pintura a partir de una mezcla de polvo de electrolito y un solvente comercial llamado Decoflux WB41 (Zschwimmer & Schwarz). Se utilizó un troquel de plástico adherido a la superficie del electrolito, con un diámetro de 0,5 cm, para delimitar el área de aplicación de la pintura. La mezcla se aplicó con un pincel, formando una capa uniforme y delgada, seguido por un secado inicial con una lámpara de calor a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos. Seguidamente, tras repetir el procedimiento por ambos

lados de la pastilla, se retiró el troquel y se realizó una calcinación a 1350 °C durante 1 hora, con calentamiento de 5 °C/min, en aire. Posteriormente, se pintaron los electrodos arriba de la capa porosa siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero con un tratamiento térmico de 1000 °C durante 2 h en aire, a 5 °C/min. Una vez armada la pastilla, se pintaron colectores de platino (Pt) en la superficie de los electrodos, secados a 750 °C, 2 h y 5 °C/min en aire. Para ello se utilizó una pintura comercial (SPI Supplies). Las mediciones realizadas durante toda la investigación incluyeron colectores no sólo de Pt, sino también de plata (Ag). En ambos casos se obtuvo el mismo resultado, sin embargo, se tomó la decisión de continuar utilizando la pintura de platino debido al riesgo de fundición que podría presentar la plata en temperaturas cerca de los 800 °C durante las mediciones de EIS. Estas celdas ensambladas de forma simétrica (electrodo/electrolito/electrodo), utilizaron dos tipos de electrodos de conducción mixta, primero se hicieron pastillas con $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y después se hicieron otras con $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$.

La técnica EIS se realizó utilizando un equipo Autolab PGSTAT302N equipado con un módulo de analizador de respuesta en frecuencia (FRA32M). Los experimentos se llevaron a cabo con una señal de entrada AC con una diferencia de potencial 50 mV de amplitud y un rango de frecuencia de 0,01 Hz a 1 MHz. Los espectros de impedancia se recolectaron en condiciones isotérmicas y de estado estacionario, con temperaturas que oscilaron entre 750 °C y 500 °C, disminuyendo en intervalos de 50 °C. En cada temperatura, se mantuvo un tiempo de estabilización lo suficientemente largo para garantizar estabilidad térmica y repetibilidad confiable. El flujo gaseoso de aire seco para condiciones catódicas y de hidrógeno diluido (5 % molar de H_2 en nitrógeno) con burbujeador para condiciones anódicas, se mantuvo constante a 50 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{min}$ mediante controladores de flujo másico. Por otra parte, la resistencia total de polarización del electrodo (RT) se determinó calculando la diferencia entre las intersecciones de alta y baja frecuencia en el eje real del diagrama de Nyquist de impedancia. Este cálculo también se verificó mediante el ajuste de los espectros de impedancia utilizando circuitos equivalentes en el software ZView (versión 2.9b, Scribner Associates). La resistencia de polarización específica del área del electrodo (R_p) se calculó a partir de RT utilizando la relación: $R_p = 0,5 * RT * A_e$. Donde A_e corresponde al área del electrodo.

Además, se realizó un análisis de la Distribución de Tiempos de Relajación (DRT) utilizando el software DRT tools desarrollado por Ciucci et al. [106], el cual emplea regularización de Tikhonov. Este enfoque permite la separación de procesos electroquímicos con constantes de tiempo similares, proporcionando una comprensión más detallada de los mecanismos electroquímicos subyacentes.

2.7. Celda S-SOFC de dos cámaras para determinar la densidad de potencia del sistema simétrico

2.7.1. Fundamentos teóricos

El ensayo en celda de dos cámaras es un experimento importante para la determinación del rendimiento electroquímico de una monocelda S-SOFC y en particular para la determinación de su potencia eléctrica. En esta configuración, el combustible y el oxidante se mantienen en

compartimentos separados por el electrolito y un material sellante, evitando la mezcla directa de ambos gases. De esta forma se puede tener un control de las presiones parciales de cada gas, lo cual es fundamental para estudiar los procesos electroquímicos, identificar el rendimiento y caracterizar las propiedades de los materiales. Entre las mediciones que se pueden realizar durante el ensayo se encuentra por ejemplo la espectroscopía EIS, vista anteriormente. La diferencia en este caso radica en la configuración del experimento, ya que se trabaja con las atmósferas reductora y oxidante separadas para producir las reacciones electroquímicas asociadas a la celda, a diferencia del EIS convencional, donde se conserva al sistema inmerso en atmósfera oxidante o reductora para identificar las contribuciones de impedancia asociadas al comportamiento del electrodo, ya sea como cátodo o como ánodo. Otra medición que se puede realizar en este ensayo corresponde a la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno, lo cual permite identificar los defectos y portadores de carga predominantes en los materiales. También se pueden realizar las mediciones de polarización, para evaluar las pérdidas durante el funcionamiento de la celda, así como también se analiza la performance de la pila mediante curvas del potencial en función de la densidad de corriente y la determinación del potencial de circuito abierto (OCV, *Open Circuit Voltage*), que ayuda a verificar la capacidad de la celda para generar una diferencia de potencial en condiciones de circuito abierto y en equilibrio termodinámico. En ese sentido, el OCV dependerá de las reacciones electroquímicas que tengan lugar en la pila, la energía libre de Gibbs entre los reactivos y los productos, así como también de la diferencia de presiones parciales de los gases en ambos lados de la celda y la temperatura en la que se encuentre. Generalmente la primera medida de OCV se debe registrar cuando se pasa 5% de H₂ por el ánodo y aire u oxígeno por el cátodo [6].

2.7.2. Desarrollo experimental

Se llevó a cabo una prueba preliminar de celda de combustible tipo botón utilizando un electrodo de Sr₂(Co_{1,1};Mo_{0,9})O_{6-δ} en condiciones simétricas, con un electrolito grueso de LSGM (≈400 μm) ensamblado según el procedimiento descrito anteriormente. La celda fue sellada con un sellador comercial a base de cerámica (Permatex) en un equipo portamuestras comercial llamado Probostat, el cual fue conectado a la línea de gases del laboratorio de Celdas de Combustible del DEMAPE y al equipo de adquisición de datos. Asimismo, la zona donde se ubica la monocelda fue cubierta con un horno temperatura intermedia. Las curvas de potencial eléctrico en función de la densidad de corriente se obtuvieron mediante el equipo Autolab PGSTAT302N, ajustando el potencial desde el voltaje OCV hasta 0,1 V en pasos de 0,002 V. Las pruebas se realizaron a 750 °C y 800 °C, suministrando hidrógeno puro al ánodo con flujo de 260 mL/min y aire seco al cátodo a 150 mL/min.

Capítulo 3

Puesta a punto del método de síntesis

En este capítulo se presentan los procedimientos experimentales desarrollados durante la puesta a punto del método de síntesis y para ello se estudia el proceso de fabricación de un material conocido, que sirve de referencia para la fabricación posterior del compuesto de interés en esta tesis. Se trata de un material tipo perovskita, caracterizado por tener propiedades óptimas de conducción mixta y actividad electrocatalítica para la reducción del oxígeno.

En términos de las IT-SOFC, actualmente se estudian compuestos con propiedades de conducción mixta, iónica-electrónica, como material de electrodo. Un sistema interesante es la perovskita $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, debido a que presenta conductividad mixta cuando se encuentra en fase cúbica. Esta fase es estable a $T > 900^\circ\text{C}$. A temperaturas por debajo de 900°C presenta las fases hexagonal y brownmillerita de pobres propiedades electroquímicas y baja conductividad iónica. La estrategia que se estudia con el objetivo de estabilizar a temperatura ambiente la fase cúbica o una fase tetragonal, que también tiene buenas propiedades como material de cátodo, es el dopado del sitio Co con bajas proporciones de metales de transición de alto estado de oxidación [54], [83], [84], [107], [108].

Por este motivo, en este capítulo se presenta la obtención de muestras de la perovskita $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$, utilizando distintos métodos de síntesis y ajustando las condiciones de fabricación que permitan estabilizar la fase de interés a temperatura ambiente. El metal de transición seleccionado como dopante es el molibdeno, el cual podría encontrarse en la fase final como Mo^{6+} y/o Mo^{5+} . Dichos cationes con alto estado de oxidación han demostrado que no sólo favorecen la estabilización de la fase cúbica o tetragonal, sino que también disminuyen la tasa de crecimiento del tamaño de cristalita [56], [109]. Este efecto produciría sin dudas una mejora en la actividad electrocatalítica del material, al exponer en su superficie una mayor cantidad de sitios activos para la reacción de electrodo.

En este trabajo se implementaron dos métodos de síntesis por vía húmeda, tales como gelificación-combustión glicina-nitrato (GC) y complejación de cationes con ácido cítrico (CC), por su sencillez, bajo costo y reproducibilidad [110], [111], [112], [113]. Durante este estudio, se hicieron variaciones en la concentración del combustible y/o agente complejante, así como también se modificaron las temperaturas de los tratamientos térmicos realizados para la estabilización de la fase cristalina. Adicionalmente, para la puesta a punto del método de síntesis fue necesario investigar no solamente los posibles procesos de fabricación, sino también las técnicas de caracterización adecuadas para el análisis y el control de los materiales que se iban obteniendo durante el desarrollo de la investigación. De manera que todos los materiales sintetizados se caracterizaron a partir de las técnicas de difracción de rayos X (XPD, *X Ray Powder Diffraction*) y microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), para determinar sus propiedades estructurales y morfológicas respectivamente. Se pudo identificar

un procedimiento adecuado para cada método de síntesis que permitiera la obtención de un material monofásico, con estructura cristalina tetragonal y una morfología homogénea con tamaño de grano de aproximadamente 6 μm , cumpliendo así con las características estructurales y morfológicas adecuadas para ser utilizado como cátodo en celdas IT-SOFC durante la etapa inicial de la investigación, ya que posteriormente, se ampliaría el estudio a materiales para celdas S-SOFC, modificando la composición del sistema en el sitio B de la perovskita.

3.1. Métodos de síntesis

Existen múltiples procedimientos físicos y químicos para la fabricación de materiales con interés tecnológico y en particular, para la síntesis de materiales cerámicos. Un ejemplo de estos últimos son los óxidos mixtos, que generalmente son implementados en aplicaciones relacionadas con celdas de combustible. Desde el punto de vista físico se encuentra el proceso de molienda o reacción de estado sólido, ampliamente utilizado para la fabricación de materiales de electrodo debido a su bajo costo a escala industrial, disponibilidad de los óxidos precursores y buena estabilidad termodinámica durante el procedimiento [75], [114]. Sin embargo, los materiales mezclados en este método requieren varios ciclos de molienda, seguido por tratamientos térmicos de alta temperatura, cerca de 1200 °C o más, debido a la difusión limitada de los óxidos durante la calcinación, que generalmente se debe mantener por un tiempo prolongado para lograr la reacción de estado sólido, donde el material sea termodinámicamente estable. Este procedimiento tiene como consecuencia un crecimiento del tamaño de grano en los polvos obtenidos, lo cual va en detrimento de una de las características buscadas en los óxidos y que se quieren implementar en el presente trabajo: un valor elevado de área específica para obtener mayor cantidad de sitios activos para las reacciones en los electrodos. Otra de las desventajas que tiene la reacción de estado sólido es la segregación de fases secundarias y baja homogeneidad química durante el proceso, particularmente cuando se introducen dopantes [9]. Aun así, este tipo de síntesis sigue siendo una metodología muy utilizada en el ámbito científico para la fabricación de materiales cerámicos, debido a las múltiples aplicaciones que se han podido desarrollar hasta el momento a través de ella [115], [116], [117].

Por otra parte, existen procesos químicos como los métodos por vía húmeda que involucran precursores disueltos en agua destilada para formar una solución y a partir de ella generar las reacciones químicas que den lugar a la formación de los compuestos. Para la realización de este tipo de síntesis, se parte del estudio acerca de la proporción de los reactivos que componen la solución, teniendo en cuenta la relación de agentes complejantes y/o combustibles respecto de los metales que van a conformar el producto final. En este tipo de síntesis se obtiene muy buen control en múltiples variables del proceso, lo que permite mejorar la precisión para la formación de compuestos monofásicos, así como también conduce a una gran variedad de tamaños de cristalita, ya que no solamente es posible obtener materiales micrométricos, sino también nanométricos gracias a la formación de los óxidos durante los procesos de combustión, lo cual permite obtener compuestos usando temperaturas de calcinación inferiores a las requeridas generalmente por estado sólido. Adicionalmente, se suelen obtener materiales que conservan la homogeneidad en su microestructura y con bajo grado de aglomeración [113], [118], [119], [120], [121].

En este trabajo se propusieron dos métodos de síntesis por vía húmeda para la puesta a punto de la fabricación de los materiales, llamados *gelificación-combustión (GC)* y *complejación de cationes con ácido cítrico (CC)*. El primero consiste en la formación de una solución teniendo como referencia la ecuación química que se espera obtener durante el proceso. Se identifican los elementos combustibles y oxidantes de la solución precursora para prever el tipo de reacción que se va a presentar, ya sea si se trata de una reacción estequiométrica o con modificaciones en la cantidad de combustible, así como también el tipo de combustible a utilizar en el ensayo. Una vez que se identifica la cantidad adecuada de precursores en el sistema, la solución pasa por diferentes etapas de mezcla e incremento de la temperatura hasta el punto donde se genera la combustión de los elementos para formar el producto. Posteriormente, se realizan tratamientos térmicos al polvo obtenido para eliminar los residuos orgánicos que hayan podido quedar, así como también para estabilizar las fases de interés en el material sintetizado. En segundo lugar, se implementó el método de CC, también conocido como complejación por citratos. Este tipo de síntesis mezcla las sales que contienen a los metales junto con un agente complejante para formar la solución. Dicha mezcla se mantiene bajo agitación constante y posteriormente se aumenta la temperatura para evaporar el agua de la misma. Durante el proceso de evaporación, se van formando las moléculas que contienen a los metales y finalmente se degrada el agente complejante con el incremento de la temperatura. Así como el método de GC, éste requiere tratamientos térmicos de alta temperatura (generalmente inferiores a las requeridas en los métodos físicos) tanto para eliminar los residuos orgánicos como para estabilizar las fases que concitan interés en el sistema.

3.1.1. Complejación de cationes (CC)

El método de CC es uno de los más destacados de síntesis por vía húmeda, debido a que se trata de un procedimiento sencillo y económico que permite la obtención de sólidos más homogéneos, con menor cantidad de impurezas y mayor área específica que los métodos convencionales de estado sólido [111], [122]. La disolución de los cationes metálicos y algún tipo de agente quelante en agua destilada permiten la formación una solución conformada por complejos estables, lo que mantiene disueltos a los cationes y evita la precipitación de alguno de ellos. Estos complejos pueden someterse a tratamientos térmicos para obtener materiales en forma de óxidos metálicos. Durante el proceso de calcinación, el ácido cítrico se descompone y elimina con la temperatura, mientras que los iones metálicos contenidos en los complejos citrato pueden experimentar transformaciones, dando lugar a la formación de los óxidos metálicos con el aumento de la temperatura.

En el ámbito de las celdas de combustible, el método de síntesis por CC ha sido el más utilizado para la fabricación de la perovskita de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95}\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$. Este método, que implica la formación de complejos citrato con los precursores metálicos, ha demostrado ser altamente eficaz y versátil en la obtención de esta perovskita específica en fase tetragonal. La capacidad del ácido cítrico para actuar como agente complejante facilita la formación homogénea de la estructura perovskita durante la calcinación posterior. Además, ha demostrado capacidad para controlar la composición y las propiedades de la perovskita, lo que resulta crucial para optimizar el rendimiento de las celdas de combustible que utilizan este material como electrodo [56]. En ese sentido, la propuesta inicial del presente trabajo fue partir de la síntesis que ya funcionaba para la perovskita (CC) y tomar no sólo el proceso sino también el material obtenido como

referencia para la implementación de otra técnica de síntesis como es la GC, ya que de esta forma se podría llegar a obtener un compuesto con propiedades morfológicas diferentes y particularmente tamaños de grano más pequeños gracias a la energía de la combustión.

Para el proceso de síntesis por CC desarrollado en el presente trabajo se hizo un estudio de la cantidad de agente complejante respecto de los cationes metálicos. De esta manera se fue observando el material sintetizado desde un punto de vista estructural y morfológico para identificar en qué relación de metales/ácido cítrico se podía llegar a obtener la perovskita monofásica de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95}\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ con estructura cristalina tetragonal y grupo espacial $P4/mmm$, de la forma más homogénea posible. En ese sentido, el rango de la relación molar en la solución acuosa fue desde 1:1,5 hasta 1:8 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico. Estos valores se tomaron como referencia de algunos trabajos que investigan materiales tipo perovskita para electrodos en celdas SOFC [56], [123], [124], [125]. Además, las síntesis se hicieron considerando un producto final de 0,01 moles para la relación molar 1:1,5 y 0,005 moles para la relación molar 1:2 a 1:8, lo cual representa aproximadamente 2 y 1 g en masa final de material respectivamente. Todos los detalles experimentales acerca de las proporciones utilizadas en la síntesis por CC están registrados en la tabla 3.1.

El procedimiento de la síntesis consistió en hacer inicialmente una solución acuosa de ácido cítrico con la cantidad en masa que correspondía según la síntesis. A dicha solución se fueron agregando los reactivos de calidad analítica en el siguiente orden: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma Aldrich) y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich). Una vez mezclados todos los reactivos en agitación constante durante 1 h a 100 rpm, se obtiene una solución homogénea con $\text{pH}=1$. Este valor se repite en todas las síntesis realizadas por CC. Luego se calienta la mezcla manteniendo la agitación constante con una placa calefactora a 60°C durante 20 h hasta formar una resina de color violeta. Posteriormente, la resina obtenida se calienta en estufa, aumentando lentamente la temperatura hasta llegar a 120°C durante 2 h. La resina se expande en forma de esponja en el vaso de precipitado y adquiere un color rojizo. Finalmente se muele la esponja hasta obtener el material en polvo que posteriormente se deposita en un crisol de platino para los tratamientos térmicos en el horno, los cuales se hicieron en aire. Se hace una primera calcinación a 600°C durante 12 h a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para eliminar todos los residuos orgánicos, y posteriormente se realizan tratamientos térmicos entre 700°C y 1200°C para estudiar la temperatura a la cual se obtiene un material monofásico y con estructura tetragonal $P4/mmm$. Esto se hace tomando como referencia la investigación previa hecha por Aguadero *et. al* [56]. En la figura 3.1. se puede observar un esquema general del proceso de síntesis descrito anteriormente.

Tabla 3. 1. Relación molar, masa de los reactivos y volumen de agua correspondientes a las síntesis de $Sr(Co_{0,95}Mo_{0,05})O_{3-\delta}$ por CC.

Relación molar	Masa reactivos[g]*				Volumen
Cationes : Ácido cítrico	$Sr(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	$C_6H_8O_7$	Agua[mL]*
1:1,5	2,116	2,765	0,088	2,882	40
1:2	1,058	1,382	0,044	1,921	20
1:4	1,058	1,382	0,044	3,842	20
1:8	1,058	1,382	0,044	7,685	20

*El error de medición para la masa es de 0,001 g y para el volumen de agua 1 ml.

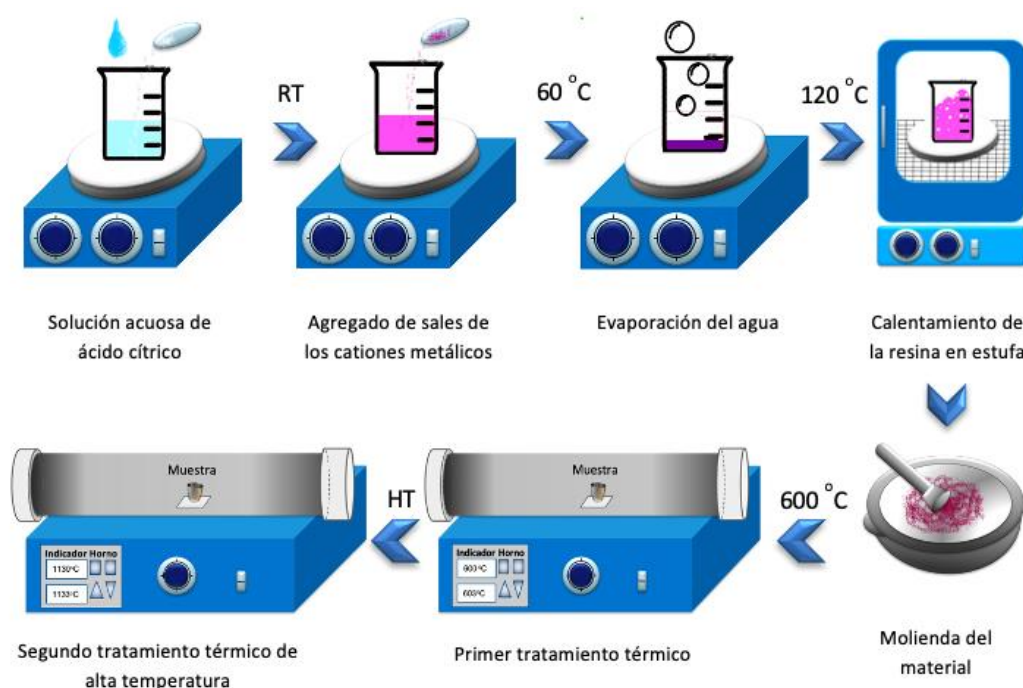


Figura 3. 1. Esquema general del proceso de síntesis a partir del método de complejación de cationes con ácido cítrico (CC).

3.1.2. Gelificación-combustión (GC)

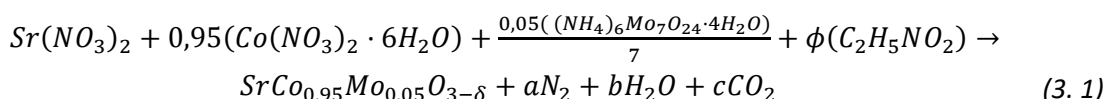
El método de GC también consiste en un método sencillo de síntesis química que tiene la capacidad de controlar las propiedades del material mediante la manipulación de los parámetros de síntesis. Ofrece la posibilidad de obtener productos de alta pureza y la formación de partículas finas y altamente reactivas debido a la reacción de combustión autoguiada. Esto es beneficioso para aumentar la actividad superficial y mejorar las propiedades catalíticas o electroquímicas de los materiales resultantes con tamaños de grano inferiores a los obtenidos

en las síntesis físicas. Además, utiliza reactivos de bajo costo en comparación con otros métodos de síntesis más complejos, así como también es versátil en términos de los precursores que se pueden utilizar, incluyendo sales metálicas y complejos orgánicos, lo que permite adaptarse a una variedad de aplicaciones y composiciones deseadas [113], [126], [127], [128].

La GC implica la formación de un gel precursor a partir de la solución acuosa en la que se mezclan todos los reactivos, incluidas las sales metálicas y el combustible, que en muchas ocasiones funciona también como agente complejante. Una vez que se forma el gel debido a la evaporación del agua, se presenta la reacción de combustión autoguiada y este proceso puede ser en condiciones estequiométricas o no estequiométricas, de acuerdo a cómo se haya diseñado previamente el procedimiento. Este método se utiliza comúnmente para sintetizar óxidos metálicos, cerámicos y materiales compuestos. De manera que se pensó como una gran alternativa a estudiar durante este proceso de investigación no sólo por las ventajas que presenta respecto de las síntesis por molienda, sino también aprovechando la experiencia que se ha podido fortalecer hasta el momento en los grupos de investigación tanto del DEMAPE (*Departamento de Materiales Avanzados y Procesos Estratégicos*), CITEDEF, como del LCA (*Laboratorio de Cristalografía Aplicada*), UNSAM.

Respecto a las perovskitas tipo $\text{ABO}_{3-\delta}$ con características de conducción mixta, se han realizado varias investigaciones a partir de este método de síntesis, particularmente para compuestos con La y Sr en el sitio A, y diferentes metales de transición en el B [129], [130], [131]. Sin embargo, para $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y demás cobaltitas de estroncio dopadas con diferentes metales de transición, convencionalmente se ha investigado el proceso de fabricación a partir de la síntesis de CC [56], [83], [84], [85], [132], [133], [134]. Es por eso que resulta interesante plantear una metodología de síntesis a partir de la técnica de GC, ya que tiene muchas ventajas para la fabricación de cerámicos y óxidos mixtos que todavía no fueron investigadas en la cobaltita de estroncio.

Para seguir un poco la metodología propuesta en el método de CC, donde la variable principal en todo el proceso era la cantidad de agente complejante, en la síntesis por GC también se realizaron varios ensayos modificando la cantidad de combustible, que en este caso actúa simultáneamente como agente complejante. Se realizó inicialmente la síntesis estequiométrica, es decir aquella que tiene determinada relación molar entre los reactivos para que se consuman completamente todos los componentes, y no haya exceso ni déficit de alguno en la reacción química. Posteriormente se realizaron síntesis con exceso de combustible en la solución seguido de los tratamientos térmicos para eliminar residuos orgánicos y estabilizar la estructura cristalina deseada. Todos los detalles experimentales acerca de las proporciones utilizadas por GC están registrados en la tabla 3.2. En este método, la síntesis se basa en la combustión producida a partir de la reacción química expresada en la ecuación 3.1 donde los precursores que contienen a los cationes metálicos reaccionan con el combustible, en este caso glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), para producir el compuesto $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y algunos residuos gaseosos. La cantidad de combustible necesaria para que se produzca la reacción estequiométrica está determinada por el valor de ϕ en la ecuación 3.1.



Donde ϕ corresponde a la cantidad de glicina necesaria para la reacción estequiométrica y a , b , c la cantidad de N_2 , H_2O , y CO_2 evaporados en dicha reacción.

Adicionalmente, se pueden producir síntesis con valores mayores que ϕ , lo cual corresponde a un exceso de combustible y representa un parámetro importante en el procedimiento experimental, ya que se han reportado trabajos que develan la fuerte influencia de la cantidad de combustible en este tipo de síntesis para la obtención de algún material con interés tecnológico.

Respecto al procedimiento, como se observa en la figura 3.2, inicialmente se disuelve el combustible en agua destilada y posteriormente se agregan los nitratos, manteniendo la agitación constante en la placa calefactora a 100 rpm y verificando que se conserve la homogeneidad de la solución. Una vez disueltos todos los reactivos, se aumenta la temperatura de la placa hasta 90 °C durante 2,5 h y posteriormente se incrementa a 260 °C, temperatura en la cual se produce la combustión del material. Finalmente se mantiene el polvo a dicha temperatura durante 1 h para dar tiempo a la combustión de todo el material y luego se realizan los tratamientos térmicos en aire, entre temperatura intermedia y alta temperatura. Esta última parte consiste en hacer una primera calcinación del material a 600 °C, igual que en el método anterior, y posteriormente se hacen tratamientos hasta 1200 °C para producir transformaciones de fase en el material que conduzcan a la estabilización de la estructura cristalina deseada.

Tabla 3. 2. Relación molar, masa de los reactivos y volumen de agua correspondientes a las síntesis de $Sr(Co_{0,95}Mo_{0,05})O_{3-\delta}$ por GC.

Concentración de Glicina [mol]	Relación molar Cationes : Glicina	Masa reactivos[g]*				Volumen
		$Sr(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	$C_2H_5NO_2$	Agua [mL]*
ϕ°	1:2	1,058	1,382	0,044	0,768	20
1,3 ϕ	1:2,6	1,058	1,382	0,044	0,983	20
1,9 ϕ	1:3,8	1,058	1,382	0,044	1,475	20
2,6 ϕ	1:5,2	1,058	1,382	0,044	1,966	20
3,5 ϕ	1:7	1,058	1,382	0,044	2,789	20

*El error de medición para la masa es de 0,001 g y para el volumen de agua 1 mL.

$^\circ$ Concentración estequiométrica, $\phi=2,0468$.

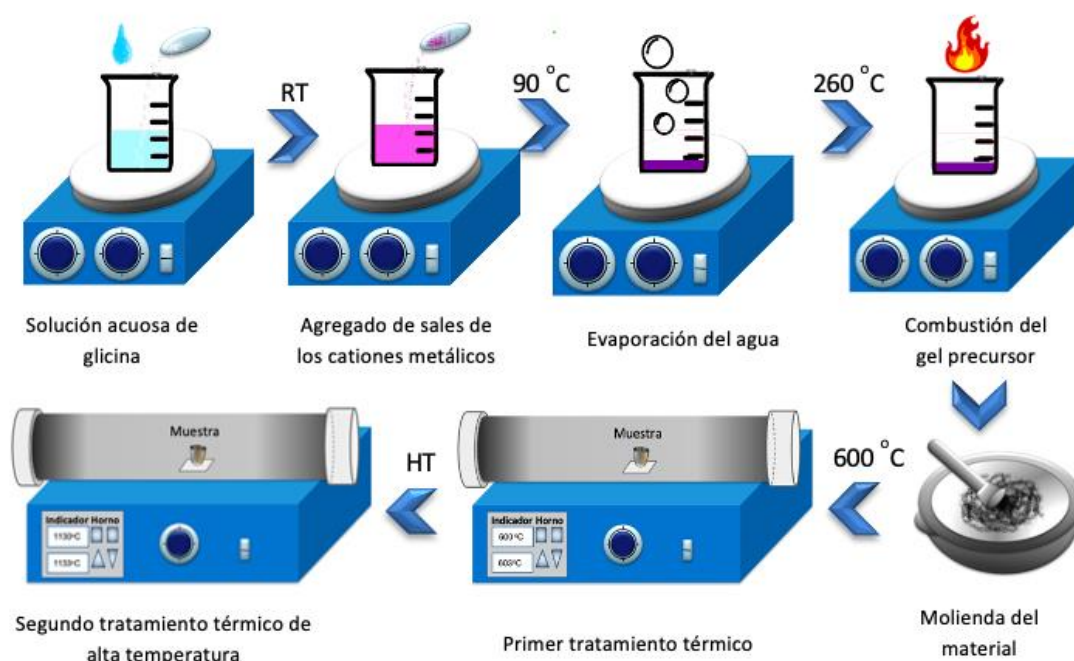


Figura 3. 2. Esquema general del proceso de síntesis a partir del método de gelificación combustión (GC).

3.2. Caracterización de los materiales

El análisis de los materiales sintetizados se desarrolló a partir de las técnicas de XPD y SEM. Se pudo identificar la estructura cristalina y la morfología superficial de los polvos obtenidos durante los procesos de síntesis, lo cual permitió correlacionar dichas características con la concentración de agente complejante y/o combustible, así como también con la temperatura de los tratamientos térmicos utilizados para la estabilización de la estructura cristalina deseada.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de ambas técnicas de caracterización.

3.2.1. Caracterización por difracción de rayos X de polvos, XPD

Síntesis por complejación de cationes (CC)

En esta sección del trabajo se analizarán los difractogramas obtenidos durante la caracterización XPD a temperatura ambiente de las muestras sintetizadas por el método de CC. Durante la puesta a punto de este método de síntesis se hicieron variaciones tanto en la concentración de ácido cítrico en la solución como en la temperatura de los tratamientos térmicos finales para la estabilización de la fase definitiva. Sin embargo, en una primera instancia se mantiene constante la concentración del agente complejante y sólo varía la temperatura. Cabe recordar que durante el proceso de síntesis se realizaron dos etapas de calentamiento, una para la eliminación de los residuos de carbono (600 °C durante 10 h) y la segunda para la estabilización de la fase final, que

es la variable tenida en cuenta a continuación. En la figura 3.3 se observan los patrones de difracción que corresponden a las muestras de la síntesis realizada con una concentración molar 1:1,5 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico. Se hicieron tratamientos térmicos entre 600 °C y 1200 °C en aire con calentamiento de 5 °C/min.

A partir de esta figura se observa que con el incremento de la temperatura de calcinación se va favoreciendo la transformación de la estructura cristalina a la fase tetragonal ($P4/mmm$) como fase mayoritaria. Hasta 700 °C se observa la formación de varias estructuras correspondientes a diferentes compuestos formados por los metales de la muestra incluyendo la estructura tetragonal en baja proporción. Seguidamente, a partir de 1000 °C se empieza a identificar la formación de dos estructuras principales, una de ellas la buscada para este material y la otra corresponde a una estructura hexagonal con grupo espacial $R32$, característica de la cobaltita sin dopante, es decir $SrCoO_{3-\delta}$. Ambas fases coexisten a 1100 °C, donde adicionalmente se observan picos que pertenecen a otras estructuras no identificadas. Finalmente, a 1200 °C se obtiene la transformación total de la muestra a la fase tetragonal con grupo espacial $P4/mmm$, sin trazas de fases secundarias, es decir que se consigue una muestra monofásica.

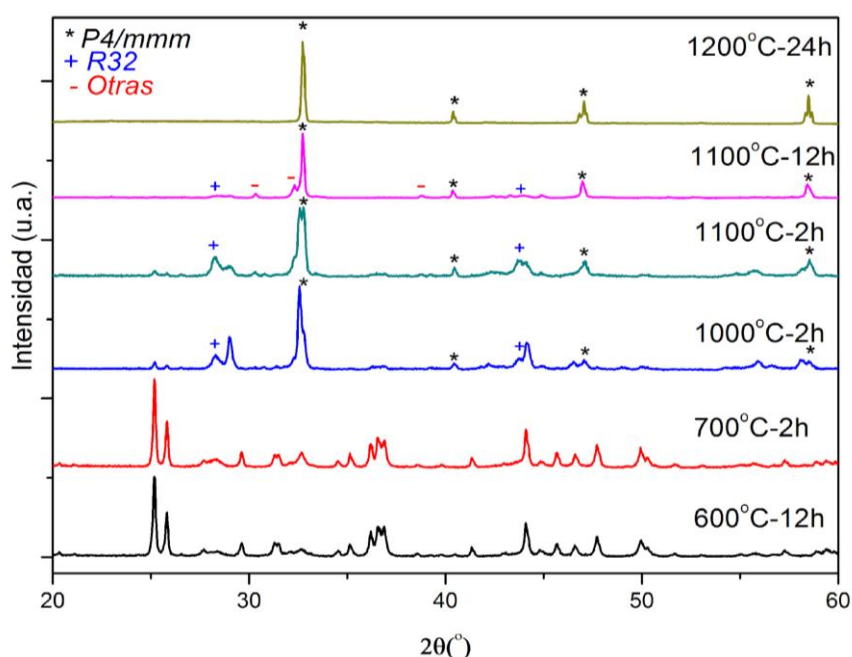


Figura 3. 3. Difractogramas de las muestras de $Sr(Co_{0.95};Mo_{0.05})O_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis por CC con diferentes tratamientos térmicos y relación 1:1,5 de cationes metálicos:ácido cítrico.

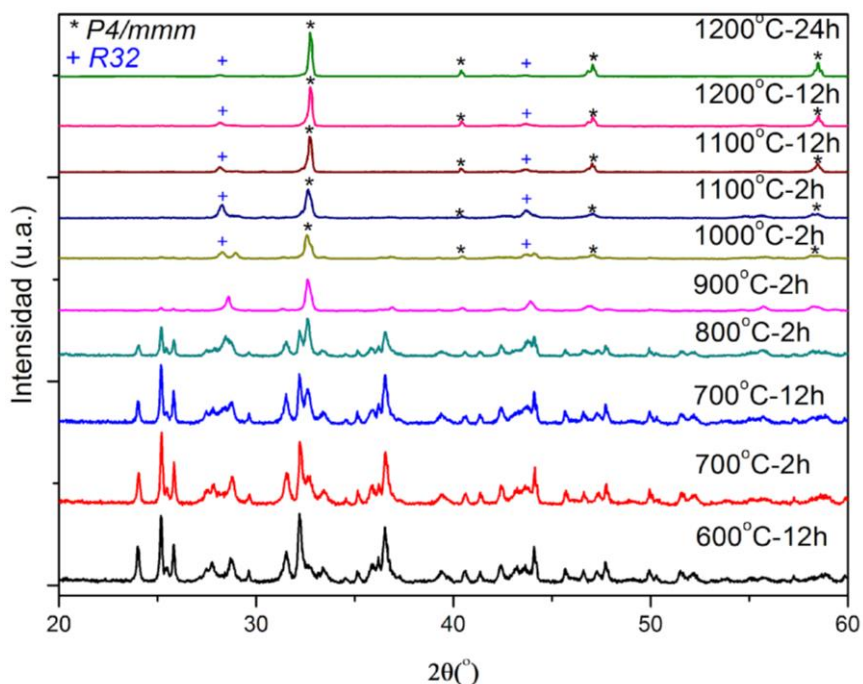


Figura 3. 4. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis por CC con diferentes tratamientos térmicos y relación 1:2 de cationes metálicos:ácido cítrico.

Seguidamente, para una concentración mayor de agente complejante, es decir 1:2 de metales respecto del ácido cítrico se observa un comportamiento similar al caso anterior (ver figura 3.4).

A partir de 900 °C se empieza a estabilizar la fase tetragonal como fase mayoritaria, sin embargo, cuando se realiza el tratamiento de alta temperatura, no se logra estabilizar únicamente esta estructura, sino que se retiene una traza de la fase hexagonal vista anteriormente. Entre 1100 y 1200 °C durante 12 h se mantiene casi constante la proporción de la fase secundaria y finalmente a 1200 °C durante 24 h disminuye un poco esa fracción pero se conserva como fase segregada.

Posteriormente, a partir de la figura 3.5, se analizan los difractogramas obtenidos para las muestras con una concentración de 1:4 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico, en los que se observa nuevamente una mezcla de varias fases, seguido por la estabilización de la fase tetragonal a 1100 °C durante 2 h como fase mayoritaria, con segregación de la hexagonal y otra fase adicional que no pudo ser identificada. A medida que aumenta la temperatura de calcinación se observa como incrementa la proporción de la fase mayoritaria, desaparece la hexagonal, pero se retiene otra secundaria no identificada a 1200 °C durante 24 h.

Finalmente, en una concentración de 1:8 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico se observa la segregación en alta temperatura, es decir a 1200 °C durante 24 h, no sólo de la fase hexagonal sino también las demás fases secundarias no identificadas, manteniendo como fase mayoritaria a la tetragonal $P4/mmm$ (ver figura 3.6).

En todas las síntesis se observa una evolución de la estructura cristalina a medida que aumenta la temperatura de calcinación con tendencia a la formación de la fase deseada. Adicionalmente,

el incremento de la relación molar ácido cítrico/cationes metálicos empeora el proceso de formación de la fase tetragonal, ya que para las síntesis con alta concentración de dicho agente complejante no se pudo obtener un material monofásico, incluso después del tratamiento a 1200 °C durante 24h.

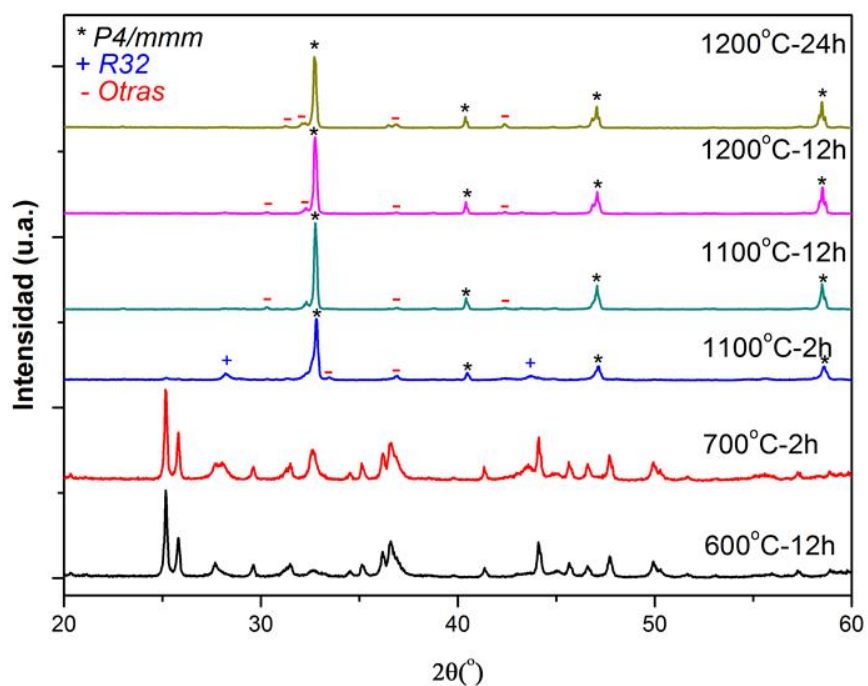


Figura 3. 5. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95}\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis por CC con diferentes tratamientos térmicos y relación 1:4 de cationes metálicos:ácido cítrico.

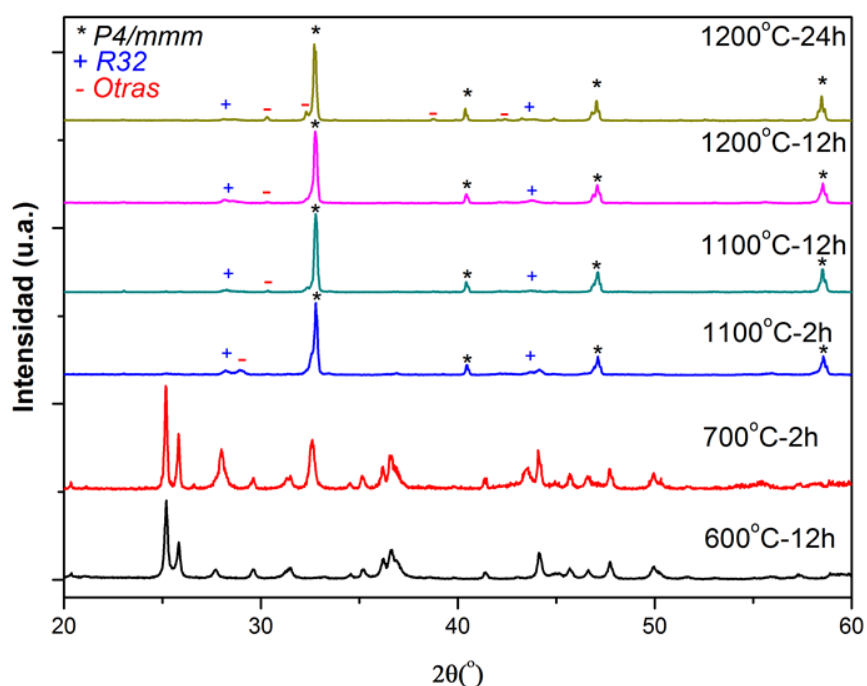


Figura 3. 6. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis por CC con diferentes tratamientos térmicos y relación 1:8 de cationes metálicos:ácido cítrico.

En la mayoría de las muestras se observan estructuras cristalinas compuestas principalmente por la fase tetragonal $P4/mmm$ y la fase secundaria hexagonal $R32$, donde esta última se caracteriza por tener malas propiedades de conducción mixta, es decir que va en detrimento de las buenas propiedades electrocatalíticas que tiene la fase tetragonal. Asimismo, las mejores muestras se obtuvieron a partir del tratamiento térmico a 1200 °C durante 24h, ya que en ellas se observó mayor proporción de fase tetragonal. Por este motivo, se realiza una comparación de sus difractogramas, como se observa en la figura 3.7, con el objetivo de hacer hincapié en el análisis cualitativo de dichos polvos.

La figura 3.7 presenta los difractogramas obtenidos a partir del tratamiento térmico a 1200 °C durante 24h con diferente concentración de agente complejante. Allí se observan fases secundarias en las muestras correspondientes a las síntesis con mayor concentración de ácido cítrico. Por el contrario, la muestra obtenida a partir de la relación 1:1,5 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico parece tener la estructura tetragonal $P4/mmm$, sin segregación de fases secundarias.

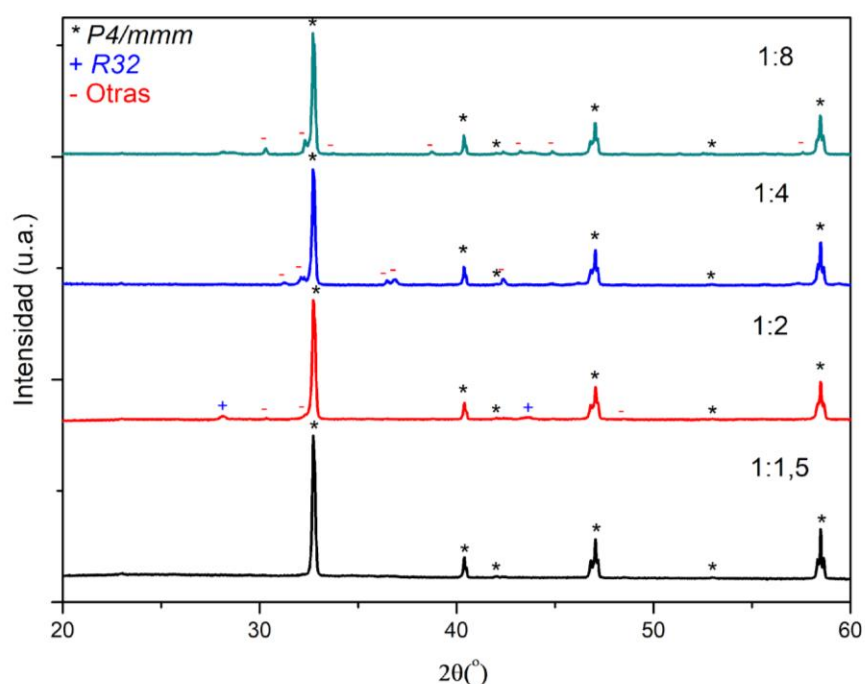


Figura 3. 7. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de las síntesis por CC con diferente relación molar de cationes metálicos:ácido cítrico y tratamiento térmico de 1200 °C durante 24 h en aire.

El paso siguiente corresponde a la realización del análisis cuantitativo para estudiar con más detalle la muestra con menor concentración de ácido cítrico y comprobar su estructura monofásica, así como también determinar los parámetros cristalográficos de la misma. Para esta etapa se implementa el método de refinamiento Rietveld, lo que permite hacer el ajuste de los datos experimentales con la estructura tetragonal de la perovskita como se observa en la figura 3.8. De allí se observa un buen acuerdo de los datos experimentales con la estructura cristalina sin presencia de trazas correspondientes a fases secundarias. En ese sentido, el resultado del refinamiento comprueba que la muestra es monofásica con grupo espacial $P4/mmm$. Los parámetros de red, factores de ocupación y temperatura, posiciones atómicas y los factores de acuerdo del ajuste están registrados en la tabla 3.3.

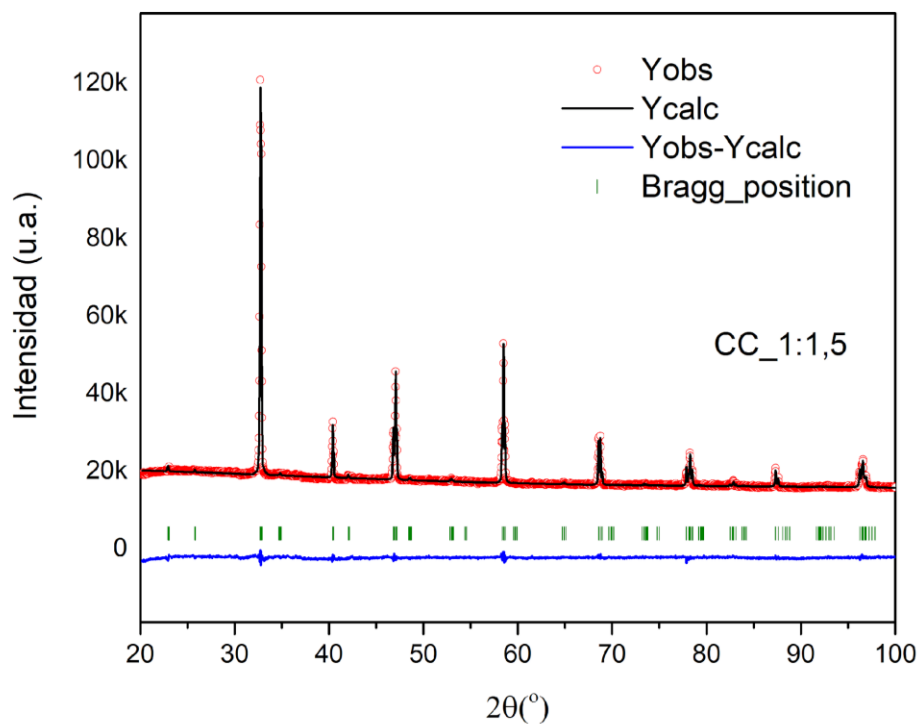


Figura 3. 8. Ajuste refinamiento Rietveld de la muestra $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenida por CC con 1:1,5 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico y calcinada a 1200 °C durante 24h.

Tabla 3. 3. Datos del ajuste por el método de Rietveld obtenidos para la muestra $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenida por CC con 1:1,5 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico y calcinada a 1200 oC durante 24h.

Grupo espacial: $P4/mmm$, parámetros de red: $a = b = 3,8598(3) \text{ \AA}$, $c = 7,7570(5) \text{ \AA}$, volumen de celda: $V = 115,57(1) \text{ \AA}^3$ y factor de temperatura: $B_{\text{ov}} = 0,73(5)$					
Átomo	Sitio Wyckoff	x	y	z	Occ
Sr	2h	0,5	0,5	0,2505(8)	1
Co1	1a	0	0	0	0,93
Mo1	1a	0	0	0	0,07
Co2	1b	0	0	0,5	0,97
Mo2	1b	0	0	0,5	0,03
O1	2f	0,5	0	0	1
O2	2g	0	0	0,814(1)	0,94
O3	2e	0,5	0	0,5	0,85
Factores de acuerdo: $R_p = 37,2\%$, $R_{wp} = 15,8\%$, $R_{exp} = 5,760\%$, $\chi^2 = 7,57$					

Respecto a los datos contenidos en la tabla 3.3, es necesario aclarar que los factores de ocupación utilizados para el refinamiento fueron los valores reportados previamente por Aguadero et. al [56] en su investigación acerca de este compuesto, donde utilizaron la técnica de Difracción de Neutrones (NPD, *Neutron Powder Diffraction*) para tal fin. Esto se debe a las limitaciones que tiene la técnica XPD para estudiar la ocupación de los iones con baja densidad electrónica como es el caso del oxígeno, debido a que la interacción de la radiación se da con la nube electrónica de los átomos y no con los núcleos, como se da en NPD.

A partir del análisis anterior se puede concluir que en el caso de la síntesis por CC, es posible obtener un material monofásico con la estructura tetragonal deseada, usando un exceso de ácido cítrico de hasta 1,5 molar respecto de los cationes metálicos y con un tratamiento térmico de alta temperatura de 1200 °C durante 24 h en aire.

Síntesis por gelificación combustión (GC)

Ahora se van a analizar los resultados obtenidos a partir de XPD realizados a temperatura ambiente para las muestras sintetizadas por GC. De la misma forma como se realizó la puesta a punto del método anterior, en este caso se hicieron análisis inicialmente para un valor constante de concentración de combustible (complejante simultáneamente) y variando la temperatura de calcinación aplicada durante el segundo tratamiento térmico del proceso de síntesis.

En la figura 3.9 se observan los difractogramas que corresponden a las muestras de la síntesis realizada con una concentración estequiométrica de glicina (ϕ) y tratamientos térmicos de 600, 1000 y 1200 °C en aire con calentamiento de 5 °C/min. En esta figura se evidencia que a pesar de la evolución que tiene la estructura cristalina con el incremento de la temperatura de calcinación, no es posible estabilizar la fase $P4/mmm$ a temperatura ambiente, sin segregación de fases secundarias, ya que incluso después del tratamiento a 1200°C durante 24h, se ven restos de la fase hexagonal $R32$. El segundo grupo de muestras realizado a partir de este método de síntesis fue con un exceso de combustible de $1,3\phi$. Una vez obtenido el polvo precursor (calcinado a 600 °C), se realizaron los tratamientos de alta temperatura y a partir de dichas muestras se obtuvieron los difractogramas que se observan en la figura 3.10. Allí no sólo se identifican restos de la fase $R32$, incluso a 1200 °C durante 24h, sino también otras fases minoritarias que disminuyen la homogeneidad de la estructura cristalina después del tratamiento final. Seguidamente, en la figura 3.11, se observa la evolución de la estructura cristalina con el incremento de la temperatura de calcinación para la síntesis con $1,9\phi$.

Se pudo obtener la fase tetragonal a la misma temperatura de calcinación utilizada en el método CC, pero en este caso fue posible reducir el tiempo de obtención de la fase en alta temperatura, es decir que para las muestras con tratamientos térmicos a 1200 °C fue necesario 12h, la mitad de lo que se requería en el método de síntesis anterior.

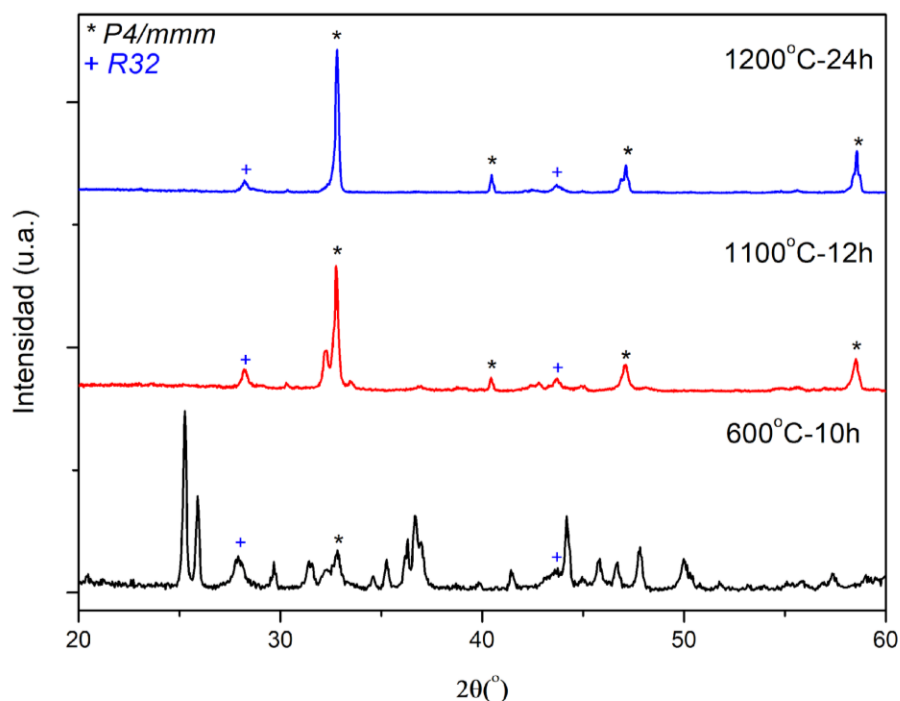


Figura 3. 9. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95}\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis GC con diferentes tratamientos térmicos en aire y concentración estequiométrica de glicina (ϕ).

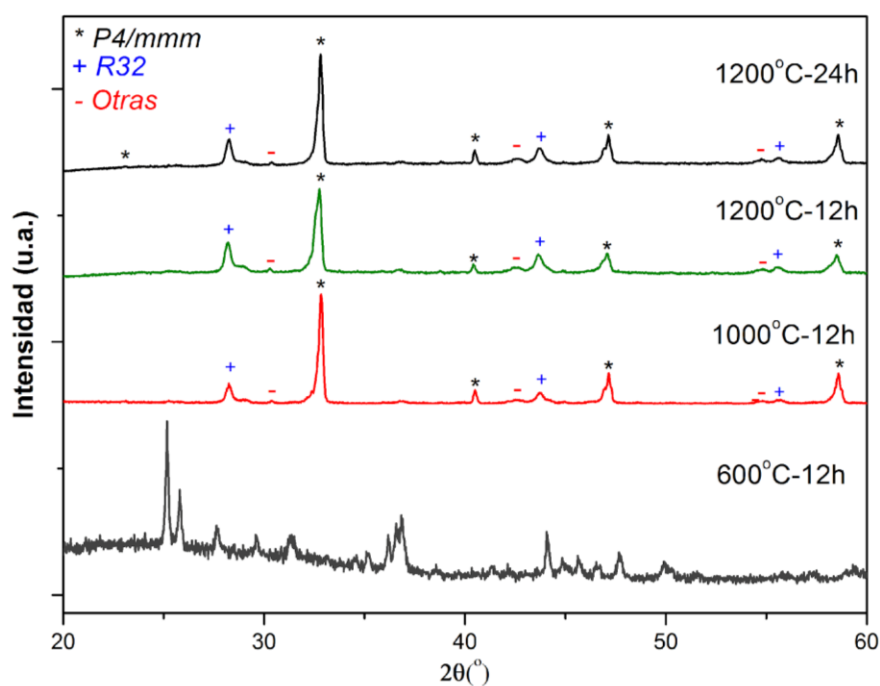


Figura 3. 10. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95}\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis GC con diferentes tratamientos térmicos en aire y concentración de $1,3\phi$.

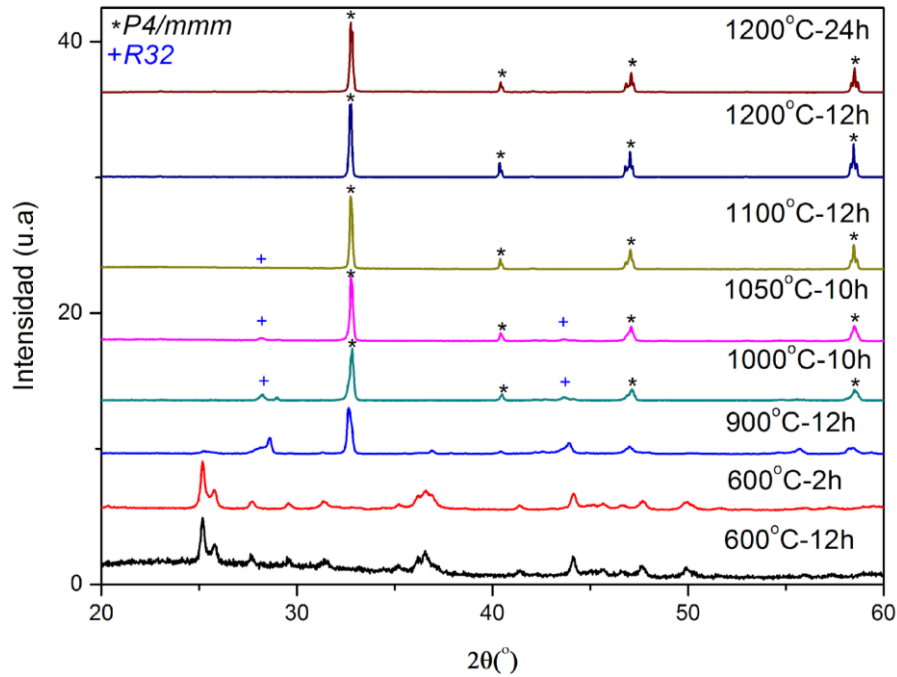


Figura 3. 11. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95}\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis GC con diferentes tratamientos térmicos en aire y concentración de 1,9 ϕ .

Esto representa una mejora respecto de las síntesis anteriores, no sólo porque se pudo obtener un material monofásico, sino también porque se redujo el tiempo necesario en temperatura para la obtención de la fase deseada, aumentando la eficiencia del proceso experimental y probablemente reduciendo el tamaño de grano del material. Posteriormente, a partir de la síntesis con 2,6 ϕ (ver figura 3.12) se pudo reducir la temperatura del tratamiento térmico para la estabilización de la fase *P4/mmm* a 1000 °C durante 24 h, sin embargo, se hizo otra calcinación a la misma temperatura durante menos tiempo (10 h) y no se pudo obtener el mismo resultado, ya que el difractograma muestra una fracción pequeña de la fase *R32*. Esto representa una relación de compromiso entre la temperatura de calcinación y el tiempo en dicha temperatura para la estabilización de la fase tetragonal. Motivo por el cual se decidió probar con una temperatura un poco mayor a 1000 °C, pero con menos de 24 h y de esta forma se pudo conseguir a 1050 °C durante 10 h la estabilización de la fase que concita interés.

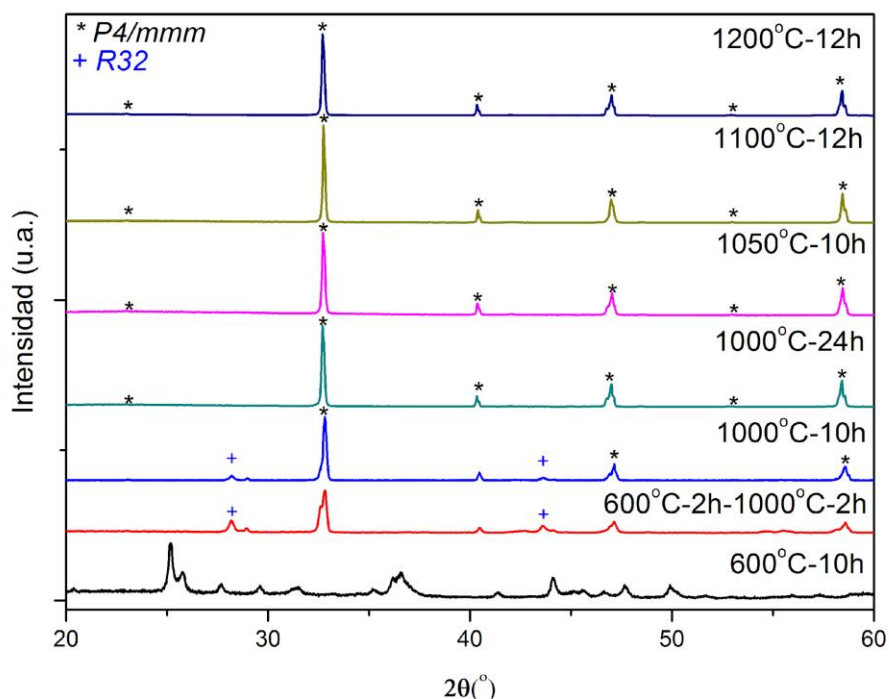


Figura 3. 12. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95}\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis GC con diferentes tratamientos térmicos en aire y concentración de 2,6φ.

En la figura 3.13 se muestra el resultado obtenido a partir de la síntesis con 3,5φ de glicina. Los difractogramas muestran una tendencia parecida al caso anterior, sin embargo, en este se hicieron pruebas adicionales teniendo en cuenta el efecto de la temperatura de calcinación y tiempo en temperatura, observado anteriormente. Una de las pruebas consistió en realizar un nuevo tratamiento a 1025 °C durante 5 h y 10 h, ya que antes se habían obtenido buenos resultados a 1000 °C – 24 h y a 1050 °C – 10 h, sin embargo, no fue suficiente para obtener el material monofásico. La otra prueba consistió en reproducir todos los tratamientos realizados para la síntesis con 2,6φ, en las mismas condiciones, y adicionalmente repetir la calcinación a 1100 °C-12 h un mes después de sintetizar el material precursor para tener una idea acerca de la reproducibilidad que tiene el proceso en función del tiempo. A partir de esto se observó que, si bien todas las calcinaciones produjeron el mismo resultado de la síntesis anterior, la muestra calcinada 1 mes después presentó una segregación de la fase hexagonal con grupo espacial *R32*. Esto podría llegar a estar relacionado con una posible degradación de la muestra previo a la calcinación de alta temperatura.

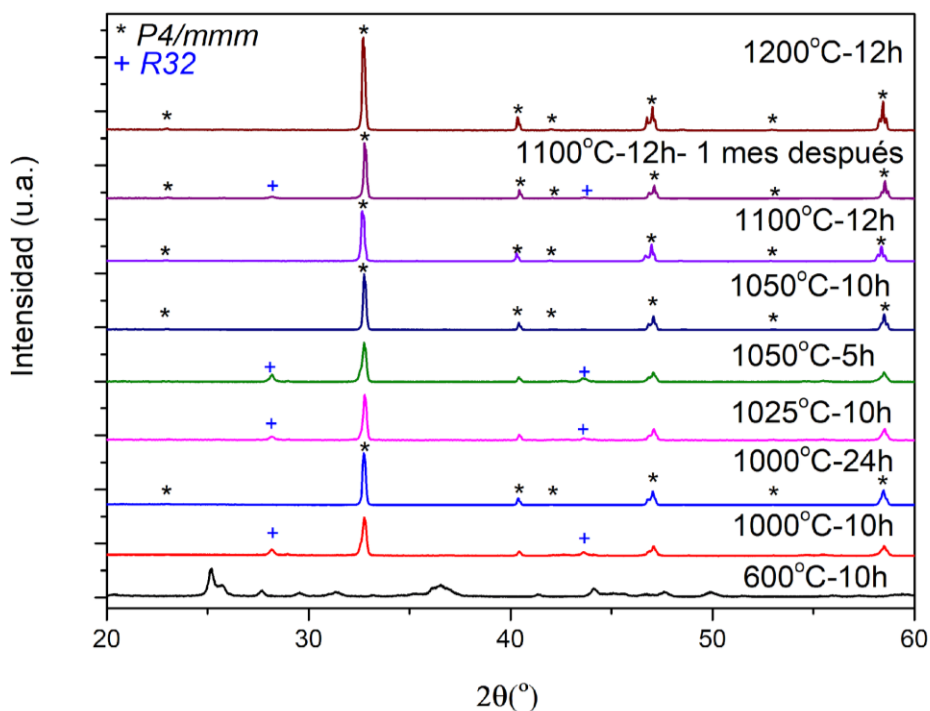


Figura 3. 13. Difractogramas de las muestras de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ obtenidas a partir de la síntesis GC con diferentes tratamientos térmicos en aire y concentración de 3,5 ϕ .

Otra hipótesis puede estar relacionada con la cantidad de masa utilizada para la calcinación, ya que esta muestra fue tratada térmicamente con una masa levemente mayor a las anteriores, motivo por el cual se podría pensar que esta variable tal vez es una limitante para la estabilización de la fase tetragonal.

Con todo el grupo de muestras realizadas por GC se puede observar que para concentraciones de 1,9, 2,6 y 3,5 ϕ es posible estabilizar la estructura tetragonal $P4/mmm$ con tratamientos térmicos entre 1000 °C y 1200 °C y tiempos en temperatura entre 10 y 24 h.

Los resultados obtenidos a partir del método de gelificación combustión muestran una mejor evolución de la estructura cristalina con el incremento de la temperatura de calcinación comparado con el método de complejación de cationes, logrando obtener muestras monofásicas y homogéneas a temperaturas inferiores. Adicionalmente se ve como el incremento del combustible, disminuye la temperatura de calcinación requerida para conseguir la fase deseada, logrando bajar de 1200 °C para 1,9 ϕ a 1000 °C usando 2,6 y 3,5 ϕ .

Posteriormente, se realiza el análisis cuantitativo de las muestras en las que se pudo estabilizar la fase tetragonal para tener información acerca de los parámetros cristalográficos asociados a dicha estructura. En ese sentido, se aplica nuevamente el método de Rietveld a partir del cual se obtienen los resultados contenidos en la tabla 3.4. Allí se observa que todas las muestras tienen un parámetro de red $a = b \approx 3,86(1)\text{\AA}$ y $c \approx 7,76(1)\text{\AA}$, así como también un volumen de celda unitaria de $V \approx 115(1)\text{\AA}^3$. Estos resultados son consistentes con el análisis realizado anteriormente para la muestra sintetizada por el método de CC con relación 1:1,5 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico.

Tabla 3. 4. Resultados obtenidos a partir del método de Rietveld para las síntesis de $Sr(Co_{0,95};Mo_{0,05})O_{3-\delta}$ por GC con exceso de combustible a diferentes temperaturas de calcinación y usando como referencia el grupo espacial $P4/mmm$. Parámetros de red, volumen de celda unitaria y factores de acuerdo.

Concentración de glicina	Tratamiento térmico	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
1,9φ	1200 °C - 12h	3,86160(7)	7,7581(2)	115,689(5)	36,00	38,80	19,47	3,97
	1200 °C - 24h	3,8587(1)	7,7572(3)	115,503(7)	23,10	8,38	4,56	3,38
2,6φ	1000 °C - 24h	3,8657(2)	7,7652(4)	116,04(1)	25,70	18,40	5,90	9,68
	1050 °C - 10h	3,8626(3)	7,7575(6)	115,74(2)	34,60	25,20	11,45	4,83
	1100 °C - 12h	3,8591(2)	7,7527(3)	115,455(9)	13,60	15,20	4,24	12,80
	1200 °C - 12h	3,8641(3)	7,7616(6)	115,89(2)	22,60	22,90	17,00	1,81
3,5φ	1000 °C - 24h	3,8597(3)	7,7569(5)	115,56(1)	10,40	10,60	4,62	5,26
	1050 °C - 10h	3,8596(3)	7,7561(6)	115,54(1)	17,60	17,80	9,13	3,82
	1100 °C - 12h	3,8662(3)	7,7786(5)	116,27(1)	18,90	16,20	10,90	2,21
	1200 °C - 12h	3,8662(3)	7,7786(5)	116,27(1)	19,00	18,40	6,43	8,18

Adicionalmente, con el objetivo de identificar las condiciones óptimas para la fabricación de los materiales en este trabajo, fue necesario complementar la caracterización de los mismos con la técnica SEM, a partir de la cual se estudiaron las características morfológicas de los polvos. De esta manera fue posible seleccionar las muestras que mejor se ajustaran a las condiciones adecuadas como material de electrodo en las celdas de combustible de óxido sólido.

3.2.2. Caracterización por microscopía electrónica de barrido, SEM

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por SEM de las muestras fabricadas a través de los dos métodos de síntesis implementados en este trabajo. Este análisis sirve como complemento fundamental de la técnica XPD para determinar la calidad de las muestras sintetizadas y caracterizadas previamente. En ese sentido, se hizo un análisis de la morfología y propiedades microestructurales de los polvos en los cuales se pudo estabilizar la fase de interés, para determinar cuáles son los mejores en ambos aspectos. Con este procedimiento, junto con la información obtenida previamente del sistema en estudio, se buscó determinar las posibles condiciones de síntesis óptimas para la obtención de muestras con alta calidad respecto a su composición, cristalografía y microestructura.

Síntesis por complejación de cationes (CC)

En la figura 3.14 se observan las micrografías obtenidas para la muestra fabricada por CC con relación 1:1,5 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico y calcinada a 1200 °C durante 24 h en aire. En la imagen con mayor magnificación (izquierda) se ve un grano con morfología tipo

dendrítica en la superficie. Este efecto se presenta en toda la muestra, pero únicamente en la superficie, ya que en la sección transversal de los granos cortados no se ve dicha morfología. La aparición de formación dendrítica en la superficie podría estar asociada a la segregación de una fase secundaria con una proporción inferior a la que se puede detectar por XPD, ya que en el análisis cuantitativo realizado anteriormente por el método de refinamiento Rietveld se obtuvo una muestra completamente monofásica. El tamaño de grano medio es de $(7,91 \pm 2,72) \mu\text{m}$ y se observan muchos granos partidos en toda la muestra, motivo por el cual se identifica una heterogeneidad general en su microestructura. Adicionalmente, el polvo tiene una formación porosa en toda la muestra, lo cual es favorable para su aplicación como electrodo en una celda SOFC.

En la información complementaria se encuentran las micrografías obtenidas para las demás síntesis obtenidas por este método donde se puede identificar un incremento en la heterogeneidad de las muestras con el aumento en la cantidad de ácido cítrico, que como se observó por XPD va en detrimento de la estabilización de la fase tetragonal.

Síntesis por Gelificación combustión (GC)

A continuación, se muestran las micrografías obtenidas para los polvos sintetizados por GC en los que se obtuvo la estructura tetragonal requerida para diferentes concentraciones de glicina y temperaturas de calcinación, es decir, aquellos presentados anteriormente en la tabla 3.4.

La figura 3.15 muestra los polvos sintetizados con 1,9 ϕ de concentración de glicina y temperatura de calcinación de 1200 °C a 12 y 24 h en aire. Una de las características que se observa entre ambas muestras es la diferencia en la densidad de las formaciones dendríticas que se generan en la superficie. La muestra calcinada durante 24 h tiene mayor densidad de dendritas en la superficie que la muestra de 12 h, de manera que con más tiempo se fueron formando más puntos de crecimiento hasta que se consiguió una morfología parecida pero mucho más densa para la muestra con mayor tiempo en temperatura. Asimismo, el tamaño de grano medio cambia, siendo $(4,82 \pm 1,34) \mu\text{m}$ y $(7,09 \pm 1,71) \mu\text{m}$ para 12 y 24 h respectivamente. Nuevamente se observa en ambos casos una estructura porosa y en particular se puede identificar una mejora en la homogeneidad de los granos respecto de la muestra anterior.

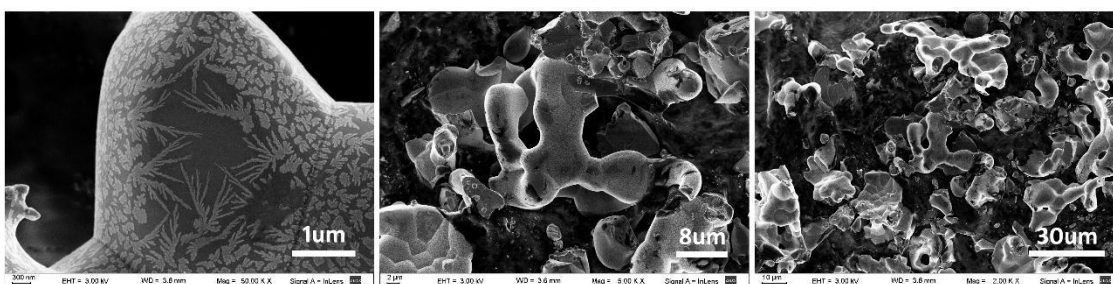


Figura 3. 14. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de la muestra sintetizada por CC con relación 1:1,5 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico y calcinada a 1200 °C durante 24 h en aire.

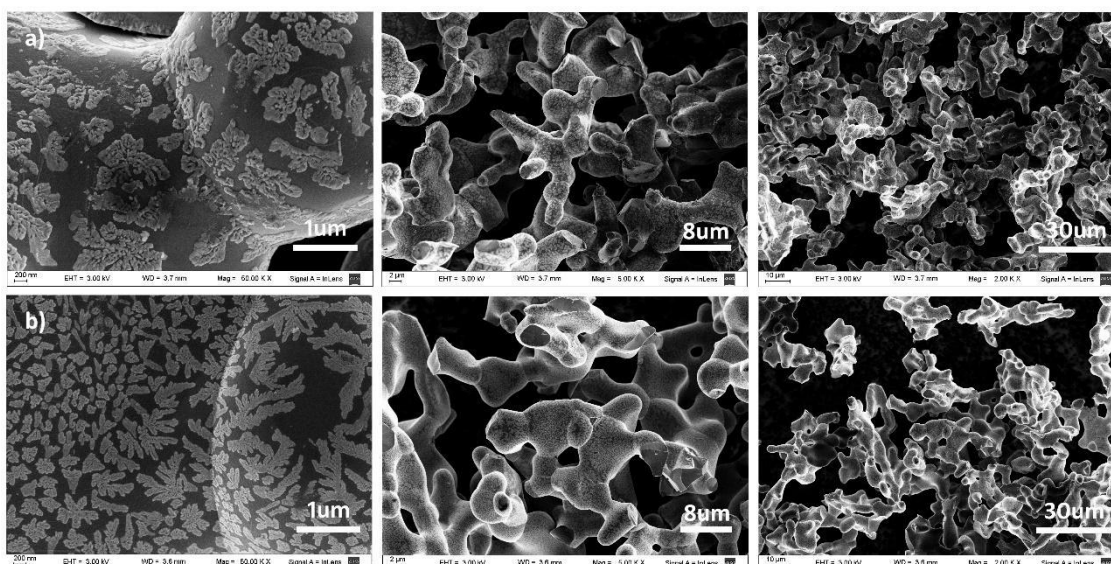


Figura 3. 15. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de las muestras sintetizadas por CG con una concentración de glicina de 1,9φ y temperaturas de calcinación de a) 1200 °C - 12 h y b) 1200 °C - 24 h en aire.

Seguidamente, en la figura 3.16 se observan las muestras sintetizadas con 2,6φ de glicina y tratamientos térmicos de 1000 °C – 24 h, 1050 °C – 10 h y 1100 °C – 12 h en aire. Las muestras con calcinaciones de 1000 °C – 24 h y 1100 °C – 12 h tienen dendritas con morfologías más alargadas, dando cuenta de un comportamiento que se activa y crece por tiempo y temperatura. La muestra de 1050 °C – 10 h tiene la segregación en la superficie con menor cantidad de ramificaciones, e incluso en algunos puntos tiene una apariencia circular que indica el poco avance de la formación dendrítica. Este grupo de muestras da cuenta que el crecimiento de la morfología en la superficie se da probablemente durante el calentamiento porque se ven más pronunciadas las dendritas y en más cantidad a mayor tiempo y temperatura, lo cual descarta la posible formación de las mismas durante el enfriamiento de la muestra. El tamaño de grano es muy parecido entre todas, solamente la muestra de 1100-12h tiene un valor un poco mayor a las otras dos. Sus valores medios son $(3,24 \pm 0,99) \mu\text{m}$, $(3,73 \pm 1,32) \mu\text{m}$ y $(6,53 \pm 2,16) \mu\text{m}$ para 1000 °C – 24 h, 1050 °C – 10 h y 1100 °C – 12 h en aire respectivamente. Por otra parte, la distribución de los granos, porosidad y grado de aglomeración es muy similar entre todas las muestras.

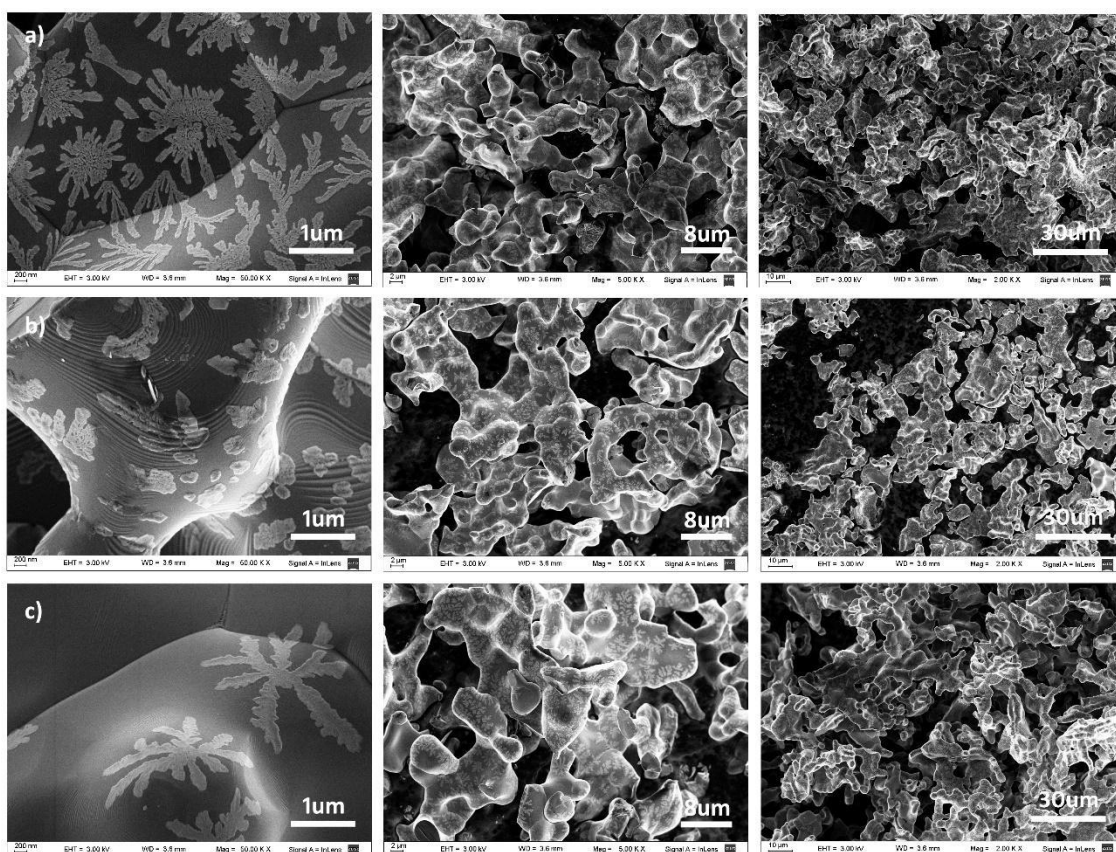


Figura 3. 16. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de las muestras sintetizadas por CG con una concentración de glicina de 2,6φ y temperaturas de calcinación de a) 1000 °C - 24 h, b) 1050 °C - 10 h y c) 1100 °C - 10 h en aire.

Finalmente, se observa en la figura 3.17 las muestras sintetizadas con 3,5φ de glicina y tratamientos térmicos de 1000 °C – 24 h, 1050 °C – 10 h en aire. En este caso, el efecto superficial es similar en la forma con algunas diferencias mínimas en la terminación de las dendritas. El tamaño de grano medio es de $(3,69 \pm 1,14) \mu\text{m}$ y $(4,49 \pm 1,68) \mu\text{m}$ para 1000 °C – 24 h y 1050 °C – 10 h respectivamente y se ve un incremento en la aglomeración de los granos para ambas muestras. En ese sentido se observa una disminución en la porosidad respecto de las síntesis anteriores, así como también un incremento en la heterogeneidad de la microestructura.

A partir de este análisis se observa que la síntesis por GC permite obtener muestras con mayor homogeneidad en su microestructura comparado con los resultados obtenidos por CC. Sin embargo, con el incremento en la cantidad de glicina se observa un aumento en la aglomeración de los granos, lo cual implica que disminuya la porosidad de las muestras. En ese sentido, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente por XPD, donde se observó una mejora en la eficiencia de la síntesis con el incremento de la cantidad de glicina para la estabilización de la fase tetragonal, se hizo una relación de compromiso en la proporción de dicho componente. Esto significa utilizar una concentración suficiente que permita bajar la temperatura y tiempo de obtención de la fase deseada, pero sin reducir la porosidad de la muestra.

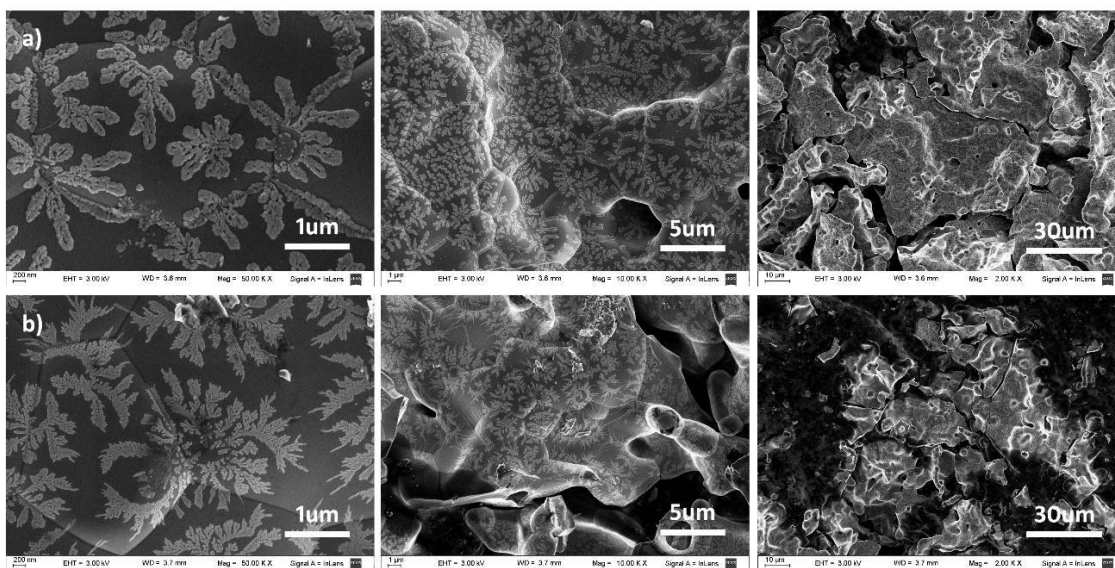


Figura 3. 17. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de las muestras sintetizadas por CG con una concentración de glicina de 3,5φ y temperaturas de calcinación de a) 1000 °C - 24 h y b) 1050 °C - 10 h en aire.

Por este motivo se elige la concentración de 2,6φ como la cantidad de glicina a utilizar en el barrido en composición del sistema, ya que cumple con los requisitos analizados anteriormente. Por otra parte, el tratamiento térmico para esta síntesis conviene que sea también una relación de compromiso, pero en este caso entre el tiempo y la temperatura de calcinación, para hacer lo más eficiente posible el proceso en el cual se obtenga con buena precisión la fase deseada, pero con la menor temperatura y tiempo posible. Motivo por el cual se elige el tratamiento térmico de 1100 °C – 12 h, a partir del cual se puede asegurar la transformación total de la muestra a la estructura tetragonal $P4/mmm$, sin un aumento considerable en el tamaño de grano respecto de los tratamientos térmicos a 1000 y 1050 °C.

3.3. Análisis de repetibilidad

A continuación, se realiza nuevamente la síntesis del sistema en las condiciones identificadas anteriormente para determinar la reproducibilidad del proceso. Se hace dos veces la síntesis en las mismas condiciones y se realiza la caracterización de los polvos por la técnica XPD, a partir de la cual se obtienen los difractogramas contenidos en la figura 3.18.

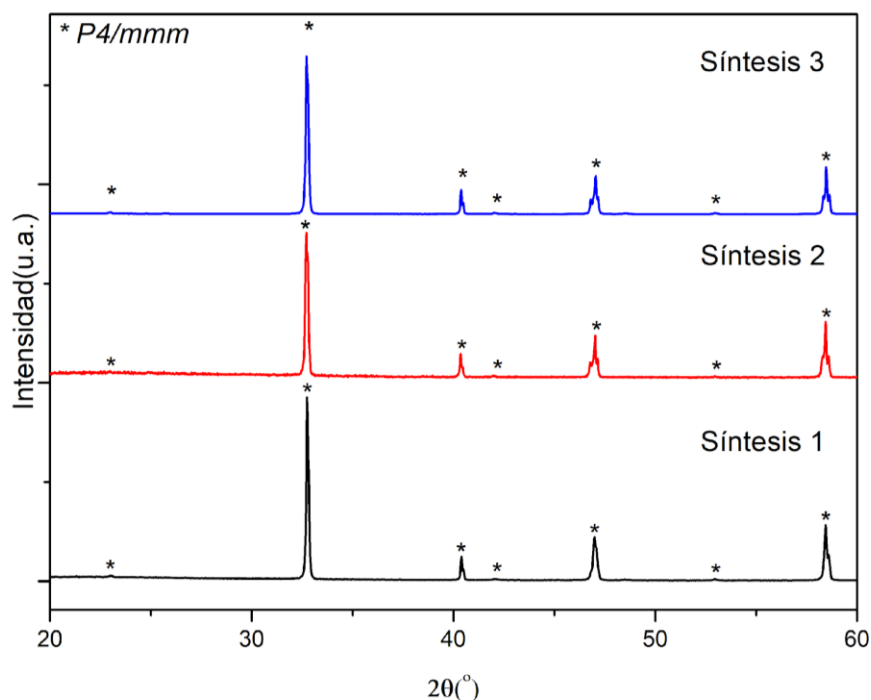


Figura 3. 18. Difractogramas obtenidos de las muestras sintetizadas en tres lotes diferentes por GC con 2,6 ϕ de glicina y tratamiento térmico final de 1100 °C – 12 h a 5 °C/min en aire.

En la figura anterior se puede observar que para las tres síntesis se logró estabilizar la fase tetragonal requerida, lo cual es positivo en términos de la repetibilidad del proceso de fabricación del material.

3.4. Conclusiones preliminares

En este capítulo se hizo la puesta a punto del método de síntesis para la perovskita $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ a partir de dos métodos de síntesis por vía húmeda, uno de ellos ya es conocido para este tipo de sistemas (CC) y el otro tiene algunas ventajas que resultaron ser favorables para el compuesto a sintetizar (GC). A continuación, se mencionan los resultados más importantes acerca de esta etapa de la investigación:

- Fue posible reproducir el proceso de síntesis por CC desarrollado previamente por Aguadero et al. [56] para la fabricación de la perovskita $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$. En este sentido, se obtuvo buena precisión en todas las variables experimentales para la obtención de una muestra monofásica que permitiera estabilizar a temperatura ambiente la estructura tetragonal con grupo espacial $P4/mmm$. Para ello se utilizó una relación molar 1:1,5 de cationes metálicos respecto del ácido cítrico y temperatura final de 1200 °C durante 24 h en aire.
- En ambas síntesis por vía húmeda se observó que el incremento de la temperatura de calcinación durante el segundo tratamiento térmico favorece a la transformación de la

estructura cristalina tetragonal ($P4/mmm$) como fase mayoritaria. Adicionalmente, esta característica también se vio favorecida por el incremento del combustible y agente complejante (glicina) en la síntesis por GC, mientras que en la CC tuvo un comportamiento contrario, es decir que el aumento del agente complejante (ácido cítrico) fue en detrimento de la estabilización de una muestra monofásica, así como también de la morfología de las muestras, ya que aumentó la heterogeneidad de las mismas.

- El método CG mejoró la efectividad para la estabilización de la fase tetragonal a temperatura ambiente, ya que se pudo reducir el tiempo y la temperatura requeridos para tal fin comparado con CC. El incremento en la cantidad de combustible hasta 3,5φ favorece a la reducción de ambas variables experimentales. Adicionalmente, se observó que el método presenta dificultades para la formación de la fase de interés cuando transcurre un mes después de la obtención del polvo precursor, esto podría estar relacionado con algún proceso de degradación en la muestra.
- En ambos métodos de síntesis se observó una morfología con estructura porosa y en particular se pudo identificar una mejora en la homogeneidad de los granos a partir de la síntesis por GC. Sin embargo, el incremento en la cantidad de glicina hasta 3,5φ redujo la porosidad respecto de las síntesis con menor cantidad de glicina, ya que aumentó la aglomeración de los granos y la heterogeneidad de la microestructura en las muestras.
- En GC se identificó una relación de compromiso para la concentración del combustible de tal manera que fuera suficiente para bajar tanto la temperatura como el tiempo de obtención de la fase deseada, pero no demasiado como para reducir la porosidad y homogeneidad en la microestructura de las muestras. Por este motivo se eligió la concentración de 2,6φ como la cantidad de glicina óptima a utilizar en el barrido en composición del sistema, ya que cumple con los requisitos analizados anteriormente.
- El tratamiento térmico implementado en la síntesis por GC mostró una relación de compromiso entre el tiempo y la temperatura para mejorar la efectividad del proceso en el cual se pudiera obtener con buena precisión la fase deseada. En ese sentido se identificó la rampa de 1100 °C – 12 h – 5 °C /min, a partir de la cual se puede asegurar la transformación total de la muestra a la estructura monofásica tetragonal $P4/mmm$, sin un aumento considerable en el tamaño de grano.
- Teniendo en cuenta estos resultados, se logró determinar que para la síntesis del compuesto $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ con estructura tetragonal y grupo espacial $P4/mmm$, es conveniente implementar el método de GC con 2,6φ de glicina y un tratamiento térmico final de 1100 °C – 12 h a 5 °C/min en aire. Se pudo identificar la mejora en la efectividad de la síntesis a partir de este método comparado con CC respecto al tiempo y temperatura del proceso. Adicionalmente, este método mostró mejores resultados asociados a la morfología y homogeneidad de los polvos sintetizados.

Capítulo 4

Barrido en composición del sistema tipo perovskita $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$

En este capítulo se implementa el método de síntesis desarrollado en el capítulo anterior para realizar el barrido en composición del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$. Esto se hace con el objetivo de avanzar en la investigación de un material óptimo para electrodos en una celda simétrica S-SOFC.

El desarrollo de las S-SOFCs implica superar retos importantes en el diseño de los materiales para los electrodos, ya que el mismo material debe tener un excelente rendimiento como ánodo y cátodo, además de una elevada actividad catalítica tanto para las reacciones de oxidación del combustible (FOR, *Fuel Oxidation Reaction*) como de reducción del oxígeno (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*). También debe tener conductividades electrónicas y de iones de oxígeno razonables, así como coeficientes de expansión térmica similares tanto en atmósferas reductoras como en oxidantes, comparables con el material del electrolito.

Durante la caracterización de los materiales se utiliza no solamente la técnica de XPD para tener control acerca de las propiedades estructurales del sistema, sino también tres técnicas complementarias que permiten identificar el entorno de los cationes y sus respectivos estados de oxidación, así como también el efecto del tratamiento térmico en atmósfera reductora para algunas de las composiciones importantes del sistema. Se trata de la técnica de absorción de rayos x (XANES, *X-ray absorption near edge structure*), espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) y reducción a temperatura programada (TPR, *Temperature-Programmed Reduction*), las cuales resultaron fundamentales como complemento para la comprensión del ordenamiento atómico en función de la composición.

A partir del barrido en composición en el sitio B de la perovskita, no solo se pudo avanzar en el conocimiento del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ desde el punto de vista estructural sino que además se pudo identificar un material prometedor como electrodo en una celda S-SOFC.

4.1. Caracterización cristalográfica del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 1$) por XPD

Todas las muestras sintetizadas a partir del método desarrollado en el capítulo anterior (GC) fueron caracterizadas inicialmente por XPD de manera cualitativa. Los difractogramas obtenidos de estas mediciones se observan en la figura 4.1. La muestra con $x = 0$ tiene compuestos de $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ y Co_3O_4 estables a temperatura ambiente con fases hexagonal ($R\bar{3}2$) y cúbica ($Fd\bar{3}m$) respectivamente [135], [136]. La muestra con $x = 0,05$ reproduce de forma homogénea y monofásica la estructura obtenida durante la puesta a punto del método de síntesis, es decir la tetragonal con grupo espacial $P4/mmm$ y su pico principal en $32,7^\circ$ (2θ). Para $x = 0,10$ se

mantiene la misma estructura anterior como mayoritaria con una segregación mínima de la fase que corresponde a la formación de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-6}$ con su celda unitaria tetragonal y grupo espacial $I/4m$, [90], la cual aumenta con el porcentaje de Mo hasta estabilizarse sin impurezas en $x = 0,45$. En este caso, el pico principal se encuentra en $32,1^\circ$, es decir que con el incremento de Mo, se observa un desplazamiento del pico principal del sistema hacia ángulos menores, esto puede atribuirse a una mayor concentración de Co^{2+} comparado con la muestra de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-6}$, ya que tiene un radio iónico mayor que el Co^{3+} y el Mo^{6+} . En ese sentido se observa como disminuye la proporción de la fase tipo perovskita simple para $x = 0,20$; $0,30$ y $0,40$, hasta que desaparece completamente en $x = 0,45$. Seguidamente, para $x=0,50$ continúa la $I/4m$ como fase mayoritaria con una traza de otra estructura tetragonal con grupo espacial $I4_1/a$ también conocida como Sheelita y que corresponde al compuesto SrMoO_4 [80], [137]. Esta segregación se produce probablemente porque el material con una relación 1:1 de Co:Mo, tiene dificultades para alojar Mo^{6+} cuando una parte importante del Co existe como Co^{3+} . Basándose en consideraciones de equilibrio de carga, es evidente que una perovskita doble con una proporción 1:1 de Co a Mo, donde el Mo tiene un estado de oxidación +6, requeriría que el Co estuviera exclusivamente en el estado de oxidación +2 sin vacantes de oxígeno ($\delta = 0$). Este escenario es improbable debido a que la síntesis se produce en una atmósfera de aire. Sin embargo, la segregación de SrMoO_4 disminuye el contenido de Mo^{+6} en la estructura de perovskita doble y en consecuencia, disminuye la carga positiva total de los cationes metálicos, permitiendo la presencia tanto de Co^{+2} como de Co^{+3} . Este ajuste admite teóricamente hasta un 36% de Co^{3+} y un 64% de Co^{2+} según los cálculos de equilibrio de carga para la muestra $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-6}$. Las posiciones de los picos de Bragg en las muestras de doble perovskita ($X \geq 0,45$) son muy cercanas, lo que sugiere una composición y una proporción similar de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ en la fase. En las secciones 4.2 y 4.3 se llevará a cabo un análisis detallado de la especiación de Co y Mo, junto con su correlación con las propiedades estructurales del sistema. El porcentaje de fase tipo Sheelita aumenta con el incremento de Mo, hasta que se obtiene completamente monofásica para $x = 1$.

Como resumen parcial de esta primera caracterización estructural, es importante destacar que a partir del barrido en composición e implementando la síntesis por GC en aire se estabilizaron a temperatura ambiente tres muestras con fases cristalinas completamente monofásicas, las cuales conforman la estructura principal del sistema. Se trata de los polvos con $x = 0,05$; $0,45$ y $1,00$; todos con estructuras tetragonales y grupos espaciales $P4/mmm$, $I/4m$ e $I4_1/a$ respectivamente. El primero corresponde al compuesto con estructura tipo perovskita simple $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-6}$, el segundo a la doble perovskita $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-6}$ y el tercero a la fase Sheelita de SrMoO_4 .

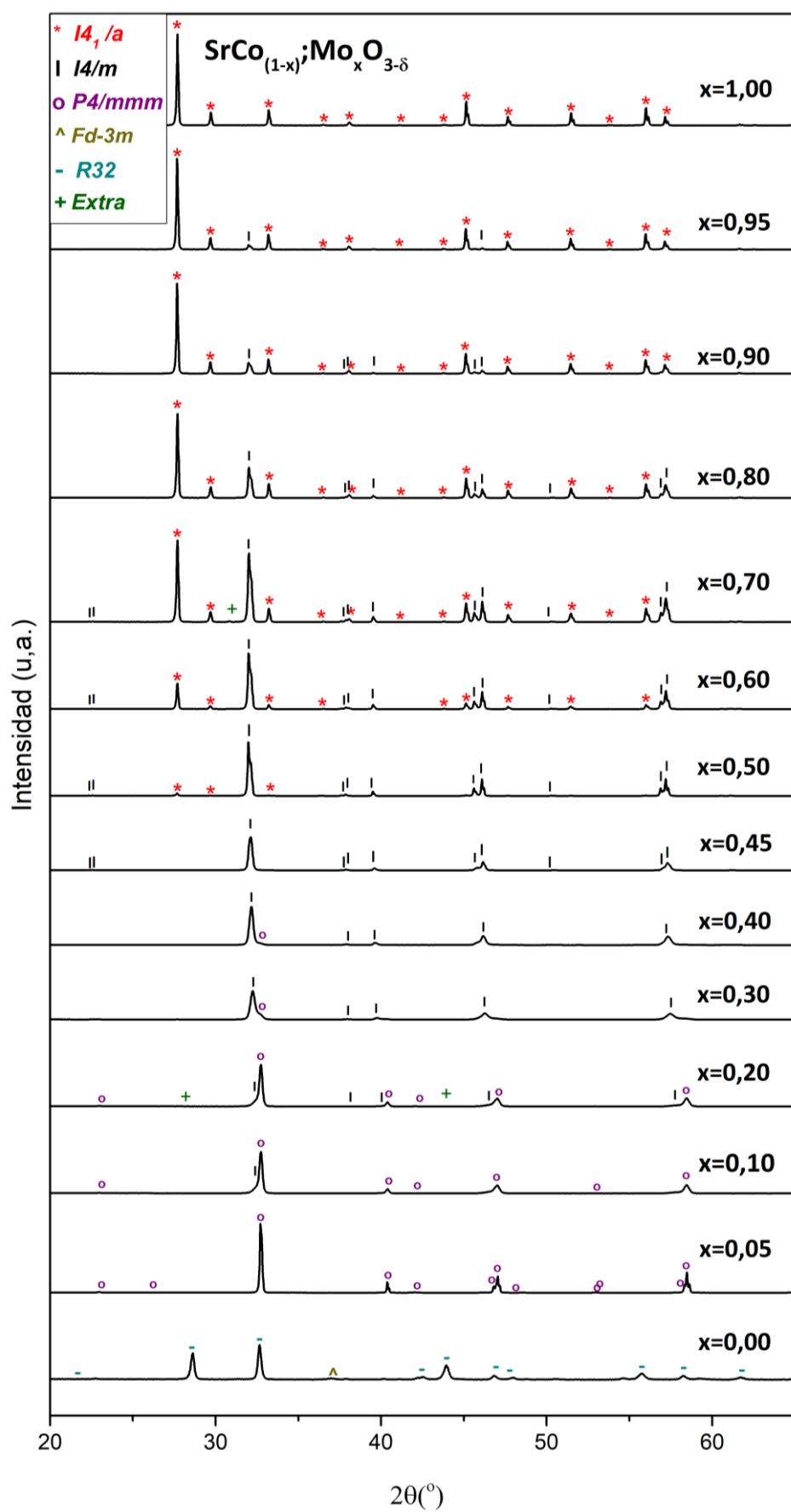


Figura 4. 1. Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 0,95; 1,00$).

A partir de las muestras obtenidas para cada composición del sistema, se hizo un análisis cuantitativo de la proporción de fases que conforman cada compuesto. Para ello se implementó el método de refinamiento Rietveld en cada una de las muestras y se pudo obtener la información contenida en la tabla 4.1. Allí se observan los detalles acerca de los sistemas cristalinos, grupos espaciales, parámetros de red y fracción de fases obtenidas para cada composición del sistema. Adicionalmente, con esta información se realizó el gráfico de la figura 4.2. donde se puede observar la variación de los parámetros de red en cada una de las fases presentes con el incremento del porcentaje de molibdeno (Mo) en la perovskita.

Tabla 4. 1. Parámetros cristalográficos obtenidos para el sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0-1$.

Composición X	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)	Fracción de fase (%)
0,00	H ⁽¹⁾	<i>R32</i>	$a = b = 9,511(2); c = 12,430(2)$	98
	C ⁽²⁾	<i>Fd-3m</i>	$a = b = c = 8,073(2)$	2
0,05	T ⁽³⁾	<i>P4/mmm</i>	$a = b = 3,8591(2); c = 7,7527(3)$	100
0,10	T	<i>P4/mmm</i>	$a = b = 3,8603(4); c = 7,7515(8)$	64
	T	<i>I4/m</i>	$a = b = 5,529(1); c = 7,722(3)$	36
0,20	T	<i>P4/mmm</i>	$a = b = 3,8584(6); c = 7,772(1)$	43
	T	<i>I4/m</i>	$a = b = 5,5269(9); c = 7,864(1)$	57
0,30	T	<i>P4/mmm</i>	$a = b = 3,8702(6); c = 7,813(2)$	22
	T	<i>I4/m</i>	$a = b = 5,5474(6); c = 7,8942(8)$	78
0,40	T	<i>P4/mmm</i>	$a = b = 3,872(1); c = 7,820(5)$	7
	T	<i>I4/m</i>	$a = b = 5,5596(5); c = 7,9120(7)$	93
0,45	T	<i>I4/m</i>	$a = b = 5,5556(6); c = 7,9164(8)$	100
0,50	T	<i>I4/m</i>	$a = b = 5,5671(1); c = 7,9513(2)$	95
	T	<i>I4₁/a</i>	$a = b = 5,3967(3); c = 12,037(1)$	5
0,60	T	<i>I4/m</i>	$a = b = 5,5685(2); c = 7,9519(2)$	77
	T	<i>I4₁/a</i>	$a = b = 5,3959(2); c = 12,0430(4)$	23
0,70	T	<i>I4/m</i>	$a = b = 5,5690(2); c = 7,9523(3)$	57
	T	<i>I4₁/a</i>	$a = b = 5,3966(2); c = 12,0422(5)$	43
0,80	T	<i>I4/m</i>	$a = b = 5,5683(2); c = 7,9517(2)$	37
	T	<i>I4₁/a</i>	$a = b = 5,3969(2); c = 12,0368(3)$	63
0,90	T	<i>I4/m</i>	$a = b = 5,5680(2); c = 7,9490(3)$	19
	T	<i>I4₁/a</i>	$a = b = 5,3965(2); c = 12,0366(4)$	81
0,95	T	<i>I4/m</i>	$a = b = 5,5679(3); c = 7,9493(4)$	8
	T	<i>I4₁/a</i>	$a = b = 5,3966(1); c = 12,0341(3)$	92
1,00	T	<i>I4₁/a</i>	$a = b = 5,3971(2); c = 12,0312(4)$	100

⁽¹⁾ Hexagonal, ⁽²⁾ Cúbico, ⁽³⁾ Tetragonal

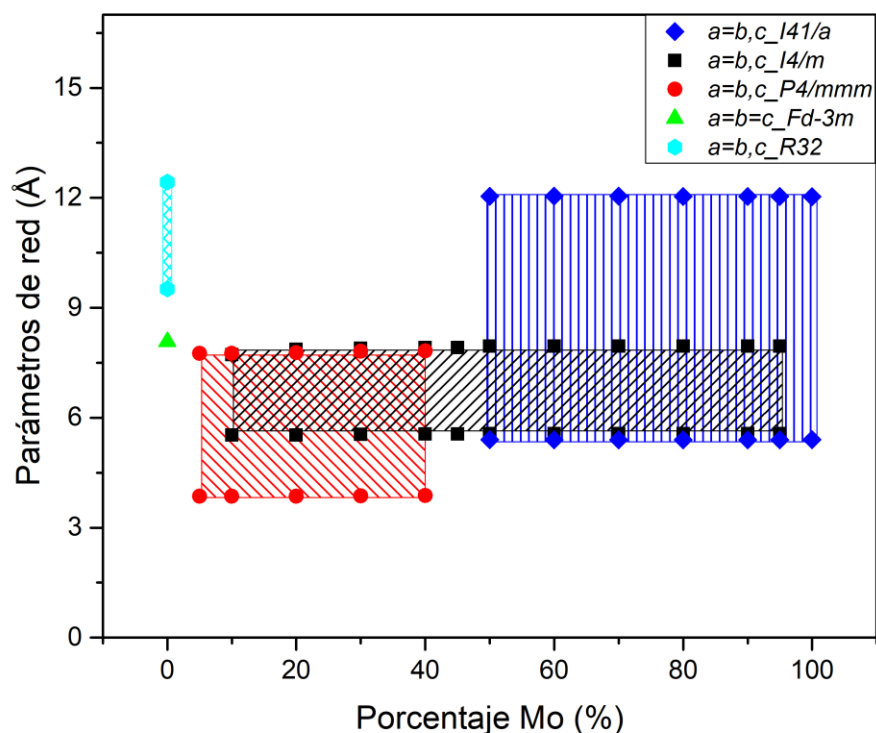


Figura 4. 2. Variación de los parámetros de red que corresponden a las fases presentes en el sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0-1$.

En la figura 4.2 se puede observar con mayor claridad la superposición de las tres fases principales que componen al sistema ($P4/mmm$, $I4/m$ e $I4_1/a$), así como también la existencia de estas mismas estructuras en condiciones monofásicas para determinados valores de concentración de Mo (5, 45 y 100%).

La figura 4.3 presenta el ajuste del refinamiento Rietveld para los compuestos monofásicos mencionados anteriormente, mostrando un buen acuerdo entre el ajuste y los datos experimentales para las tres muestras, con sus respectivos grupos espaciales identificados durante el proceso. Por su parte, en la figura 4.4 se ilustran las celdas unitarias correspondientes a cada estructura cristalina, con los iones posicionados en los sitios de Wyckoff. Además, se observa cualitativamente un incremento en el radio iónico de los O^{2-} y una disminución en los de Sr^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} y Mo^{6+} , como consecuencia de los enlaces presentes en cada celda unitaria.

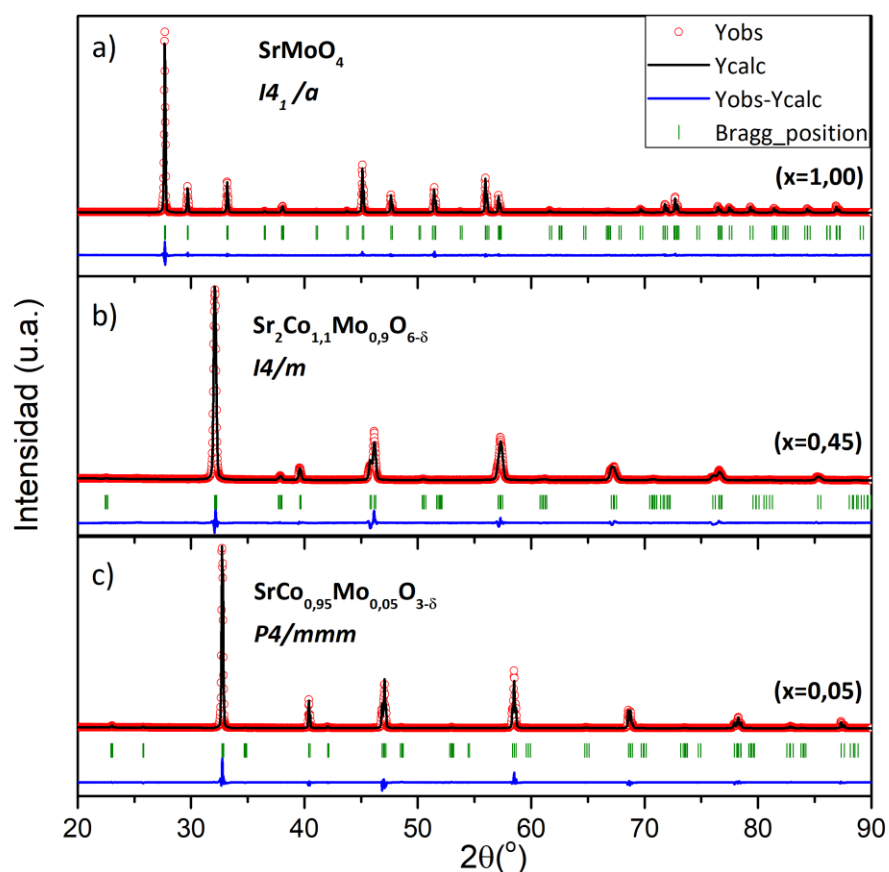


Figura 4. 3. Ajuste refinamiento Rietveld de las muestras a) SrMoO_4 , b) $\text{SrCo}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$ y c) $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$.

Los resultados obtenidos a partir del refinamiento realizado para las muestras $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$ y SrMoO_4 , es decir con $x=0,05$; $0,45$ y 1 respectivamente están registrados en la tabla 4.2. Allí se pueden identificar todos los detalles relacionados con las tres estructuras cristalinas principales del sistema, así como también los factores de acuerdo obtenidos para cada refinamiento.

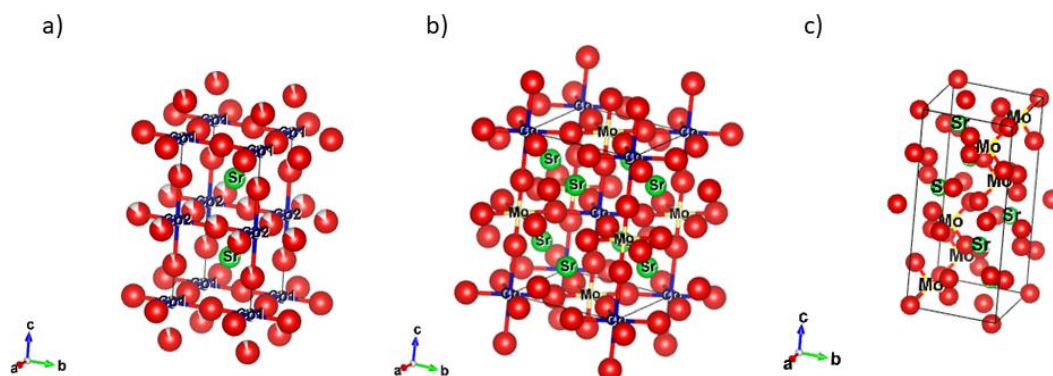


Figura 4. 4. Celdas unitarias de a) $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, b) $\text{SrCo}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$ y c) SrMoO_4 .

Tabla 4. 2. Datos obtenidos del ajuste por el método de Rietveld para las muestras a) SrMoO_4 , b) $\text{SrCo}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6,6}$ y c) $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3,6}$.

a) SrMoO₄ . Grupo espacial: $I4_1/a$, parámetros de red: $a = b = 5,3971(2) \text{ \AA}$, $c = 12,0312(5) \text{ \AA}$ y volumen de celda: $V = 350,46(2) \text{ \AA}^3$						
Átomo	Sitio Wyckoff	x	y	z	Biso($\text{\AA}^2$)	Occ
Sr	4b	0	0,25	0,625	0,81(7)	1
Mo	4a	0	0,25	0,125	0,56(6)	1
O	16f	0,235(2)	0,115(1)	0,0477(5)	1,9(2)	1
Factores de acuerdo: $R_p = 11,70\%$, $R_{wp} = 16,80\%$, $R_{exp} = 8,90\%$, $\chi^2 = 3,55$						
b) Sr₂Co_{1,1}Mo_{0,9}O_{6,6} . Grupo espacial: $I4/m$, parámetros de red: $a = b = 5,5556(6) \text{ \AA}$, $c = 7,9164(8) \text{ \AA}$, volumen de celda: $V = 244,33(4) \text{ \AA}^3$						
Átomo	Sitio Wyckoff	x	y	Z	Bov($\text{\AA}^2$)	Occ
Sr	4d	0	0,5	0,25	1,68(3)	1
Co1	2a	0	0	0	1,68(3)	1
Mo	2b	0	0	0,5	1,68(3)	0,9
Co	2b	0	0	0,5	1,68(3)	0,1
O1	4e	0	0	0,301(1)	1,68(3)	1
O2	8h	0,291(2)	0,234(1)	0	1,68(3)	1
Factores de acuerdo: $R_p = 6,37\%$, $R_{wp} = 8,86\%$, $R_{exp} = 3,00\%$, $\chi^2 = 8,71$						
c) SrCo_{0,95}Mo_{0,05}O_{3,6} . Grupo espacial: $P4/mmm$, parámetros de red: $a = b = 3,8592(2) \text{ \AA}$, $c = 7,7530(3) \text{ \AA}$ y volumen de celda: $V = 115,471(8) \text{ \AA}^3$						
Átomo	Sitio Wyckoff	x	y	Z	Biso($\text{\AA}^2$)	Occ
Sr	2h	0,5	0,5	0,25918(3)	1,58(4)	1
Co1	1a	0	0	0	0,8(1)	0,93
Mo1	1a	0	0	0	0,8(1)	0,07
Co2	1b	0	0	0,5	0,2(1)	0,97
Mo2	1b	0	0	0,5	0,2(1)	0,03
O1	2f	0,5	0	0	1,29	1
O2	2g	0	0	0,760(1)	1,29	0,94
O3	2e	0,5	0	0,5	1,29	0,85
Factores de acuerdo: $R_p = 13,60\%$, $R_{wp} = 15,20\%$, $R_{exp} = 4,24\%$, $\chi^2 = 12,79$						

De estas tres composiciones, resulta de mucho interés la que corresponde a la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$. Este compuesto puede llegar a ser prometedor como material de electrodo en las celdas S-SOFCs por dos razones importantes, la primera tiene que ver con la relación de Co y Mo en el sitio B de la perovskita, ya que como se mencionó anteriormente, hay registro de materiales con buena performance electroquímica a partir de cobaltitas de Sr para cátodos y de molibdatos de Sr para ánodos, es decir que en una relación cercana al 1:1 de Co:Mo existe la posibilidad de identificar un material con características óptimas para su implementación como electrodo en una celda simétrica, que cumpla con los requerimientos necesarios para la oxidación del combustible en el ánodo y la reducción del oxígeno en el cátodo. La segunda razón está relacionada con la calidad cristalográfica del compuesto, ya que se pudo conseguir un material monofásico en aire a temperatura ambiente, de lo cual no se tiene registro hasta el momento en la literatura. Todos los compuestos reportados actualmente con la fase tipo doble perovskita ($I4/m$) necesitaron tratamientos térmicos en atmósfera reductora para conseguir un material completamente monofásico [70], [90].

En ese sentido, con el fin de analizar en detalle la estabilización de esta estructura a temperatura ambiente y en aire, se estudia la variación de los parámetros de red en función de la concentración de Mo, tal como se muestra en la figura 4.5.

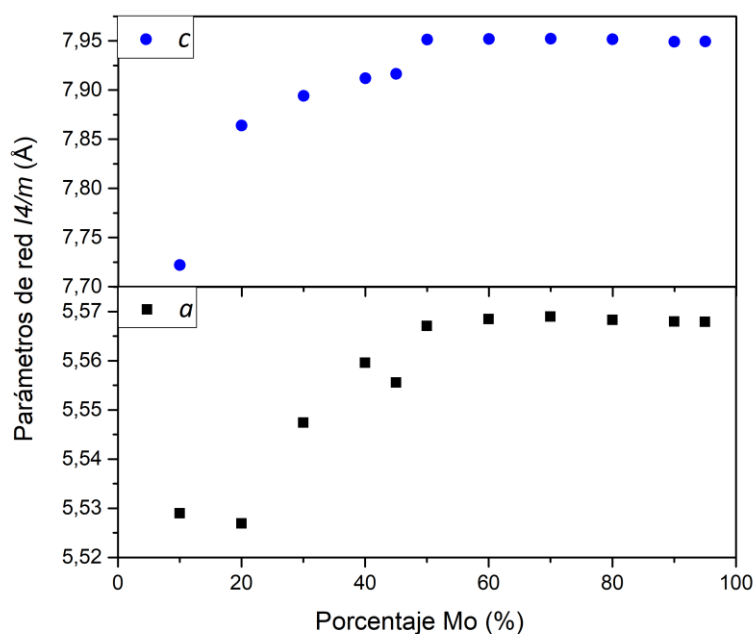


Figura 4. 5. Variación de los parámetros de red que corresponden a la fase tipo doble perovskita con estructura tetragonal y grupo especial $I4/m$ del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,95$).

A partir de la figura anterior se puede identificar un crecimiento de los parámetros de red en la estructura tetragonal de la doble perovskita con el incremento de la concentración de Mo hasta un 40%. Sin embargo, al alcanzar un 45% de Mo, se observa una ligera disminución en el valor de a y un aumento en c , lo cual modifica un poco la tendencia de crecimiento vista con el incremento de Mo. Esto puede estar relacionado con la variación en la relación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ mencionada anteriormente donde se observa que probablemente la estructura completamente pura, sin segregación de fases secundarias, tiene mayor concentración de Co^{2+} en la fase cristalina respecto de la perovskita simple, pero menor respecto de la estructura doble perovskita con segregación de la fase sheelita. En ese sentido, con 50% de Mo aumenta nuevamente el valor de ambos parámetros ($a=b$ y c), pero se mantiene relativamente constante para el resto de las composiciones ($x \geq 0.5$), lo que permite tener una idea de la concentración máxima de Mo que se puede incorporar en esta fase, ya que para concentraciones mayores hay una segregación e incremento en la proporción de la fase Sheelita, que corresponde al compuesto SrMoO_4 .

Con el objetivo de seguir estudiando este compuesto y los motivos por los cuales se pudo estabilizar la estructura tipo doble perovskita pura con un déficit de Mo en el sitio B, se hace un análisis a partir de las técnicas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS) y absorción de rayos x (XANES).

4.2. Caracterización por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, XPS

Durante la implementación de esta técnica de caracterización, se hizo énfasis especialmente en la muestra de doble perovskita, tanto en su forma monofásica como con segregación de la fase Sheelita, así como también en la perovskita simple. El objetivo fue correlacionar las especies identificadas en la superficie de las muestras con el ordenamiento atómico previamente determinado mediante XPD.

La figura 4.6 muestra los espectros XPS de Co 2p para $\text{SrCo}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$. Se puede observar la presencia de picos espectrales de Co^{2+} y Co^{3+} , con una contribución dominante de Co^{2+} . Cada espectro presenta dos picos prominentes, que pueden atribuirse a los niveles de desdoblamiento de espín-órbita $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, respectivamente. Mediante la deconvolución de los espectros, fue posible identificar dos pares de dobletes espín-órbita indicativos tanto de cationes de Co^{2+} como de Co^{3+} , acompañados de cuatro satélites shake-up [138], [139], [140], [141], [142]. Los picos ubicados en 780,7 eV y 796,4 eV corresponden a Co^{3+} , mientras que los picos a 782,6 eV y 798,3 eV se deben a Co^{2+} . Mediante este análisis, fue posible determinar la relación de concentración de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ y, en consecuencia, el estado de oxidación del Co, dando como resultado $+2,4 \pm 0,1$ para todas las muestras. Esto indica que efectivamente coexisten ambas especies en las tres muestras analizadas. Las relaciones $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ para las composiciones $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co};\text{Mo})\text{O}_{6-\delta}$ fueron de 1,45 y 1,40 respectivamente, mientras que la muestra de perovskita simple $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ mostró un valor ligeramente superior de 1,51. Estos valores no son completamente consistentes con las hipótesis planteadas por XPD, pero esto puede ser debido a que la técnica XPS analiza únicamente la superficie de la muestra. La figura 4.7 muestra los

espectros XPS de Mo 3d para las tres composiciones mencionadas anteriormente. En este caso, sólo se detectaron picos espectrales de Mo⁶⁺ en todas las muestras a 232,2 eV y 235,3 eV correspondientes a 3d_{5/2} y 3d_{3/2} respectivamente [78], [80], [143], [144], [145]. Este resultado sí concuerda con el análisis realizado mediante XPD, ya que se observó que las estructuras cristalinas estabilizadas a temperatura ambiente presentaban una estequiometría que sugería la presencia de este catión.

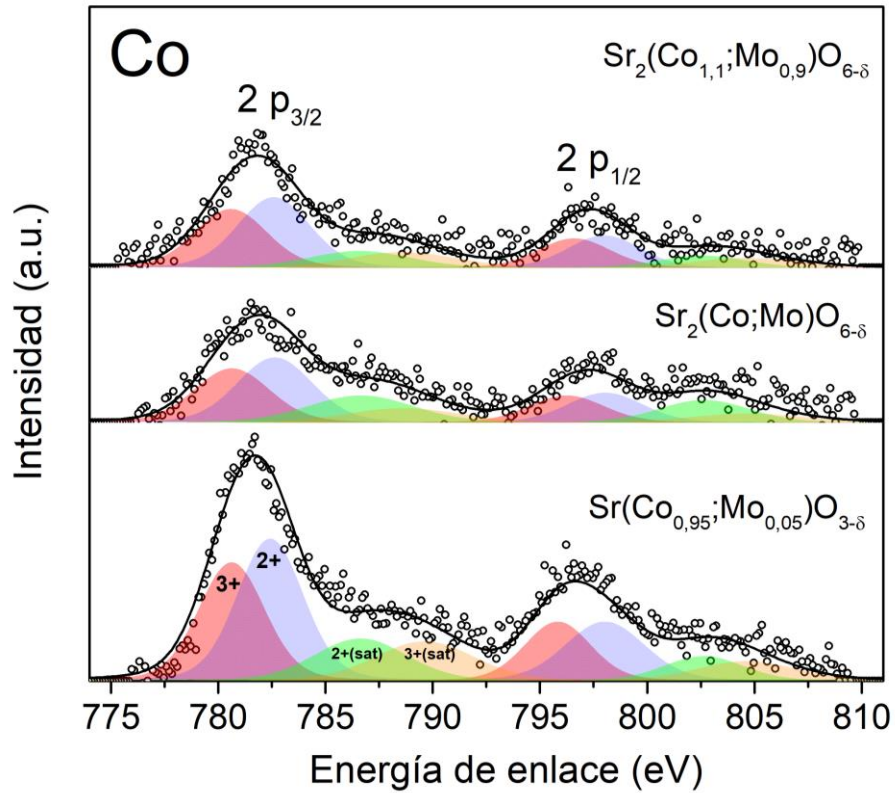


Figura 4. 6. Espectros XPS de Co 2p para las muestras $\text{SrCo}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2\text{Co}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_{6-\delta}$.

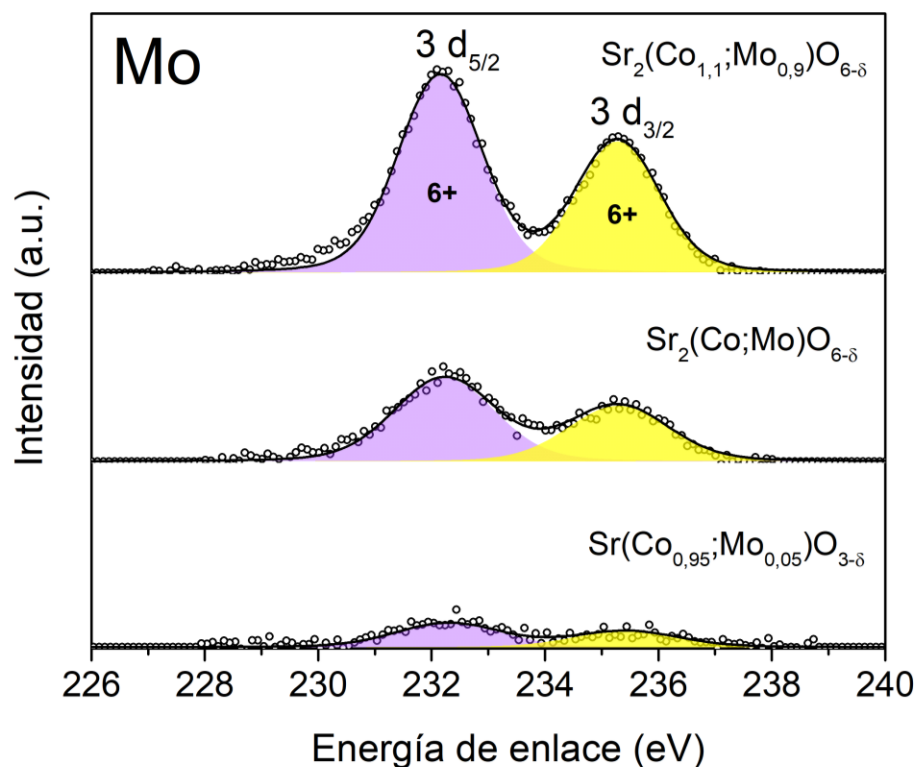


Figura 4. 7. Espectros XPS de Mo 3d para las muestras $\text{SrCo}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2\text{Co}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_{6-\delta}$.

De acuerdo a los resultados presentados en esta sección, es importante remarcar que la técnica XPS sólo proporciona información superficial. Por lo tanto, también se llevó a cabo un estudio de espectroscopía de absorción de rayos X XANES en los bordes K del Co y el Mo para obtener información a gran escala.

4.3. Caracterización de por espectroscopía de absorción de rayos x, XANES

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de las mediciones realizadas por XANES, donde se observan los espectros de absorción tanto de la doble perovskita monofásica $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1.1};\text{Mo}_{0.9})\text{O}_{6-\delta}$ como de la muestra con segregación de la fase Sheelita $\text{Sr}_2(\text{Co};\text{Mo})\text{O}_{6-\delta}$. Las figuras 4.8 y 4.9 muestran los espectros XANES en los bordes K de Co y K de Mo, respectivamente, comparados con los espectros de algunos compuestos de referencia. Todas estas medidas se realizaron a temperatura ambiente en aire.

En el caso del borde K del Co, se observa en la figura 4.8 que ambas muestras tienen una energía de borde de absorción (E_0) con un valor que se encuentra cerca de los valores correspondientes a los materiales de referencia CoO y LaCoO_3 , los cuales presentan estados de oxidación del Co de +2 y +3, respectivamente. En la tabla 4.3 se encuentran clasificados los valores de energía (eV) obtenidos para cada borde de absorción. A partir de estos resultados, se hizo el análisis de la primera y la segunda derivada de los espectros XANES, con la relación lineal reportada por Napolitano et al. [146] para E_0 en función del estado de oxidación del Co. De esta manera se

pudo determinar que ambas muestras exhibían un estado de oxidación para el Co de $+2,4 \pm 0,1$, lo cual es consistente con los resultados obtenidos previamente por XPS.

Los resultados de este análisis a partir de la energía E0 se compararon con los determinados mediante un método integral reportado por Capehart et al. [147], que fue utilizado para un trabajo anterior en el que se realizó un estudio de especiación de hierro y cobalto en nanomateriales $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [148]. Ambos métodos arrojaron los mismos valores de estado de oxidación del Co, confirmando así la presencia de especies tanto de Co^{2+} como de Co^{3+} . Cabe mencionar que el método integral arrojó un estado de oxidación del Co de $+2,7 \pm 0,1$ para la muestra de perovskita simple $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$, lo que concuerda con los desplazamientos de los picos de difracción observados por XPD. Este estado de oxidación superior no se detectó mediante XPS; sin embargo, es importante tener en cuenta que la espectroscopía XANES proporciona información en volumen, mientras que la técnica XPS sólo estudia la superficie. Actualmente se está realizando un estudio detallado de XANES resuelto en el tiempo en función de la temperatura y bajo diferentes atmósferas, que se publicará a su debido tiempo.

La figura 4.9 presenta los espectros XANES en el borde K del Mo. Las muestras $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ mostraron espectros muy similares, con un valor E0 casi igual al de MoO_3 (material de referencia para Mo^{6+}), lo que indica que el Mo se encuentra en un estado de oxidación +6 en ambas muestras. El valor E0 determinado para las muestras medidas (20.016,4 eV), es también muy similar a los reportados en la literatura para compuestos Mo^{6+} [149].

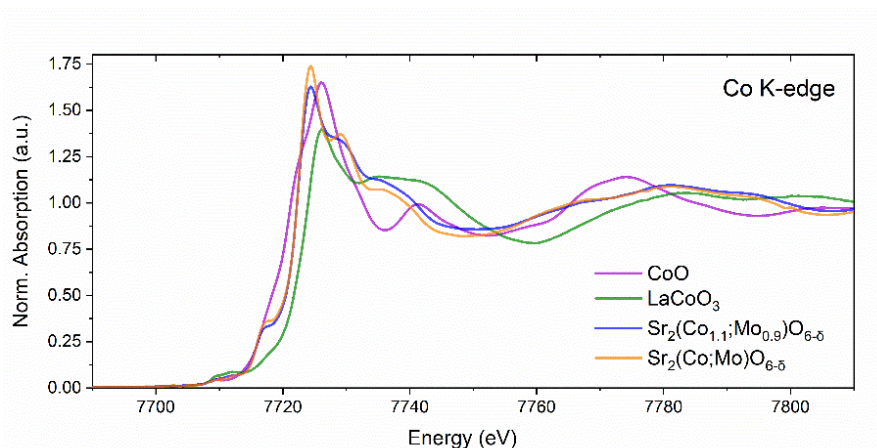


Figura 4. 8. Espectros XANES normalizados en el borde K de Co de las muestras $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ comparados con los correspondientes a los espectros de referencia de CoO y LaCoO_3 .

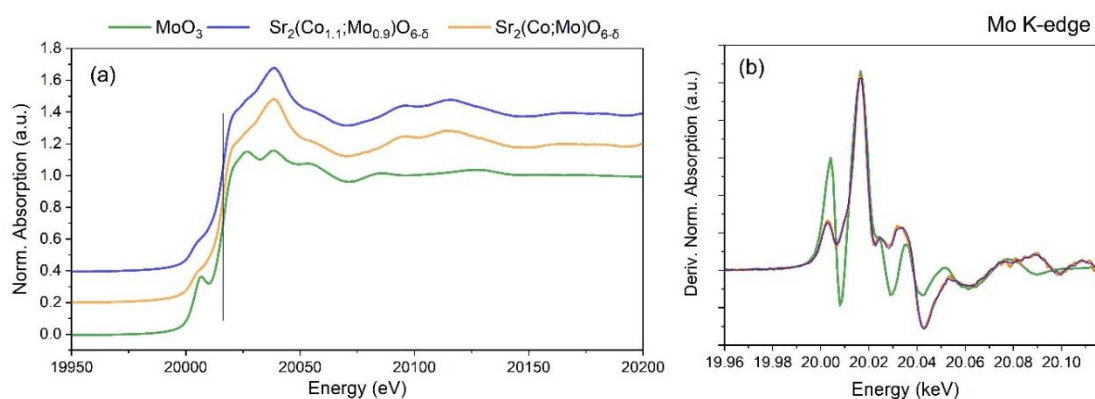


Figura 4. 9. a) Espectros XANES normalizados en el borde K de Mo de las muestras $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1.1};\text{Mo}_{0.9})\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ comparados con el espectro de MoO_3 como material de referencia. (b) Primera derivada de los tres espectros.

Tabla 4. 3 Resumen de los resultados determinados por el estudio de espectroscopía XANES.

	E0 Co K (eV)	E0 Mo K (eV)	Estado oxidación Co	Estado oxidación Mo
$\text{Sr}_2(\text{Co}_{1.1};\text{Mo}_{0.9})\text{O}_{6-\delta}$	7.722,9	20.016,5	$+2,4 \pm 0,1$	$+6,0 \pm 0,1$
$\text{Sr}_2(\text{Co}_1;\text{Mo}_1)\text{O}_{6-\delta}$	7.722,9	20.016,5	$+2,4 \pm 0,1$	$+6,0 \pm 0,1$
CoO	7.721,4	-	2	-
LaCoO ₃	7.724,5	-	3	-
MoO ₃	-	20.016,6	-	6

A partir de los espectros obtenidos por XANES para los bordes de absorción K tanto del Co como del Mo en las dos muestras estudiadas, se pudo confirmar el estado de oxidación 6+ para el Mo y la presencia de estados de oxidación +3 y +2 del Co tanto en la perovskita simple como en la doble perovskita.

Después de analizar el diagrama de fases de $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 1$) en aire e identificar la región de estabilidad de la estructura tipo doble perovskita para concentraciones intermedias de cobalto y molibdeno con sus respectivos estados de oxidación, se procedió a estudiar su comportamiento bajo atmósfera reductora. En ese sentido, con el objetivo de caracterizar los procesos de reducción y establecer una correlación con las propiedades estructurales del sistema, se empleó la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) para algunas concentraciones del mismo. Los resultados obtenidos se presentan y discuten a continuación.

4.4. Análisis TPR del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,50; 0,95; 1,00$)

En esta sección del trabajo se presentan los resultados obtenidos a partir del análisis por reducción a temperatura programada de algunas muestras características del sistema en estudio. Es importante recordar que los polvos estudiados corresponden a los obtenidos a partir

de la combustión durante la síntesis y fueron calcinados en aire a 600°C durante 10h para eliminar los residuos orgánicos, pero no fueron tratados térmicamente en alta temperatura. Las mediciones fueron realizadas en atmósfera de H₂5%-Ar desde temperatura ambiente hasta 900°C.

En la figura 4.10 se observan los perfiles de TPR, donde se puede identificar que las primeras tres muestras ($x=0,00$; $0,05$ y $0,50$) tienen perfiles de reducción similares con picos que representan consumo de H₂ a 280 °C, 390 °C y 820 °C. El primer pico, con un consumo máximo de hidrógeno entre 200 °C y 310 °C, se atribuye a la reducción del catión Co³⁺ en Co²⁺, mientras que el segundo, en el rango de temperaturas entre 310 °C y 500 °C representa la reducción de Co²⁺ en Co⁰ [150], [151], [152], [153]. Posteriormente, el consumo elevado de H₂ en alta temperatura (820 °C) se atribuye a la reducción de SrCO₃ [153]. Además, los polvos con $x=0,05$ y $0,50$ presentan otro pico de reducción a 670 °C y 720 °C respectivamente, que está relacionado con la reducción de Mo⁶⁺ en Mo⁴⁺. Adicionalmente, se observa una descomposición de estas primeras tres muestras en varios óxidos metálicos en lugar de formar cristales individuales de perovskita.

Mientras tanto, los polvos con $x=0,95$ y $1,00$ sólo presentan un proceso de reducción que inicia en 700 °C, donde el consumo de H₂ aumenta de forma continua hasta 900 °C. Este perfil corresponde a la transformación de SrMoO₄ en SrMoO₃, la cual se atribuye a la reducción de Mo⁶⁺ en Mo⁴⁺.

En la figura 4.11 se observa que el consumo total de H₂ en el sistema fue de 7,90 mmol/g, 6,86 mmol/g, 4,01 mmol/g, 4,54 mmol/g y 3,06 mmol/g para $x=0,00$; $0,05$; $0,50$; $0,95$ y $1,00$ respectivamente. Esta disminución del consumo de H₂ con el contenido de Mo está relacionada probablemente con la reducción de varios cationes y en consecuencia, la estabilización de varios óxidos para las tres primeras muestras ($x=0,00$; $0,05$ y $0,50$), en comparación con las últimas dos ($x=0,95$ y $1,00$), en las que se observó un solo proceso de reducción, lo cual requirió menor cantidad de H₂ incorporado en el sistema.

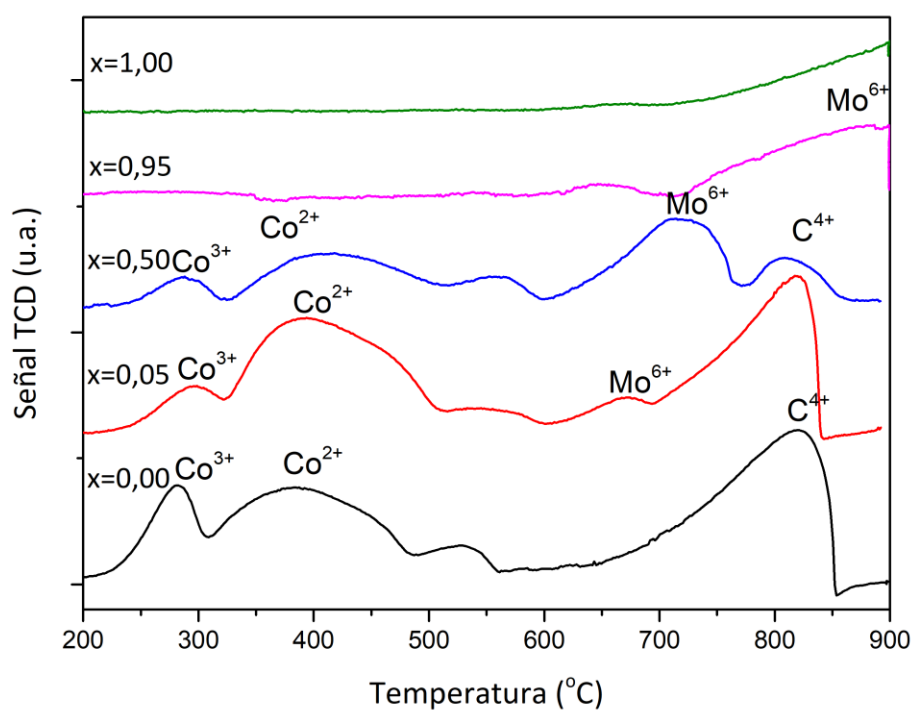


Figura 4. 10. Perfiles TPR obtenidos para las muestras $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,50; 0,95; 1,00$).

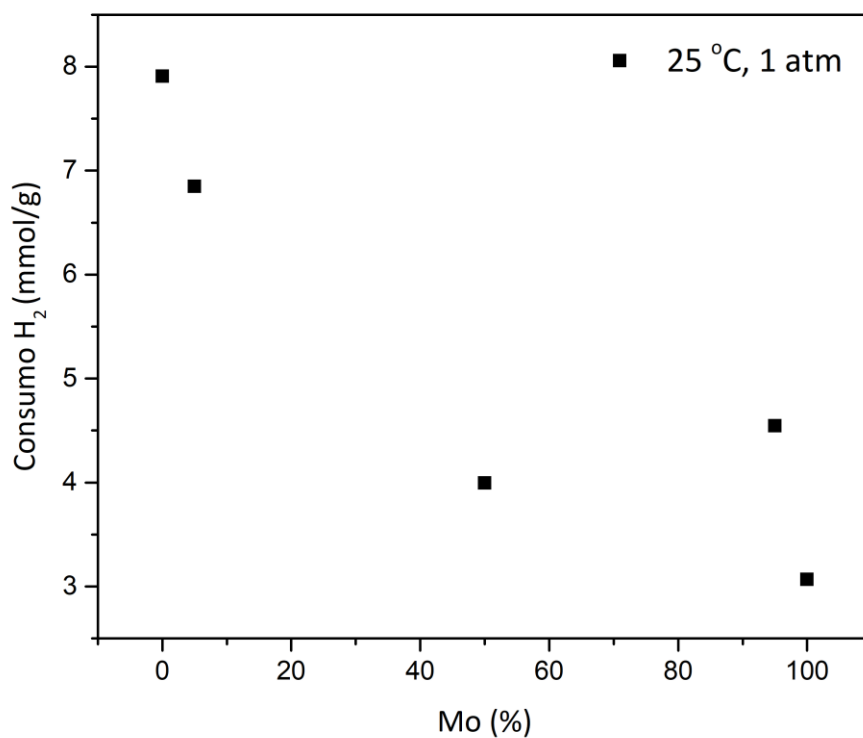


Figura 4. 11. Consumo de H_2 en función del aumento en el porcentaje de Mo para el sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Para comprobar la hipótesis anterior se hizo un estudio acerca de la estructura cristalina de las muestras antes y después del TPR, ya que de esta manera sería posible correlacionar los procesos de reducción con las fases identificadas en los polvos analizados. Para ello se implementó la técnica de XPD en las muestras, a partir de la cual se obtuvieron los difractogramas de las figuras 4.12 y 4.13, que corresponden a las mediciones cualitativas por XPD de los polvos antes y después del TPR respectivamente. En la figura 4.12 se pueden observar los patrones de difracción obtenidos para cada composición del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-6}$, con sus respectivas fases cristalinas antes del TPR y estables a temperatura ambiente. Allí se puede identificar que para las muestras con $x=0,00$ y $0,05$ existe una fase mayoritaria que corresponde al compuesto de SrCO_3 , del cual se pudo identificar una reducción significativa C^{4+} durante el TPR. Asimismo, se observa una fase minoritaria de Co_3O_4 que explica la reducción de Co^{3+} y Co^{2+} . Por otra parte, a partir de $x=0,05$ y hasta $x=1,00$ se identifica la segregación y aumento en la proporción del compuesto de SrMoO_4 del cual también se observó la reducción de Mo^{6+} .

En la figura 4.13 se observan los difractogramas obtenidos después del TPR en los que se puede verificar la estabilización a temperatura ambiente de varios óxidos para las muestras con $x=0,00$; $0,05$ y $0,50$, como producto de la reducción observada anteriormente para Co^{3+} , Co^{2+} y C^{4+} . Además, en $x=0,95$ se pudo estabilizar una fase cúbica del compuesto SrMoO_3 con una segregación mínima de la estructura sheelita. Este difractograma no sólo es consistente con la reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} , identificada durante las mediciones de TPR, sino que además es un resultado positivo para el avance de la investigación en electrodos para celdas SOFCs. Este material con la estructura cúbica en la perovskita y grupo espacial $Pm-3m$, ha demostrado tener buenas propiedades de conducción mixta y electrocatalíticas para la oxidación del combustible (FOR, *Fuel Oxidation Reaction*). De manera que es una buena alternativa como material de ánodo, del cual se ha investigado hasta el momento sus propiedades obtenidas a partir de la síntesis por complejación de cationes [57], [86], [87], [88], pero no así por gelificación combustión, como se implementó en este trabajo. Esta muestra estabilizada de manera monofásica, podría llegar a ser una opción para obtener un ánodo con buena performance para IT-SOFC.

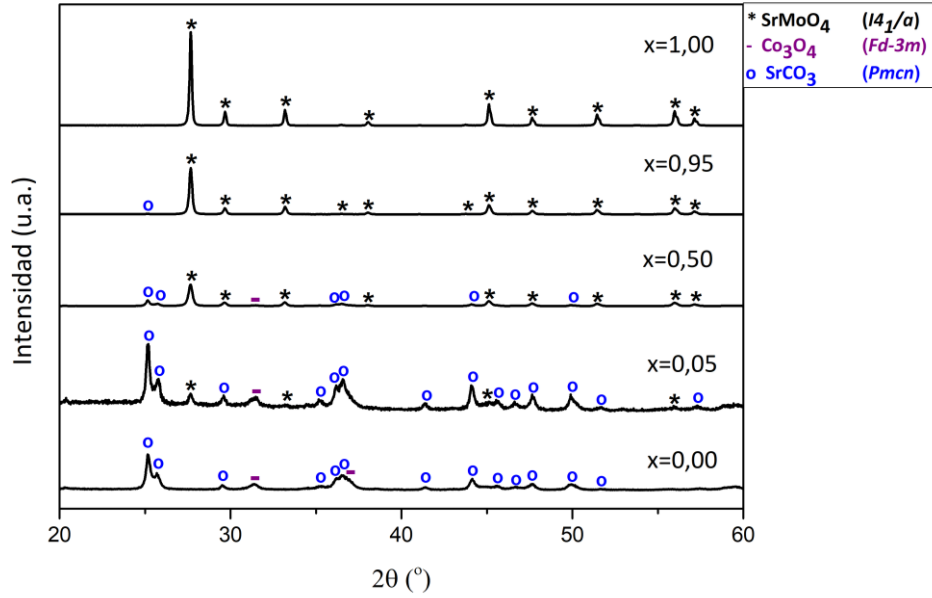


Figura 4. 12. Difractogramas de las muestras $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,50; 0,95; 1,00$), obtenidos antes del TPR.

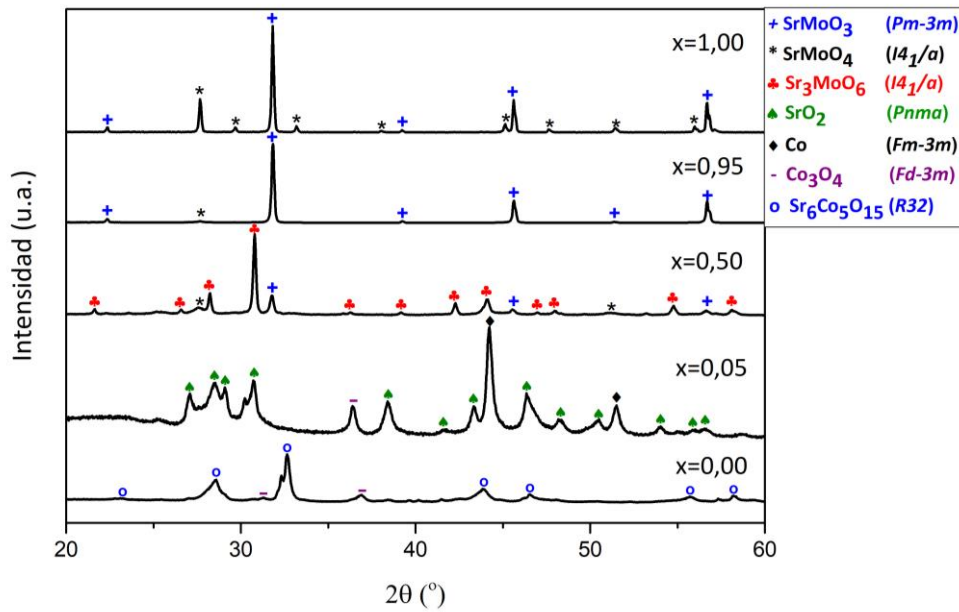


Figura 4. 13. Difractogramas de las muestras $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,50; 0,95; 1,00$), obtenidos después del TPR.

Con el objetivo de estudiar en detalle la muestra mencionada anteriormente, se hizo un análisis a partir del método de Rietveld que permitiera identificar los parámetros cristalográficos de la fase cúbica y comparar dichos valores con los reportados actualmente para esa estructura.

La figura 4.14 muestra el ajuste de los datos experimentales con los calculados. Allí se observa un buen acuerdo del modelo matemático con los datos experimentales en el que se obtuvo un

91,5(4)% de la fase cúbica con grupo espacial $Pm-3m$ y 8,5(1)% de la tetragonal tipo Sheelita $I4_1/a$. Los demás datos obtenidos a partir del ajuste con sus respectivos factores de acuerdo se encuentran registrados en la tabla 4.4. Es importante mencionar que esta muestra se obtuvo después del proceso de reducción producido durante el TPR, el cual es probablemente insuficiente en tiempo y temperatura (rampa máxima de 900 °C durante 15 minutos) para que se produzca la transformación de fase completa en el material. Es por eso que tal vez se puede llegar a obtener una muestra monofásica con un poco más de tiempo y/o temperatura en el sistema.

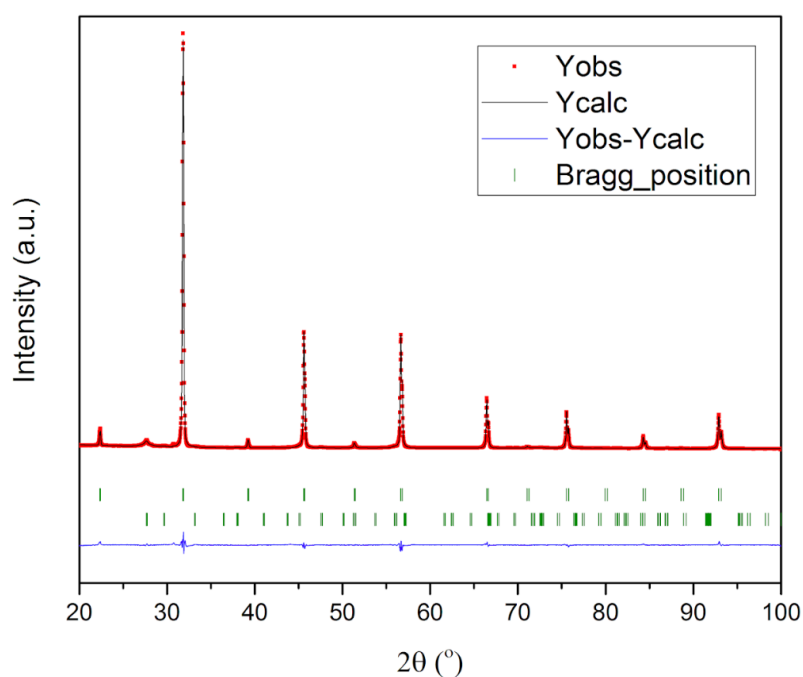


Figura 4. 14. Ajuste refinamiento Rietveld de la muestra $SrMo_{0,95}Co_{0,05}O_{3-\delta}$, obtenida después del TPR. Fase cúbica con grupo espacial $Pm-3m$ que corresponde a $SrMoO_3$.

Tabla 4. 4. Datos obtenidos del ajuste por el método de Rietveld para la muestra $\text{SrMo}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, obtenida después del TPR.

$\text{SrMo}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$. Grupo espacial: $Pm-3m$, parámetro de red: $a = 3.9765(1) \text{ \AA}$ y volumen de celda: $V = 62.879(3) \text{ \AA}^3$. Grupo espacial: $I4_1/a$, parámetros de red: $a = b = 5.403(1) \text{ \AA}$, $c = 12.045(6) \text{ \AA}$ y volumen de celda: $V = 351.6(2) \text{ \AA}^3$						
Fracción de fase para el grupo espacial $Pm-3m$ (%) = 91,5(4)						
Átomo	Sitio Wyckoff	x	y	z	Biso($\text{\AA}^2$)	Occ
Sr	1b	0,5	0,5	0,5	2,28(2)	1
Mo	1a	0	0	0	1,37(2)	0,94
Co	1a	0	0	0	1,37(2)	0,06
O	3d	0,5	0	0	3,23(7)	1
Fracción de fase para el grupo espacial $I4_1/a$ (%) = 8.5(1)						
Átomo	Sitio Wyckoff	x	y	z	Bov($\text{\AA}^2$)	Occ
Sr	4b	0	0,25	0,625	0,84	1
Mo	4a	0	0,25	0,125	0,84	1
O	16f	0,319(8)	0,03(1)	0,044(2)	0,84	1
Factores de acuerdo: $R_p = 7,86\%$, $R_{wp} = 8,99\%$, $R_{exp} = 3,78\%$, $\chi^2 = 5,652$						

A partir de los experimentos TPR para el sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,50; 0,95; 1,00$), realizados durante la etapa del segundo tratamiento térmico, se pudo identificar la estabilización de la fase cúbica con grupo espacial $Pm-3m$ de SrMoO_3 con parámetros cristalográficos similares a los reportados actualmente para este compuesto y del cual se destacan sus propiedades de conducción mixta, así como también su capacidad electrocatalítica para la oxidación del combustible [57], [88], [154].

4.5. Conclusiones preliminares

En este capítulo se hizo el barrido en composición del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-1$) a partir del método de síntesis por gelificación combustión, desarrollado en la etapa anterior. Además, se estableció una correlación entre las especies de Co y Mo con las variaciones en la estructura cristalina a lo largo de todo el sistema. También se analizó el cambio en los estados de oxidación de los cationes en atmósfera reductora y su impacto en las propiedades estructurales de los compuestos. Como conclusiones importantes acerca de este capítulo se pueden mencionar los siguientes ítems:

- Se pudo determinar la caracterización estructural del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-1$), estabilizado en aire a temperatura ambiente. A partir de los resultados obtenidos por XPD

se identificaron tres estructuras cristalinas principales que componen todo el rango de composiciones en el sitio B de la perovskita. Se trata de las fases tetragonales con grupos espaciales $P4/mmm$, $I4/m$ e $I4_1/a$ para las composiciones $x = 0,05$; $0,45$ y $1,00$ respectivamente. Las variaciones estructurales que se presentan durante el barrido en composición, son relaciones porcentuales de estas tres fases cristalinas. En ese sentido, se hizo una cuantificación de dichas estructuras presentes en el sistema para todo el rango de composiciones. Finalmente se destacó el potencial de la doble perovskita (grupo espacial $I4/m$), que corresponde compuesto $Sr_2Co_{1,1}Mo_{0,9}O_{6-\delta}$, como un candidato prometedor para su uso como electrodo en celdas S-SOFCs.

- Se hizo un análisis detallado acerca de la estructura tipo doble perovskita con grupo espacial $I4/m$, a partir del cual se identificó la tendencia creciente de los parámetros de red con el incremento de la concentración de Mo hasta $x = 0,40$. Esto se debe probablemente al aumento en la concentración de Co^{2+} , debido a que tiene un radio iónico mayor que Co^{3+} . Adicionalmente, se observó que para $x = 0,45$ hubo un cambio en la tendencia de crecimiento de los parámetros de red, sin embargo, dichos valores volvieron a aumentar en $x = 0,50$. Desde esta concentración hasta $x = 1,00$, no se registraron cambios significativos en los parámetros de red, lo que sugiere que se ha alcanzado el límite máximo de estos valores en dos aspectos clave del diagrama de fases. El primero es la concentración límite ($x = 0,45$) a partir de la cual la estructura cristalina puede incorporar completamente todos los iones sin segregar fases secundarias, y el segundo corresponde al rango de composiciones en el que la fase Sheelita se desarrolla y crece simultáneamente.
- A partir de la caracterización por XANES, se pudo identificar el estado de oxidación presente del Co y Mo en las estructuras doble perovskita de $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$ y $Sr_2Co_{1,1}Mo_{0,9}O_{6-\delta}$, donde se observó que en ambas muestras se encuentran los cationes Co^{2+} , Co^{3+} y Mo^{6+} . A partir de estos resultados se pudo entender que el exceso de carga positiva en el compuesto $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$ produce la segregación de una fase secundaria que corresponde a $SrMoO_4$. Por este motivo, se pudo entender que el déficit de Mo^{6+} en $Sr_2Co_{1,1}Mo_{0,9}O_{6-\delta}$, conduce a la estabilización de una estructura monofásica, debido a que permite el balance de carga adecuado para tal fin. Adicionalmente, para ambos materiales se encontró un valor de estado de oxidación efectivo para el Co de $+2,4 \pm 0,1$, lo cual es consistente con los resultados obtenidos a partir de la técnica XPS.
- Finalmente, se hizo un estudio acerca del efecto que tiene una atmósfera reductora en el sistema $SrCo_{(1-x)}Mo_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,00$; $0,05$; $0,50$; $0,95$; $1,00$), durante el tratamiento térmico de alta temperatura (hasta $900\text{ }^{\circ}C$ debido a la capacidad instrumental del equipo TPR). Se pudo identificar la reducción de los cationes Co^{3+} , Co^{2+} y Mo^{6+} , así como también su correlación con el consumo de H_2 y las transformaciones de fase que se dieron durante el proceso. A partir de este análisis fue posible identificar una estructura cúbica con grupo espacial $Pm-3m$ para el compuesto $SrMo_{0,95}Co_{0,05}O_{3-\delta}$, del cual se conocen actualmente sus propiedades de conducción mixta y electrocatalíticas para la oxidación del combustible (FOR, *Fuel Oxidation Reaction*). De manera que es una buena alternativa como material de electrodo, sintetizado a partir del método de gelificación combustión, para implementar como posible ánodo en una celda IT-SOFC.

Capítulo 5

Caracterización electroquímica de los electrodos y construcción de una monocelda

Este capítulo aborda la caracterización electroquímica de la perovskita simple $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y la doble perovskita $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ así como también los resultados preliminares de potencia, usando este último compuesto como electrodo en una monocelda S-SOFC de dos cámaras. Es importante recordar que la perovskita simple es el compuesto de referencia para las reacciones de reducción del oxígeno (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*), es decir que tiene buen desempeño como material de cátodo, ya que se ha comprobado su buena performance electroquímica para tal fin [56]. Sin embargo, es la primera vez que se reporta la síntesis de este material mediante el método de gelificación-combustión, lo cual ofrece ventajas en términos de homogeneidad y morfología de los polvos obtenidos, además de favorecer la reducción del tamaño de grano, como se discutió en el capítulo 3 de este trabajo. Adicionalmente, como material de referencia para las reacciones de oxidación de hidrógeno (HOR, *Hydrogen Oxidation Reaction*) se tuvo en cuenta la investigación realizada por Wei et al. [70], en la cual estudiaron la estructura y el rendimiento electroquímico de celdas simétricas de $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1+x};\text{Mo}_{1-x})\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0,1; 0,15; 0,2$) tanto en aire como en H_2 . Allí obtuvieron un buen rendimiento general de los materiales en términos de resistencia a la polarización y potencia de salida. Sin embargo, no consiguieron materiales monofásicos tras la calcinación en aire. Con lo cual se espera que los resultados obtenidos en el presente trabajo superen los obtenidos hasta el momento para electrodos en S-SOFC, ya que en nuestro caso el material tipo doble perovskita se pudo estabilizar de manera monofásica a temperatura ambiente con tratamientos térmicos realizados en aire.

La caracterización electroquímica se realiza mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), la cual requiere el uso de un electrolito sólido. Por esta razón, inicialmente se optimiza la fabricación de los electrolitos mediante prensado y sinterizado de polvos comerciales de $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) (Nexceris) y $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) (Fuel Cell Materials). Posteriormente, se lleva a cabo su caracterización electroquímica para determinar la energía de activación de ambos electrolitos. Luego, se realizan pruebas de reactividad con los electrodos para identificar la temperatura crítica a la cual podría ocurrir alguna reacción química entre ambos materiales, permitiendo así establecer la temperatura óptima de pegado entre el electrodo y el electrolito. Una vez armadas las celdas, se hicieron las mediciones EIS utilizando LSGM como material de electrolito y los materiales de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ como electrodos de prueba para identificar no sólo su energía de activación sino también su respuesta en frecuencia y los posibles procesos limitantes durante las reacciones ORR. Adicionalmente, se realizaron mediciones EIS de la doble perovskita con electrolito de LSGM en atmósfera reductora para estudiar las reacciones HOR del sistema y finalmente se hizo una celda de dos cámaras con los

mismos materiales para determinar la densidad de potencia máxima obtenida por la monocelda S-SOFC.

5.1. Caracterización electroquímica de los electrolitos SDC y LGSM

La primera fase de esta etapa consistió en optimizar la fabricación de las pastillas correspondientes a los electrolitos. Durante este proceso, se identificaron varias diferencias en la microestructura de los polvos comerciales. En la figura 5.1 se pueden observar ambos electrolitos sinterizados luego del tratamiento térmico de alta temperatura. En el caso del SDC, la precisión de la matriz no resultó ser un factor crítico. En estas condiciones fue posible obtener pastillas con un 92% de densificación después del tratamiento térmico. En contraste, el polvo de LGSM presentó mayores dificultades relacionadas con la precisión y calidad de la matriz. Este factor provocaba imperfecciones microestructurales en la pastilla, lo cual generaba que se desintegrara la pastilla en verde, es decir, antes del tratamiento térmico. Por ello, fue indispensable utilizar una matriz recién rectificada de acero inoxidable para asegurar la calidad del proceso. La densificación final del LGSM fue de 95% y el aspecto de la pastilla pasó de blanco a una tonalidad marrón oscura en todo su volumen después del sinterizado.

En la figura 5.2 se presentan los gráficos de Arrhenius correspondientes a ambos materiales, obtenidos a partir de mediciones de impedancia electroquímica realizadas en un rango de 250 °C a 800 °C en aire. En ambos casos se lograron valores muy buenos de conductividad iónica, adecuados para el estudio de los materiales de electrodo propuestos para este trabajo. Los valores de energía de activación fueron 0,87 eV para LGSM y 0,78 eV para SDC, que están dentro de los valores esperados para estos materiales.

A pesar de los muy buenos resultados, es necesario realizar estudios adicionales sobre su compatibilidad con el electrodo de referencia, es decir $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$. El objetivo es identificar el electrolito más adecuado, considerando la compatibilidad entre ambos elementos (electrodo y electrolito) en la celda. Por este motivo, se fabricaron celdas simétricas en las que se utilizaron tanto SDC como LGSM como material de electrolito y arriba de éstas se depositó el electrodo de referencia correspondiente a la perovskita simple.

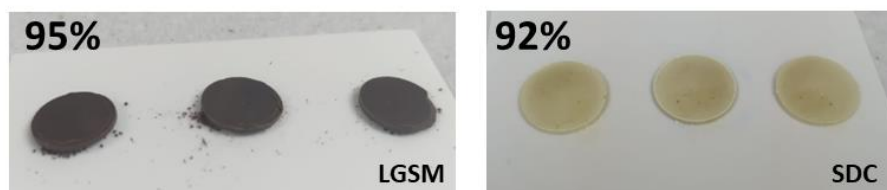


Figura 5. 1. Electrolitos sinterizados de LGSM y SDC con sus respectivos valores de densificación.

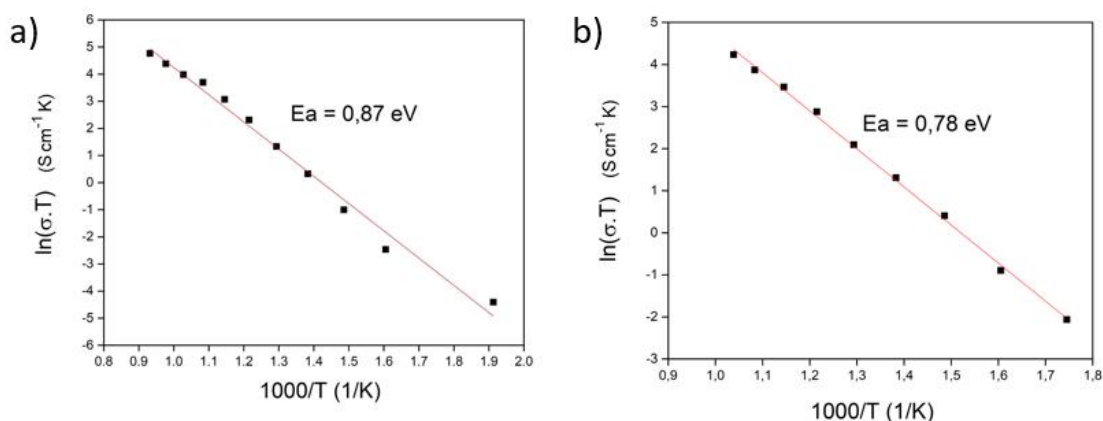


Figura 5. 2. Gráficos de Arrhenius obtenidos a partir de los estudios por EIS para los electrolitos cerámicos de a) LSGM y b) SDC.

Durante la fabricación de las celdas, surgieron varias dificultades relacionadas con la adherencia del electrodo al electrolito. Esto llevó a realizar una investigación amplia sobre las distintas alternativas para optimizar la unión entre ambos componentes, ya que es un factor indispensable para garantizar la calidad y precisión de las mediciones de impedancia electroquímica. Una vez superada esta etapa, se obtuvieron los espectros de impedancia característicos del electrodo de referencia en aire seco para evaluar su rendimiento en condiciones catódicas y utilizando ambos electrolitos, tal como se muestra en la figura 5.3. Los valores de resistencia de polarización (ASR, *Area-Specific Resistance*) obtenidos para la pastilla con el electrolito de LSGM fueron de $0,41 \Omega\text{cm}^2$, $0,20 \Omega\text{cm}^2$ y $0,10 \Omega\text{cm}^2$ a 600°C , 650°C y 700°C , respectivamente. Mientras que, para la celda con SDC, los valores fueron aproximadamente $0,82 \Omega\text{cm}^2$, $0,32 \Omega\text{cm}^2$ y $0,17 \Omega\text{cm}^2$ a las mismas temperaturas. Se observan valores de ASR menores y con arcos de impedancia mejor definidos para las mediciones realizadas con el electrolito de LSGM (figura 5.3a), lo cual podría estar relacionado con la compatibilidad electroquímica que tiene este material con el electrodo durante los procesos térmicamente activados. Además, en ambos casos, los arcos de impedancia presentan aparentemente una superposición de dos procesos electroquímicos para la respuesta en frecuencia del electrodo, lo que podría llegar a ser una limitante para la velocidad de los procesos.

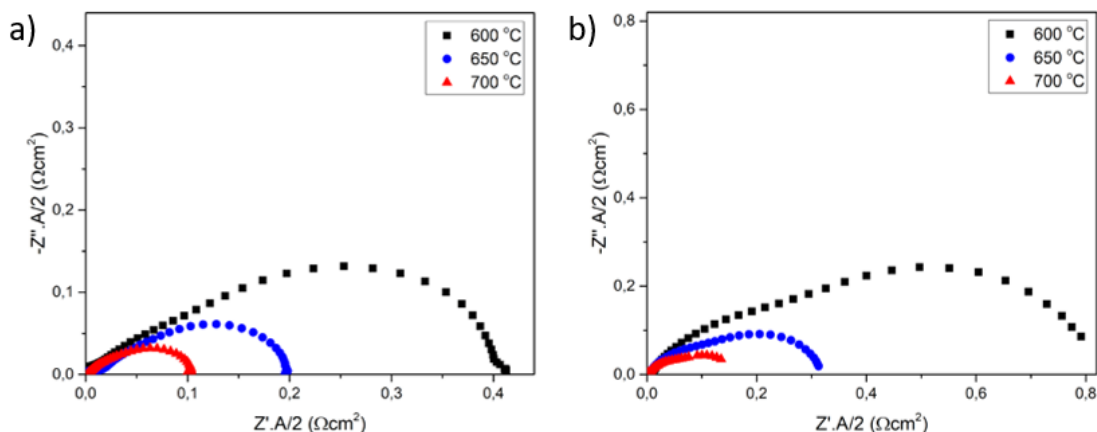


Figura 5. 3. Diagrama de Nyquist normalizado para las celdas simétricas a) $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}/\text{LSGM}/\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ y b) $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}/\text{SDC}/\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$.

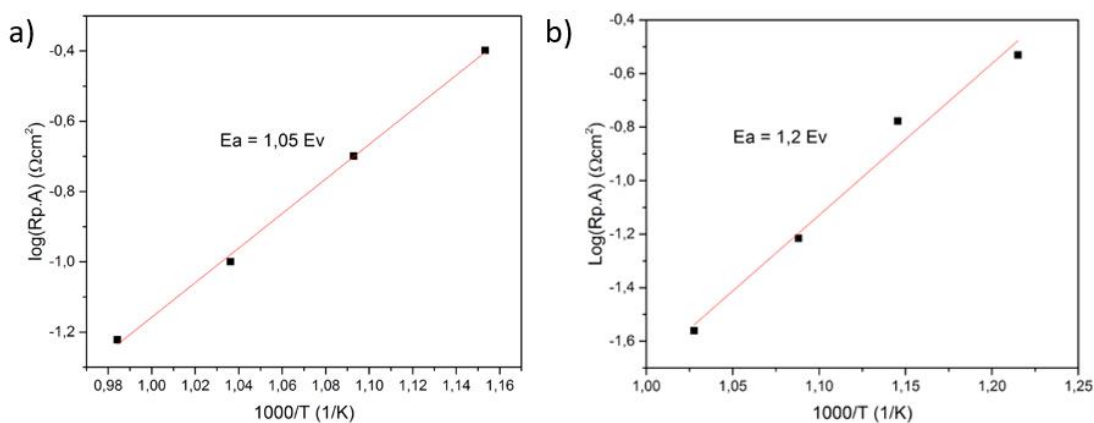


Figura 5. 4. Linealización de la ecuación de Arrhenius para determinar la energía de activación del sistema a) $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}/\text{LSGM}/\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ y b) $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}/\text{SDC}/\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$.

Las energías de activación obtenidas para las pastillas fueron de 1,05 eV para la celda con electrolito de LSGM y de 1,20 eV para la celda con SDC (figura 5.4). Estos resultados indican que probablemente existe mejor compatibilidad entre el LSGM y la perovskita debido que los valores de ASR fueron menores y sus arcos de impedancia mostraron un semicírculo mejor definido, aún cuando la energía de activación para este electrolito fue levemente mayor comparada con la obtenida para SDC.

Con base en estos resultados, se opta por utilizar el electrolito de LSGM en la siguiente etapa de caracterización de los electrodos, donde se incluye al material tipo doble perovskita, del cual se espera obtener un rendimiento electroquímico destacado para la configuración simétrica de la celda de combustible.

5.2. Compatibilidad química entre el electrolito y los electrodos

La compatibilidad química de $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ con LSGM se estudió mezclando los polvos y calcinando la mezcla sucesivamente a diferentes temperaturas durante 10 h en aire. Como se puede observar en las figuras 5.5 y 5.6, los patrones de difracción revelan una compatibilidad muy similar para ambos electrodos con el electrolito para temperaturas de hasta 1000 °C, sin picos adicionales en los difractogramas. Seguidamente, para tratamientos a 1100 °C, se observa una reducción significativa en la intensidad de los picos, particularmente notable para la muestra $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$, lo que sugiere que podría estar ocurriendo difusión catiónica o alguna reacción química con la temperatura.

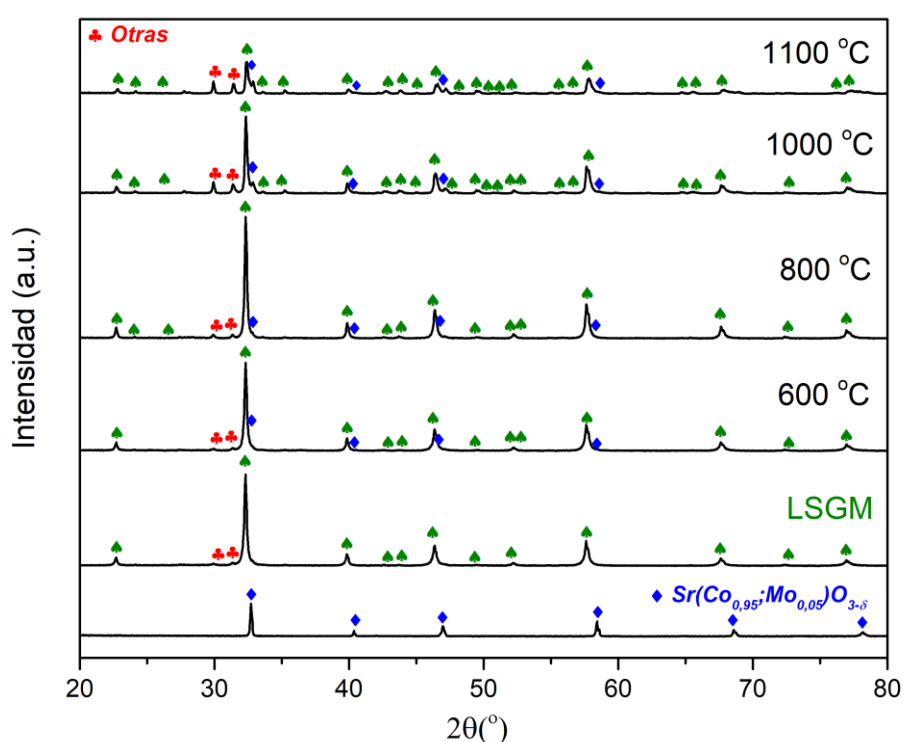


Figura 5. 5. Patrones de XPD a temperatura ambiente de los experimentos de compatibilidad química de LSGM (ICDD PDF-5+ 01-072-8229) con $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$.

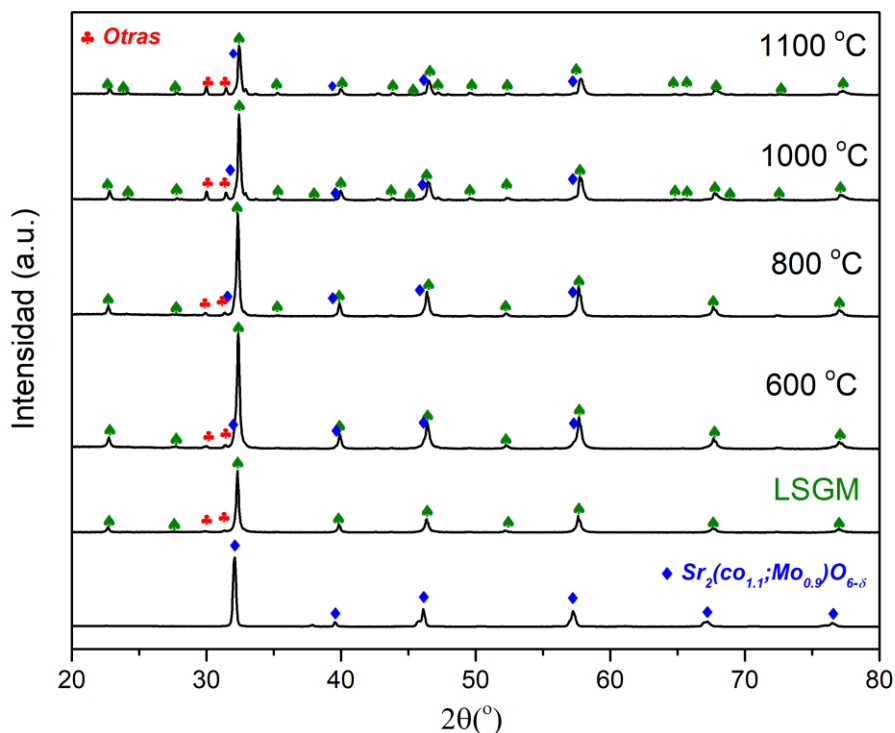


Figura 5. 6. Patrones de XPD a temperatura ambiente de los experimentos de compatibilidad química de LSGM con $Sr_2(Co_{1.1};Mo_{0.9})O_{6-\delta}$.

Cabe mencionar que el polvo comercial original de LSGM presentaba pequeños picos de $LaSrGaO_4$ (ver ICDD PDF-5+ 04-008-5233) y $LaSrGa_3O_7$ (ver ICDD PDF-5+ 04-019-5010), marcados en rojo en las figuras 5.5 y 5.6, que corresponden a impurezas típicas de este electrolito. Con base en estos resultados, se observó que las muestras pueden ser tratadas hasta 1000 °C en aire durante la fabricación de las celdas y soportar condiciones de operación en alta temperatura sin que ocurra reactividad química entre los componentes. Por lo tanto, se concluyó que ésta es la temperatura máxima conveniente probablemente para realizar el pegado entre el electrodo y el electrolito.

Tras confirmar la temperatura máxima para lograr la adherencia entre el electrodo y el electrolito, sin afectar las propiedades de ambos elementos, se procedió a fabricar las pastillas con los electrodos y a realizar las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica, como se detalla a continuación.

5.3. Caracterización de los electrodos por EIS

5.3.1. Respuesta electroquímica para las reacciones de reducción de oxígeno (ORR)

En esta sección se presentan los resultados de los ensayos obtenidos a partir de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) con los electrodos de $Sr(Co_{0.95};Mo_{0.05})O_{3-\delta}$ y $Sr_2(Co_{1.1};Mo_{0.9})O_{6-\delta}$ en aire seco para evaluar su rendimiento en condiciones catódicas. A partir

de estas mediciones, se calculó la resistencia de polarización (ASR) del sistema, para determinar la respuesta global ORR. También se realizó un análisis detallado de los espectros EIS para identificar todos los procesos electroquímicos implicados en esta reacción. Las figuras 5.7a y 5.7b presentan los diagramas de Nyquist obtenidos para el electrodo que corresponde a la perovskita simple $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$, mientras que las figuras 5.7c y 5.7d muestran los diagramas para el electrodo tipo doble perovskita $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$. Todos los espectros de impedancia se normalizaron con respecto al área del electrodo ($0,098 \text{ cm}^2$), y se dividieron por dos debido a las contribuciones de ambos lados de la celda. Además, se restó la resistencia óhmica relacionada con la contribución del electrolito para facilitar la comparación entre todos los espectros.

La resistencia de polarización total a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ fue de $0,080 \Omega\text{cm}^2$ para el $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y de $0,085 \Omega\text{cm}^2$ para el $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$. La ASR para el electrodo $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ es consistente con los hallazgos de Aguadero et al. [56] para el mismo material.

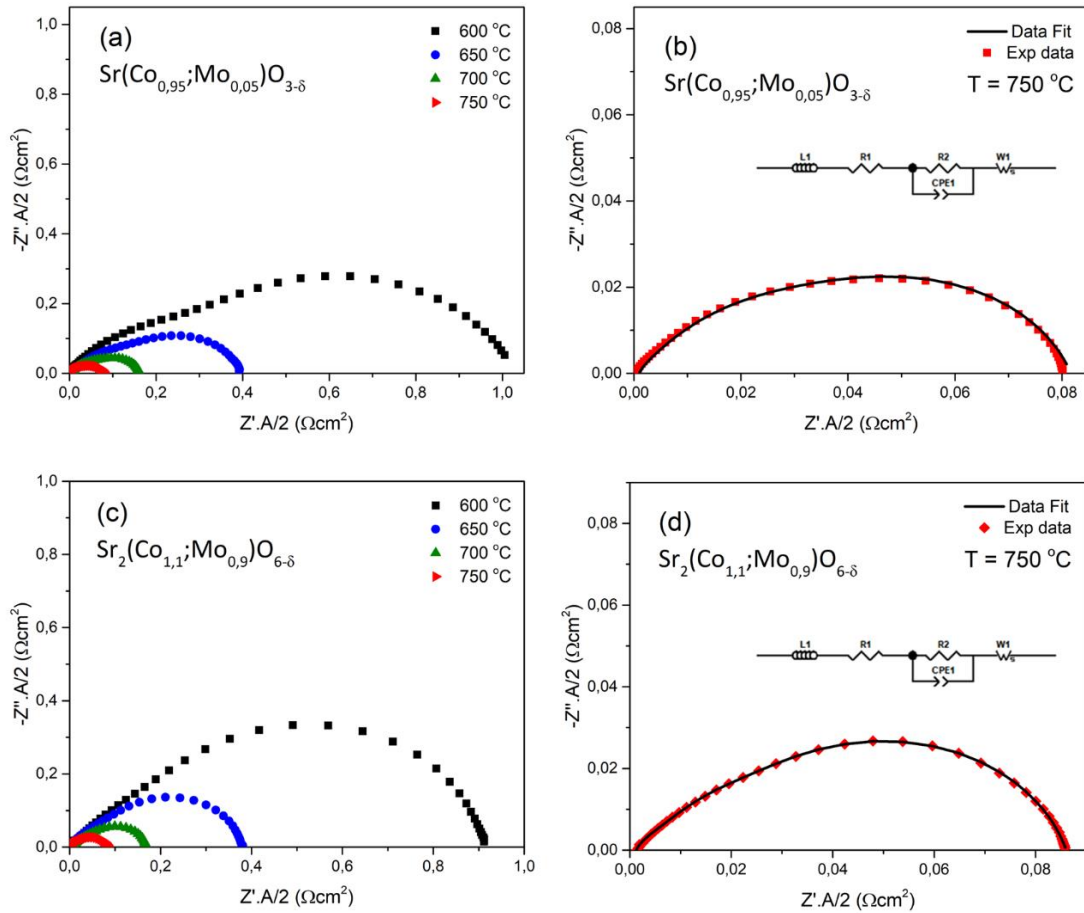


Figura 5. 7. Diagrama de Nyquist normalizado para la celda simétrica a) $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}/\text{LSGM}/\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ desde $600 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $750 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire; b) Espectro de impedancia obtenido a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y curva de ajuste calculada con su respectivo circuito equivalente; c) Diagrama de Nyquist normalizado para la celda simétrica $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}/\text{LSGM}/\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ desde $600 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $750 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire; d) Espectro de impedancia obtenido a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y curva de ajuste calculada con su respectivo circuito equivalente.

Por otra parte, la resistencia de polarización obtenida para el óxido mixto $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$, indica que este electrodo es competitivo como material de cátodo, ya que Wei et al. [70] han investigado este compuesto a 800 °C, obteniendo una ASR de 0,17 Ωcm^2 para ORR en aire y 0,35 Ωcm^2 para HOR en H_2 . Nuestro electrodo demuestra una mejora significativa en ASR en comparación con los resultados reportados por Wei et al. Por lo tanto, este material monofásico tipo doble perovskita sería un candidato prometedor para aplicaciones catódicas y también podría funcionar bien como ánodo [70], [73], [89], por lo que es una buena opción para las celdas de combustible de óxido sólido simétricas de temperatura intermedia. En las figuras 5.7b y 5.7d se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos a 750 °C en aire, con sus respectivos ajustes al modelo matemático que representa el circuito equivalente observado en cada gráfica. Ambos modelos tienen un elemento de inductancia (L) y otro de resistencia (R) que corresponden a la resistencia óhmica de los cables y del electrolito, respectivamente. Un R//CPE de alta frecuencia en serie con un elemento corto de Warburg de longitud finita (W_s) proporcionan un buen ajuste entre el modelo y los datos experimentales. En ambos casos, tanto en la perovskita simple como en la doble perovskita, el elemento W_s es el que más contribuye a la resistencia de polarización, lo que indica que la difusión de iones de óxido a través del cátodo es un paso que limita la velocidad de la reacción electroquímica [22], [155], [156], [157]. Los valores de cada elemento en el circuito y los factores de acuerdo del ajuste se presentan en la tabla 5.1. Además, en la figura 5.8 se observa el gráfico de Arrhenius para la determinación de la energía de activación de los dos sistemas en estudio, y en la 5.9, los gráficos de Nyquist y Bode para ambos electrodos. Los valores de energía de activación obtenidos para $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ fueron de 1,36 eV y 1,29 eV, respectivamente, los cuales se aproximan a los reportados previamente para electrodos similares [56], [70].

Tabla 5. 1. Valores obtenidos de cada elemento del circuito equivalente para el ajuste con el modelo matemático y sus respectivos factores de acuerdo.

Elemento	$\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$		$\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$	
	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
L1 (Hcm^2)	$1,54 \times 10^{-8}$	2,02	$1,02 \times 10^{-8}$	4,17
R1 (Ωcm^2)	0,37	0,04	0,34	0,03
R2 (Ωcm^2)	0,02	15,57	0,01	15,23
CPE1-T ($\text{Fs}^{\text{P}-1}\text{cm}^{-2}$)	0,29	14,71	0,14	24,82
CPE1-P (Adim)	0,80	4,35	0,98	4,68
W1-R (Ωcm^2)	0,06	6,30	0,08	1,24
W1-T (s)	0,04	3,69	0,02	1,19
W1-P (Adim)	0,40	0,79	0,41	0,30

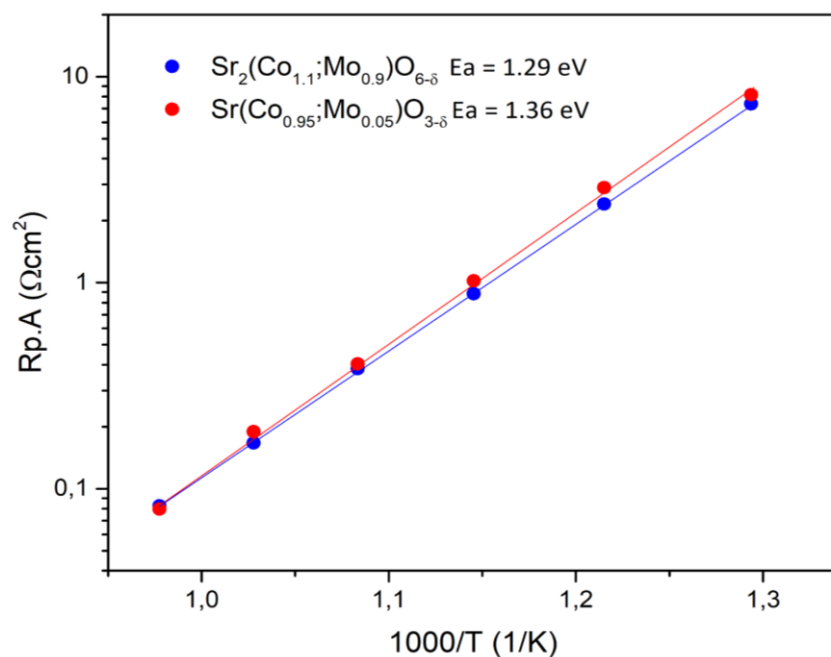


Figura 5. 8. Linealización de la ecuación de Arrhenius para determinar la energía de activación de $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1.1};\text{Mo}_{0.9})\text{O}_{6-\delta}$.

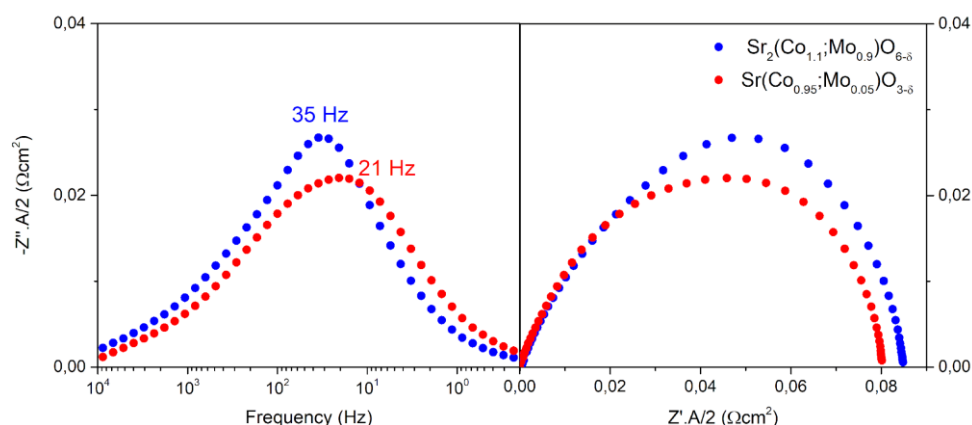


Figura 5. 9. Diagramas de Bode y Nyquist obtenidos a partir de medidas EIS de $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1.1};\text{Mo}_{0.9})\text{O}_{6-\delta}$ como celdas simétricas con electrolito de LSGM realizadas a 750 °C en aire.

A partir de la figura 5.9 se observa que los diagramas de Bode y Nyquist obtenidos a 750 °C para ambas muestras tienen una diferencia respecto del máximo obtenido en frecuencia. La impedancia máxima obtenida para $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1.1};\text{Mo}_{0.9})\text{O}_{6-\delta}$ aparece a una frecuencia más alta que en el caso de $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$. Esto indica que, a pesar de tener una mayor resistencia de polarización, la doble perovskita muestra una respuesta electroquímica más rápida.

Análisis de Distribución de Tiempos de Relajación (DRT, *Distribution of Relaxation Times*) para las ORR

A partir de los datos obtenidos por EIS para ORR, se realizaron cálculos DRT para comprender con mayor profundidad los procesos electroquímicos que ocurren en los electrodos. En la figura 5.10 se presentan los perfiles DRT tanto de las curvas EIS experimentales como de los ajustes, observándose una buena correspondencia entre ambos. Esto indica que los modelos de circuitos equivalentes propuestos en las figuras 5.7b y 5.7d representan con buena precisión la respuesta en frecuencia de las muestras. Además, se identificaron cinco procesos que ocurren a 750 °C en diferentes rangos de frecuencias: P0 y P1 se presentan en bajas frecuencias (LF, *Low Frequency*), P2 y P3 en frecuencias intermedias (IF, *Intermediate Frequency*) y P4 en altas frecuencias (HF, *High Frequency*).

Estos procesos corresponden a diferentes etapas de la reacción de reducción de oxígeno en el electrodo. En general, los procesos LF se atribuyen a la difusión de oxígeno en fase gaseosa y su adsorción en la superficie del electrodo. Los de IF están relacionados con la reacción de reducción del oxígeno y su difusión en estado sólido, mientras que los procesos HF se vinculan con el transporte de oxígeno y la transferencia de carga en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. Aunque la resistencia de polarización total es similar en ambas perovskitas la contribución parcial de cada proceso varía considerablemente. Esto es evidente especialmente en las contribuciones de LF e IF: por ejemplo, la contribución de P2 es más significativa en la muestra $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ en comparación con $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$, mientras que se observa la tendencia opuesta en el caso de P3.

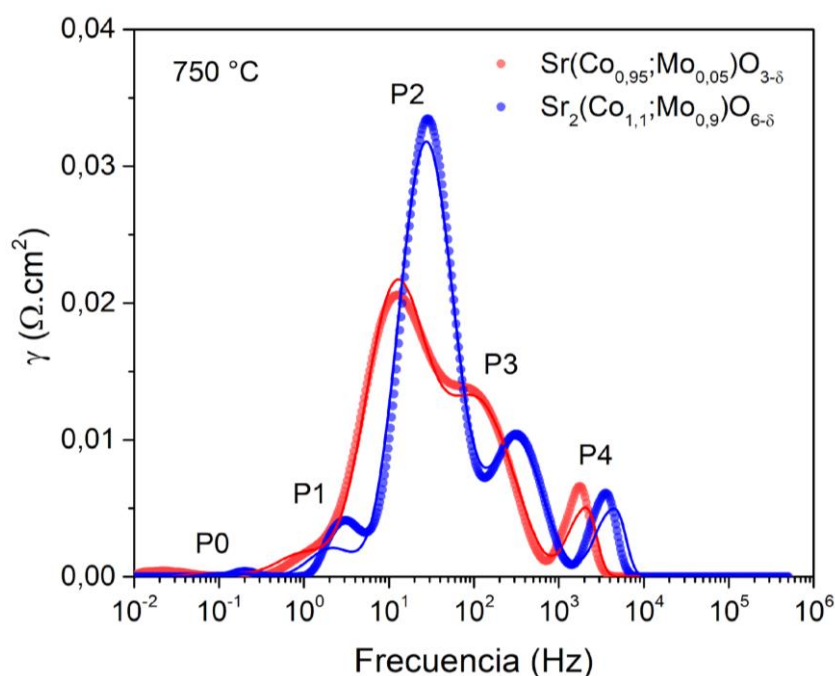


Figura 5. 10. Perfiles DRT obtenidos para los electrodos $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$.

La evolución de los perfiles DRT con la temperatura se muestra en las figuras 5.11a y 5.11b para ambas muestras. Los cinco picos aparecen a medida que disminuye la temperatura, observándose contribuciones adicionales al enfriarse. Las diferencias más significativas en el comportamiento de ambas muestras son: en primer lugar, la importancia del proceso P0 a bajas frecuencias en el caso de $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ en todo el rango de temperaturas, en comparación con la muestra $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$. En esta última, el proceso P0 solo es visible a 750 °C con una resistencia muy baja, y a temperaturas inferiores ya no está presente (ver figura 5.12 para más detalles). En segundo lugar, aparecen picos HF al enfriar ambas muestras; sin embargo, en el caso de $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ estos picos adicionales comienzan a aparecer a 700 °C, mientras que en $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ las contribuciones adicionales aparecen primero a 650 °C. Además, aunque la resistencia de polarización de ambas muestras es similar en todo el rango de temperaturas, los perfiles DRT en el caso de la muestra $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ se desplazan hacia frecuencias más bajas, lo que indica que los procesos electroquímicos son un poco más lentos en comparación con los que corresponden a la muestra de $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$.

Las diferencias en la microestructura, la concentración de defectos y los efectos en los límites de grano podrían explicar por qué la cinética de $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ es más rápida en comparación con $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$, aunque experimentan procesos electroquímicos similares y una resistencia de polarización total comparable. En todos los casos, el proceso P2, atribuido a la difusión de especies de oxígeno en el electrodo, representa la principal contribución a la resistencia de polarización total, lo que es coherente con los resultados obtenidos mediante el modelado de circuitos equivalentes de los diagramas de Nyquist. Finalmente, la linealización de la ecuación de Arrhenius y las energías de activación de los diferentes procesos identificados en los perfiles DRT para ambas muestras están disponibles en la figura 5.13 y la tabla 5.2.

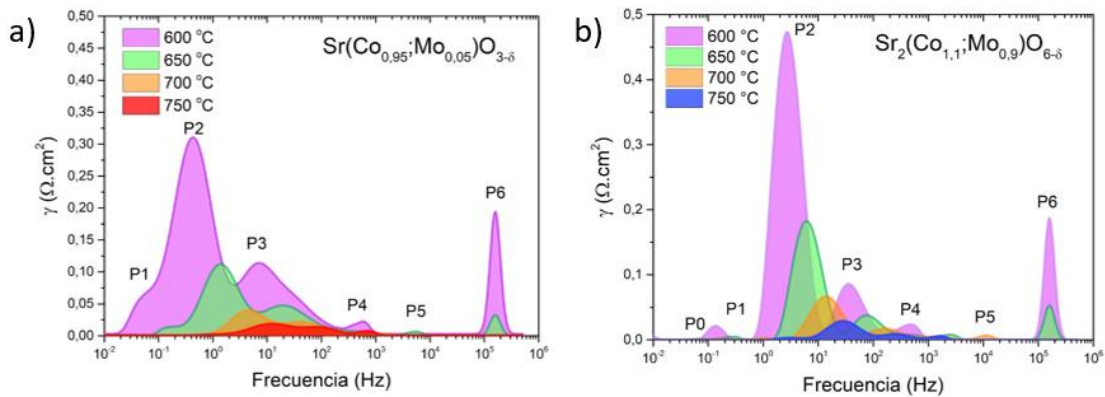


Figura 5. 11. Evolución de los perfiles DRT con la temperatura para las muestras a) $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y b) $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$.

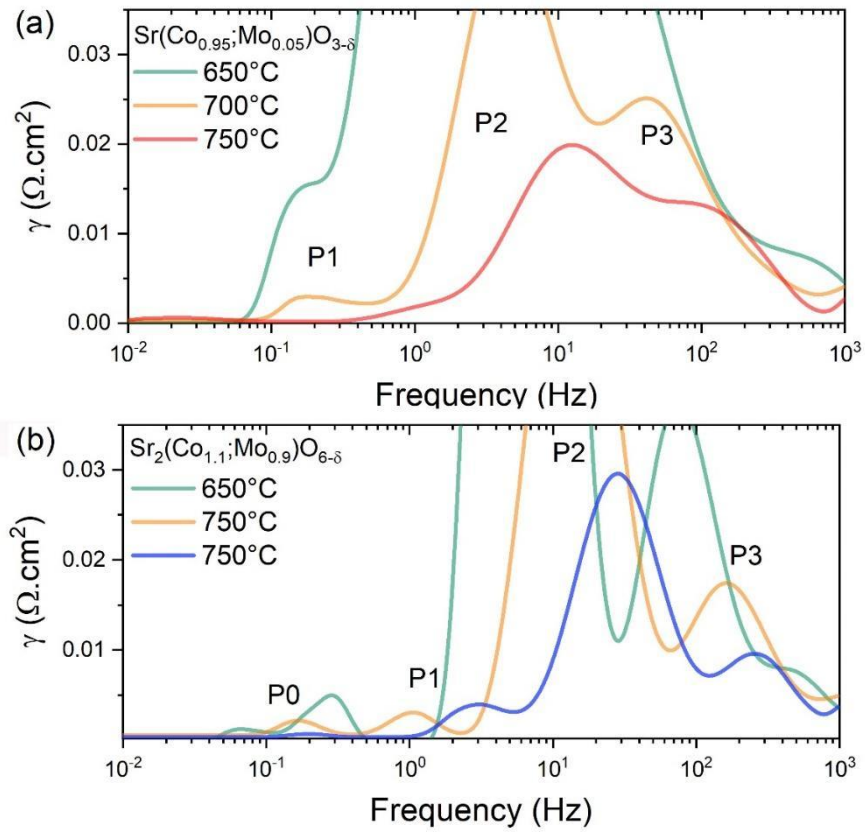


Figura 5. 12. Evolución de los perfiles DRT con la temperatura para las muestras a) $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ y b) $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1.1};\text{Mo}_{0.9})\text{O}_{6-\delta}$.

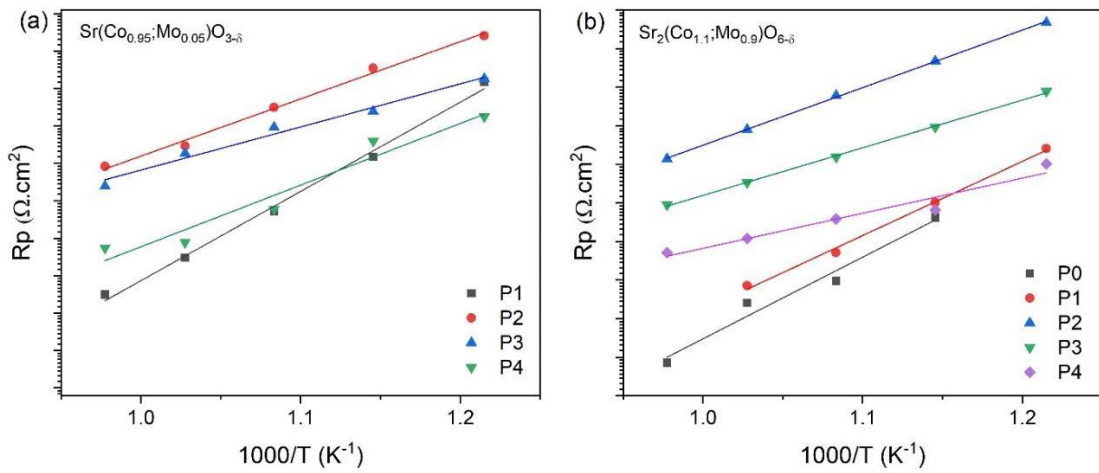


Figura 5. 13. Linealización de la ecuación de Arrhenius para determinar la energía de activación de los procesos a) P1 a P4 para la muestra $\text{Sr}(\text{Co}_{0.95};\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ y b) P0 a P4 para $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1.1};\text{Mo}_{0.9})\text{O}_{6-\delta}$.

Tabla 5. 2. Valores obtenidos de cada elemento del circuito equivalente para el ajuste con el modelo matemático y sus respectivos factores de acuerdo.

Proceso	$\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$
	Energía de activación [eV]	
P0	-	1,82
P1	2,06	1,66
P2	1,32	1,29
P3	0,99	1,06
P4	1,42	0,78

En la tabla anterior se observan los valores obtenidos para la energía de activación de todos los procesos electroquímicos identificados por DRT. Se puede identificar que las energías de activación obtenidas para el sistema conformado por la doble perovskita son inferiores en la mayoría de los procesos, lo cual es una ventaja para este material semiconductor, ya que representa una mejora en sus propiedades electroquímicas respecto del sistema de referencia.

5.3.2. Respuesta electroquímica para las reacciones de oxidación de hidrógeno (HOR)

A continuación se presentan los resultados de la caracterización electroquímica de $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ mediante EIS para las reacciones HOR. En la figura 5.14a se muestran los espectros de impedancia obtenidos en atmósfera reductora (5 % molar de H_2 en nitrógeno), con el fin de evaluar el comportamiento del electrodo como material de ánodo. Los valores de impedancia registrados fueron $9,90 \Omega\text{cm}^2$, $4,57 \Omega\text{cm}^2$, $2,35 \Omega\text{cm}^2$ y $1,32 \Omega\text{cm}^2$ a temperaturas de 600°C , 650°C , 700°C y 750°C respectivamente. Se observa que en todo el rango de temperaturas, los valores de ARS fueron mayores que los obtenidos anteriormente para las reacciones ORR. Este fenómeno podría estar relacionado con una posible reacción entre el electrodo y el electrolito que afecte negativamente la actividad catalítica para la oxidación del combustible. En algunos estudios, se suele añadir una capa buffer en la interfaz entre ambos elementos para mitigar este efecto. Esta capa ayuda a reducir las interacciones no deseadas y en particular previene la interdifusión de especies iónicas para preservar la eficiencia catalítica del electrodo [57], [70], [158]. Sin embargo, como en el presente trabajo se espera diseñar una celda simétrica, se hicieron pruebas sin la capa buffer para estudiar el comportamiento electrocatalítico y verificar si esto realmente va en detrimento de la respuesta electroquímica del material. En la figura 5.14b se presenta el diagrama de Nyquist obtenido a 750°C en hidrógeno diluido (5 % molar de H_2 en nitrógeno), con su respectivo ajuste al modelo matemático que representa el circuito equivalente incorporado en la gráfica.

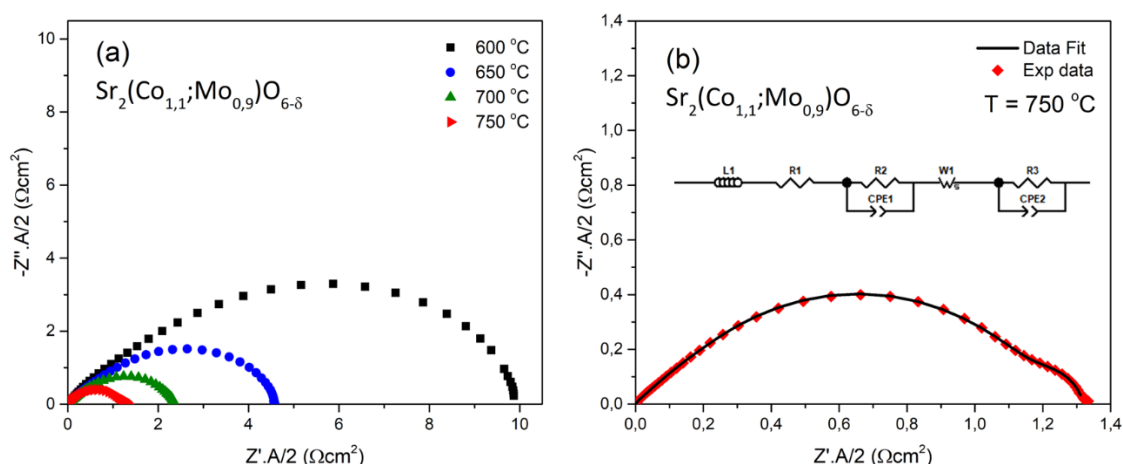


Figura 5. 14. Diagrama de Nyquist normalizado para la celda simétrica $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ / LSGM / $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ desde 600 °C hasta 750 °C en H_2 ; b) Espectro de impedancia obtenido a 750 °C y curva de ajuste calculada con su respectivo circuito equivalente.

El modelo tiene un esquema similar al diseñado para la celda en ORR que incluye un elemento de inductancia (L) y otro de resistencia (R), un R//CPE de alta frecuencia en serie con un elemento corto de Warburg de longitud finita (W_s) y finalmente, la diferencia respecto al modelo anterior es un elemento adicional R//CPE de baja frecuencia que en conjunto con los demás elementos, representan un buen ajuste entre el modelo y los datos experimentales. Nuevamente se observa que el elemento W_s es el que más contribuye a la resistencia de polarización, lo que indica que la difusión de iones de óxido a través del ánodo es un paso que limita la velocidad de la reacción electroquímica [22], [155], [156]. Los valores de cada elemento del circuito y los factores de acuerdo del ajuste se presentan en la tabla 5.3.

A partir del espectro obtenido a 750 °C (ver figura 5.14b), se puede identificar una variación en la respuesta en frecuencia respecto de las mediciones obtenidas entre 600 °C y 700 °C. Mientras que en los primeros tres valores de temperatura se obtuvieron arcos de impedancia asociados aparentemente a un solo proceso electroquímico, a 750 °C se ve que existe una variación del arco en baja frecuencia. El espectro se puede analizar a partir de una deconvolución de dos arcos, uno en alta y otro en baja frecuencia, donde este último tiene valores de impedancia menores respecto del primero, lo cual podría estar relacionado con una limitante en la difusión del H_2 a través de los electrodos, así como su adsorción en la superficie. A su vez, este fenómeno podría estar correlacionado con alguna reacción química que precipite compuestos o fases indeseadas en la celda, lo que podría ser la causa de la disminución de la actividad catalítica del H_2 en la superficie del electrodo. De manera que, para asegurar la estabilidad del sistema, probablemente sea necesario incluir la capa buffer mencionada anteriormente, aún cuando esto implique modificar la configuración completamente simétrica de la celda, ya que representaría mejoras en su funcionamiento y tiempo de vida útil del dispositivo.

Una vez analizado el comportamiento electroquímico del electrodo tanto en las reacciones ORR como HOR, se fabrica una monocelda simétrica con este material para determinar la potencia máxima del sistema como se describe a continuación.

Tabla 5. 3. Valores obtenidos de cada elemento del circuito para ajuste con el modelo matemático y sus respectivos factores de acuerdo.

$\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$		
Elemento	Valor	Error (%)
L1 (Hcm^2)	$1,62 \times 10^{-8}$	2,104
R1 (Ωcm^2)	0,385	0,083
R2 (Ωcm^2)	0,091	12,345
CPE1-T ($\text{Fs}^{\text{P}-1}\text{cm}^{-2}$)	5,249	13,504
CPE1-P (Adim)	1,073	3,932
W1-R (Ωcm^2)	0,592	2,850
W1-T (s)	0,044	3,238
W1-P (Adim)	0,454	0,790
R3 (Ωcm^2)	0,643	4,265
CPE2-T ($\text{Fs}^{\text{P}-1}\text{cm}^{-2}$)	0,107	3,605
CPE2-P (Adim)	0,670	1,308

5.4. Construcción de una Monocelda S-SOFC o celda de dos cámaras

En esta última fase, se llevaron a cabo pruebas preliminares fundamentales para determinar la potencia generada en celdas tipo botón, utilizando la muestra $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ como electrodo en una celda simétrica. Los resultados son muy prometedores, ya que la potencia máxima alcanzada fue de 70 mW/cm^2 a 750°C y de 100 mW/cm^2 a 800°C , como se ilustra en la figura 5.15. Además, las curvas de descarga (V vs i) mostraron un comportamiento lineal en todo el intervalo, lo que revela la ausencia de sobrepotenciales por activación en la zona de bajas densidades de corriente y por concentración en la zona de elevadas densidades de corrientes. Esto último da cuenta de la ausencia de limitaciones a la transferencia de masa, indicando una buena difusión de los gases hacia la zona de reacción.

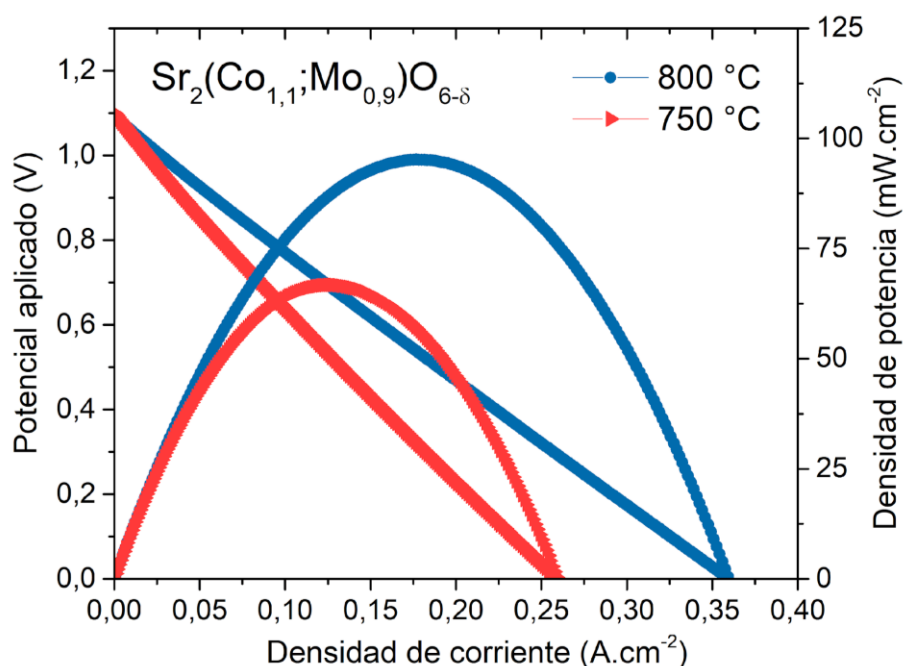


Figura 5. 15. Potencial aplicado (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para la celda de prueba con la configuración $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}/\text{LSGM}/\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ en hidrógeno puro y aire seco a 750 °C y 800 °C, con Pt como colector de corriente.

Estos resultados muestran un gran potencial para mejoras futuras, considerando que se emplearon electrolitos de 400 μm de grosor para las pruebas de las celdas tipo botón, un valor relativamente alto en comparación con otros estudios en este campo. El ensayo de los materiales con electrolitos más delgados permitiría reducir resistencia de polarización total de la celda y así obtener mayores valores de potencia. Además, es importante señalar que el flujo de gases es otro factor clave con posibilidad de optimización. La configuración experimental del equipo de medición se puede ajustar para maximizar el rendimiento, ya que se utilizó un flujo de H_2 puro de 260 mL/min en el ánodo y de aire seco de 150 mL/min en el cátodo. Estos valores se consideran bajos en comparación con los utilizados en investigaciones similares. Por lo tanto, los resultados no solo subrayan el potencial de la muestra como electrodo en una celda S-SOFC, sino que también abren la puerta a futuras optimizaciones que podrían mejorar significativamente su rendimiento.

5.5. Conclusiones preliminares:

En este capítulo, se hizo la caracterización electroquímica de los materiales propuestos en la investigación para la fabricación de una S-SOFC. Se evaluaron los electrolitos SDC y LSGM, junto con los electrodos $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$, con el objetivo de analizar su desempeño y compatibilidad electroquímica. Las pruebas incluyeron análisis microestructurales para determinar la densificación de los electrolitos, así como también su compatibilidad química con los materiales de electrodo. Adicionalmente se determinó su energía de activación, resistencia de polarización y respuesta en frecuencia a partir de EIS. Además, se evaluó el desempeño de los electrodos tanto para las reacciones de reducción de oxígeno (ORR) como de

oxidación de hidrógeno (HOR) a través espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y se realizó el análisis de tiempos de relajación (DRT), lo cual permitió caracterizar los procesos limitantes de cada sistema. Finalmente, se pudo verificar de forma preliminar la potencia máxima obtenida en una celda botón fabricada con los materiales en estudio. De manera que estos resultados permitieron identificar condiciones experimentales para la doble perovskita $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6,6}$ que podrían llegar a ser prometedoras en cuanto al rendimiento y la durabilidad de celdas S-SOFC a temperaturas operativas intermedias.

- Durante la densificación de los electrolitos, se observaron diferencias notables entre la microestructura del SDC y LSGM, donde el primero alcanzó un 92% y el segundo un 95% respecto de su densidad teórica a partir del prensado y sinterizado. Sin embargo, LSGM presentó una energía de activación más alta. El análisis de resistencia de polarización (ASR) demostró que LSGM tiene un mejor desempeño en la reducción de oxígeno con el electrodo de referencia, debido probablemente a la compatibilidad con el mismo, lo cual hace que sea más adecuado para su uso como electrolito en la celda de combustible propuesta para este trabajo.
- Los estudios de difracción de rayos X confirmaron que ambos electrodos ($\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3,6}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6,6}$) son compatibles químicamente con LSGM hasta 1000 °C sin presentar reactividad. A temperaturas superiores, como a 1100 °C, se observó una disminución en la intensidad de los picos, especialmente para $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3,6}$, lo cual podría indicar difusión catiónica. Estos resultados establecen una temperatura máxima de 1000 °C como la recomendada para evitar problemas de reactividad entre los materiales.
- Los ensayos de EIS revelaron que ambos electrodos mostraron resistencias de polarización (ASR) bajas y similares, aunque $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6,6}$ presentó una mejor respuesta en frecuencia, lo que indica una cinética más rápida en la reducción de oxígeno. En ambos casos, el análisis del modelo de circuitos indicó que la difusión de iones de oxígeno es el proceso limitante en la reacción. Adicionalmente, los valores obtenidos de ARS para las reacciones HOR fueron mayores a los mencionados anteriormente, sin embargo, siguen estando dentro de un rango competitivo para esta tecnología. Además, se podría llegar a mejorar la respuesta del material si se incorpora la capa buffer en la interfaz entre el electrodo y el electrolito.
- El análisis DRT permitió identificar cinco procesos distintos en los dos electrodos estudiados, correspondientes a diferentes etapas de la reacción ORR. Aunque las resistencias de polarización total fueron similares para ambos materiales, $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6,6}$ mostró una mayor rapidez en la cinética electroquímica debido al corrimiento hacia frecuencias mayores de los procesos ocurridos a frecuencias intermedias. A esto se suma la aparición de picos de alta frecuencia a temperaturas más altas de medición, lo cual no se observó para $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3,6}$ y una mayor contribución del proceso de difusión de oxígeno en el electrodo tipo doble perovskita.

- En las pruebas preliminares de la celda de dos cámaras simétrica, se alcanzó una densidad de potencia máxima de 100 mW/cm^2 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando el electrodo $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$. Estos resultados son prometedores, dado que se usó un electrolito de gran espesor ($400 \text{ }\mu\text{m}$) y valores para el flujo de los gases que son bajos respecto de los rangos en los que se suele medir convencionalmente, lo cual sugiere que futuras optimizaciones en el grosor del electrolito y el flujo de gases podrían aumentar aún más el rendimiento de la celda.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Este trabajo de investigación se focalizó en el desarrollo y caracterización completa de nuevos electrodos para celdas S-SOFC. A través de un estudio sistemático, se logró sintetizar y analizar perovskitas del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ mediante métodos de síntesis por vía húmeda, identificando materiales con propiedades óptimas para su aplicación en estas celdas.

6.1. Conclusiones generales

Optimización de métodos de síntesis

Durante la etapa inicial del trabajo de investigación fue posible optimizar la fabricación de la perovskita $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ mediante dos procesos de síntesis por vía húmeda: complejación de cationes con ácido cítrico (CC) y gelificación-combustión glicina-nitrato (GC). Se logró reproducir con precisión el método CC reportado previamente para este material, obteniendo una muestra monofásica con estructura tetragonal ($P4/mmm$) y estabilizada a temperatura ambiente. Se encontró que el incremento de la temperatura durante el tratamiento térmico favorece la estabilización de la estructura tetragonal a temperatura ambiente en ambos métodos. Sin embargo, en GC, el aumento de glicina promovió esta estabilización, mientras que en CC, un exceso de ácido cítrico perjudicó la homogeneidad y formación de la estructura monofásica de las muestras. GC demostró ser más eficiente, reduciendo el tiempo y la temperatura requeridos para obtener la fase deseada. Sin embargo, se identificó que, después de un mes, el polvo precursor podía degradarse, afectando la formación de la fase de interés. Además, el incremento de glicina hasta $3,5\phi$ redujo la porosidad al generar mayor aglomeración de los granos. Por ello, se determinó que $2,6\phi$ es la concentración óptima de glicina para equilibrar estabilidad estructural, porosidad y homogeneidad. Asimismo, el tratamiento térmico óptimo para GC se estableció en 1100°C durante 12 h con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en aire, asegurando la transformación completa a la estructura tetragonal sin un crecimiento excesivo del tamaño de grano.

Seguidamente, con el método GC se realizó el barrido en composición del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 1$), estudiando la correlación entre la concentración de especies Co/Mo y los cambios en la estructura cristalina, tanto en aire como en atmósfera reductora. El análisis por XPD permitió identificar tres estructuras cristalinas principales para el sistema sintetizado en aire: fases tetragonales con grupos espaciales $P4/mmm$ ($x = 0,05$); $I4/m$ ($x = 0,45$) e $I41/a$ ($x = 1,00$), donde la doble perovskita $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ ($I4/m$) se destacó como un material prometedor para electrodos en celdas S-SOFC debido a la estabilización de su estructura monofásica a temperatura ambiente por primera vez, ya que en estudios anteriores, requirió

tratamientos térmicos en atmósfera reductora para su formación. Esta fase mostró un aumento en los parámetros de red desde su segregación en el sistema ($x = 0,10$) hasta $x = 0,40$, atribuido al incremento en la concentración de Co^{2+} . Sin embargo, en $x = 0,45$ se observó un cambio en esta tendencia, indicando un límite de estabilidad estructural sin segregación de fases secundarias. Además, se pudo identificar la presencia de Co^{2+} , Co^{3+} y Mo^{6+} en las muestras de $\text{Sr}_2(\text{Co};\text{Mo})\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$. Se concluyó que la segregación de SrMoO_4 en $\text{Sr}_2(\text{Co};\text{Mo})\text{O}_{6-\delta}$ es consecuencia del exceso de carga positiva, mientras que la deficiencia de Mo^{6+} en $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ favorece la estabilización de una estructura monofásica. El estado de oxidación efectivo determinado por XANES para el Co fue de $+2,4 \pm 0,1$, consistente con los resultados obtenidos por XPS. Por otra parte, el estudio en atmósfera reductora hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ permitió identificar la reducción de Co^{3+} , Co^{2+} y Mo^{6+} , junto con la correlación entre el consumo de H_2 y las transformaciones de fase durante la rampa de temperatura. Se detectó una estructura cúbica $Pm-3m$ en $\text{Sr}(\text{Mo}_{0,95};\text{Co}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$, conocida por su conducción mixta y actividad electrocatalítica para FOR, lo que la convierte en una alternativa viable como ánodo en celdas IT-SOFC.

Caracterización electroquímica

En cuanto a la caracterización electroquímica de los materiales propuestos para la fabricación de una S-SOFC, se estudiaron los electrolitos SDC y LGSM, los cuales alcanzaron densidades del 92% y 95%, respectivamente; para después estudiar su compatibilidad y rendimiento con el electrodo de referencia $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$. LGSM mostró mejor desempeño para la reducción de oxígeno debido a su compatibilidad con la perovskita simple, motivo por el cual fue elegido para analizar también con la doble perovskita. Dicha compatibilidad química de ambos electrodos con LGSM se mantuvo sin alteraciones estructurales hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, sin embargo a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se evidenciaron signos de difusión catiónica principalmente para $\text{Sr}(\text{Co}_{0,95};\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$. Se obtuvieron resistencias de polarización (ASR) bajas para ambos electrodos, sin embargo, $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1,1};\text{Mo}_{0,9})\text{O}_{6-\delta}$ se destacó por su respuesta en frecuencia y cinética más rápida en la reducción de oxígeno. Además, se identificó la difusión de iones de oxígeno a través de los electrodos como el proceso limitante en la reacción ORR. Por otra parte, los valores de ASR para la oxidación de hidrógeno fueron más altos, aunque aún competitivos, sugiriendo que la incorporación de una capa buffer podría llegar a optimizar el desempeño, aunque eso implicaría prescindir de la simetría característica del sistema pensado para este trabajo de investigación.

Finalmente, en la prueba preliminar para una celda simétrica de dos cámaras, con el material de la doble perovskita en los electrodos, se alcanzó una densidad de potencia máxima de 100 mW/cm^2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Estos resultados son prometedores, considerando el gran espesor del electrolito ($400\text{ }\mu\text{m}$) y los bajos flujos de gas empleados en la configuración experimental, lo que sugiere posibles procesos de optimización a futuro para mejorar aún más el rendimiento de la celda.

6.2. Perspectivas

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se plantean las siguientes líneas de investigación para continuar avanzando en el desarrollo de celdas S-SOFC:

- **Exploración de nuevas composiciones:** Investigar perovskitas que estabilicen las fases de conducción mixta mediante la incorporación de cationes como Ni, Fe o Cu.
- **Análisis detallado de transformaciones de fase en atmósfera reductora:** Profundizar en el estudio de los fenómenos que ocurren al sistema en atmósfera reductora, complementando así el énfasis realizado en este trabajo sobre los fenómenos en la cámara catódica y las reacciones ORR.
- **Desarrollo de set-up experimental:** Construir un sistema experimental para la realización de tratamientos térmicos en atmósfera reductora, con el objetivo de evaluar la estabilidad de la doble perovskita en función de la temperatura y las condiciones de operación del ánodo.
- **Optimización de la celda simétrica:** Reducir el espesor del electrolito y optimizar las condiciones de flujo de gas para mejorar el rendimiento de la celda.
- **Estudio de durabilidad a largo plazo:** Evaluar la estabilidad estructural y el rendimiento electroquímico de los materiales propuestos durante ciclos prolongados de operación.
- **Exploración de capas buffer:** Investigar la incorporación de capas buffer para optimizar el desempeño en la oxidación de hidrógeno, evaluando el compromiso entre mejora de rendimiento y pérdida de la simetría característica del sistema.
- **Caracterización microestructural avanzada:** Realizar estudios más detallados sobre la relación entre la microestructura de los electrodos y su comportamiento electroquímico, utilizando técnicas como microscopía electrónica de alta resolución y espectroscopía de impedancia en condiciones operativas.
- **Escalado y prototipado:** Desarrollar prototipos de mayor tamaño para evaluar el comportamiento de estos materiales en condiciones más cercanas a aplicaciones reales.
- **Estudios in-situ e in-operando:** Realizar estudios in-situ e in-operando mediante técnicas de radiación sincrotrón o neutrónicas, con el propósito de obtener una comprensión más profunda y detallada de las propiedades del material tanto en estado controlado como durante su operación real.

Estas perspectivas buscan avanzar en la comprensión fundamental de los materiales desarrollados y, al mismo tiempo, orientar la investigación hacia aplicaciones prácticas en sistemas energéticos más eficientes y sostenibles.

Publicación

Synthesis of $\text{Sr}_2(\text{Co}_{1.1};\text{Mo}_{0.9})\text{O}_{6-\delta}$ double perovskite and its electrochemical performance in the oxygen reduction reaction, S. Orozco Gil, L.M. Toscani, S.A. Larrondo, D.G. Lamas, *Ceramics International*, 50 (2024) 53867-53876, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.10.239.

Congresos

SAM – CONAMET, XXII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 2024.

Trabajo: Perovskitas dobles de $\text{Sr}_2(\text{Co};\text{Mo})\text{O}_{6-\delta}$ como electrodos de celdas simétricas de óxido sólido (S-SOFCs), presentación formato póster. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEyN), Universidad de Buenos Aires (UBA), CABA, Argentina.

4^{as} Jornadas de la Unidad de Investigación y Desarrollo Estratégico para la Defensa (UNIDEF), CONICET - Ministerio de Defensa de la Nación (MINDEF), 2024.

Trabajo: Perovskitas dobles de $\text{Sr}_2(\text{Co};\text{Mo})\text{O}_{6-\delta}$ como electrodos de celdas simétricas de óxido sólido (S-SOFCs), presentación formato charla. CITEDEF, Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

3^{as} Jornadas UNIDEF, CONICET – MINDEF, 2022.

Trabajo: Caracterización electroquímica de la perovskita $\text{SrCo}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ para aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura, presentación formato charla. CITEDEF, Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

VIII Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, 2022.

Trabajo: $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) electrode materials for Intermediate Temperature Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells, presentación formato póster. FCEyN, UBA, CABA, Argentina.

Congress of the International Union of Crystallography, 2021.

Trabajo: Crystal structure of $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskites obtained under oxidizing and reducing conditions with potential use as electrodes for intermediate-temperature symmetrical solid-oxide fuel cells, presentación formato póster. Modalidad virtual.

Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 2021.

Trabajo: Obtención de la Doble Perovskita $\text{Sr}_2(\text{Co};\text{Mo})\text{O}_{6-\delta}$ para aplicación como electrodo de Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia en configuración Simétrica (IT-SSOFCs)”, presentación formato póster. Modalidad virtual.

2^{as} Jornadas UNIDEF, 2020.

Trabajo: Estructura cristalina y reducibilidad de la Perovskita $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ para aplicaciones en Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia, IT-SOFCs". Presentación formato charla. Modalidad virtual.

XV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía (AACr), 2019.

Trabajo: Síntesis y caracterización del sistema $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ para aplicaciones en Celdas de Combustible de Óxido Sólido, presentación formato póster. San Carlos de Bariloche, Argentina.

4^o Jornadas Nacionales de Investigación en Cerámica (JONICER), 2019.

Trabajo: Caracterización morfológica y estructural de las Perovskitas de $\text{Sr}(\text{Co},\text{Mo})\text{O}_{3-\delta}$ para electrodos de Celdas de Combustible SOFC, presentación formato póster. Rosario, Argentina.

1^{as} Jornadas UNIDEF, CONICET – MINDEF, 2018.

Síntesis de la perovskita $\text{SrCo}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ para la fabricación de electrodos en celdas de combustible de temperatura intermedia IT-SOFC, presentación formato póster. CITEDEF, Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

XIV Reunión Anual de la AACr, 2018.

Estabilización de la fase Tetragonal de la Perovskita $\text{SrCo}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ a temperatura ambiente". Presentación formato póster. Buenos Aires, Argentina.

III Reunión de la Asociación Latinoamericana de Cristalografía y Primer Encuentro de la Asociación Chilena de Cristalografía (LACA), 2018.

Trabajo: Síntesis por vía húmeda de $\text{SrCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{V}; \text{Mo}$), presentación formato póster. Valparaíso, Chile.

XVIII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, 2018.

Trabajo: Síntesis por vía húmeda de $\text{SrCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{V}; \text{Mo}$), presentación formato póster. Berisso, Argentina.

Información complementaria

A continuación, se presentan las micrografías obtenidas para las muestras sintetizadas por el método CC, en las que se puede observar el incremento de la heterogeneidad en la superficie de las muestras con el aumento en la cantidad de ácido cítrico. Es importante recordar que de todo el grupo de muestras con diferente concentración de agente complejante, sólo se pudo estabilizar la fase de interés monofásica con la relación 1:1,5 de cationes y ácido cítrico respectivamente. Las demás concentraciones presentaron segregación de fases secundarias.

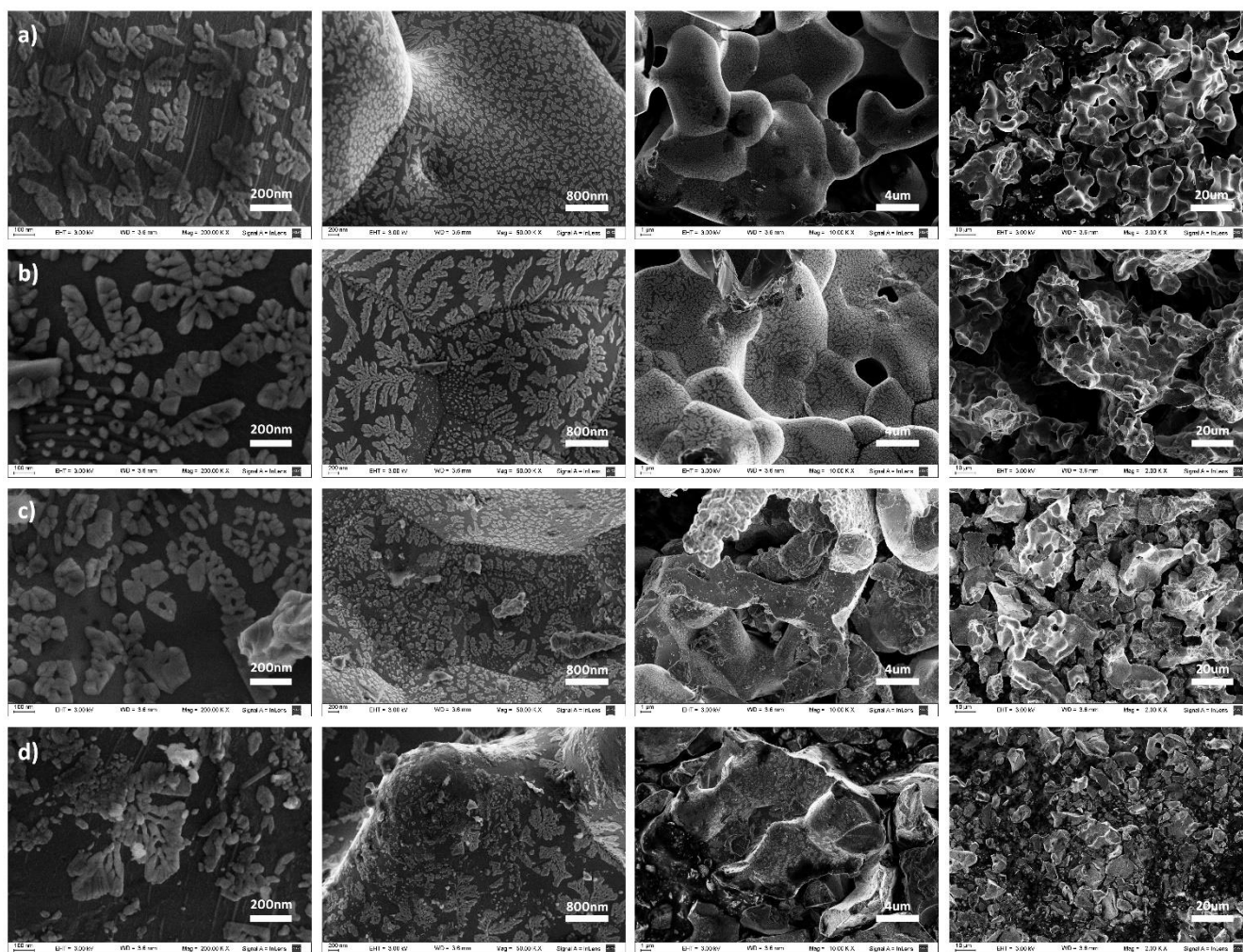


Figura IC 1. Micrografías obtenidas para las muestras sintetizadas por el método CC con relación molar de cationes:ácido cítrico de a) 1:1,5; b) 1:2; c) 1:4 y d) 1:8. Todas calcinadas a 1200 °C durante 24 h en aire.

Referencias

- [1] I. - International Energy Agency, "World Energy Outlook 2023," 2023. [Online]. Available: www.iea.org/terms
- [2] Secretaría de Energía, "Balances Energéticos." Accessed: Feb. 27, 2025. [Online]. Available: <https://www.argentina.gob.ar/econom%C3%ADa/energ%C3%ADa/planeamiento-energetico/balances-energeticos>
- [3] Secretaría de Energía, "Balance Energético Nacional 1960 - 2021," 2021. Accessed: Mar. 06, 2025. [Online]. Available: https://www.energia.gob.ar/contenidos/archivos/Reorganizacion/informacion_del_mercado/publicaciones/energia_en_gral/balances_2021/sintesisbalancesenergeticos2021v1.pdf
- [4] "ENERFE, Pila SOFC, Celda de alta temperatura con múltiples combustibles." Accessed: Feb. 04, 2025. [Online]. Available: <https://www.santafe.gob.ar/ms/enerfe/2021/05/01/celdas-de-combustion-sofc/>
- [5] "Generadores de pilas de combustible alimentadas con hidrógeno." Accessed: Feb. 27, 2025. [Online]. Available: <https://www.argentina.gob.ar/ciencia/dnpe/proyectos/generadores-de-pilas-de-combustible-alimentadas-con-hidrogeno>
- [6] J. C. Ruiz Morales *et al.*, "Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)," 2008.
- [7] "Toyota Mirai." Accessed: Feb. 27, 2025. [Online]. Available: <https://www.toyota.es/coches/mirai>
- [8] "Honda Clarity ." Accessed: Feb. 27, 2025. [Online]. Available: <https://automobiles.honda.com/honda-automobiles/home/clarity-fuel-cell>
- [9] L. M. Toscani, "Estudio catalítico y electrocatalítico de nanomateriales basados en óxido de cerio como ánodos de celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia," Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2019.
- [10] M. del R. Anzorena, "Desarrollo de nanomateriales con conductividad mixta iónica-electrónica para aplicaciones electrocatalíticas," Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2020.
- [11] I. Tatsumi *et al.*, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Springer, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-77708-5.
- [12] M. Han, X. Tang, H. Yin, and S. Peng, "Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs," *J Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 757–763, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.11.054.
- [13] Y. Y. Chen and W. C. J. Wei, "Processing and characterization of ultra-thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytic films for SOFC," *Solid State Ion*, vol. 177, no. 3–4, pp. 351–357, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2005.10.010.

- [14] Selmar de Souza, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, "Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Based on YSZ Thin-Film Electrolyte," *Electrochem. Soc*, vol. 144, Mar. 1997, doi: 10.1149/1.1837484.
- [15] S. U. Costilla-Aguilar, M. I. Pech-Canul, M. J. Escudero, R. F. Cienfuegos-Pelaes, and J. A. Aguilar-Martínez, "Gadolinium doped ceria nanostructured oxide for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *J Alloys Compd*, vol. 878, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160444.
- [16] M. R. Kosinski and R. T. Baker, "Preparation and property-performance relationships in samarium-doped ceria nanopowders for solid oxide fuel cell electrolytes," *J Power Sources*, vol. 196, no. 5, pp. 2498–2512, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.041.
- [17] R. O. Fuentes and R. T. Baker, "Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 13, pp. 3480–3484, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.10.026.
- [18] Z. Zhan, T.-L. Wen, H. Tu, and Z.-Y. Lu, "AC Impedance Investigation of Samarium-Doped Ceria," *J Electrochem Soc*, vol. 148, no. 5, p. A427, Jan. 2001, doi: 10.1149/1.1359198.
- [19] D. Marrero-López, M. C. Martín-Sedeño, J. Peña-Martínez, J. C. Ruiz-Morales, P. Núñez-Coello, and J. R. Ramos-Barrado, "Microstructure and conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\lambda}$ electrolytes prepared using the freeze-drying method," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 4, pp. 1031–1039, 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04233.x.
- [20] F. Jin *et al.*, "Evaluation and performance optimization of double-perovskite $\text{LaSrCoTiO}_{5+\delta}$ cathode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 46, pp. 21439–21449, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.059.
- [21] N. Miniajluk, J. Trawczyński, M. Zawadzki, and W. Tylus, " LaMnO_3 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) Perovskites for Lean Methane Combustion: Effect of Synthesis Method," *Advances in Materials Physics and Chemistry*, vol. 08, no. 04, pp. 193–215, Apr. 2018, doi: 10.4236/ampc.2018.84013.
- [22] A. Mejía Gómez, J. Sacanell, A. G. Leyva, and D. G. Lamas, "Performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0.2, 0.5$ and 0.8) nanostructured cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: Influence of microstructure and composition," *Ceram Int*, vol. 42, no. 2PartB, pp. 3145–3153, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.10.104.
- [23] P. K. Tiwari and S. Basu, " CeO_2 and Nb_2O_5 modified Ni-YSZ anode for solid oxide fuel cell," *Ionics (Kiel)*, vol. 23, no. 10, pp. 2571–2577, Oct. 2017, doi: 10.1007/s11581-016-1945-1.
- [24] V. Gil, J. Tartaj, and C. Moure, "Chemical and thermomechanical compatibility between Ni-GDC anode and electrolytes based on ceria," *Ceram Int*, vol. 35, no. 2, pp. 839–846, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2008.03.004.

- [25] M. Liu, A. van der Kleij, A. H. M. Verkooijen, and P. V. Aravind, "An experimental study of the interaction between tar and SOFCs with Ni/GDC anodes," *Appl Energy*, vol. 108, pp. 149–157, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.03.020.
- [26] H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, and T. Maruyama, "Properties of Ni / YSZ cermet as anode for SOFC," *Solid State Ion*, vol. 132, pp. 253–260, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00652-4.
- [27] J. R. Wilson and S. A. Barnett, "Solid oxide fuel cell Ni-YSZ anodes: Effect of composition on microstructure and performance," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 11, no. 10, Jul. 2008, doi: 10.1149/1.2960528.
- [28] B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar, and S. T. Aruna, "Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 36, pp. 149–179, May 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.04.043.
- [29] H. Yakabe and I. Yasuda, "Model Analysis of the Expansion Behavior of LaCrO₃ Interconnector under Solid Oxide Fuel Cell Operation," *J Electrochem Soc*, vol. 150, no. 1, p. A35, 2003, doi: 10.1149/1.1522384.
- [30] A. Talukdar *et al.*, "A Review on Solid Oxide Fuel Cell Technology: An Efficient Energy Conversion System," *Int J Energy Res*, vol. 2024, pp. 1–20, Jun. 2024, doi: 10.1155/2024/6443247.
- [31] Y. Wang, J. Shi, X. Gu, O. Deutschmann, Y. Shi, and N. Cai, "Toward mobility of solid oxide fuel cells," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 102, p. 101141, May 2024, doi: 10.1016/j.pecs.2023.101141.
- [32] 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, Feb. 2022, doi: 10.1039/d1ta08475e.
- [33] P. Kaur and K. Singh, "Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells," *Ceram Int*, vol. 46, no. 5, pp. 5521–5535, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.11.066.
- [34] W. Li *et al.*, "Strategies for improving oxygen ionic conducting in perovskite oxides and their practical applications," *Energy Reviews*, vol. 3, no. 4, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.enrev.2024.100085.
- [35] E. Filonova and E. Pikalova, "Overview of Approaches to Increase the Electrochemical Activity of Conventional Perovskite Air Electrodes," *Materials*, vol. 16, no. 14, Jul. 2023, doi: 10.3390/ma16144967.
- [36] L. Yasin, A. Atkinson, S. J. Cooper, and A. Bertei, "Identifiability of the mechanisms governing the reaction kinetics of MIEC electrodes in solid oxide cells," *Electrochim Acta*, vol. 472, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.electacta.2023.143418.
- [37] W. Zhang and Y. Hang Hu, "Recent progress in design and fabrication of SOFC cathodes for efficient catalytic oxygen reduction," *Catal Today*, vol. 409, pp. 71–86, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.cattod.2022.05.008.

- [38] A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova, D. S. Kharytonau, and D. A. Medvedev, "Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells," *Materials*, vol. 15, no. 1, Jan. 2022, doi: 10.3390/ma15010141.
- [39] K. Zhu, B. Luo, Z. Liu, and X. Wen, "Recent advances and prospects of symmetrical solid oxide fuel cells," *Ceram Int*, vol. 48, no. 7, pp. 8972–8986, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.01.258.
- [40] M. Zhang, Z. Du, Y. Zhang, and H. Zhao, "Progress of Perovskites as Electrodes for Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 5, no. 11, pp. 13081–13095, Nov. 2022, doi: 10.1021/acsaem.2c02149.
- [41] J. Zamudio-García, L. Caizán-Juanarena, J. M. Porras-Vázquez, E. R. Losilla, and D. Marrero-López, "A review on recent advances and trends in symmetrical electrodes for solid oxide cells," *J Power Sources*, vol. 520, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230852.
- [42] B. Pan, H. Miao, F. Liu, M. Wu, and J. Yuan, "Optimizing La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} electrodes for symmetrical reversible solid oxide cells," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 29, pp. 11045–11057, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.043.
- [43] X. Li *et al.*, "Gadolinium-doped SrFeO₃ as a highly active and stable electrode for symmetrical solid oxide fuel cells," *Mater Today Energy*, vol. 44, p. 101615, 2024, doi: 10.1016/j.mtener.2024.101615.
- [44] M. G. Bellino, "Celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia: materiales avanzados y nuevos diseños," Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2007.
- [45] M. G. Bellino, J. G. Sacanell, D. G. Lamas, A. G. Leyva, and N. E. Walsøe de Reca, "High-Performance Solid-Oxide Fuel Cell Cathodes Based on Cobaltite Nanotubes," *J Am Chem Soc*, vol. 129, no. 11, pp. 3066–3067, Mar. 2007, doi: 10.1021/ja068115b.
- [46] L. M. Acuña, "Conductores mixtos nanoestructurados para electrodos empleados en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia," Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2012.
- [47] L. M. Acuña, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, R. O. Fuentes, P. Nuñez, and D. G. Lamas, "Electrochemical performance of nanostructured La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} and Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} cathodes for IT-SOFCs," *J Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9276–9283, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.067.
- [48] S. Larrondo *et al.*, "Preparation and characterization of Ce/Zr mixed oxides and their use as catalysts for the direct oxidation of dry CH₄," *Catal Today*, vol. 107–108, pp. 53–59, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.110.
- [49] M. G. Zimicz, D. G. Lamas, and S. A. Larrondo, "Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ nanocatalyst: Influence of synthesis conditions in the reducibility and catalytic activity," *Catal Commun*, vol. 15, no. 1, pp. 68–73, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2011.07.029.
- [50] M. G. Zimicz, "Síntesis y caracterización de óxidos mixtos apropiados para su uso como ánodos de celdas de combustible de óxido sólido," Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2011.

- [51] C. N. R. Rao, "Perovskites," in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, R. A. Meyers, Ed., New York: Academic Press, 2003, pp. 707–714. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00554-8.
- [52] A. M. Glazer, "The classification of tilted octahedra in perovskites," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 28, no. 11, pp. 3384–3392, Nov. 1972, doi: 10.1107/S0567740872007976.
- [53] J. Goodenough, "Electronic and Ionic Transport Properties and Other Physical Aspects of Perovskites," *Reports on Progress in Physics*, vol. 67, p. 1915, Sep. 2004, doi: 10.1088/0034-4885/67/11/R01.
- [54] P. Zeng, Z. Shao, S. Liu, and Z. Xu, "Influence of M cations on structural, thermal and electrical properties of new oxygen selective membranes based on SrCo_{0.95}M_{0.05}O_{3-δ} perovskite," *Separation and Purification Technology - SEP PURIF TECHNOL*, vol. 67, pp. 304–311, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.seppur.2009.03.047.
- [55] De Korjus, "Estructura de perovskita de óxidos ABO₃." Accessed: Mar. 09, 2025. [Online]. Available: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=21943748>
- [56] A. Aguadero, D. Pérez-Coll, J. A. Alonso, S. J. Skinner, and J. Kilner, "A new family of mo-doped srcoo_{3-δ}; Perovskites for application in reversible solid state electrochemical cells," *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 14, pp. 2655–2663, Jul. 2012, doi: 10.1021/cm300255r.
- [57] R. Martínez-Coronado, J. Alonso, and M. T. Fernández-Díaz, "SrMo_{0.9}Co_{0.1}O_{3-δ}: A potential anode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells (IT-SOFC)," *J Power Sources*, vol. 258, pp. 76–82, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.031.
- [58] R. Martínez-Coronado, J. A. Alonso, A. Aguadero, D. Perez-Coll, and M. T. Fernández-Díaz, "Neutron structural characterization and transport properties of oxidized and reduced La_{0.5}Sr_{0.5}M_{0.5}Ti_{0.5}O₃ (M = Mn, Fe) perovskites: Possible electrode materials in solid-oxide fuel cells," *J Appl Phys*, vol. 113, no. 12, p. 123708, Mar. 2013, doi: 10.1063/1.4798364.
- [59] B. K. Lai, K. Kerman, and S. Ramanathan, "Nanostructured La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃/Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}/La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ (LSCF/YSZ/LSCF) symmetric thin film solid oxide fuel cells," *J Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 1826–1832, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.066.
- [60] Y. Zheng, C. Zhang, R. Ran, R. Cai, Z. Shao, and D. Farrusseng, "A new symmetric solid-oxide fuel cell with La_{0.8}Sr_{0.2}Sc_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-δ} perovskite oxide as both the anode and cathode," *Acta Mater*, vol. 57, no. 4, pp. 1165–1175, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.10.047.
- [61] F. Napolitano, A. L. Soldati, J. Geck, D. G. Lamas, and A. Serquis, "Electronic and structural properties of La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-γ}CoyO_{3±δ} electrode materials for symmetric SOFC studied by hard X-ray absorption spectroscopy," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 21, pp. 8965–8973, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.005.
- [62] F. Napolitano, A. L. Soldati, J. Geck, D. G. Lamas, and A. Serquis, "Electronic and structural properties of La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-γ}CoyO_{3±δ} electrode materials for symmetric

- SOFC studied by hard X-ray absorption spectroscopy," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 21, pp. 8965–8973, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.005.
- [63] R. Manasa K and L. Ki-Tae, "Investigation of aliovalent transition metal doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.8}\text{X}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (X=Ti, Mn, Fe, Co, and Ni) as electrode materials for symmetric solid oxide fuel cells," *Ceram Int*, vol. 41, no. 9, pp. 10878–10890, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.05.029.
- [64] X. Yang *et al.*, "Improving stability and electrochemical performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode for symmetrical solid oxide fuel cells by Mo doping," *J Alloys Compd*, vol. 831, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154711.
- [65] Z. Cao *et al.*, "Titanium-substituted lanthanum strontium ferrite as a novel electrode material for symmetrical solid oxide fuel cell," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 46, pp. 16572–16577, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.010.
- [66] J. Shen, Y. Chen, G. Yang, W. Zhou, M. O. Tadé, and Z. Shao, "Impregnated $\text{LaCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.67}\text{Pd}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ as a promising electrocatalyst for 'symmetrical' intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *J Power Sources*, vol. 306, pp. 92–99, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.021.
- [67] X. Kong, X. Zhou, Y. Tian, X. Wu, J. Zhang, and W. Zuo, "Niobium doped lanthanum calcium ferrite perovskite as a novel electrode material for symmetrical solid oxide fuel cells," *J Power Sources*, vol. 326, pp. 35–42, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.111.
- [68] M. Gateshki and J. M. Igartua, "Crystal structures and phase transitions of the double-perovskite oxides Sr_2CaWO_6 and Sr_2MgWO_6 ," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 16, no. 37, pp. 6639–6649, Sep. 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/37/001.
- [69] M. Gateshki, J. M. Igartua, and E. Hernández-Bocanegra, "X-ray powder diffraction results for the phase transitions in Sr_2MWO_6 (M = Ni, Zn, Co, Cu) double perovskite oxides (J M Igartua)," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 15, pp. 6199–6217, 2003, doi: 10.1088/0953-8984/15/36/309.
- [70] T. Wei, Q. Zhang, Y. H. Huang, and J. B. Goodenough, "Cobalt-based double-perovskite symmetrical electrodes with low thermal expansion for solid oxide fuel cells," *J Mater Chem*, vol. 22, no. 1, pp. 225–231, Jan. 2012, doi: 10.1039/c1jm14756k.
- [71] M. K. Rath and K. T. Lee, "Superior electrochemical performance of non-precious Co-Ni-Mo alloy catalyst-impregnated $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ as an electrode material for symmetric solid oxide fuel cells," *Electrochim Acta*, vol. 212, pp. 678–685, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.07.037.
- [72] F. Wang, Q. Zhou, T. He, G. Li, and H. Ding, "Novel $\text{SrCo}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *J Power Sources*, vol. 195, no. 12, pp. 3772–3778, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.081.
- [73] P. Zhang, Y. H. Huang, J. G. Cheng, Z. Q. Mao, and J. B. Goodenough, " $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ anode for solid oxide fuel cell running on H_2 and CH_4 fuels," *J Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 1738–1743, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.007.
- [74] A. Aguadero, J. A. Alonso, R. Martínez-Coronado, M. J. Martínez-Lope, and M. T. Fernández-Díaz, "Evaluation of $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ as anode material in solid-oxide fuel cells:

- A neutron diffraction study," *J Appl Phys*, vol. 109, no. 3, Feb. 2011, doi: 10.1063/1.3544068.
- [75] S. E. Witt, A. J. Allen, I. Kuzmenko, M. E. Holtz, and S. Young, "In Situ Structural and Electrical Conductivity Characterization of Sr₂MMoO Double Perovskite Solid Oxide Fuel Cell Anode Materials," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 6, pp. 5353–5360, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00376.
 - [76] L. Dos Santos-Gómez, L. León-Reina, J. M. Porras-Vázquez, E. R. Losilla, and D. Marrero-López, "Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs," *Solid State Ion*, vol. 239, pp. 1–7, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.ssi.2013.03.005.
 - [77] S. Afroze, A. H. Karim, Q. Cheok, S. Eriksson, and A. K. Azad, "Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review," *Frontiers in Energy*, vol. 13, no. 4, pp. 770–797, Dec. 2019, doi: 10.1007/s11708-019-0651-x.
 - [78] S. Atif, A. Padhy, P. K. Jha, D. Sachdeva, and P. Barpanda, "Bifunctional Strontium Cobalt Molybdenum Oxide (Sr₂CoMoO₆) Perovskite as an Efficient Catalyst for Electrochemical Water Splitting Reactions in Alkaline Media," *ChemCatChem*, vol. 16, Sep. 2024, doi: 10.1002/cctc.202400217.
 - [79] K. Tanwar, M. Saxena, and T. Maiti, "Enhancement of thermoelectric power factor of Sr₂CoMoO₆ double perovskite by annealing in reducing atmosphere," *J Appl Phys*, vol. 122, no. 16, Oct. 2017, doi: 10.1063/1.5001806.
 - [80] A. K. Tomar, A. Joshi, S. Atri, G. Singh, and R. K. Sharma, "Zero-Dimensional Ordered Sr₂CoMoO_{6-δ} Double Perovskite as High-Rate Anion Intercalation Pseudocapacitance," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 13, pp. 15128–15137, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsaami.9b22766.
 - [81] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst*, vol. 32, p. 751, 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
 - [82] M. Chivite-Lacaba, J. Prado-Gonjal, J. A. Alonso, M. T. Fernández-Díaz, and V. Cascos, "High performance of SrCo_{1-x}Zr_xO_{3-δ} perovskite cathodes for IT-SOFCs," *Ceram Int*, vol. 50, no. 15, pp. 26929–26937, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.04.424.
 - [83] A. Aguadero, J. A. Alonso, D. Pérez-Coll, C. De La Calle, M. T. Fernández-Díaz, and J. B. Goodenough, "SrCo_{0.95}Sb_{0.05}O_{3-δ} as cathode material for high power density solid oxide fuel cells," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 789–798, Feb. 2010, doi: 10.1021/cm901423g.
 - [84] V. Cascos, L. Troncoso, and J. A. Alonso, "New families of Mn⁺-doped SrCo_{1-x}M_xO_{3-δ} perovskites performing as cathodes in solid-oxide fuel cells," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 11333–11341, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.134.
 - [85] V. Cascos, J. Alonso, and M. Fernández-Díaz, "Nb⁵⁺-Doped SrCoO_{3-δ} Perovskites as Potential Cathodes for Solid-Oxide Fuel Cells," *Materials*, vol. 9, p. 579, Jul. 2016, doi: 10.3390/ma9070579.

- [86] L. Shu, J. Sunarso, S. S. Hashim, J. Mao, W. Zhou, and F. Liang, "Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells: A review," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 59, pp. 31275–31304, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.220.
- [87] C. Xia, Z. Li, S. Wang, B. A. Beshiwork, and B. Lin, "Recent progress on efficient perovskite ceramic anodes for high-performing solid oxide fuel cells," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 62, pp. 331–344, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.364.
- [88] V. Cascos, L. Troncoso, J. A. Alonso, and M. T. Fernández-Díaz, "Design of new Ga-doped SrMoO₃ perovskites performing as anode materials in SOFC," *Renew Energy*, vol. 111, pp. 476–483, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.renene.2017.04.023.
- [89] Y. H. Huang, G. Liang, M. Croft, M. Lehtimäki, M. Karppinen, and J. B. Goodenough, "Double-perovskite anode materials Sr₂MMoO₆ (M = Co, Ni) for solid oxide fuel cells," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 11, pp. 2319–2326, Jun. 2009, doi: 10.1021/cm8033643.
- [90] M. C. Viola *et al.*, "Induction of colossal magnetoresistance in the double perovskite Sr₂CoMoO₆," *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 2, pp. 812–818, Jan. 2002, doi: 10.1021/cm011186j.
- [91] T. Hahn, Ed., *International Tables for Crystallography*, Fifth., vol. A. 2002.
- [92] J. Rodríguez Carvajal, "Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr).," 26. Accessed: Dec. 15, 2024. [Online]. Available: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [93] "Dispersión y difracción. Ley de Bragg; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Departamento de Cristalografía y Biología Estructural, Madrid, España." [Online]. Available: https://www.xtal.iqf.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html
- [94] "Experimental diffraction; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Departamento de Cristalografía y Biología Estructural, Madrid, España." Accessed: Dec. 15, 2024. [Online]. Available: https://www.xtal.iqf.csic.es/Cristalografia/parte_06-en.html
- [95] "Diffraction Methods; Linking Industry to Neutrons and X-rays." Accessed: Dec. 15, 2024. [Online]. Available: <https://foreningenlinx.dk/linking-industry-to-neutrons-x-rays-2016-2021/>
- [96] "Types of samples, X-ray Diffraction; Microscopy Australia." Accessed: Dec. 15, 2024. [Online]. Available: https://myscope.training/XRD_Types_of_samples
- [97] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 1st ed. Springer New York, NY, 2013. doi: 10.1007/978-1-4613-3273-2.
- [98] M. Ipohorski, P. B. Bozzano, and R. A. Versaci, "Microscopía Electrónica de Barrido; Apuntes Instituto Sabato, UNSAM, CNEA."
- [99] M. Newville, *Fundamentals of XAFS, Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2014th ed., vol. 78. 2014.
- [100] J. F. Watts and J. Wolst, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. 2003.

- [101] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [102] PHI, "XPS/ESCA, Physical Electronics, Inc. (PHI)." Accessed: Jan. 06, 2025. [Online]. Available: <https://www.phi.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>
- [103] F. Kapteijn, J.A. Moulijn, and A. Tarfaoui, *Chapter 11 Temperature programmed reduction and sulphiding. Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous, and Industrial Catalysis*, vol. 79. 1993.
- [104] J. R. Macdonald and W. B. Johnson, *Fundamentals of Impedance Spectroscopy; Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. 2005.
- [105] A. Peroff, "Plotting Conventions - Nyquist Plots, EIS Data Plotting, PINE Research." Accessed: Jan. 27, 2025. [Online]. Available: <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/eis-theory/eis-data-plotting/>
- [106] F. Ciucci and C. Chen, "Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: A Bayesian and hierarchical Bayesian approach," *Electrochim Acta*, vol. 167, pp. 439–454, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.123.
- [107] P. Zeng, R. Ran, Z. Shao, H. Yu, and S. Liu, "Effects of scandium doping concentration on the properties of strontium cobalt oxide membranes," vol. 26, no. 03, pp. 563–574, Sep. 2009, doi: 10.1590/S0104-66322009000300012.
- [108] C. de la Calle, A. Aguadero, J. A. Alonso, and M. T. Fernández-Díaz, "Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from SrCoO_{2.5} brownmillerite: A neutron diffraction study," *Solid State Sci*, vol. 10, no. 12, pp. 1924–1935, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.03.015.
- [109] A. J. Fernández-Ropero, J. M. Porras-Vázquez, A. Cabeza, P. R. Slater, D. Marrero-López, and E. R. Losilla, "High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs," *J Power Sources*, vol. 249, pp. 405–413, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.118.
- [110] L. R. Pederson, G. D. Maupin, W. J. Weber, D. J. Mcready, and R. W. Stephens, "Combustion synthesis of YBa₂Cu₃O_{7-x}: glycine/metal nitrate method," vol. 10, no. 9–10, pp. 437–443, Feb. 1991, doi: 10.1016/0167-577X(91)90235-X.
- [111] C. Peng and Z. Zhang, "Nitrate-citrate combustion synthesis of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} powder and its characterization," *Ceram Int*, vol. 33, no. 6, pp. 1133–1136, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2006.03.004.
- [112] F. Deganello, G. Marci, and G. Deganello, "Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach," *J Eur Ceram Soc*, vol. 29, no. 3, pp. 439–450, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.012.
- [113] L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, and G. J. Exarhos, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders," *Mater Lett*, vol. 10, no. 1, pp. 6–12, Sep. 1990, doi: 10.1016/0167-577X(90)90003-5.

- [114] X. Chen, L. Huang, Y. Wei, and H. Wang, "Tantalum stabilized $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ perovskite membrane for oxygen separation," *J Memb Sci*, vol. 368, no. 1, pp. 159–164, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2010.11.040.
- [115] L. Amparo Palacio Santos, "Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición," *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, vol. 32, pp. 51–61, Dec. 2004.
- [116] J. A. Schwarz, C. Contescu, and A. Contescu, "Methods for Preparation of Catalytic Materials," *Chem Rev*, vol. 95, no. 3, pp. 477–510, May 1995, doi: 10.1021/cr00035a002.
- [117] V. V. Sereda, D. S. Tsvetkov, A. L. Sednev, A. I. Druzhinina, D. A. Malyshev, and A. Y. Zuev, "Thermodynamics of $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ and their stability under reducing conditions," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 30, pp. 20108–20116, Jul. 2018, doi: 10.1039/c8cp03782e.
- [118] K. C. Patil, S. T. Aruna, and T. Mimani, "Combustion synthesis: An update," *Curr Opin Solid State Mater Sci*, vol. 6, no. 6, pp. 507–512, Oct. 2002, doi: 10.1016/S1359-0286(02)00123-7.
- [119] D. G. Lamas, G. E. Lascalea, R. E. Juárez, E. Djurado, L. Pérez, and N. E. Walsöe De Reca, "Metastable forms of the tetragonal phase in compositionally homogeneous, nanocrystalline zirconia-ceria powders synthesised by gel-combustion," *J Mater Chem*, vol. 13, no. 4, pp. 904–910, Apr. 2003, doi: 10.1039/b210500b.
- [120] Y. Chen *et al.*, "Improved performance of symmetrical solid oxide fuel cells with redox-reversible cermet electrodes," *Mater Lett*, vol. 188, pp. 413–416, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2016.11.074.
- [121] B. Lin *et al.*, "Low-temperature solid oxide fuel cells with novel $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite cathode and functional graded anode," *J Power Sources*, vol. 195, no. 6, pp. 1624–1629, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.039.
- [122] X. Li, Z. Feng, J. Lu, F. Wang, M. Xue, and G. Shao, "Synthesis and electrical properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0.05-0.3$) solid solutions prepared by a citrate-nitrate combustion method," *Ceram Int*, vol. 38, no. 4, pp. 3203–3207, May 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.12.025.
- [123] J. Gao, X. Meng, T. Luo, H. Wu, and Z. Zhan, "Symmetrical solid oxide fuel cells fabricated by phase inversion tape casting with impregnated $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (SFMO) electrodes," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 29, pp. 18499–18503, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.205>.
- [124] N. Danilovic, A. Vincent, J. L. Luo, K. T. Chuang, R. Hui, and A. R. Sanger, "Correlation of fuel cell anode electrocatalytic and ex situ catalytic activity of perovskites $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{X}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($X = \text{Ti, Mn, Fe, Co}$)," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 957–965, Feb. 2010, doi: 10.1021/cm901875u.
- [125] X. Meng, X. Liu, D. Han, H. Wu, J. Li, and Z. Zhan, "Symmetrical solid oxide fuel cells with impregnated $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ electrodes," *J Power Sources*, vol. 252, pp. 58–63, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.049>.

- [126] S. R. Jain, K. C. Adiga, and V. R. Pal Verneker, "A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures," *Combust Flame*, vol. 40, pp. 71–79, 1981, doi: 10.1016/0010-2180(81)90111-5.
- [127] P. M. Abdala, R. Kempf, and D. G. Lamas, "Synthesis of ZrO₂-Sc₂O₃ Nanopowders by Gel-Combustion Routes," *ECS Trans*, vol. 7, no. 1, pp. 2197–2205, May 2007, doi: 10.1149/1.2729335.
- [128] M. G. Zimicz, I. O. Fábregas, D. G. Lamas, and S. A. Larrondo, "Effect of synthesis conditions on the nanopowder properties of Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂," *Mater Res Bull*, vol. 46, no. 6, pp. 850–857, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2011.02.008.
- [129] D. M. Bastidas, S. Tao, and J. T. S. Irvine, "A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes," *J Mater Chem*, vol. 16, no. 17, pp. 1603–1605, 2006, doi: 10.1039/b600532b.
- [130] Y. Li, L. Xue, L. Fan, and Y. Yan, "The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO₃ powders," *J Alloys Compd*, vol. 478, no. 1–2, pp. 493–497, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.11.068.
- [131] L. M. Acuña, F. F. Muñoz, and R. O. Fuentes, "Correlation between Structural, Chemical, and Electrochemical Properties of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} Nanopowders for Application in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 36, pp. 20387–20399, Sep. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b06622.
- [132] V. Cascos, M. T. Fernández-Díaz, and J. A. Alonso, "Structural and electrical characterization of the novel SrCo_{1-x}Ti_xO_{3-Δ} (x = 0.05, 0.1 and 0.15) perovskites: Evaluation as cathode materials in solid oxide fuel cells," *Renew Energy*, vol. 133, pp. 205–215, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2018.09.073.
- [133] V. Cascos, L. Troncoso, M. T. Fernández-Díaz, and J. A. Alonso, "SrCo_{1-x}Ru_xO_{3-δ} (x = 0.05, 0.1, and 0.15) Perovskites As Outperforming Cathode Material in Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 1, no. 9, pp. 4505–4513, Sep. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00376.
- [134] V. Cascos, J. L. Martínez, M. T. Fernández-Díaz, and J. A. Alonso, "Magnetic properties of Sr_{0.7}R_{0.3}CoO_{3-δ} (R = Tb, Er and Ho) perovskites," *J Alloys Compd*, vol. 844, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156121.
- [135] W. T. A. Harrison, S. L. Hegwood, and A. J. Jacobson, "A powder neutron diffraction determination of the structure of Sr₆Co₅O₁₅, formerly described as the low-temperature hexagonal form of SrCoO_{3-x}," *J Chem Soc Chem Commun*, no. 19, pp. 1953–1954, 1995, doi: 10.1039/C39950001953.
- [136] P. L. Meena, R. Kumar, and K. Sreenivas, "Structural, elastic and magnetic properties of spinel Co₃O₄," *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, vol. 56, pp. 890–895, 2018.
- [137] E. Gurmen, E. Daniels, and J. S. King, "Crystal structure refinement of SrMoO₄, SrWO₄, CaMoO₄, and BaWO₄ by neutron diffraction," *J Chem Phys*, vol. 55, no. 3, pp. 1093–1097, Mar. 1971, doi: 10.1063/1.1676191.
- [138] A. K. Tomar, A. Joshi, S. Atri, G. Singh, and R. K. Sharma, "Zero-Dimensional Ordered Sr₂CoMoO_{6-δ} Double Perovskite as High-Rate Anion Intercalation Pseudocapacitance,"

- ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 13, pp. 15128–15137, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b22766.
- [139] J. Zhou *et al.*, “A Highly Efficient Co₃O₄ Nanoparticle-Incorporated Mesoporous Beta Composite as a Synergistic Catalyst for Oxygen Reduction,” *ChemElectroChem*, vol. 4, no. 6, pp. 1279–1286, Mar. 2017, doi: 10.1002/celc.201600858.
 - [140] K. Kumar *et al.*, “Effect of the Oxide–Carbon Heterointerface on the Activity of Co₃O₄/NRGO Nanocomposites toward ORR and OER,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 15, pp. 7949–7958, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b00313.
 - [141] Z. Wang *et al.*, “Co@Co₃O₄@PPD Core@bshell Nanoparticle-Based Composite as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction,” *Small*, vol. 12, no. 19, pp. 2580–2587, 2016, doi: 10.1002/sml.201503694.
 - [142] Y. Lykhach *et al.*, “Quantitative Analysis of the Oxidation State of Cobalt Oxides by Resonant Photoemission Spectroscopy,” *J Phys Chem Lett*, vol. 10, no. 20, pp. 6129–6136, Oct. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcl.9b02398.
 - [143] M. Retuerto *et al.*, “Study of the valence state and electronic structure in Sr₂FeMO₆ (M = W, Mo, Re and Sb) double perovskites,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 41, pp. 13616–13625, Sep. 2010, doi: 10.1039/C004370B.
 - [144] N. Dai *et al.*, “Synthesis and characterization of B-site Ni-doped perovskites Sr₂Fe_{1.5-x}Ni_xMo_{0.5}O_{6-δ} (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4) as cathodes for SOFCs,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 45, pp. 14147–14153, Oct. 2013, doi: 10.1039/C3TA13607H.
 - [145] D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray, and A. Kumar, “Electronic structure of Sr₂FeMoO₆,” *Phys Rev Lett*, vol. 85, pp. 2549–2552, Oct. 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.85.2549.
 - [146] F. Napolitano, D. G. Lamas, A. Soldati, and A. Serquis, “Synthesis and structural characterization of Co-doped lanthanum strontium titanates,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 18302–18309, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.052.
 - [147] T. W. Capehart, J. F. Herbst, R. K. Mishra, and F. E. Pinkerton, “X-ray-absorption edge shifts in rare-earth-transition-metal compounds,” *Phys Rev B*, vol. 52, no. 11, pp. 7907–7914, Sep. 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.7907.
 - [148] A. E. Mejía Gómez *et al.*, “Crystal structure, cobalt and iron speciation and oxygen non-stoichiometry of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}FeyO_{3-δ} nanorods for IT-SOFC cathodes,” *J Alloys Compd*, vol. 817, p. 153250, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153250.
 - [149] F. Farges, R. Siewert, G. E. Brown, A. Guesdon, and G. Morin, “Structural environments around molybdenum in silicate glasses and melts. I. Influence of composition and oxygen fugacity on the local structure of molybdenum,” *The Canadian Mineralogist*, vol. 44, pp. 731–753, 2006, doi: 10.2113/gscanmin.44.3.755.
 - [150] B. A. Sexton, A. E. Hughes, and T. W. Turney, “An XPS and TPR Study of the Reduction of Promoted Cobalt-Kieselguhr Fischer-Tropsch Catalysts,” *J Catal*, vol. 97, pp. 390–406, Feb. 1986, doi: 10.1016/0021-9517(86)90011-4.

- [151] J.-F. Huang, A. Hung, C.-B. Wang, and C.-T. Yeh, "Geneses of Cobaltic Oxide," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 49, no. 5, pp. 819–824, 2002, doi: 10.1002/jccs.200200117.
- [152] C. W. Tang, C. Bin Wang, and S. H. Chien, "Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS," *Thermochim Acta*, vol. 473, no. 1–2, pp. 68–73, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.tca.2008.04.015.
- [153] H. Zhou and B. Qi, "Investigation of flame spray synthesized $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskites with promotional catalytic performances on CO oxidation," *Journal of the Energy Institute*, vol. 93, no. 6, pp. 2381–2387, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.joei.2020.07.011.
- [154] V. Cascos, J. A. Alonso, and M. T. Fernández-Díaz, "Novel Mg-doped SrMoO_3 Perovskites designed as anode materials for solid oxide fuel cells," *Materials*, vol. 9, no. 7, 2016, doi: 10.3390/MA9070588.
- [155] S. B. Adler, "Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes," *Chem Rev*, vol. 104, no. 10, pp. 4791–4843, Oct. 2004, doi: 10.1021/cr020724o.
- [156] L. M. Acuña, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, R. O. Fuentes, P. Nuñez, and D. G. Lamas, "Electrochemical performance of nanostructured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathodes for IT-SOFCs," *J Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9276–9283, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.067.
- [157] A. E. Mejía Gómez, D. G. Lamas, A. G. Leyva, and J. Sacanell, "Nanostructured $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ as cathode for solid oxide fuel cells," *Ceram Int*, vol. 45, no. 11, pp. 14182–14187, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.122.
- [158] R. Martínez-Coronado, J. A. Alonso, A. Aguadero, and M. T. Fernández-Díaz, "Optimized energy conversion efficiency in solid-oxide fuel cells implementing $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as anodes," *J Power Sources*, vol. 208, pp. 153–158, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.002.