



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ COMO
MATERIAL PARA CÁTODO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

VICENTE OLGUÍN GODOY

PROFESOR GUÍA:
ALI AKBARI-FAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
MELANIE COLET LAGRILLE
RODRIGO PALMA HILLERNS

SANTIAGO DE CHILE
2019

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO
POR: VICENTE OLGUÍN GODOY
FECHA: 2019
PROF. GUÍA: ALI AKBARI-FAKHRABADI

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ COMO MATERIAL PARA CÁTODO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Las celdas de combustible de óxido sólido (*SOFCS*) son consideradas una tecnología muy prometedora debido a sus altas eficiencias y flexibilidad de combustibles. Sin embargo, sus elevadas temperaturas de operación (800-1.000 [°C]) constituyen una importante limitación para la selección de materiales, desempeño mecánico y diseño.

En los últimos años, se han realizado variados estudios en búsqueda de nuevos materiales que permitan la reducción de las temperaturas de operación a un rango intermedio (500-800 [°C]), pero se ha observado que una reducción en la temperatura de operación genera un aumento en la resistencia de polarización de los materiales, disminuyendo el desempeño y la eficiencia de la celda.

Dentro de las investigaciones recientes, estructuras tipo perovskitas como $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ y Gd) han recibido mucha atención como cátodos de *SOFCS* debido a sus elevadas cinéticas de oxígeno y conductividades eléctricas en el rango de temperatura intermedia. Entre estos estudios $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF) ha demostrado tener mejores propiedades que otros materiales comerciales.

En este trabajo se sintetizó PBSCF mediante el método hidrotérmal con una variación de la cantidad de NaOH añadida durante su síntesis. Tras la caracterización mediante *XRD*, *TEM* y *SEM*, se determinó la presencia de una segunda fase.

Al analizar el efecto de la adición de distintas cantidades de NaOH en el proceso de síntesis se determinó que la adición de 6 g de NaOH permite obtener las nanopartículas de menor tamaño (54,57 [nm] en promedio), una menor intensidad en los picos asociados a una segunda fase formada y un tamaño de cristalito de 129,52 [Å].

Se estudió el efecto de la temperatura de calcinación del material, con lo que se determinó que a 600 [°C] se obtiene una estructura suficientemente cristalizada y un tamaño de nanopartículas menor, lo que permitiría obtener cátodos con mayor área superficial.

La resistencia de polarización de PBSCF se estudió mediante *EIS* en una celda simétrica con *GDC* como electrolito entre los 400 y 850 [°C]. A modo de comparación, se realizaron mediciones en una celda simétrica LSCF|GDC|LSCF con LSCF comercial. Los resultados de las mediciones permiten concluir que las resistencias de polarización en el rango de temperaturas estudiado son menores para PBSCF en comparación con LSCF comercial, incluso con la existencia de una segunda fase formada durante el proceso de síntesis.

*Dedicado a mi papá y mamá
por todo el esfuerzo que han puesto en mí,
mi hermano y mis hermanas.*

Agradecimientos

Quisiera agradecer al profe Ali por la oportunidad que me ha dado de trabajar con él desde hace casi 2 años, por la motivación que creó en mí en las celdas de combustible y el hidrógeno, y aguantar todas las veces que lo molesté con dudas en su oficina. También a la profe Melanie por aceptar ser mi co-guía, por estar dispuesta a resolver mis dudas y por permitirme la posibilidad de tomar su curso sin cumplir con los requisitos y preocuparse de que entendiera algunas de las cosas fundamentales que por mi formación no sabía. Y también al profe Palma por aceptar formar parte de mi comisión con tan poca antelación.

También agradezco a Jaqueline, Saeed, Bárbara y Munees por toda la ayuda que me dieron, y en especial a Carolina por facilitarme instrumentos e instalaciones para avanzar con mi trabajo y a Isaac por guiarme en las mediciones y ayudarme en algunos análisis e interpretaciones.

A mis amigos del colegio, los Cabdoz, la Guti, la Pieri y en especial a mi gran amigo Elías por la gran amistad de todos estos años. También a quienes del colegio seguimos juntos en Beauchef, la Jose, el Danko y el Faps, con quienes compartimos mucho, en especial los primeros años.

A los amigos de plan común, a la Cote, al Team, por todos los almuerzos con compañía durante un tiempo de cambios importantes en la vida. También a quienes han sido amigos y prácticamente familia en mecánica Papo, Panda, Coto, Cami, José, Iván, Soto, Yani, Rafa, Carlos, Guille, Juampa y Nacha. Una mención especial para la Noe, Ítalo y Matheus que han sido una gran compañía durante los últimos semestres de la carrera junto con la Nati y la Vale, que además me han aguantado desde plan común. También a todos y todas con quienes he podido compartir en los espacios de mecánica y en la sala de memoristas. Además a la tía Silvia por la buena onda en el 5to (mejor piso), al Reynaldo, la Sole, Carolina, Claudia, Maricarmen y María Eugenia. También a todos y todas con quienes he compartido alguna chelita en estos años.

No puedo dejar de agradecer a la Andre, por todo el amor y apoyo que me ha dado en todos estos años de linda relación, por la nueva etapa que hemos estado viviendo estos casi 3 años y a nuestro Maxito, por todo el amor y alegría que nos da.

Finalmente, a mi familia, mis hermanos por acompañarme y en especial a mi papá y mamá, a quienes dedico este trabajo, por todos los esfuerzos que han realizado durante todos estos años por cada uno y una de nosotros, por darnos una buena educación y por jugársela por nosotros para seguir nuestros sueños.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1. Objetivo general	3
1.1.2. Objetivos específicos	3
1.2. Alcances	3
2. Antecedentes	4
2.1. Antecedentes Generales	4
2.1.1. Tipos de celdas de combustible	4
2.1.2. Celdas de combustible de óxido sólido (<i>SOFC</i>)	5
2.1.3. Materiales para <i>SOFC</i>	7
2.2. Antecedentes Específicos	11
2.2.1. $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	11
2.2.2. Síntesis Hidrotermal	12
2.2.3. Difracción de Rayos X de Polvos	12
2.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido	13
2.2.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	13
3. Metodología	17
3.1. General	17
3.2. Síntesis del material	18
3.3. Caracterización de microestructura	19
3.3.1. <i>XRD</i> de polvos	19
3.3.2. <i>TEM</i>	20
3.3.3. <i>SEM</i>	20
3.4. Selección de material	20
3.5. Fabricación de celda simétrica	21
3.6. Caracterización electroquímica	22
3.7. Análisis de resultados	24
4. Resultados y discusión	26
4.1. Fabricación del material	26
4.2. Caracterización de microestructura	30
4.2.1. <i>XRD</i>	30
4.2.2. <i>TEM</i>	32
4.2.3. <i>SEM</i>	33

4.3. Selección de material	34
4.4. Fabricación de celda simétrica	36
4.5. Caracterización electroquímica	37
4.5.1. Montaje experimental	37
4.5.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	38
4.5.3. SEM	53
5. Conclusiones	57
5.1. Trabajo futuro	58
Bibliografía	58
A. Síntesis de <i>GDC</i> mediante <i>combustion method</i> y fabricación de discos	63
B. Conexiones eléctricas para celda simétrica-potenciostato	64
C. Configuración del software <i>EC-Lab</i> para las mediciones sobre la celda simétrica	66
D. XRD y TEM de PBSCF sintetizado por sol-gel, calcinado a 1.050 [°C]	72
D.1. <i>XRD</i>	72
D.2. <i>TEM</i>	73
E. Imágenes de nanopartículas en <i>TEM</i>	74
E.1. 2 g NaOH	74
E.2. 6 g NaOH	75
F. Gráficos de Arrhenius de electrolitos	76
F.1. <i>SDC</i> en celda simétrica PBSCF SDC PBSCF	76
F.2. <i>GDC</i> en celda simétrica LSCF GDC LSCF	77
F.3. <i>GDC</i> en celda simétrica PBSCF GDC PBSCF	78

Índice de Tablas

2.1.	Descripción de los principales tipos de celdas de combustible	5
2.2.	Información relevante sobre trabajos previos realizados por otros investigadores.	11
3.1.	Pesos moleculares de los precursores y cantidades estequiométricas utilizadas para la síntesis de PBSCF.	18
3.2.	Datos del equipo de difracción de rayos X.	20
3.3.	Parámetros de las mediciones de <i>EIS</i>	24
4.1.	Tamaño de cristalito de cada una de las muestras de PBSCF fabricadas.	31
4.2.	Resistencias del circuito equivalente obtenidas con el software <i>EC-Lab</i> para cada medición de <i>EIS</i> en la celda simétrica PBSCF SDC PBSCF.	40
4.3.	Resistencias de polarización para cada temperatura del material de cátodo preparado, calculadas a partir de las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica PBSCF SDC PBSCF.	41
4.4.	Resistencias del circuito equivalente obtenidas con el software <i>EC-Lab</i> para cada medición de <i>EIS</i> en la celda simétrica LSCF GDC LSCF.	44
4.5.	Resistencias de polarización para cada temperatura de LSCF, calculadas a partir de las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica LSCF GDC LSCF.	45
4.6.	Resistencias del circuito equivalente obtenidas en el software <i>EC-Lab</i> para cada medición de <i>EIS</i> en la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF.	49
4.7.	Resistencias de polarización para cada temperatura del material de cátodo preparado, calculadas a partir de las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF.	51
4.8.	Resumen de resultados de ASR y comparación con valores reportados en referencias.	53
A.1.	Pesos moleculares de los precursores y cantidades estequiométricas utilizadas para la síntesis de <i>GDC</i>	63
B.1.	Descripción de la función de cada cable del potenciostato.	65

Índice de Ilustraciones

2.1. Esquema básico de una celda de combustible de óxido sólido	6
2.2. Sección transversal de una celda de combustible ilustrando los principales pasos en la generación electroquímica de electricidad	7
2.3. Conductividad de <i>YSZ</i> a distintas temperaturas	8
2.4. Contribución de los componentes de una <i>SOFc</i> a las pérdidas en su desempeño con la variación de la temperatura.	10
2.5. Esquema de la superficie de la frontera de triple fase para distintos materiales de cátodo.	11
2.6. Representación física y modelo de circuito equivalente propuesto para una reacción electroquímica de interfase.	15
2.7. Diagrama de circuito y gráfico de Nyquist para un sistema RC.	16
2.8. Tres circuitos eléctricos matemáticamente equivalentes.	16
3.1. Esquema general de la metodología de trabajo.	17
3.2. Esquema del proceso de síntesis hidrotermal de PBSCF.	18
3.3. Rampa de temperatura para la calcinación de los nanopulvos de PBSCF.	19
3.4. Rampa de temperatura para la sinterización de los discos de <i>GDC</i>	21
3.5. Rampa de temperatura para la celda simétrica al pintar el material sobre el disco de <i>GDC</i>	22
3.6. Potenciostato Bio-Logic SP-200 utilizado para los ensayos de <i>EIS</i>	22
3.7. Rampa de temperatura para el secado y adhesión de la pintura de plata a las mallas y a los electrodos.	23
3.8. Rampa de temperatura programada para las mediciones de <i>EIS</i>	24
4.1. Disolución de los precursores y de NaOH en 100 y 20 [mL] de agua destilada, respectivamente.	26
4.2. Agitación ultrasónica y mecánica, y adición de NaOH por goteo.	27
4.3. Contenedor de teflón y autoclave utilizados.	27
4.4. Agitación magnética y decantación de la solución durante el proceso de lavado.	28
4.5. Filtrado de la solución.	28
4.6. Polvos del material tras el secado.	29
4.7. Polvos en el mortero para su molienda.	29
4.8. Patrones de difracción de rayos X de los polvos de PBSCF con distinta adición de NaOH durante el proceso de síntesis.	30
4.9. Patrón de difracción de rayos X de PBSCF con 2 g de NaOH en que se indican las fases presentes y los picos asociados a cada una.	31

4.10. Imágenes <i>TEM</i> de nanopartículas de PBSCF sintetizado con 2 g de NaOH.	32
4.11. Imágenes <i>TEM</i> de nanopartículas de PBSCF sintetizado con 6 g de NaOH.	32
4.12. Imágenes <i>SEM</i> de disco de PBSCF sinterizado a 1.150 [°C].	33
4.13. Análisis <i>EDS</i> en una zona del disco de PBSCF.	34
4.14. Patrones de difracción de rayos X de los polvos de PBSCF con 6 g de NaOH calcinados a distintas temperaturas.	35
4.15. Pintura de PBSCF utilizada para la fabricación de la celda simétrica.	36
4.16. Imagen de la celda simétrica fabricada (PBSCF GDC PBSCF).	36
4.17. Montaje de la celda simétrica en el tubo de alúmina y conexiones electrodos- malla-cables.	37
4.18. Montaje experimental para las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica.	37
4.19. Imagen de la celda simétrica PBSCF SDC PBSCF, con muestra de PBSCF con 6 g de NaOH y calcinada a 900 [°C].	38
4.20. Gráficos de Nyquist de las mediciones de <i>EIS</i> para la celda simétrica PBSCF SDC PBSCF entre 550 y 850 [°C].	38
4.21. Circuito equivalente propuesto para el análisis de las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica PBSCF SDC PBSCF.	39
4.22. Gráficos de Nyquist de las mediciones de <i>EIS</i> para la celda simétrica PBSCF SDC PBSCF entre 550 y 850 [°C] con la eliminación de la resistencia ohmica (R_1).	40
4.23. Gráfico de Arrhenius y energía de activación de PBSCF y del material pre- parado (PBSCF+Co ₃ O ₄) calculadas a partir de las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica PBSCF SDC PBSCF y los resultados de la tabla 4.2.	42
4.24. Imagen de la celda simétrica LSCF GDC LSCF.	42
4.25. Gráficos de Nyquist de las mediciones de <i>EIS</i> para la celda simétrica LSCF GDC LSCF entre 600 y 800 [°C].	43
4.26. Gráficos de Nyquist de las mediciones de <i>EIS</i> para la celda simétrica LSCF GDC LSCF entre 600 y 800 [°C] con la eliminación de la resistencia ohmica ($R_\Omega = R_1 + R_2$).	44
4.27. Gráfico de Arrhenius y energía de activación de LSCF calculada a partir de las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica LSCF GDC LSCF y los resultados de la tabla 4.4.	45
4.28. Gráficos de Nyquist de las mediciones de <i>EIS</i> para la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF entre 400 y 550 [°C].	46
4.29. Gráficos de Nyquist de las mediciones de <i>EIS</i> para la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF entre 600 y 700 [°C].	47
4.30. Gráficos de Nyquist de las mediciones de <i>EIS</i> para la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF entre 750 y 850 [°C].	47
4.31. Circuito equivalente propuesto para el análisis de las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF.	48
4.32. Gráficos de Nyquist de las mediciones de <i>EIS</i> para la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF con la eliminación de la resistencia ohmica ($R_\Omega = R_1 + R_2$) entre 400 y 550 [°C].	49
4.33. Gráficos de Nyquist de las mediciones de <i>EIS</i> para la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF con la eliminación de la resistencia ohmica ($R_\Omega = R_1 + R_2$) entre 600 y 700 [°C].	50
4.34. Gráficos de Nyquist de las mediciones de <i>EIS</i> para la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF con la eliminación de la resistencia ohmica ($R_\Omega = R_1 + R_2$) entre 750 y 850 [°C].	51
4.35. Gráfico de Arrhenius y energía de activación de PBSCF y del material pre- parado (PBSCF+Co ₃ O ₄) calculadas a partir de las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF y los resultados de la tabla 4.6.	52

4.36. Imagen SEM de la superficie de un electrodo de la celda simétrica PBSCF SDC PBSCF tras las mediciones de EIS.	53
4.37. Imágenes SEM de: a) la superficie de un electrodo y b) la sección transversal de la celda simétrica LSCF GDC LSCF tras las mediciones de EIS.	54
4.38. Imágenes SEM de: a) la superficie de un electrodo y b) la sección transversal de la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF tras las mediciones de EIS.	55
B.1. Esquema de conexiones eléctricas entre los distintos cables del potenciostato y los cables provenientes de la celda simétrica.	64
C.1. Ventana de inicio del software <i>EC-Lab</i>	66
C.2. Selección de técnica <i>OCV</i>	67
C.3. Parámetros utilizados para las mediciones de <i>OCV</i> previas a las mediciones de <i>EIS</i>	68
C.4. Selección de técnica PEIS.	69
C.5. Parámetros utilizados para las mediciones de <i>EIS</i>	70
C.6. Imagen de ejemplo de los resultados de una medición.	71
D.1. Patrón de difracción de rayos X de PBSCF sintetizado por sol-gel, calcinado a 1.050 [°C].	72
D.2. Imágenes <i>TEM</i> de partículas de PBSCF sintetizado por sol-gel, calcinado a 1.050 [°C].	73
E.1. <i>TEM</i> de nanopartículas de PBSCF sintetizado con la adición de 2 g de NaOH, calcinado a 900 [°C] con tamaño de partículas promedio de 61,23 [nm].	74
E.2. <i>TEM</i> de nanopartículas de PBSCF sintetizado con la adición de 6 g de NaOH, calcinado a 900 [°C] con tamaño de partículas promedio de 54,57 [nm].	75
F.1. Gráfico de Arrhenius y energía de activación del electrolito de <i>SDC</i> calculadas a partir de las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica PBSCF SDC PBSCF y los resultados de la tabla 4.2.	76
F.2. Gráfico de Arrhenius y energía de activación del electrolito de <i>GDC</i> calculadas a partir de las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica LSCF GDC LSCF y los resultados de la tabla 4.4.	77
F.3. Gráfico de Arrhenius y energía de activación del electrolito de <i>GDC</i> calculadas a partir de las mediciones de <i>EIS</i> en la celda simétrica PBSCF GDC PBSCF y los resultados de la tabla 4.6.	78

Capítulo 1

Introducción

La demanda global por electricidad aumentó en un 4 % en 2018, casi el doble de la demanda total de energía. Con ello, las emisiones de CO₂ a causa de la generación de electricidad alcanzaron cerca de 13 Gt, lo que equivale al 38 % de las emisiones totales relacionadas con la generación de energía [1].

El contexto energético global hace necesaria la búsqueda de alternativas de generación de energía libres de emisiones de CO₂. Tecnologías bajas en emisiones tales como energías renovables (solar, eólica, etc.), baterías e hidrógeno han logrado importantes avances en el último tiempo [2], permitiendo avanzar en dirección a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero en la generación de energía.

Como un vector energético versátil, el hidrógeno posee un gran potencial a largo plazo como complemento para la generación de energía a partir de fuentes renovables [3]. Su versatilidad se debe a que éste puede ser quemado o se puede hacer reaccionar químicamente con una alta eficiencia de conversión y cero emisiones [4] en celdas de combustible (*fuel cells*).

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química del combustible en energía eléctrica de forma directa [5]. La alta eficiencia de las celdas de combustible con hidrógeno (alrededor de 60 %, comparado con el 22 % de la gasolina o 45 % del diésel en motores de combustión interna) mejoraría dramáticamente la eficiencia del futuro uso de la energía [6]. Esto hace que las celdas de combustible con hidrógeno sean una alternativa muy atractiva de estudiar.

Existen distintos tipos de celdas de combustible que se diferencian principalmente por el tipo de electrolito que utilizan, lo cual determina las temperaturas de operación de éstas [7].

Las celdas de combustible de óxido sólido (*SOFc*, por sus siglas en inglés) son celdas de combustible de alta temperatura de operación (entre 500 y 1.000 [°C]) que contienen un electrolito conductor de iones óxido (O²⁻) hecho de materiales cerámicos [8]. Este tipo de celdas de combustible tienen la ventaja de que no requieren de catalizadores de metales preciosos; pueden operar con distintos combustibles (hidrógeno, monóxido de carbono, metano, entre otros); poseen altas eficiencias; pueden operar en ciclos de cogeneración; poseen un electrolito

sólido; y poseen una densidad de potencia relativamente elevada. Sin embargo, las altas temperaturas de operación de este tipo de celdas de combustible tiene importantes desventajas, tales como: diferencias en coeficientes de expansión térmica entre componentes; resistencia mecánica de los materiales; y costos de componentes y su fabricación [7].

Dado lo anterior es que se investigan diversas opciones para reducir la temperatura de operación de este tipo de celdas de combustible, sin embargo, el desempeño de una *SOFC* disminuye rápidamente a medida que disminuye la temperatura de operación [9]. Esto se atribuye al incremento en la resistencia de polarización de los electrodos y a la reducción de la conductividad iónica del electrolito [10]. Mucho de este trabajo se ha enfocado en el cátodo, principalmente debido a que la reducción del oxígeno es la reacción más difícil de activar en temperaturas de operación comercialmente relevantes [11].

En los últimos años, conductores iónicos y electrónicos (*MIEC*, por sus siglas en inglés) han sido ampliamente investigados como materiales para cátodos de *SOFC* de temperatura intermedia (*IT-SOFC*). Entre ellos, óxidos de perovskitas han atraído particular atención debido a sus altas conductividades eléctricas y rápidas cinéticas de oxígeno [12]. Estructuras doble perovskitas tales como $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ y Gd) han atraído mucha atención debido a la fácil difusión de iones oxígeno, rápido intercambio superficial de oxígeno y alta conductividad eléctrica a menores temperaturas que perovskitas simples [9]. Entre estos, se ha observado que el co-dopaje con Sr y Fe produce mejoras en las propiedades mecánicas y electroquímicas. Así cátodos de $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF) han sido estudiados por diversos autores obteniendo buenos desempeños electroquímicos y buenas propiedades mecánicas [9, 12, 13, 14].

En el presente trabajo se busca sintetizar PBSCF mediante el método hidrotermal y determinar su resistencia específica en un rango de temperaturas intermedias (450-850 [°C]).

El método de síntesis hidrotermal conocido por permitir la disminución en la temperatura de calcinación en relación a la síntesis por sol-gel, además de producir óxidos de perovskitas con mayor área superficial. Esto último permitiría aumentar la frontera de triple fase (*TPB*, por sus siglas en inglés) para las reacciones electroquímicas en una celda de combustible con PBSCF como cátodo. Dentro de este proceso de síntesis, el pH de la solución cumple un rol importante, por lo cual se decide estudiar el efecto de la variación de éste mediante la adición de distintas cantidades de NaOH.

Tras la obtención de las distintas muestras y su caracterización se busca la selección de una, teniendo como criterios la menor presencia de una segunda fase, menor tamaño de partículas y menor tamaño de cristalito. Todo lo anterior, con el fin de obtener un material con menor tamaño de partículas, y con menor presencia de impurezas.

La muestra seleccionada se utiliza para la fabricación de una celda simétrica utilizando *GDC* como electrolito, el cual se caracteriza por contar con las propiedades adecuadas para la operación de *SOFCs* en el rango de temperaturas intermedias.

Finalmente, el material se caracteriza mediante ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*, por sus siglas en inglés) en la celda simétrica a distintas temperaturas, permitiendo determinar la resistencia específica del electrodo a cada temperatura mediante

un análisis de circuitos equivalentes.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Fabricar y caracterizar $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ como material para cátodo de celdas de combustible de óxido sólido.

1.1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF) mediante el método hidrotermal variando la adición de NaOH.
- Caracterizar la microestructura del material.
- Fabricar una celda simétrica utilizando PBSCF.
- Determinar la resistencia específica del material mediante *EIS* en un rango de temperaturas intermedias.

1.2. Alcances

El trabajo a desarrollar considera la sintetización del material mediante el método hidrotermal variando la cantidad de NaOH utilizado; su caracterización mediante *XRD*, *TEM* y *SEM*; la fabricación de una celda simétrica utilizando *GDC* como electrolito; y la realización de ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*) en un rango de temperaturas de 400-850 [°C].

En este trabajo no incluyen mediciones de curvas de corriente-voltaje en una celda de combustible operando con hidrógeno, ni la caracterización de las propiedades mecánicas de PBSCF.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Antecedentes Generales

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible en energía eléctrica de manera directa. Al evitarse etapas intermedias de generación de calor y trabajo mecánico (típicos de los métodos convencionales de generación de energía) la eficiencia no se ve limitada por la termodinámica. Asimismo, al no haber combustión, la producción de energía eléctrica en las celdas de combustible ocurre con bajas emisiones de contaminantes. [5]

Los componentes básicos de una celda de combustible son: los dos electrodos (cátodo y ánodo) y una capa intermedia (electrolito) capaz de transferir cargas iónicas mientras un flujo externo de electrones permite la generación de potencia [15].

2.1.1. Tipos de celdas de combustible

Existen distintos tipos de celdas de combustible, las cuales se clasifican según temperaturas de operación, tipo de combustible o tipo de electrolito, siendo esta última la clasificación más utilizada.

Los tipos de celdas de combustible de acuerdo al tipo de electrolito son las siguientes:

- *Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC)*
- *Alkaline fuel cell (AFC)*
- *Phosphoric acid fuel cell (PAFC)*
- *Molten carbonate fuel cell (MCFC)*
- *Solid oxide fuel cell (SOFC)*

En la tabla 2.1 se resumen las principales características de los distintos tipos de celdas de combustible según la clasificación por tipo de electrolito.

De los tipos de celdas mencionados anteriormente, el mayor interés se ha enfocado en las celdas *PEMFC* y *SOFC*. *PEMFC* son un tipo de celdas de combustible muy avanzadas

Tabla 2.1: Descripción de los principales tipos de celdas de combustible [7, 16].

	<i>PEMFC</i>	<i>AFC</i>	<i>PAFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
Electrolito	Membrana polimérica	Hidróxido de potasio líquido	Ácido fosfórico líquido	Carbonato fundido	Cerámicos
Portador de carga	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-} ó H^+
Temperatura de operación	80[°C]	60-220[°C]	200[°C]	650[°C]	600-1.000[°C]
Catalizador	Platino	Platino	Platino	Níquel	Perovskitas (cerámicos)
Componentes de la celda	Basados en carbono	Basados en carbono	Basados en carbono	Basados en aceros inoxidable	Basados en cerámicos
Compatibilidad de combustible	H_2 , metanol	H_2	H_2	H_2 , CH_4 , CO	H_2 , CH_4 , CO
Eficiencias	40-50 %	50-55 %	40-50 %	50-60 %	45-60 %

que aplican muy bien para automóviles y vehículos de transporte masivo. Por otro lado, la tecnología *SOFC* es la más demandante desde el punto de vista de los materiales y se desarrolla por su potencial competitividad en mercados, la cual se atribuye a que [16]:

- Son las celdas de combustible más eficientes que se desarrollan actualmente en el mundo.
- Son flexibles en la elección de combustibles, tales como combustibles basados en carbono (por ejemplo, gas natural).
- Es la tecnología más adecuada para generación distribuida, ya que su alta eficiencia otorga el mayor beneficio cuando los costos de los combustibles son elevados.
- Sus elevadas temperaturas de operación producen calor como un producto secundario, el cual puede ser utilizado para la co-generación o para aplicaciones de ciclo combinado.
- No contienen metales nobles que podrían ser problemáticos por su disponibilidad y costos para su producción en masa.
- Tienen un potencial de vida útil de más de 40.000-80.000 horas.

2.1.2. Celdas de combustible de óxido sólido (*SOFC*)

Una celda de combustible de óxido sólido (*SOFC*) es una celda de combustible de alta temperatura de operación (entre 500 y 1.000 [°C]) que contiene un electrolito conductor de iones óxido hecho de materiales cerámicos [8]. Este tipo de celdas de combustible se caracterizan por ser dispositivos en estado sólido, lo que hace que sean más simple en concepto ya que sólo se requiere de dos fases (gas y sólido). Además, dadas las altas temperaturas de operación, no se requiere de electrocatalizadores de metales preciosos [17].

En la figura 2.1 se muestra un esquema de una celda de combustible de óxido sólido con sus componentes.

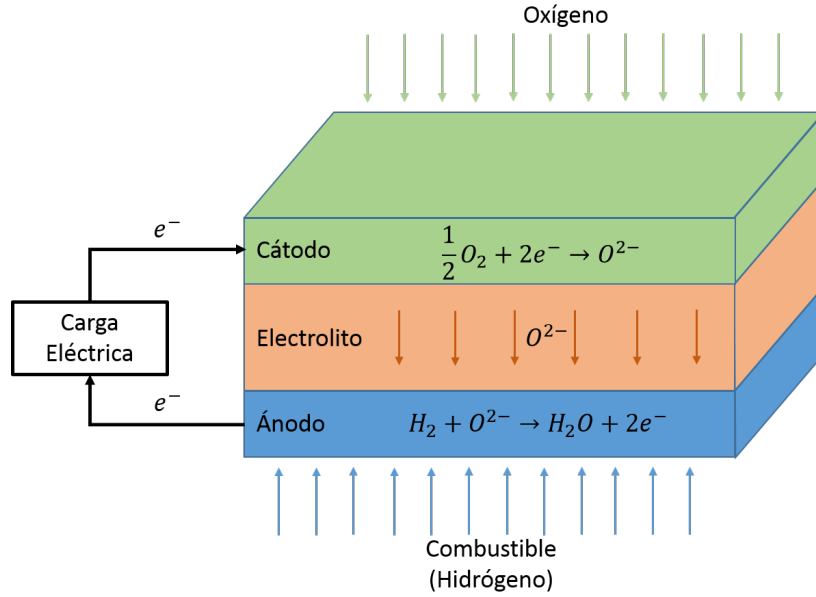
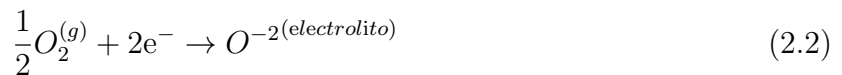
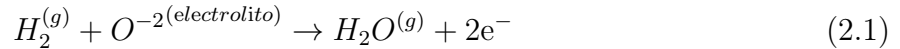


Figura 2.1: Esquema básico de una celda de combustible con sus componentes y la carga eléctrica.

En la figura 2.1, se observa que el combustible (en este caso, hidrógeno) llega al ánodo donde se oxida liberando electrones que fluyen a través del circuito externo donde son utilizados por el equipo con demanda eléctrica, para posteriormente alcanzar al cátodo produciendo la reducción del oxígeno, reacción que libera iones O^{2-} que son transferidos al ánodo a través del electrolito.

Con lo anterior se puede notar que en una celda de combustible de óxido sólido la reacción de combustión del hidrógeno ($H_2^{(g)} + \frac{1}{2}O_2^{(g)} \rightarrow H_2O^{(g)}$) se separa en dos semi-reacciones electroquímicas [7]:



donde la semi-reacción de la ecuación 2.1 ocurre en el ánodo y la semi-reacción de la ecuación 2.2 ocurre en el cátodo [18], tal como se observa en la figura 2.1.

De esta forma, una celda de combustible de óxido sólido será capaz de entregar energía eléctrica siempre que se le suministre oxígeno y un combustible (en el caso del ejemplo, hidrógeno).

El diseño general de las celdas de combustible es de tipo planar con un electrolito delgado. Sumado a esto, se utilizan electrodos porosos que permitan que el gas que llega a éstos alcance el electrolito. Esto tiene por objetivo aumentar la superficie de contacto entre el electrodo, el

electrolito y el gas (*triple phase boundary* TPB), ya que es donde estas tres "fases" interactúan que ocurren las reacciones de las ecuaciones 2.1 y 2.2. [17]

En la figura 2.2 se presenta un esquema de la sección transversal de una celda de combustible planar en que se señalan los pasos generales involucrados en la producción de electricidad en una celda de combustible.

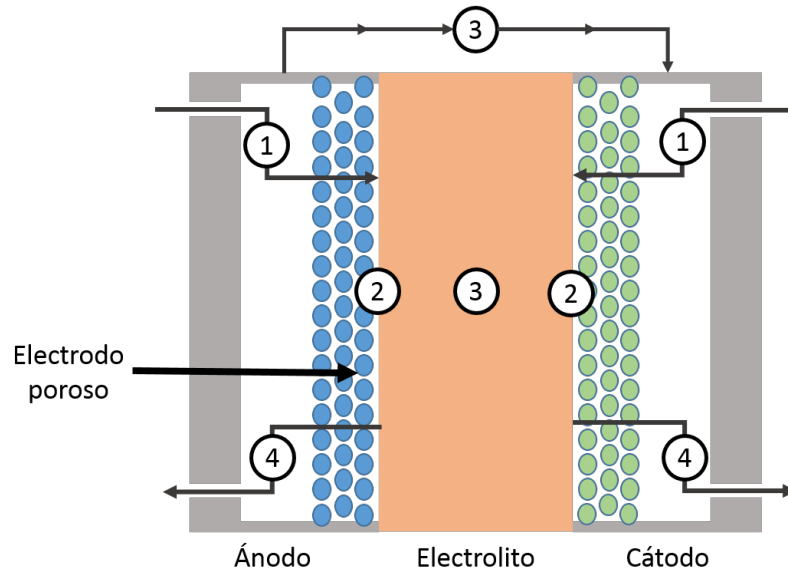


Figura 2.2: Sección transversal de una celda de combustible planar ilustrando los principales pasos en la generación electroquímica de electricidad: (1) transporte de los reactivos, (2) reacción electroquímica, (3) conducción iónica (electrolito) y electrónica (circuito externo), (4) remoción de los productos [7].

Como se puede observar en la figura 2.2, el electrodo poroso permite que los gases alcancen la superficie del electrolito. Por otro lado, se puede notar la presencia de una estructura que permite el flujo de aire y combustible a los electrodos correspondientes, además de la eliminación de los residuos y excesos generados, las cuales corresponden a los interconectores.

La principal aplicación de este tipo de celdas de combustible está enfocada en la generación estacionaria de potencia y la generación de calor, sin embargo, también pueden ser utilizadas como unidades de potencia auxiliar para vehículos [8]. Considerando las altas temperaturas de operación, las *SOFC* son adecuadas para la generación de potencia y calor (*CHP*, por sus siglas en inglés), con rangos de potencia desde menos de 1 [kW] hasta varios [MW] [19].

2.1.3. Materiales para SOFC

Los principales componentes de una celda de combustible (ánodo, electrolito y cátodo) cumplen con distintas funciones y deben cumplir con los requerimientos correspondientes para una operación eficiente y confiable [20]. Los principales requerimientos que éstos deben cumplir son [16]:

- Conductividades adecuadas (iónicas y/o eléctricas).
- Compatibilidad química con otros componentes.

- Coeficientes de expansión térmica similares para evitar la formación de grietas durante la operación.
- Electrolito denso para prevenir la mezcla de gases.
- Electrodo porosos para permitir el transporte de gases a los sitios de reacción.

A continuación se detallan algunos de los requerimientos más importantes para cada uno de los componentes de una *SOFC*.

Electrolito

El electrolito de una *SOFC* debe tener suficiente conductividad iónica para iones O^{2-} a la temperatura de operación [21]. Sumado a esto, el electrolito debe poseer una nula o muy baja conductividad eléctrica, estabilidad en ambientes de oxidación y reducción, y compatibilidad química con los materiales de los otros componentes [22]. Por otro lado, es importante destacar que esta capa debe ser muy densa para evitar el *crossover* de reactantes [18], es decir, evitar que el combustible entre en contacto con el oxidante.

Circonia estabilizada con Itria (*YSZ*, por sus siglas en inglés) es actualmente el material más utilizado para la fabricación de electrolitos, ya que presenta buena conductividad iónica y conductividad eléctrica despreciable a altas temperaturas (sobre $700\text{ }^{\circ}\text{C}$), y es químicamente estable en las condiciones de operación [23]. A pesar de que otros dopantes producen mayores conductividades iónicas, la itria es el dopante más utilizado por razones de costo, disponibilidad y estabilidad en atmósferas de oxidación y reducción, y su nula tendencia a reaccionar con otros componentes de la celda [19]. Típicamente, el nivel de Y_2O_3 presente en *YSZ* es de alrededor de 8% mol [19].

En general, el requerimiento de conductividad del electrolito determina la temperatura de operación de la *SOFC*. Por lo tanto, la temperatura de operación se puede modificar/reducir al cambiar el material del electrolito y/o su espesor [20]. En la figura 2.3 se muestra que la conductividad de un electrolito de *YSZ* depende fuertemente de la temperatura de operación, por lo que para la reducción de la temperatura de operación se han investigado otros materiales.

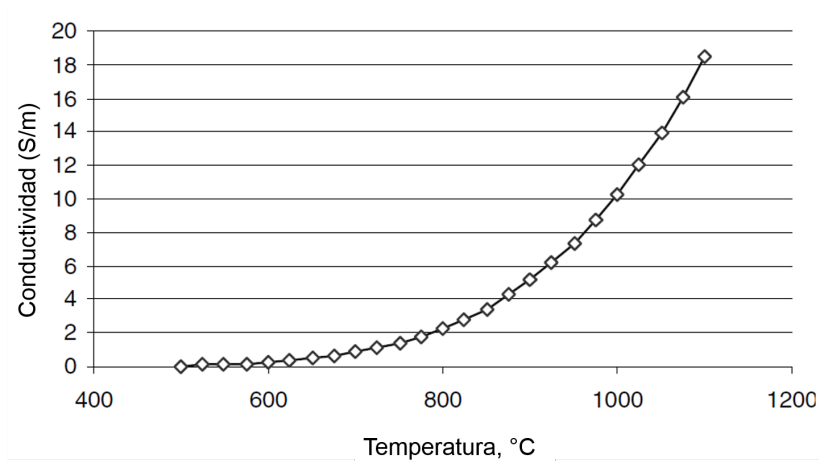


Figura 2.3: Conductividad de *YSZ* a distintas temperaturas [23].

Los materiales más prometedores para *SOFCs* de bajas temperaturas de operación son CeO_2 dopado con tierras alcalinas u óxidos de tierras raras [24]. La ceria es dopado generalmente con Gd_2O_3 (*GDC*, por sus siglas en inglés) y Sm_2O_3 (*SDC*) para introducir vacancias, lo que resulta en conductividades iónicas mayores que las de *YSZ* por debajo de los 600 [°C] [8]. *GDC* y *SDC* son los electrolitos más utilizados para *SOFCs* con temperaturas de operación entre 400 y 600 [°C] en la actualidad debido a su excelente desempeño de conductividad.

Ánodo

El ánodo de una *SOFC* debe presentar [8]:

- Actividad catalítica para la reacción de oxidación del combustible.
- Estabilidad química con otros componentes de la celda.
- Coeficiente de expansión térmica similar al de componentes adyacentes.
- Porosidad suficiente ($> 30\%$ vol) para permitir la difusión del gas a la frontera de triple fase (*TPB*, por sus siglas en inglés).
- Buena conductividad eléctrica e iónica.

Materiales metálicos pueden ser utilizados como materiales para ánodos, sin embargo, el metal no se debe oxidar en las condiciones de operación de la celda, en particular, a la salida del combustible, donde la composición del gas es más oxidante. A las elevadas temperaturas de operación, la elección de metales se limita a níquel, cobalto y metales nobles. La mayoría de las *SOFCs* tienen níquel en el ánodo debido a su bajo costo en comparación al cobalto y metales nobles [19].

A diferencia del electrolito, el ánodo debe ser poroso, lo cual se debe mantener a las elevadas temperaturas de operación. Esto se logra dispersando el níquel con el material del electrolito para formar un *cermet*, lo que mantiene la porosidad al evitar el sinterizado del níquel a la temperatura de operación, y además se logra un coeficiente de expansión térmica similar al del electrolito [19].

El material de ánodo más utilizado es el cermet de níquel-*YSZ*; una mezcla de óxido de níquel y *YSZ* se utiliza como material inicial [21]. De esta forma, además de lo mencionado anteriormente, el níquel otorga la conductividad eléctrica y actúa como catalizador, mientras que el *YSZ* otorga la conductividad iónica.

Cátodo

En general, los requerimientos del cátodo son similares a los del ánodo, excepto por la actividad catalítica, la cual debe permitir la reducción del oxígeno. En efecto, la adsorción/desorción del oxígeno en la superficie es un paso crucial en la reacción de reducción del oxígeno (*ORR*, por sus siglas en inglés) [22].

En etapas tempranas de desarrollo, el platino y otros metales nobles fueron considerados [23], sin embargo, su aplicación práctica es inadecuada debido a sus elevados costos y deficiente estabilidad a largo plazo [16].

Para *SOFCs*, la resistencia de polarización del cátodo es generalmente la mayor contribu-

ción a las pérdidas en el desempeño de la celda (figura 2.4). [20]

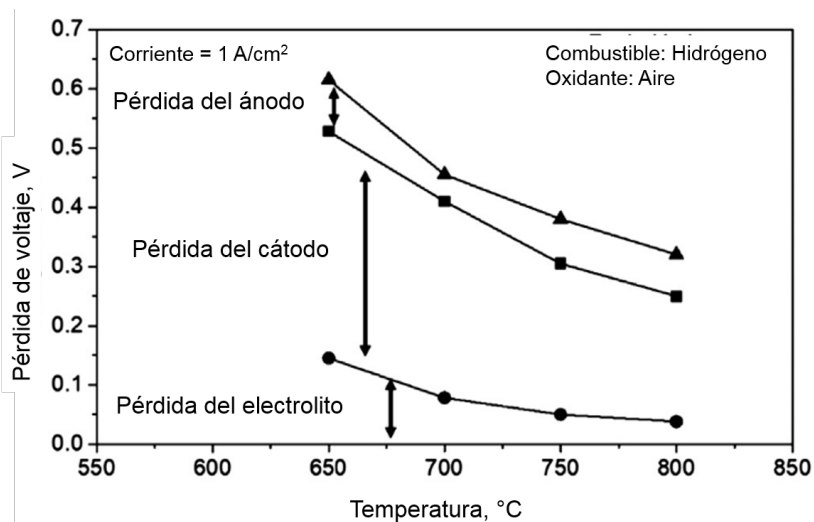


Figura 2.4: Contribución de los componentes de una *SOFC* a las pérdidas de desempeño con la variación de la temperatura [20].

Como se puede notar en la figura 2.4, las pérdidas en el cátodo son las más significativas entre los componentes de la celda y aumentan de manera importante con la disminución de la temperatura. Es por ello que la investigación en materiales para cátodos de *SOFCs* es de gran relevancia para la disminución de la temperatura de operación de estos dispositivos.

LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$) es el material para cátodo más común y más estudiado debido a su elevada conductividad eléctrica, adecuado coeficiente de expansión térmica, compatibilidad química con *YSZ*, y excelente estabilidad. Sin embargo, su conductividad iónica despreciable limita su aplicación en menores temperaturas de operación. Los conductores mixtos iónicos y electrónicos (*MIEC*, por sus siglas en inglés) tipo perovskitas como LaCoO_3 , BaCoO_3 y LaFeO_3 dopados han sido estudiados extensamente como posibles materiales para cátodos por su elevado intercambio superficial y coeficiente de difusión de oxígeno, lo cual es un requisito para lograr la resistencia específica¹ (*ASR*, por sus siglas en inglés) deseada a temperaturas intermedias [8].

La ventaja de cátodos con conducción mixta radica en el aumento de la superficie reactiva [21], lo cual se traduce en el aumento de la frontera de triple fase. En la figura 2.5 se presenta un esquema en que se compara la superficie de los TPB cuando se tiene un cátodo sólo con conducción eléctrica versus un cátodo con conducción mixta.

Entre los materiales con conductividad mixta, los óxidos con estructuras tipo doble perovskitas han atraído la atención debido a sus altas conductividades eléctricas y buenas cinéticas de oxígeno. Las estructuras doble perovskitas son del tipo $AA'B_2O_6$, donde *A* es un ión lantánido trivalente (Pr, Nd, Sm y Gd), *A'* es Ba o Sr, y *B* son metales iónicos de transición de la primera fila (Co, Fe, Ni, Cu, Mn, etc.) [12].

¹Corresponde a la resistencia normalizada por el área (activa del electrodo) [10], generalmente expresada en $[\Omega\text{cm}^2]$.

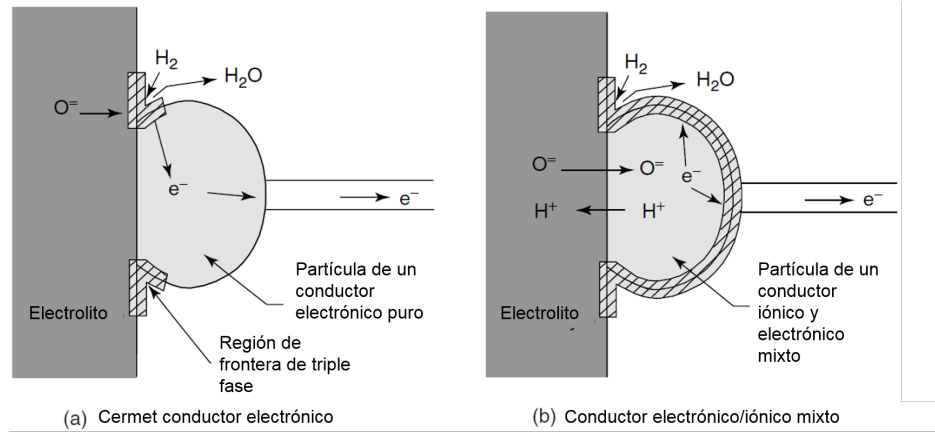


Figura 2.5: Esquema de la superficie de la frontera de triple fase para distintos materiales de cátodo [17].

2.2. Antecedentes Específicos

2.2.1. $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

En la tabla 2.2 se resumen los principales parámetros y resultados de investigaciones previas sobre PBSCF como material para cátodo. En ella se detallan los métodos de síntesis utilizados; la temperatura de calcinación; el tamaño de las partículas; el electrolito utilizado en las mediciones; la capa intermedia; el rango de temperatura de las mediciones; el rango de las frecuencias; la amplitud de la señal sinusoidal; la resistencia específica (ASR, por sus siglas en inglés); y la energía de activación.

Tabla 2.2: Información relevante sobre trabajos previos realizados por otros investigadores.

	Referencia			
	[9]	[12]	[13]	[14]
Síntesis	Proceso de nitrato de glicerina (<i>GNP</i>)	Método de Pechini	Método de sol-gel	Método de sol-gel
Temperatura de calcinación	900 [°C] 4 [h]	1.150 [°C] 12 [h]	1.000 [°C] 10 [h]	1.050 [°C] 5 [h]
Tamaño de nanopartículas	150 [nm]	-	-	790 [nm]
Electrolito	<i>GDC</i>	LSGM	LSGM	<i>ScSZ</i>
Capa intermedia	-	<i>GDC</i> -PBSCF	<i>SDC</i> -PBSCF	-
Rango de temperaturas	500-700 [°C]	500-700 [°C]	700-850 [°C]	450-750 [°C]
Rango de frecuencias	10^{-3} - $5 \cdot 10^5$ [Hz]	-	10^{-2} - 10^5 [Hz]	10^{-1} - 10^5 [Hz]
Amplitud	-	-	10 [mV]	20 [mV]
ASR	0,056 [$\Omega \text{ cm}^2$] a 600 [°C]	0,076 [$\Omega \text{ cm}^2$] a 600 [°C]	0,07 [$\Omega \text{ cm}^2$] a 800 [°C]	0,196 [$\Omega \text{ cm}^2$] a 600 [°C]
Energía de activación	0,982 [eV]	-	-	1,353 [eV]

2.2.2. Síntesis Hidrotermal

La síntesis hidrotermal se basa en la hidrólisis forzada de los reactantes para producir óxidos cerámicos. Esto se logra a temperaturas moderadas (mayores a 100 [°C] y menores a 200 [°C]) y altas presiones (mayores a 1 [bar]) al colocar los reactivos en un contenedor sellado y calentando el sistema a la temperatura de reacción. El solvente es generalmente agua; un hidróxido (por ejemplo NaOH) se agrega como mineralizador mientras que metales alcóxidos o sales metálicas sirven como fuente de los iones metálicos. [25]

En la síntesis hidrotermal, la morfología de las partículas, su tamaño y composición varían con los distintos parámetros de síntesis, como la temperatura, el tiempo de reacción y el pH de la solución. En particular, este último tiene una enorme importancia en el producto final. [26]

Este método tiene la ventaja de producir nanoestructuras perovskitas finas y homogéneas con una distribución de tamaño y morfologías controlables [27].

La formación de óxidos de perovskitas por síntesis hidrotermal generalmente involucra un tratamiento térmico posterior (por ejemplo, calcinación). Mediante la síntesis hidrotermal, la temperatura de este tratamiento térmico puede ser reducida en varios cientos de grados en comparación con la síntesis por sol-gel. Es por esto que el método de síntesis hidrotermal es conocido por producir óxidos de perovskitas con mayor área superficial. [28]

Recipientes de alta presión, conocidos como autoclaves, son el equipamiento básico para la síntesis hidrotermal. El crecimiento de cristales o procesamiento de materiales por este método requiere que los autoclaves tengan la capacidad de contener reactivos altamente corrosivos, y resistir elevadas temperaturas y presiones. [29]

Autoclaves con insertos de teflón se encuentran disponibles de manera comercial y pueden ser utilizados hasta los 200 [°C] y 200 [bar]. El teflón es un contenedor ideal ya que es inerte al ácido fluorhídrico y a medios alcalinos [30].

El procedimiento general de la síntesis hidrotermal consiste en [29]:

1. Seleccionar los reactivos.
2. Mezclar los reactivos en el orden correspondiente.
3. Colocar la mezcla de reactivos en el autoclave.
4. Sellar el autoclave.
5. Seleccionar la temperatura de reacción adecuada, el tiempo de reacción y el estado de reacción.
6. Sacar el autoclave del horno y dejar enfriar a temperatura ambiente.
7. Abrir el autoclave y extraer los productos.
8. Procesar los productos (por ejemplo: lavar, filtrar y secar).

2.2.3. Difracción de Rayos X de Polvos

La difracción de rayos X de polvos (*XRD*, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica rápida utilizada principalmente para la identificación de fases de un material cristalino y

puede entregar información respecto a las dimensiones de la celda unitaria [31].

Varios tipos de materiales micro-cristalinos pueden ser caracterizados por *XRD*, tales como materiales inorgánicos, orgánicos y compuestos farmacéuticos, minerales, catalizadores, metales y cerámicos. Para la mayoría de las aplicaciones, la cantidad de información que se puede extraer depende de la naturaleza y magnitud de las propiedades micro-estructurales de la muestra (cristalinidad, imperfecciones de la estructura, tamaño de cristalito), la complejidad de la estructura cristalina y la calidad de los datos experimentales. [32]

Para obtener el tamaño de cristalito a partir de los picos de un patrón de difracción de rayos X se utiliza la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{B(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (2.3)$$

donde L es el tamaño de cristalito en [Å]; K es una constante que generalmente toma valores entre 0,89 y 0,94; λ es la longitud de onda del rayo X en [Å]; 2θ es la posición del pico en [rad] y B es el ancho a media altura del pico (*FWHM*, por sus siglas en inglés) en [rad]. [33]

2.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido

La microscopía de electrones se ha convertido en una tecnología clave para la caracterización de materiales en un amplio rango de industrias. La principal ventaja de la microscopía de electrones es su alta resolución de imágenes comparada con la microscopía de luz. [34]

Los microscopios de electrones ofrecen un amplio rango de magnificación, típicamente en el rango de 10-500.000x para *SEM*, y 2.000 y 1.000.000x para *TEM*. Esto permite la caracterización de microestructuras a diferentes escalas, de micro- a nanoescala, dentro de una sesión de imagen. [34]

Microscopios electrónicos de transmisión (*TEM*, por sus siglas en inglés) y de barrido (*SEM*, por sus siglas en inglés) generan haces de electrones altamente focalizados, los cuales impactan la muestra dentro de una cámara de vacío. Sin embargo, los microscopios *SEM* están diseñados principalmente para examinar las superficies de los materiales, mientras que los microscopios *TEM* se diseñan principalmente para examinar la microestructura interna de las muestras, y evaluación de nanoestructuras tales como partículas, fibras, y películas delgadas. [34]

2.2.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancia es un método relativamente nuevo y poderoso de caracterización de muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y sus interfaces con electrodos conductores eléctricos. Puede ser utilizada para investigar las dinámicas de unión o movilidad de carga en el *bulk* o regiones interfaciales de cualquier tipo de material sólido o líquido: iónico, semiconductor, conductor mixto electrónico-iónico, e incluso aislantes (dieléctricos). [35]

Las mediciones eléctricas para evaluar el comportamiento electroquímico de un electrodo y/o un electrolito se realizan generalmente con celdas que cuentan con dos electrodos idénticos aplicados a las caras de una muestra en forma de cilindro circular. El enfoque general consiste en aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o una corriente conocida) a los electrodos y observar la respuesta (la corriente o el voltaje resultante). Generalmente se supone que las propiedades del sistema electrodo-material son dependientes del tiempo, y es uno de los propósitos básicos de la espectroscopía de impedancia determinar las propiedades, sus interrelaciones, y su dependencia respecto a variables controlables como la temperatura, la presión parcial de oxígeno, y el voltaje estático o sesgo de corriente. [35]

Una multitud de procesos microscópicos tienen lugar en la celda cuando se estimula eléctricamente y, en conjunto, conducen a la respuesta eléctrica total. Éstas incluyen el transporte de electrones a través de conductores eléctricos, la transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito a y desde especies cargadas o descargadas que se originan de los materiales de la celda y su ambiente atmosférico (reacción de oxidación o reducción) y el flujo de átomos cargados o aglomerados atómicos a través de defectos en el electrolito. El flujo de partículas cargadas (corriente) depende de la resistencia ohmica de los electrodos y del electrolito y de las velocidades de reacción en la interfase electrodo-electrolito. El flujo puede ser impedido por estructuras de banda anómalas en los bordes de grano presentes (particularmente si hay segundas fases presentes en esas regiones) y por defectos puntuales en el *bulk* de los materiales. [35]

El enfoque más común y estándar para las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*, por sus siglas en inglés), consiste en medir impedancia al aplicar una frecuencia única de voltaje o corriente a la interfase y medir el cambio de fase y amplitud, o las partes real e imaginaria, de la corriente resultante a esa frecuencia utilizando ya sea un circuito análogo o mediante análisis de respuesta mediante transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés). Instrumentos comerciales que permiten la medición de impedancia automáticamente como función de la frecuencia en los rangos de aproximadamente 1 [mHz] a 1 [MHz] están disponibles y son fácilmente adaptables a computadores de laboratorios. Las ventajas de este enfoque son la disponibilidad de instrumentos y su facilidad de uso, así como el hecho de que el investigador puede lograr una mejor relación señal-ruido en el rango de frecuencia de interés. [35]

Ya que las mediciones de impedancia se realizan en docenas o incluso miles de diferentes frecuencias, los gráficos de Nyquist generalmente resumen el comportamiento de la impedancia de un sistema en varios órdenes de magnitud de frecuencia. [7]

Cualquier propiedad intrínseca que influya la conductividad de un sistema electrodo-material, o un estímulo externo, puede ser estudiado mediante *EIS*. Los parámetros derivados de un espectro de *EIS* caen generalmente en dos categorías: (a) aquellas pertinentes únicamente al material, tales como conductividad, constante dieléctrica, movilidad de cargas, concentraciones de equilibrio de especies cargadas, y tasas de generación-recombinación; y (b) aquellas pertinentes a la interfase electrodo-material, tales como tasas de adsorción-reacción, capacitancia de la región de interfase, y coeficiente de difusión de especies neutras en el electrodo. [35]

EIS se ha convertido en una herramienta analítica popular en la investigación de mate-

riales y el desarrollo ya que involucra mediciones eléctricas relativamente simples que pueden ser automatizadas y cuyos resultados a menudo pueden correlacionarse con muchas variables complejas de materiales: desde transporte de masa, tasas de reacciones químicas, corrosión, y propiedades dieléctricas, a defectos, microestructura, e influencia composicional en la conductancia de sólidos. *EIS* puede predecir aspectos del desempeño de sensores químicos y celdas de combustible. Es útil como un procedimiento empírico de control de calidad, pero puede contribuir a la interpretación de procesos electroquímicos y eléctricos fundamentales. [35]

El proceso que ocurre dentro de una celda de combustible puede ser modelado utilizando elementos de circuitos. Por ejemplo, se pueden asignar grupos de resistores y capacitores para describir el comportamiento de cinéticas de reacciones electroquímicas, procesos de conducción ohmica, e incluso transporte de masa. [7]

En la figura 2.6 se presenta una reacción electroquímica de interfase típica. Como se observa en la figura, el comportamiento de la impedancia de la reacción de la interfase se puede modelar como una combinación en paralelo de un resistor (R_f) y un capacitor (C_{dl}), donde la resistencia modela la cinética de la reacción electroquímica y la capacitancia refleja la naturaleza capacitiva de la interfase. [7]

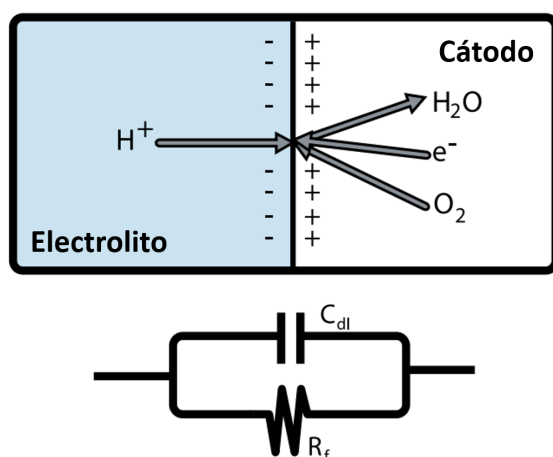


Figura 2.6: Representación física y modelo de circuito equivalente propuesto para una reacción electroquímica de interfase. El capacitor (C_{dl}) describe la separación de carga entre iones y electrones a través de la interfase. El resistor describe la resistencia cinética de la reacción del proceso electroquímico. [7]

En la figura 2.7 se presenta el gráfico de Nyquist de una reacción electroquímica de interfase como la presentada en la figura 2.6. Se puede notar que la impedancia presenta una respuesta semi-circular característica. [7]

De la figura 2.7 se puede observar que la intersección a altas frecuencias es cero, mientras que la intersección a bajas frecuencias es igual a R_f , por lo tanto, el diámetro del semi-círculo entrega información sobre la magnitud de la resistencia de activación. [7]

Las desventajas de *EIS* están principalmente asociadas a posibles ambigüedades en la interpretación. Una complicación importante de análisis basados en circuitos equivalentes es que elementos ideales de circuito representan propiedades englobadas ideales. Inevita-

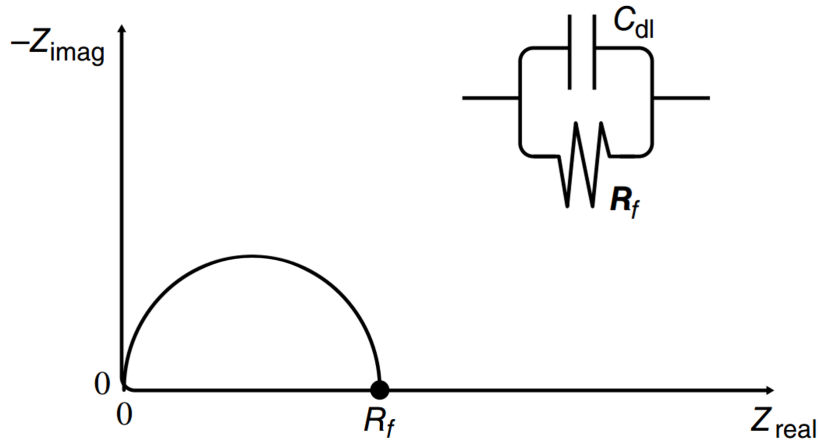


Figura 2.7: Diagrama de circuito y gráfico de Nyquist para un sistema RC. [7]

blemente, todas las celdas electrolíticas están distribuidas en el espacio, y sus propiedades microscópicas también pueden estar distribuidas independientemente. Bajo estas condiciones, elementos de circuito ideales pueden describir de manera inadecuada la respuesta eléctrica. Por lo tanto, generalmente se encuentra que la impedancia no puede ser bien aproximada por la impedancia de un circuito equivalente que involucra sólo un número finito de elementos constantes. Se ha observado que el uso de elementos de impedancia perturbados (por ejemplo, elementos de fase constante, *CPEs*, por sus siglas en inglés) en un circuito equivalente ayuda mucho al proceso de ajuste a los datos de impedancia observados para una celda con propiedades distribuidas.

Hay otro potencial problema serio con el análisis de circuito equivalente: ¿qué circuito equivalente específico de las infinitas posibilidades debe ser usado si se necesita uno? Un circuito equivalente que involucra tres o más elementos puede ser reordenado de varias maneras y aún producir la misma impedancia. Para las diferentes configuraciones los valores de los elementos serán distintos para producir la misma impedancia, pero hay presente una ambigüedad esencial. [35]

Un ejemplo de la ambigüedad descrita previamente se presenta en la figura 2.8, en que tres circuitos correspondientes a distintos modelos físicos presentan la misma respuesta en frecuencia [36].

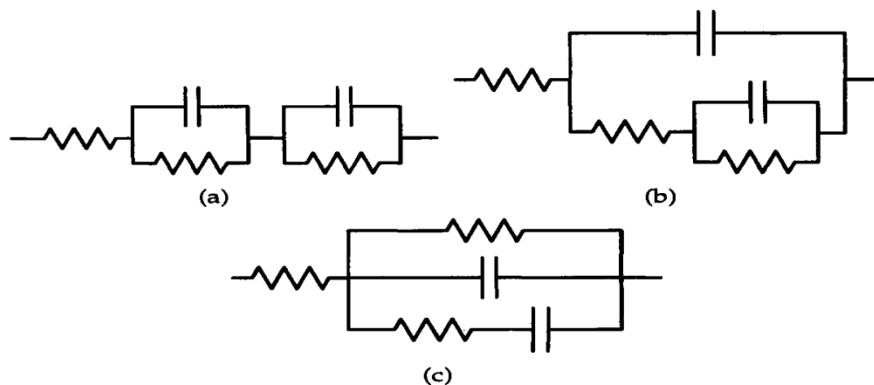


Figura 2.8: Tres circuitos eléctricos matemáticamente equivalentes. [36]

Capítulo 3

Metodología

3.1. General

El trabajo consiste en la fabricación y caracterización de $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF) como material para cátodo de una *SOF*C. Para su realización se procede a sintetizar el material mediante el método hidrotérmico, posterior a lo cual se caracteriza el material mediante *XRD* de polvos, *TEM* y *SEM*. Dado que se decidió variar la cantidad de NaOH que se añade en el proceso, se obtienen distintas muestras, por lo que, tras su caracterización microestructural, se selecciona una de las muestras para proceder con la caracterización electroquímica del material, la cual se realiza mediante mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*) a una celda simétrica, utilizando *GDC* como electrolito entre los 400 y 850 [°C].

La metodología general de trabajo se resume como un esquema en la figura 3.1.

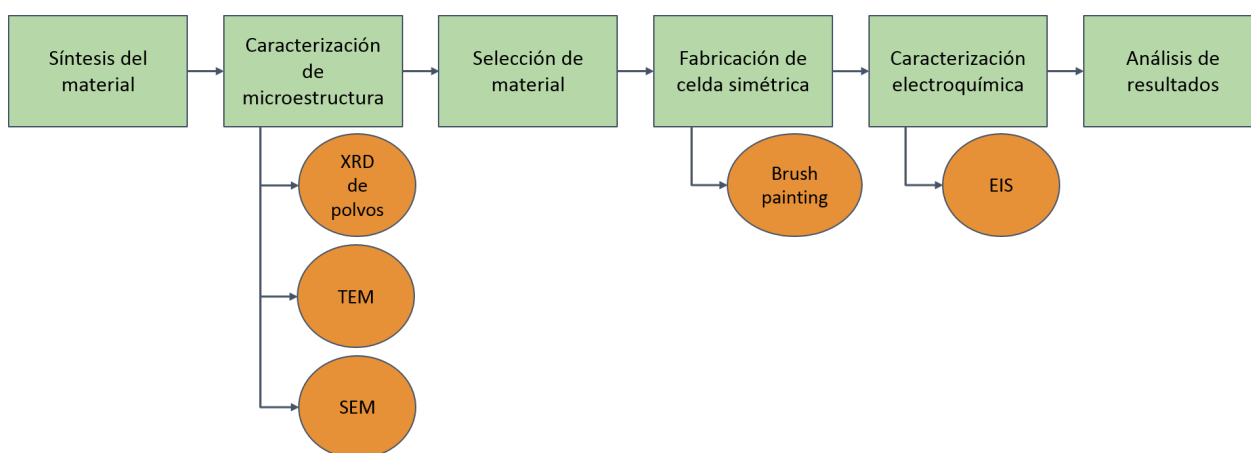


Figura 3.1: Esquema general de la metodología de trabajo.

A continuación se detalla cada una de las etapas de la metodología indicadas en la figura 3.1.

3.2. Síntesis del material

La síntesis del material se realiza mediante el método hidrotermal y se procede según el esquema de la figura 3.2.

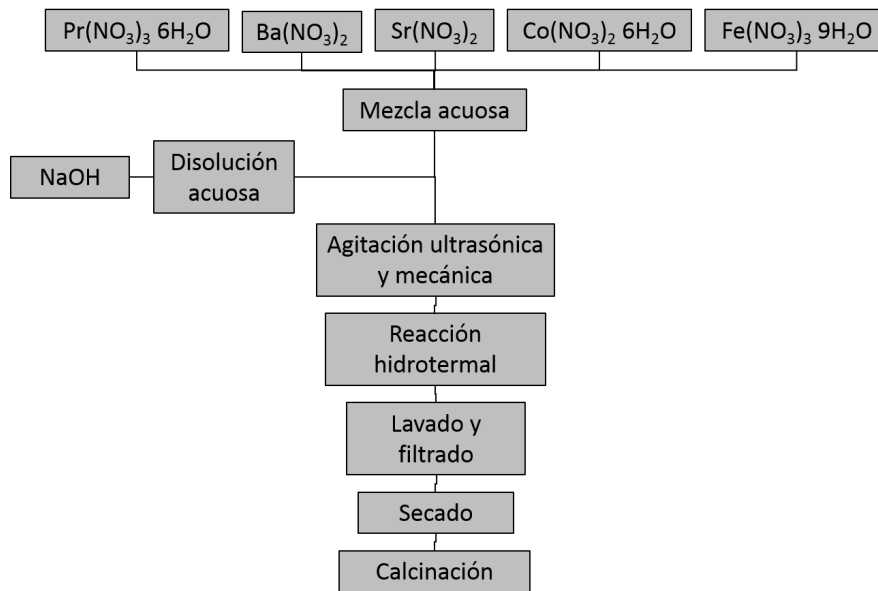


Figura 3.2: Esquema del proceso de síntesis hidrotermal de PBSCF.

En primer lugar, se disuelven cantidades estequiométricas de los precursores (ver tabla 3.1) en 100 [mL] de agua destilada.

Tabla 3.1: Pesos moleculares de los precursores y cantidades estequiométricas utilizadas para la síntesis de PBSCF.

	Peso Molecular [g/mol]	Cantidad [g]
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	435,31	1,00
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,34	0,30
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63	0,24
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03	1,00
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	0,46

La mezcla se agita ultrasónica y mecánicamente. Durante este proceso de agitación, se añade la cantidad de NaOH a utilizar disuelta en 20 [mL] de agua destilada. Esta adición se realiza por goteo. Las cantidades de NaOH utilizadas en el trabajo para la fabricación de las distintas muestras del material fueron:

- 0,8 g
- 2 g
- 4 g
- 6 g
- 8 g
- 10 g

Posterior a ello, la mezcla se mantiene en agitación ultrasónica y mecánica por alrededor de 30 min.

Una vez lograda una mezcla homogénea, ésta se deposita en un contenedor de teflón, el cual se coloca en un autoclave para posteriormente ser ingresados a un horno y ser sometidos al tratamiento térmico a 180 [°C] por 15 horas para que ocurra la reacción hidrotermal.

Una vez terminado el proceso anterior se procede al lavado de la muestra con el fin de reducir su pH alcanzando la neutralidad. Este proceso se realiza entre 3 y 6 veces. Posteriormente se filtra la muestra de manera de obtener sólo los nanopulvos sintetizados, los cuales son secados a 120 [°C] por 15 horas.

Finalmente, los polvos obtenidos son calcinados a 900 [°C] por 2 horas siguiendo la rampa de temperaturas de la figura 3.3.

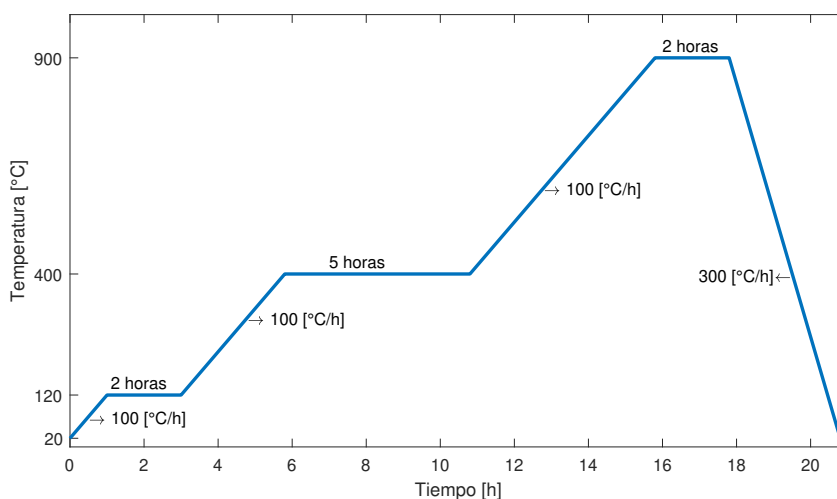


Figura 3.3: Rampa de temperatura para la calcinación de los nanopulvos de PBSCF.

3.3. Caracterización de microestructura

La caracterización de la microestructura de las muestras del material se realiza mediante *XRD* de polvos y *TEM*.

3.3.1. *XRD* de polvos

La difracción de rayos X de polvos se realiza en el *Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos-X de Polvo* de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Para ello se envían los polvos calcinados de las distintas muestras del material fabricado a dicho laboratorio.

Los resultados de cada caracterización se guardan en un archivo con extensión *.raw*, los cuales son analizados en el software *X'Pert HighScore Plus* y en el software *TOPAS*.

En la tabla 3.2 se presentan los datos del equipo de difracción de rayos X.

Tabla 3.2: Datos del equipo de difracción de rayos X.

Instrumento	Difractómetro de Rayos-X de Polvo
Marca	Bruker
Modelo	D8 Advance
Geometría	Bragg-Brentano
Tubo de R-X	Cu $K_{\alpha} = 1,5406$ [Å]
Detector	Lineal LynxEye
Filtro	Níquel
Potencia utilizada	40 [kV] / 30 [mA]
Óptica	Variable, V20

3.3.2. TEM

La caracterización mediante *TEM* se realiza en el laboratorio de *Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)* del Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El equipo corresponde a un Microscopio Tecnai G2 F20 S-TWIN 2005, que puede operar entre 80 y 200 kV, marca FEI (actual Thermo Fisher), con filamento FEG, equipado con EDS, STEM y cámara CCD [37].

Para la caracterización de las nanopartículas de PBSCF mediante *TEM* se selecciona una pequeña cantidad de los polvos calcinados de cada muestra y se diluyen en una solución de 50 % vol. agua y 50 % vol. etanol. Posterior a ello, mediante una pipeta se deposita una pequeña cantidad de la solución en una malla, la cual se ingresa al equipo para su observación.

Los resultados de esta caracterización son imágenes de las nanopartículas analizadas y el patrón SAED correspondiente.

3.3.3. SEM

La caracterización mediante *SEM* se realiza en el laboratorio de *Microscopía Electrónica y Microanálisis* del Departamento de Geología de la facultad de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El equipo corresponde a un Microscopio marca FEI modelo Quanta 250 [38].

Para la caracterización de PBSCF mediante *SEM* se prepara un disco densificado, presionado a 90 [MPa] y sinterizado a 1.150 [°C] por 10 horas.

Los resultados de esta caracterización son imágenes de las partículas analizadas, análisis *EDS* y un gráfico de la cuantificación de la composición elemental.

3.4. Selección de material

Con la caracterización microestructural del material se procede a la selección de una de las muestras fabricadas. Para ello se analizan los patrones de difracción de rayos X con el fin de determinar la posible presencia de segundas fases, teniendo como base de comparación los patrones de difracción reportados en investigaciones previas [9, 12, 13, 14]. En el caso de

contar con una segunda fase, se busca que la intensidad relativa de los picos asociados a ésta sean menores. Otro criterio de selección se basa en la estimación del tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 2.3), buscando un bajo tamaño de cristalito, debido a la posible relación entre éste parámetro y el tamaño de partículas.

Por otra parte, la caracterización mediante *TEM* permite determinar el tamaño de las nanopartículas, resultados que de igual manera se comparan en base a las publicaciones estudiadas y a un trabajo previo realizado en el *AmLab* (Advanced Materials Laboratory) del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile en el que se sintetizó PBSCF mediante el método de sol-gel y se calcinó a 1.050 [°C] durante 5 horas.

3.5. Fabricación de celda simétrica

Para la fabricación de la celda simétrica se utiliza un disco de *GDC* ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$) de aproximadamente 18,3 [mm] de diámetro y 0,8 [mm] de espesor, como electrolito. El material fue sintetizado mediante *combustion method* (los detalles del proceso se pueden ver en el apéndice A) y calcinado a 700 [°C] por 2 horas. Posteriormente, los polvos calcinados son presionados a 90 [MPa] en una máquina de compresión universal dentro de una matriz para la formación de discos planos, los cuales se sinterizan a 1.400 [°C] por 5 horas según la rampa de temperatura de la figura 3.4.

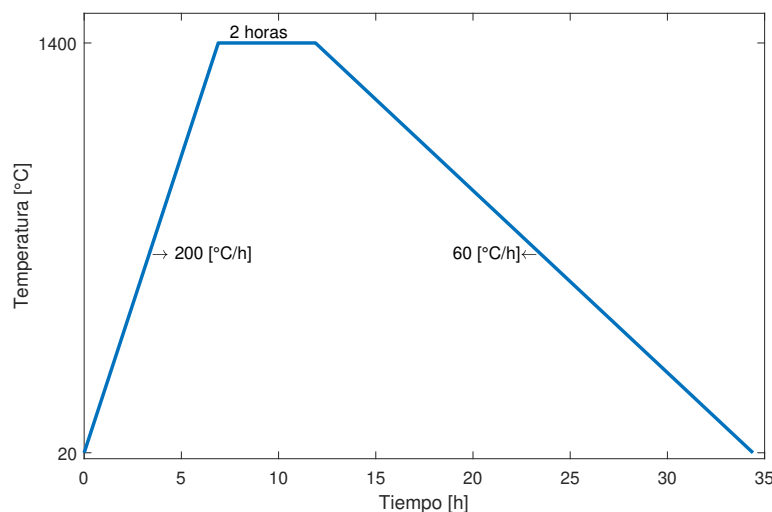


Figura 3.4: Rampa de temperatura para la sinterización de los discos de *GDC*.

Sobre el disco se agrega el material seleccionado mediante *brush painting*, proceso que consiste en el pintado de las caras del disco de *GDC* con una pintura del material. La pintura se prepara utilizando el polvo calcinado del material y un "vehículo", el cual está compuesto por un 94 % peso de terpineol y un 6 % de etilcelulosa, que actúan como solvente y aglomerante, respectivamente. Una vez fabricada la pintura, se procede al pintado de ambas caras del disco de *GDC* con la pintura que contiene al material, proceso que se realiza con la utilización de un pincel. Con el fin de lograr el secado de la pintura y que ésta se adhiera de buena manera al electrolito, se realiza un tratamiento térmico, que consiste en alcanzar los 100 [°C] y permanecer a esa temperatura por 2 horas con el fin de secar la pintura, y

posteriormente se aumenta la temperatura hasta los 1.000 [°C] y se mantiene durante 3 horas, tal como se muestra en la figura 3.5. Finalmente, la celda se enfría a temperatura ambiente.

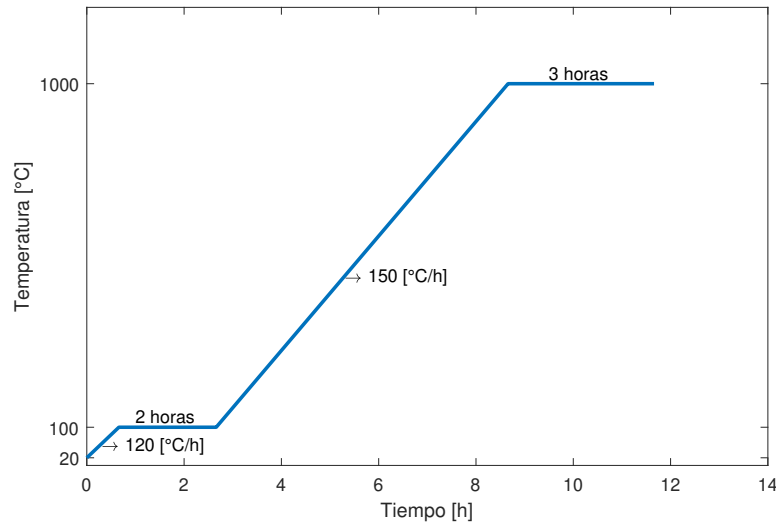


Figura 3.5: Rampa de temperatura para la celda simétrica al pintar el material sobre el disco de *GDC*.

El proceso descrito anteriormente se repite entre 5 y 7 veces con el fin de depositar suficiente material sobre el electrolito, además de lograr una superficie y deposición del material uniforme.

3.6. Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica se hace uso de un potenciostato Bio-Logic SP-200 como el de la figura 3.6, el cual se encuentra disponible en el laboratorio *AmLab*.



Figura 3.6: Potenciostato Bio-Logic SP-200 utilizado para los ensayos de *EIS*.

Para realizar las mediciones con el equipo de la figura 3.6 se debe conectar eléctricamente la celda simétrica con el equipo. Para ello se utiliza una malla de platino que consiste en

un tejido de 52 cables de 0,1 [mm] de diámetro, la cual se pega a ambos electrodos con la ayuda de una pintura de plata marca *Sigma-Aldrich*. Estas mallas están conectadas a su vez a cables de plata de 0,51 [mm] de diámetro y aproximadamente 200 [mm] de largo, los cuales se conectan al equipo mediante los cables con que éste cuenta. Para el proceso del secado de la pintura de plata y la adhesión de las mallas a los electrodos se realiza un tratamiento térmico que consiste en el secado de la pintura a 100 [°C] durante 2 horas y posteriormente se aumenta la temperatura hasta los 850 [°C], manteniéndose por 2 horas, tal como se muestra en la figura 3.7.

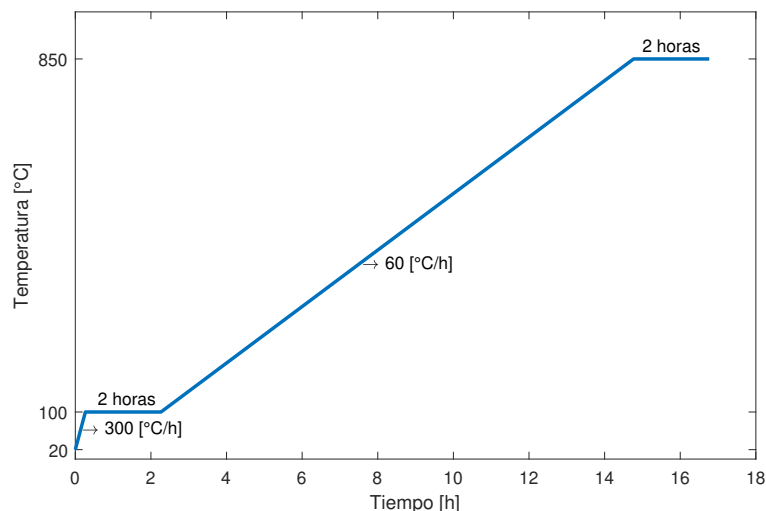


Figura 3.7: Rampa de temperatura para el secado y adhesión de la pintura de plata a las mallas y a los electrodos.

Una vez realizadas las conexiones eléctricas entre la celda simétrica y el equipo (en el apéndice B se presentan más detalles al respecto) se procede al montaje de la celda en el horno tubular Nabertherm disponible en el laboratorio *AmLab*, además de la incorporación de una termocupla que permita tener una mejor medición de la temperatura de la celda.

Las mediciones se realizan entre 400 y 850 [°C], haciendo un ensayo de *EIS* cada 50 [°C]. Al alcanzar cada temperatura se esperan alrededor de 15 minutos con el fin de asegurar que la celda alcance la temperatura de medición. En la figura 3.8 se muestra la curva programada en el horno para las mediciones.

Previo a las mediciones de *EIS* se realiza una medición del voltaje de circuito abierto (*OCV*, por sus siglas en inglés) con un criterio de parada dado por:

$$\left| \frac{dE_{we}}{dt} \right| < 1,0 \text{ [mV/h]} \quad (3.1)$$

en que el *OCV* de la celda debe estar en torno a 0 [V].

En la tabla 3.3 se presentan los parámetros de las mediciones de impedancia.

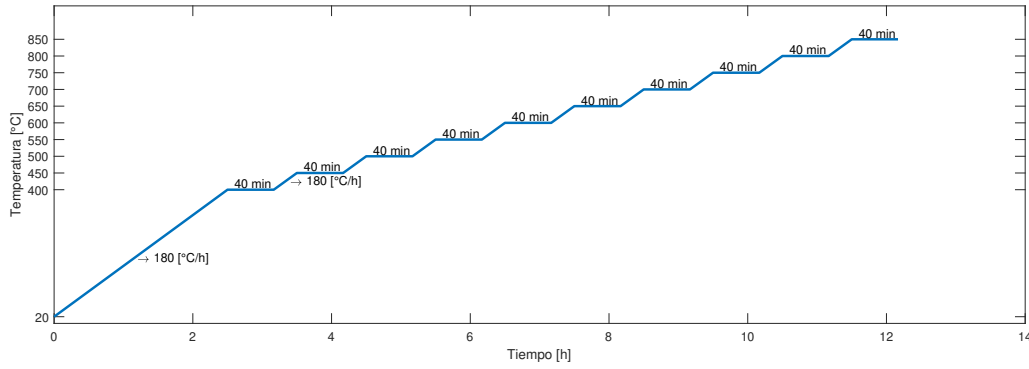


Figura 3.8: Rampa de temperatura programada para las mediciones de *EIS*.

Tabla 3.3: Parámetros de las mediciones de *EIS*. E_{we} : potencial del electrodo de trabajo; E_{oc} : potencial de circuito abierto; f_i : frecuencia inicial; f_f : frecuencia final; V_a : amplitud de la señal sinusoidal; N_d : puntos de medición por década logarítmica.

$E_{we} = 0,0$ vs. E_{oc}	
f_i	10^6 [Hz] = 1 [MHz]
f_f	10^{-2} [Hz] = 10 [mHz]
V_a	10 [mV]
N_d	6

En el anexo C se presenta un mayor detalle de la configuración del software *EC-Lab* para la realización de las mediciones señaladas en la celda simétrica.

Las mediciones se realizan preliminarmente en una celda simétrica con *SDC* como electrolito y PBSCF como electrodos. El electrolito de *SDC* utilizado corresponde a uno disponible previamente en el *AmLab*, por lo que no se requirió de la fabricación del material ni del disco. Posteriormente se realizan las mediciones en celdas simétricas con *GDC* como electrolito y PBSCF como electrodo. Adicionalmente, a modo de comparación, se realizan mediciones en una celda simétrica con *GDC* como electrolito y LSCF comercial como electrodo. En estos casos, la fabricación de la celda simétrica sigue el procedimiento descrito en la sección anterior.

3.7. Análisis de resultados

El análisis de los resultados de las mediciones de *EIS* se lleva a cabo mediante el software *EC-Lab* de Bio-Logic. Con el software se propone un circuito equivalente y se determinan las constantes asociadas a cada componente de éste. Con la determinación de las resistencias asociadas, se calcula la resistencia específica (*ASR*) mediante la ecuación:

$$ASR = R \cdot A \quad (3.2)$$

donde *ASR* corresponde a la resistencia específica en [$\Omega \cdot cm^2$]; *R* corresponde a la resistencia obtenida del circuito equivalente en [Ω] y *A* corresponde al área activa del electrodo en la

celda simétrica en [cm²].

Posteriormente, mediante la utilización de *MATLAB* y *Excel* se realizan los gráficos de los resultados, además de los gráficos de Arrhenius de conductividad que permiten determinar la energía de activación a partir de la pendiente de la curva de Arrhenius.

Finalmente, se analiza la celda simétrica fabricada mediante *SEM* con el fin de observar la superficie y la sección transversal de ésta. Los resultados de este análisis son las fotografías de las zonas analizadas.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Fabricación del material

La fabricación del material se realizó mediante el método de síntesis hidrotérmal. Para ello se disolvieron en 100 [mL] de agua destilada los materiales precursores en las cantidades estequiométricas indicadas en la tabla 3.1. Para ello se hace uso de un vaso de precipitado donde se realiza la disolución y mezcla de éstos. En otro vaso de precipitado se disuelve la cantidad correspondiente de NaOH en 20 [mL] de agua destilada (ver figura 4.1).

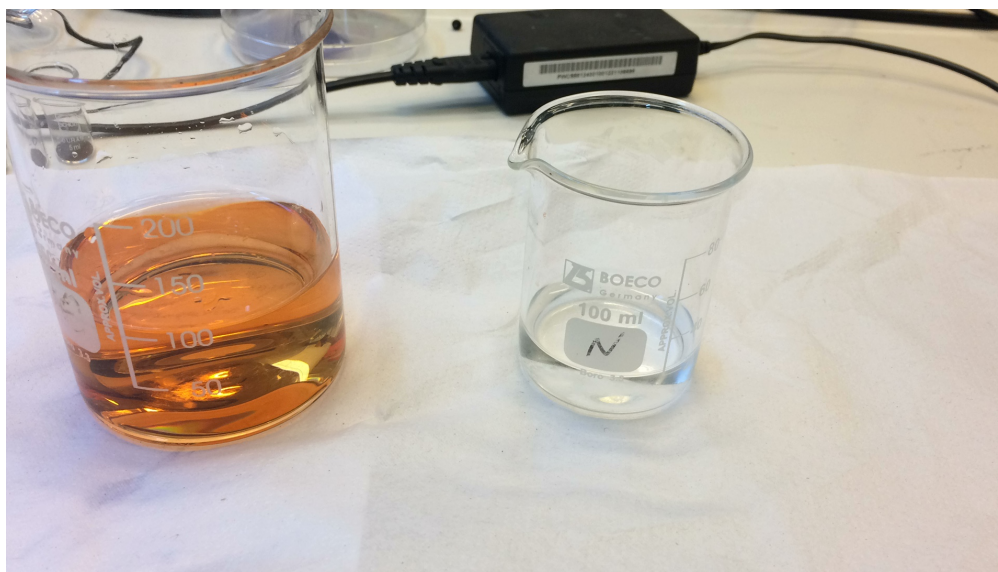


Figura 4.1: Disolución de los precursores y de NaOH en 100 y 20 [mL] de agua destilada, respectivamente.

Los precursores se colocan en agitación ultrasónica por algunos minutos y posteriormente se añade agitación mecánica. Durante este proceso se realiza la adición de la solución de NaOH por goteo mediante la utilización de una jeringa, como se muestra en la figura 4.2.

Una vez finalizada la adición de la solución de NaOH, la mezcla se deja en agitación ultrasónica y mecánica por alrededor de 30 minutos.

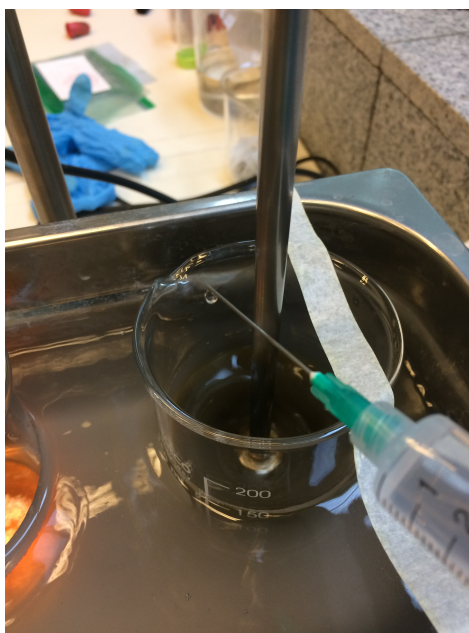


Figura 4.2: Agitación ultrasónica y mecánica, y adición de NaOH por goteo.

Posteriormente, la mezcla se vierte en un contenedor de teflón, el cual se introduce en el autoclave (ver figura 4.3) y se realiza el tratamiento térmico correspondiente.



(a)



(b)

Figura 4.3: Contenedor de teflón y autoclave utilizados.

Una vez finalizado el tratamiento térmico, se retira la solución del contenedor de teflón para su lavado y filtrado. Para el lavado se dejan decantar las partículas del material y se retira la mayor cantidad de agua posible; posteriormente se añade agua destilada y la solución se agita magnéticamente por alrededor de 5-10 minutos (ver figura 4.4). El proceso anterior se repite entre 3 y 6 veces hasta que la solución alcance la neutralidad.



(a)



(b)

Figura 4.4: Agitación magnética y decantación de la solución durante el proceso de lavado.

Posterior al lavado se realiza el filtrado con el fin de obtener las partículas del material fabricado (ver figura 4.5).



Figura 4.5: Filtrado de la solución.

Tras el filtrado se procede al secado, en que la muestra se coloca en un horno para ser calentada a $120\text{ [}^\circ\text{C]}$ por 15 horas, proceso en el cual se evapora el agua restante del proceso de filtrado, permitiendo obtener únicamente los polvos preparados (ver figura 4.6).

Finalmente, el polvo se coloca en un mortero para su molienda (ver figura 4.7) y posterior a ello se depositan en un crisol y son colocados en un horno para el proceso de calcinación.



Figura 4.6: Polvos del material tras el secado.



Figura 4.7: Polvos en el mortero para su molienda.

El proceso completo de síntesis se realizó de igual manera en 6 ocasiones variando el contenido de NaOH (0,8; 2; 4; 6; 8 y 10 g de NaOH) disuelto en los 20 [mL] de agua destilada, con lo que se obtuvieron 6 muestras de material distintas.

4.2. Caracterización de microestructura

4.2.1. XRD

En la figura 4.8 se presentan los patrones de difracción de rayos X de los nanopulvos de las 6 muestras fabricadas. En la figura se incluye un detalle del pico de mayor intensidad.

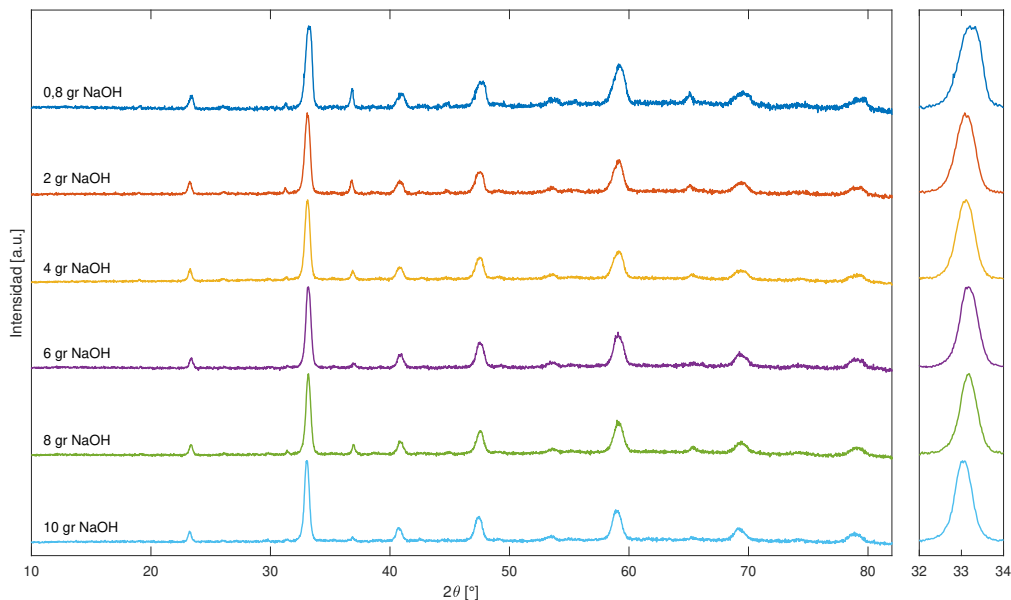


Figura 4.8: Patrones de difracción de rayos X de los polvos de PBSCF con distinta adición de NaOH durante el proceso de síntesis.

En el detalle de la figura 4.8 se puede observar cómo la posición del pico de mayor intensidad varía con el contenido de NaOH añadido durante el proceso de síntesis.

Por otro lado, al realizar la comparación con los patrones de difracción reportados por algunos de los autores estudiados y un trabajo previo realizado en el *AmLab* en que se sintetizó PBSCF mediante el método de sol-gel (ver anexo D), se observa la presencia de 4 picos adicionales en $2\theta = 31,4; 36,8; 44,8$ y 65 [°]. Un análisis más detallado indica que los picos adicionales corresponden a Co_3O_4 , con lo que se puede afirmar que en el proceso de síntesis hidrotérmal con las condiciones utilizadas se forma una segunda fase no deseada.

En la figura 4.9 se presenta el patrón de difracción de la muestra con 2 g de NaOH, en que se indican los picos correspondientes a cada fase presente en el material, teniendo como referencia los picos de PBSCF indexados por otros autores ([9, 12, 13, 14]).

Al respecto, también se puede observar en la figura 4.8 que la intensidad de los picos correspondientes a esta segunda fase varía con el contenido de NaOH añadido durante la síntesis. En particular, se puede notar que la intensidad de éstos es menor para 6 y 10 g de NaOH, mientras que para 0,8 g de NaOH estos picos tienen una mayor intensidad.

Con la posición del pico de mayor intensidad, el ancho a su altura media y la longitud de

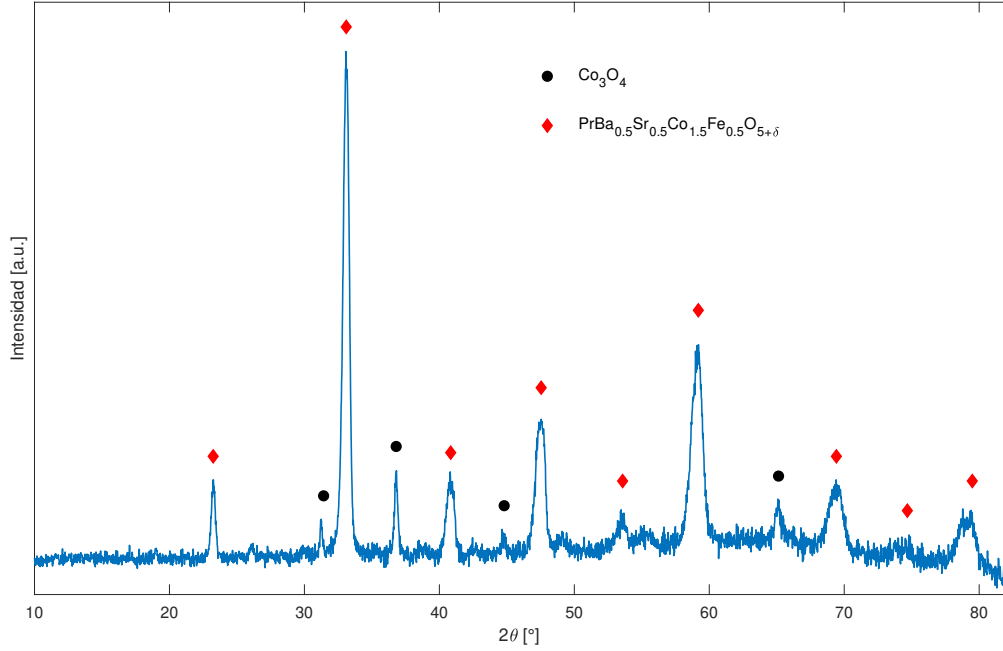


Figura 4.9: Patrón de difracción de rayos X de PBSCF con 2 g de NaOH en que se indican las fases presentes y los picos asociados a cada una.

onda del rayo X se puede determinar el tamaño de cristalito de cada una de las muestras de material a través de la ecuación 2.3. Los resultados de estos cálculos se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Tamaño de cristalito (L) de cada una de las muestras de PBSCF fabricadas. $K = 0,9$ y $\lambda = 1,54$ [Å].

g NaOH	2θ [°]	FWHM(2θ) [°]	L [Å]
0,8	33,206	0,852	97,30
2	33,080	0,723	114,62
4	33,116	0,648	127,90
6	33,170	0,640	129,52
8	33,188	0,627	132,21
10	33,026	0,604	137,19

De los valores de la tabla 4.1 se puede observar que el tamaño de cristalito aumenta al incrementar la adición de NaOH en la síntesis. Además se puede notar que existe una gran variación en el tamaño de cristalito entre las muestras con 0,8 y 4 g de NaOH (30,6 [Å]), mientras que la variación entre las muestras con 4 y 10 g de NaOH es de 9,29 [Å]. Por último, se puede notar que la menor variación en el tamaño de cristalito ocurre entre las muestras con 4 y 6 g de NaOH (1,62 [Å]).

4.2.2. TEM

En las figuras 4.10 y 4.11 se muestran las imágenes de las nanopartículas obtenidas mediante TEM junto con el respectivo patrón SAED para las muestras con 2 y 6 g de NaOH, respectivamente.

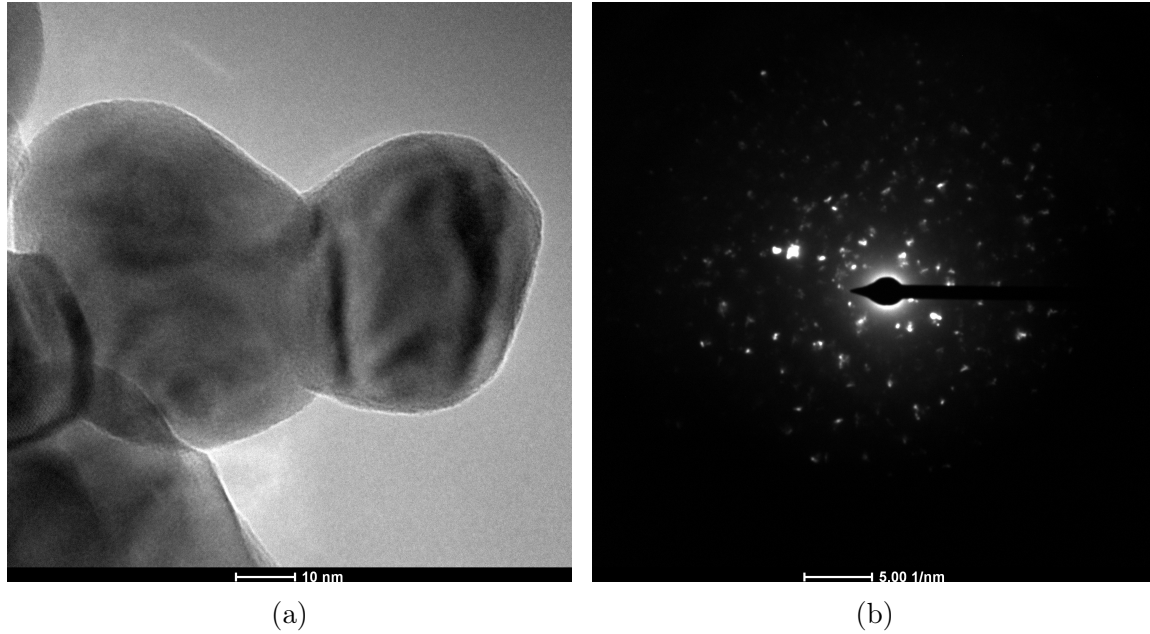


Figura 4.10: Imágenes TEM de nanopartículas de PBSCF sintetizado con 2 g de NaOH.

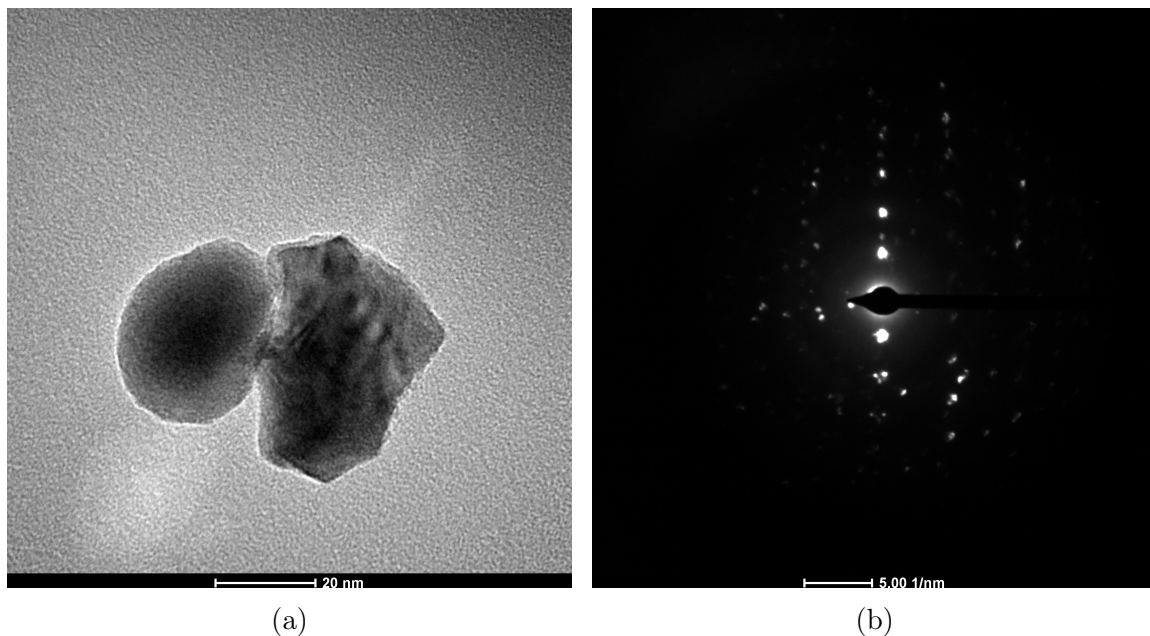


Figura 4.11: Imágenes TEM de nanopartículas de PBSCF sintetizado con 6 g de NaOH.

Con la utilización del software *ImageJ* se midió el tamaño de las nanopartículas considerándolas esféricas de las figuras 4.10 y 4.11, con lo que se obtuvo un diámetro promedio de 56,59 [nm] y 44,26 [nm], para las muestras de 2 y 6 g de NaOH, respectivamente. Dado

que en las figuras 4.10 y 4.11 se cuenta con pocas partículas, se midió el largo de éstas en imágenes con mayor cantidad de nanopartículas (ver anexo E), con lo que se obtuvo un largo promedio de 61,23 [nm] y 54,57 [nm] para las muestras de 2 y 6 g de NaOH, respectivamente.

A partir de lo anterior se puede observar que la síntesis de PBSCF con adición de 6 g de NaOH permite obtener nanopartículas de menor tamaño en comparación con la muestra con 2 g de NaOH. Asimismo, al comparar con los tamaños de partículas reportados por otros autores en que se utilizaron otros métodos de síntesis (ver tabla 2.2) y el obtenido mediante la síntesis por sol-gel y calcinación a 1.050 [°C] por 5 horas en el *AmLab* (ver anexo D), se puede observar que el tamaño de partículas obtenido mediante este método de síntesis es menor.

4.2.3. SEM

En la figura 4.12 se presentan imágenes obtenidas en *SEM* para un disco de PBSCF sinterizado a 1.150 [°C], fabricado a partir de polvos de PBSCF 6 g NaOH y calcinado a 900 [°C] por 2 horas.

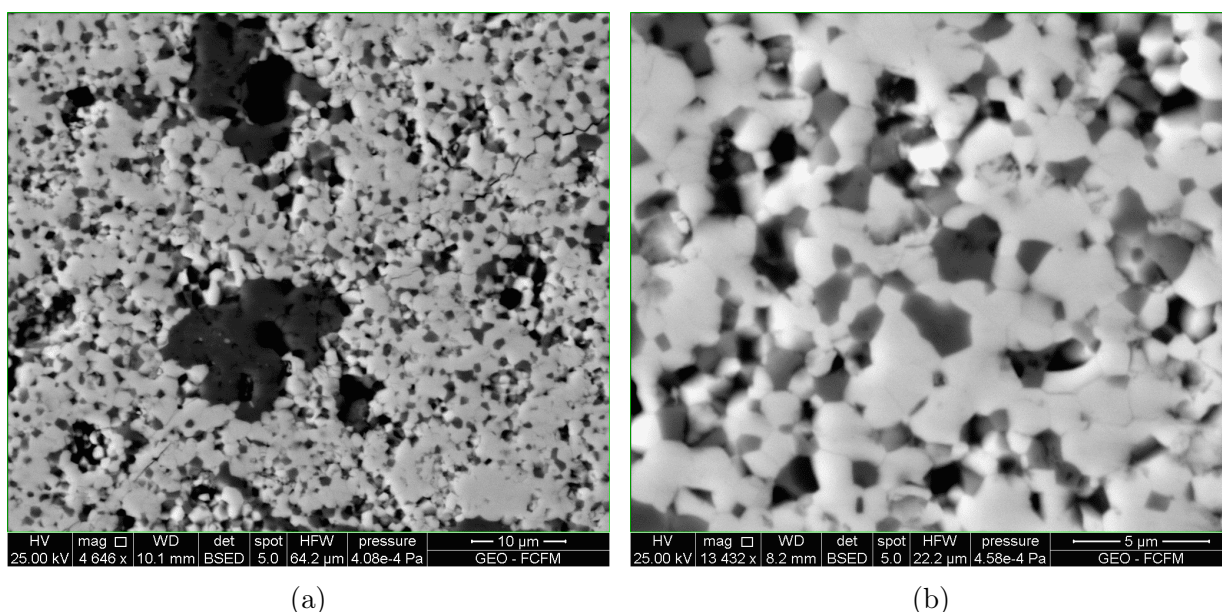


Figura 4.12: Imágenes *SEM* de disco de PBSCF sinterizado a 1.150 [°C].

En las imágenes de la figura 4.12 se pueden observar las dos fases obtenidas en la síntesis del material, las cuales se distinguen por el tono de los granos que se observan.

Para una mejor identificación de la fase presente se realiza un análisis *EDS*, el cual se presenta en la figura 4.13.

En la figura 4.13 se puede notar que las partículas que se observan más oscuras en la figura 4.13a tienen una gran componente de Co (figura 4.13e), por lo que éstas partículas son las que corresponden a la segunda fase. Asimismo, en la figura 4.13h se puede observar la gran presencia de Co en el área analizada.

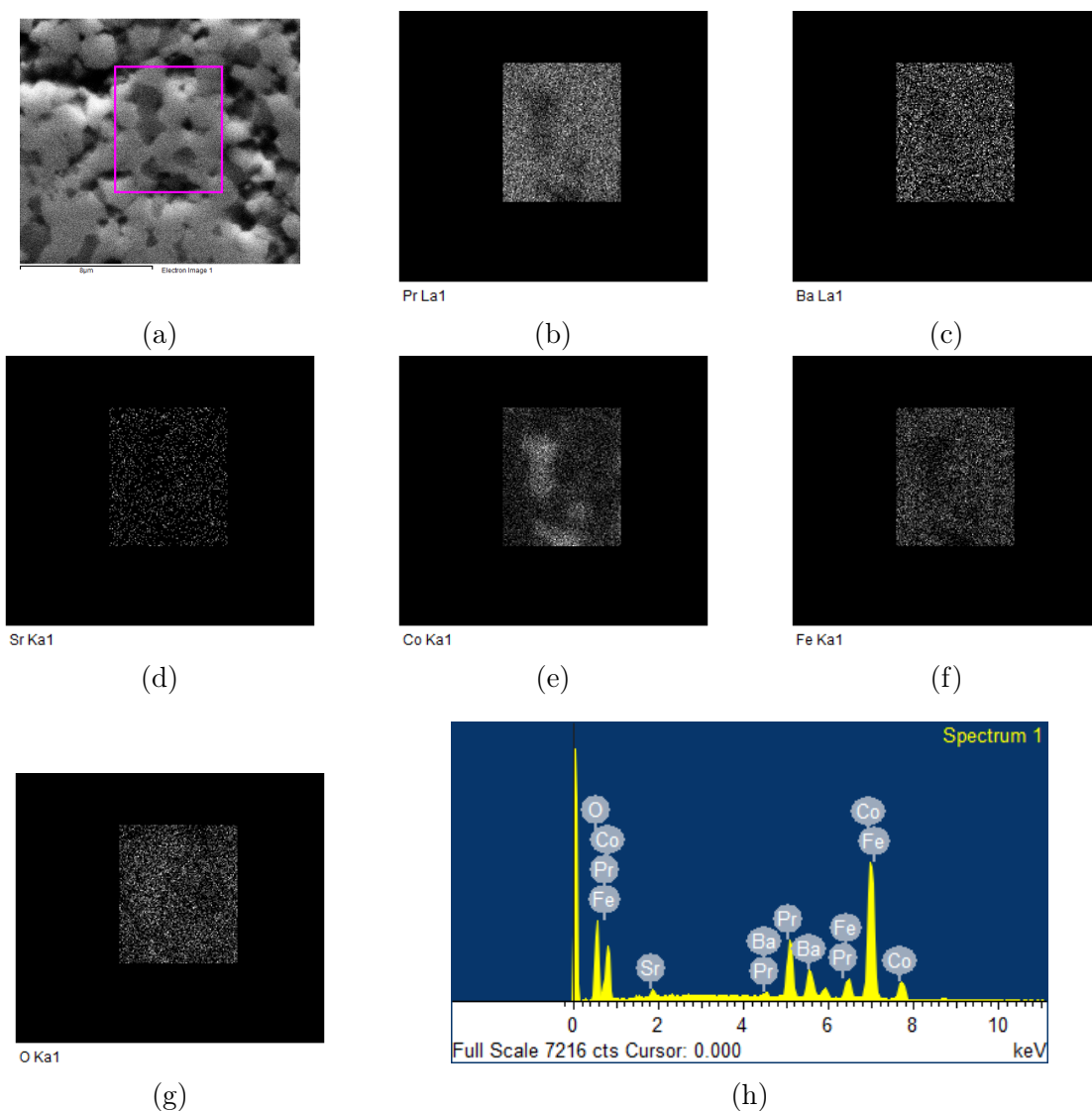


Figura 4.13: Análisis *EDS* en una zona del disco de PBSCF: a) Imagen *SEM* de la zona seleccionada; b) praseodimio; c) bario; d) estroncio e) cobalto; f) hierro; y g) oxígeno. h) gráfico de cuantificación de la composición elemental.

Con lo anterior se logra corroborar el resultado del análisis XRD, en que la segunda fase corresponde a un óxido de cobalto.

4.3. Selección de material

Considerando los resultados de las secciones previas, se decide seleccionar la muestra que se sintetizó con 6 g de NaOH, tomando como criterio lo siguiente:

- La intensidad de los picos correspondientes a la segunda fase presente (Co_3O_4) es la menor.
- Si bien el tamaño de cristalito no es el mínimo, la diferencia que existe con la muestra

de 2 g de NaOH (tamaño mínimo de cristalito) es de tan solo 8,99 [Å].

- El tamaño de las nanopartículas obtenidas es menor que para la muestra preparada con 2 g de NaOH.

Al seleccionar el material se decidió estudiar el efecto de la temperatura de calcinación para lo cual se fabricó el material con 6 g de NaOH, y se calcinó a 400, 600, 700, 1.150 y 1.200 [°C], y se caracterizó mediante difracción de rayos X. En la figura 4.14 se muestran los patrones de difracción de las muestras calcinadas a distintas temperaturas.

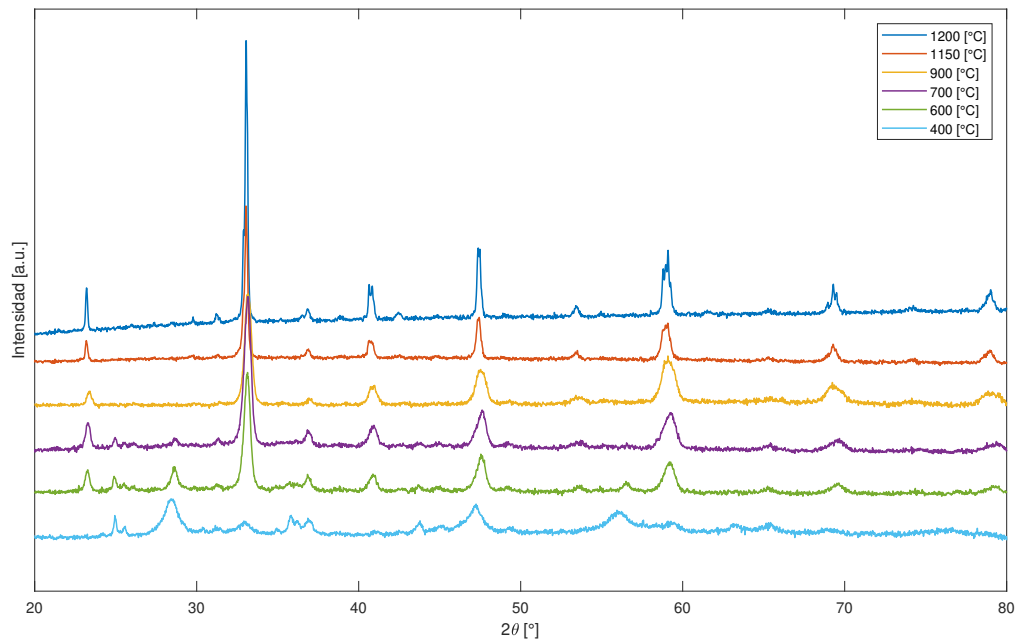


Figura 4.14: Patrones de difracción de rayos X de los polvos de PBSCF con 6 g de NaOH calcinados a distintas temperaturas.

De la figura 4.14 se puede observar que para la temperatura de calcinación de 400 [°C] no se ha logrado la cristalización de la microestructura. Por otro lado, para las temperaturas de 600 y 700 [°C] se puede observar una mayor cristalización, sin embargo, también se puede notar la existencia de 2 picos adicionales a los observados previamente (figura 4.14) alrededor de $2\theta = 25$ y $28,5$ [°]. A partir de los 900 [°C] se pueden observar patrones de difracción muy similares entre ellos.

Dado que, como se mencionó previamente, se busca que un material para cátodo sea poroso y que cuente con una gran área superficial, se decide continuar el trabajo de fabricación de celda simétrica y caracterización electroquímica mediante *EIS* con PBSCF calcinado a 600 [°C], ya que la menor temperatura de calcinación permitiría la reducción en el tamaño de las nanopartículas, con lo que se podría aumentar el área superficial del cátodo fabricado con este material.

4.4. Fabricación de celda simétrica

La fabricación de la celda simétrica se realiza mediante el método de *brush painting*, en el que se utiliza un pincel para añadir la pintura del material sobre el electrolito.

En primer lugar se realiza la preparación de la pintura, para lo cual se mezclan los polvos calcinados de PBSCF con el "vehículo". En la figura 4.15 se presenta una imagen de la pintura preparada.



Figura 4.15: Pintura de PBSCF utilizada para la fabricación de la celda simétrica.

Una vez preparada la pintura se realiza el proceso de *brush painting* sobre las dos caras del electrolito de *GDC* y se realiza el tratamiento térmico correspondiente. El proceso se realizó 6 veces, con el objetivo de depositar una cantidad importante de material sobre el electrolito. En la figura 4.16 se muestra una imagen de la celda fabricada, en que se indica el diámetro de la zona pintada con PBSCF que corresponde a la zona activa.



Figura 4.16: Imagen de la celda simétrica fabricada (PBSCF|GDC|PBSCF).

Como se observa en la figura 4.16, el diámetro de la zona pintada es de 13,71 [mm], lo que equivale a un área activa de 1,476 [cm²].

4.5. Caracterización electroquímica

4.5.1. Montaje experimental

Para la caracterización electroquímica mediante *EIS* se debe conectar la celda simétrica al potenciostato. Para ello se pegan mallas de plata a los electrodos, las que actúan como colectores de corriente en el sistema. Estas mallas están conectadas a su vez a cables de plata que permiten la conexión con el potenciostato.

La conexión de los electrodos a las mallas de plata y de éstas a los cables de plata se realiza con la ayuda de una pintura conductora de plata. Posteriormente, con las conexiones realizadas se monta la celda simétrica en un tubo de alúmina y se fijan los cables para prevenir el movimiento de éstos dentro del horno (ver figura 4.17).



Figura 4.17: Montaje de la celda simétrica en el tubo de alúmina y conexiones electrodos-malla-cables.

Con el montaje listo se toma cada uno de los 4 cables conectados a la celda simétrica (2 por electrodo) y se conectan al potenciostato de la manera indicada en el anexo B. Finalmente, se realiza el montaje del tubo de alúmina con la celda simétrica en el horno y se conecta el potenciostato al computador para la adquisición de datos. De manera adicional se incorpora una termocupla cercana a la celda simétrica con el fin de medir la temperatura de ésta. En la figura 4.18 se muestra el montaje completo del sistema para las mediciones de *EIS*.



Figura 4.18: Montaje experimental para las mediciones de *EIS* en la celda simétrica (PBSCF|GDC|PBSCF).

4.5.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF

En una primera instancia se realizaron mediciones para una celda simétrica del tipo PBSCF|SDC|PBSCF, utilizando PBSCF preparado con 6 g de NaOH y calcinado a 900 [°C] por 2 horas, y un electrolito de SDC de espesor igual a 1,8 [mm] y diámetro de 9,2 [mm]. Siguiendo el procedimiento previamente descrito se fabrica la celda simétrica de la figura 4.19, que cuenta con un área activa de cátodo de 0,317 [cm²].



Figura 4.19: Imagen de la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF, con muestra de PBSCF con 6 g de NaOH y calcinada a 900 [°C].

Las mediciones de *EIS* se realizaron siguiendo las condiciones indicadas en la tabla 3.3 entre 550 y 850 [°C], realizando mediciones cada 50 [°C]. Los resultados de estas mediciones se presentan en la figura 4.20 en la forma de gráficos de Nyquist.

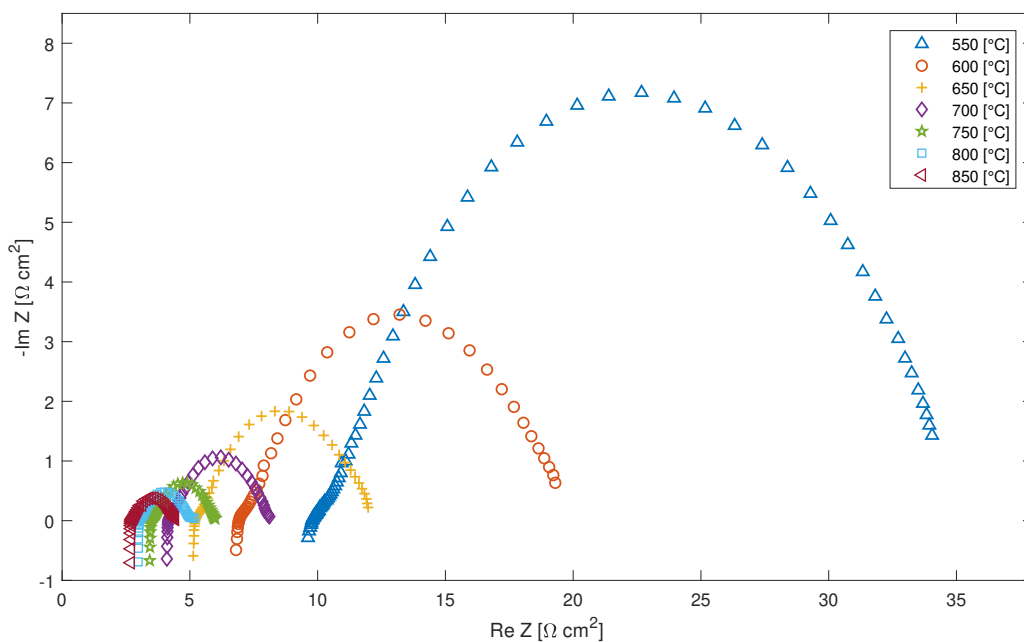


Figura 4.20: Gráficos de Nyquist de las mediciones de *EIS* para la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF entre 550 y 850 [°C].

En la figura 4.20 se puede observar el efecto que tiene la temperatura en la impedancia del sistema, en particular, se puede observar qué ésta disminuye con el incremento de la temperatura.

Por otro lado, también se puede observar la presencia de 2 arcos: el primero ocurre al comienzo de la curva pero no logra completarse por la presencia del segundo arco, que corresponde a la segunda parte de la curva y que posee la mayor magnitud.

Para un análisis más detallado de los resultados de las mediciones de *EIS* en la celda de PBSCF|SDC|PBSCF se realiza un ajuste de los datos a un circuito equivalente, en el cual se consideran distintas componentes asociadas a los fenómenos que ocurren dentro de la celda. El circuito equivalente propuesto para el ajuste se presenta en la figura 4.21.

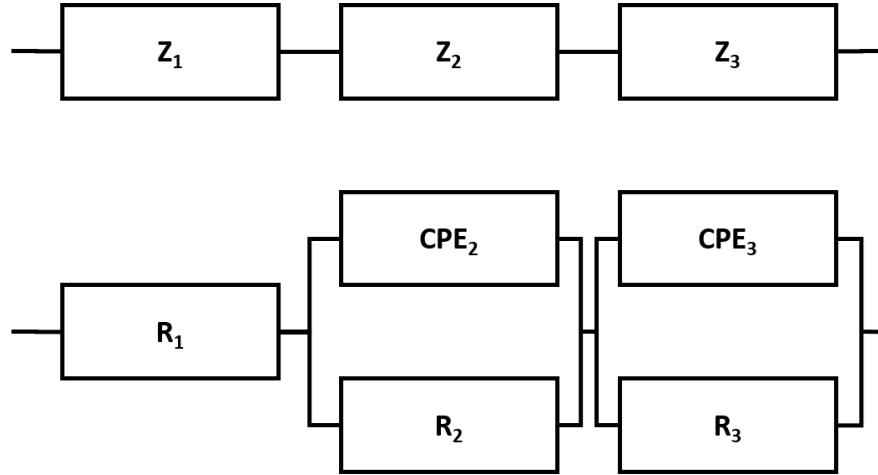


Figura 4.21: Circuito equivalente propuesto para el análisis de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF.

En el circuito equivalente de la figura 4.21 se presentan 3 componentes de impedancia Z_1 , Z_2 y Z_3 , cada una de las cuales consiste en:

- R_1 : o resistencia ohmica (R_Ω), asociada principalmente a la resistencia del electrolito y que corresponde a la intersección con el eje real a altas frecuencias.
- R_2 y CPE_2 : asociado al primer arco mencionado previamente, la cual se relaciona con la impedancia de PBSCF, en que R_2 representa la resistencia de ésta y permite determinar la resistencia específica (*ASR*).
- R_3 y CPE_3 : asociado al segundo arco mencionado previamente, el cual se relaciona con la impedancia de la segunda fase obtenida en la síntesis del material.

El ajuste del circuito equivalente a los datos se realiza mediante el software *EC-Lab* de Bio-Logic. Tras realizar el análisis del circuito equivalente se obtienen las constantes asociadas a las resistencias del circuito en $[\Omega]$, con lo que se calcula la resistencia específica utilizando la ecuación 3.2 (ver tabla 4.2).

En la figura 4.22 se presentan las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF tras la eliminación de la resistencia ohmica asociada al electrolito (R_1), permitiendo observar y comparar la impedancia de los electrodos y su variación con la temperatura de medición.

Tabla 4.2: Resistencias del circuito equivalente obtenidas con el software *EC-Lab* para cada medición de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF.

	R_1 [Ω cm ²]	R_2 [Ω cm ²]	R_3 [Ω cm ²]	R_{total} [Ω cm ²]	R_2+R_3 [Ω cm ²]
550 [°C]	9,773	0,784	24,331	34,889	25,116
600 [°C]	6,856	0,379	12,332	19,567	12,711
650 [°C]	5,165	0,233	6,682	12,081	6,916
700 [°C]	4,152	0,164	3,769	8,084	3,932
750 [°C]	3,487	0,143	2,332	5,962	2,476
800 [°C]	3,024	0,073	1,893	4,990	1,967
850 [°C]	2,720	0,019	1,669	4,408	1,688

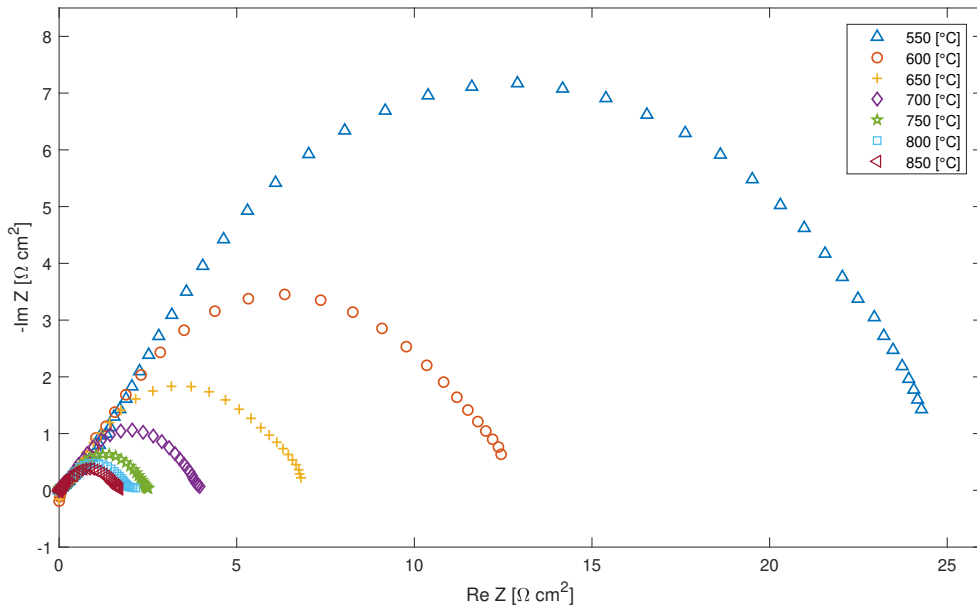


Figura 4.22: Gráficos de Nyquist de las mediciones de *EIS* para la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF entre 550 y 850 [°C] con la eliminación de la resistencia ohmica (R_1).

Considerando lo mencionado anteriormente, la suma de las resistencias R_2 y R_3 corresponde a la resistencia de los electrodos preparados (que consisten en PBSCF y la segunda fase Co_3O_4).

Dado que se cuenta con dos electrodos idénticos (por el hecho de ser una celda simétrica), la resistencia de polarización del material preparado estaría dada por la ecuación:

$$R_P = \frac{R_2 + R_3}{2} \quad (4.1)$$

con R_P en [Ω cm²].

En la tabla 4.3 se presentan las resistencias de polarización del material de cátodo preparado para cada temperatura.

Tabla 4.3: Resistencias de polarización para cada temperatura del material de cátodo preparado, calculadas a partir de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF.

	R_P [Ω cm ²]
550 [°C]	12,558
600 [°C]	6,355
650 [°C]	3,458
700 [°C]	1,966
750 [°C]	1,238
800 [°C]	0,983
850 [°C]	0,844

Al comparar los valores de las resistencias de polarización de la tabla 4.3 con los presentados en la tabla 2.2 se puede observar que la resistencia de polarización a 600 [°C] obtenida para el cátodo fabricado es de 6,355 [Ω cm²], lo cual es alrededor de 2 ordenes de magnitud mayor a lo reportado por algunos de los autores estudiados; sin embargo, si se considera sólo la resistencia específica asociada a la fase de PBSCF ($R_2/2$ de la tabla 4.2), se tendría un *ASR* de 0,190 [Ω cm²] a 600 [°C], lo cual estaría en un rango más cercano a los presentados en la tabla 2.2; en particular, al comparar con el trabajo realizado por Choi et al. [9] se tendría que los valores obtenidos en las mediciones realizadas equivaldrían a 3,384 veces los obtenido por los investigadores.

Con los resultados presentados en las figuras 4.20, 4.22 y en las tablas 4.2 y 4.3 se puede notar el efecto de la temperatura tanto en la resistencia ohmica como en la resistencia de polarización, las cuales disminuyen a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento es consistente con lo reportado en estudios sobre materiales para *SOFCS*, ya que, en el caso del electrolito, al aumentar la temperatura aumenta la conductividad del material y, en el caso de los electrodos, al aumentar la temperatura disminuye la resistencia de polarización, lo cual tiene como consecuencia que las pérdidas de voltaje en una celda de combustible disminuyan, tal como se presentó previamente en la figura 2.4.

Finalmente, con los datos de la tabla 4.2 se pueden obtener las curvas de Arrhenius para el electrolito de *SDC* (ver anexo F) y para el material de cátodo preparado (ver figura 4.23).

En la figura 4.23 se indica la energía de activación asociada al material de cátodo preparado (PBSCF con segunda fase) y a PBSCF. Es importante destacar que la energía de activación indicada en el gráfico fue calculada considerando la zona lineal de ambas curvas de la figura 4.23, lo cual equivale a considerar las mediciones entre 550 y 750 [°C]. Como se puede observar, las energías de activación asociadas al material preparado y la calculada sólo para PBSCF son de 0,970 y 0,717 [eV], respectivamente. Respecto a estos resultados se puede observar que ambas energías de activación son menores a las presentadas en la tabla 2.2.

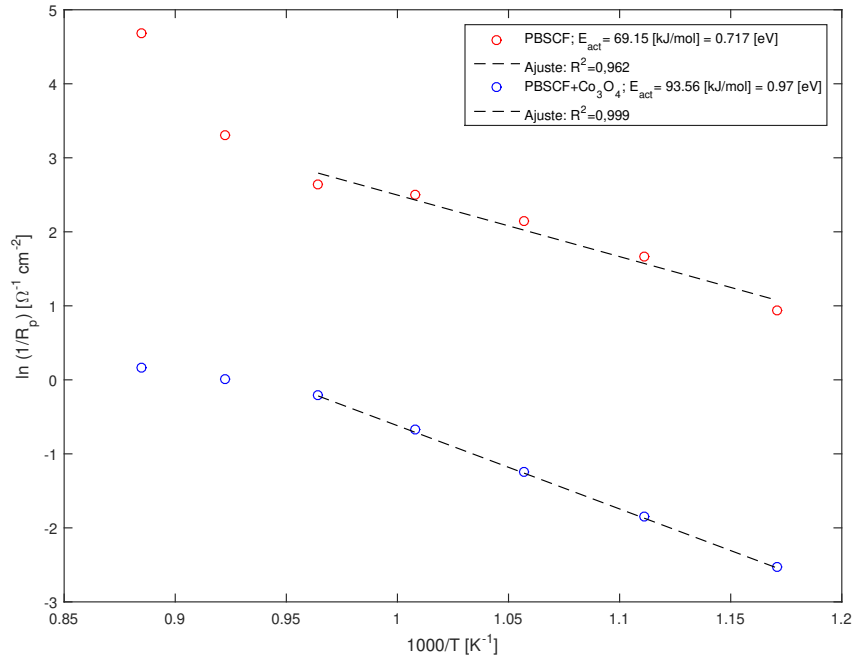


Figura 4.23: Gráfico de Arrhenius y energía de activación de PBSCF y del material preparado (PBSCF+Co₃O₄) calculadas a partir de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF y los resultados de la tabla 4.2.

Celda simétrica LSCF|GDC|LSCF

En una segunda instancia, se decidió realizar mediciones en una celda simétrica con LSCF comercial de *fuelcellmaterials*, en que se utiliza un electrolito de *GDC* (preparado como se indica en el anexo A) de 0,79 [mm] de espesor y 18,32 [mm] de diámetro. Siguiendo el procedimiento de fabricación de la celda simétrica descrito en la sección 3.5 se prepara la celda simétrica que se muestra en la figura 4.24, que cuenta con un área activa de cátodo de 1,431 [cm²].

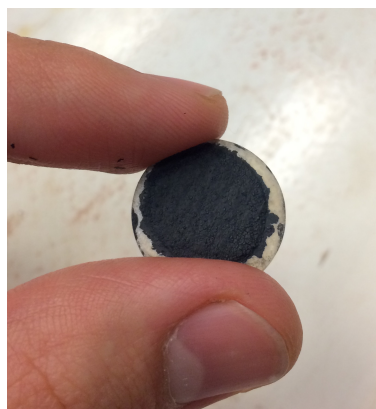


Figura 4.24: Imagen de la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF.

Las mediciones de *EIS* se realizaron siguiendo las condiciones indicadas en la tabla 3.3 entre 600 y 800 [°C], realizando mediciones cada 50 [°C], teniendo en cuenta los trabajos

realizados por Xi et al. [39] y Loureiro et al. [40]. Los resultados de estas mediciones se presentan en la figura 4.25 en la forma de gráficos de Nyquist.

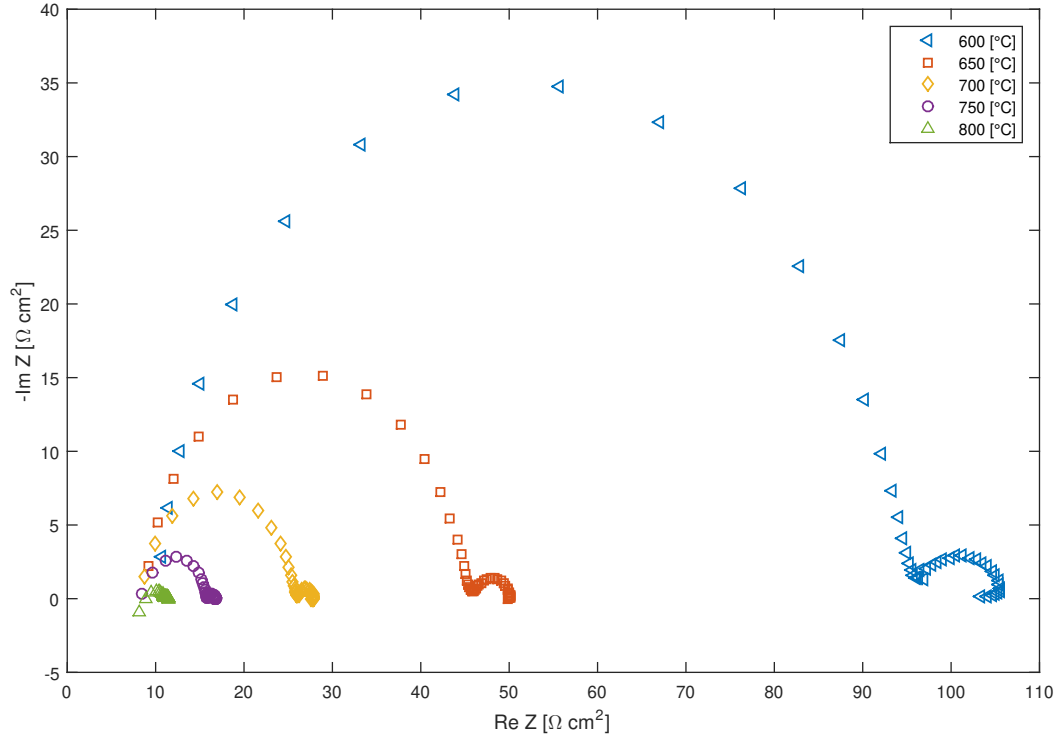


Figura 4.25: Gráficos de Nyquist de las mediciones de *EIS* para la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF entre 600 y 800 [°C].

En la figura 4.25 se puede observar el efecto que tiene la temperatura en la impedancia del sistema, en particular, se puede observar que ésta disminuye con el incremento de la temperatura, al igual que en la celda de PBSCF|SDC|PBSCF.

En la figura 4.25 se pueden identificar claramente 2 arcos. Se puede observar también que la magnitud de la intersección al término del primer arco con el eje real es bastante mayor a la observada en la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF. También se puede notar que no se produce una gran variación en la intersección con el eje real a alta frecuencia (atribuido en el caso anterior a la resistencia ohmica R_{Ω} del electrolito).

Con lo anterior se puede suponer que la primera intersección con el eje real y el primer arco corresponden a la impedancia del electrolito (*GDC*), mientras que el segundo arco corresponde a la impedancia del electrodo (LSCF). De esta forma, las mediciones se ajustan a un circuito equivalente similar al utilizado en el caso anterior (ver figura 4.21) en que la resistencia ohmica estaría dada por la suma de R_1 y R_2 , mientras que la resistencia de los electrodos estaría dada por R_3 (asociada al arco pequeño que ocurre a bajas frecuencias).

De manera similar a como se hizo con la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF se realiza el ajuste al circuito equivalente, obteniendo el valor de cada resistencia, resultados que se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Resistencias del circuito equivalente obtenidas con el software *EC-Lab* para cada medición de *EIS* en la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF.

	R_1 [Ω cm ²]	R_2 [Ω cm ²]	R_3 [Ω cm ²]	R_{total} [Ω cm ²]	R_1+R_2 [Ω cm ²]
600 [°C]	9,688	85,325	11,749	106,759	95,010
650 [°C]	8,766	38,218	4,599	51,593	46,994
700 [°C]	8,740	16,876	2,379	27,995	25,616
750 [°C]	8,348	7,805	0,818	16,972	16,153
800 [°C]	8,903	2,061	0,535	11,499	10,964

En la figura 4.26 se presentan las mediciones de *EIS* en la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF tras la eliminación de la resistencia ohmica asociada al electrolito ($R_\Omega = R_1+R_2$), permitiendo observar y comparar la impedancia de los electrodos y su variación con la temperatura de medición.

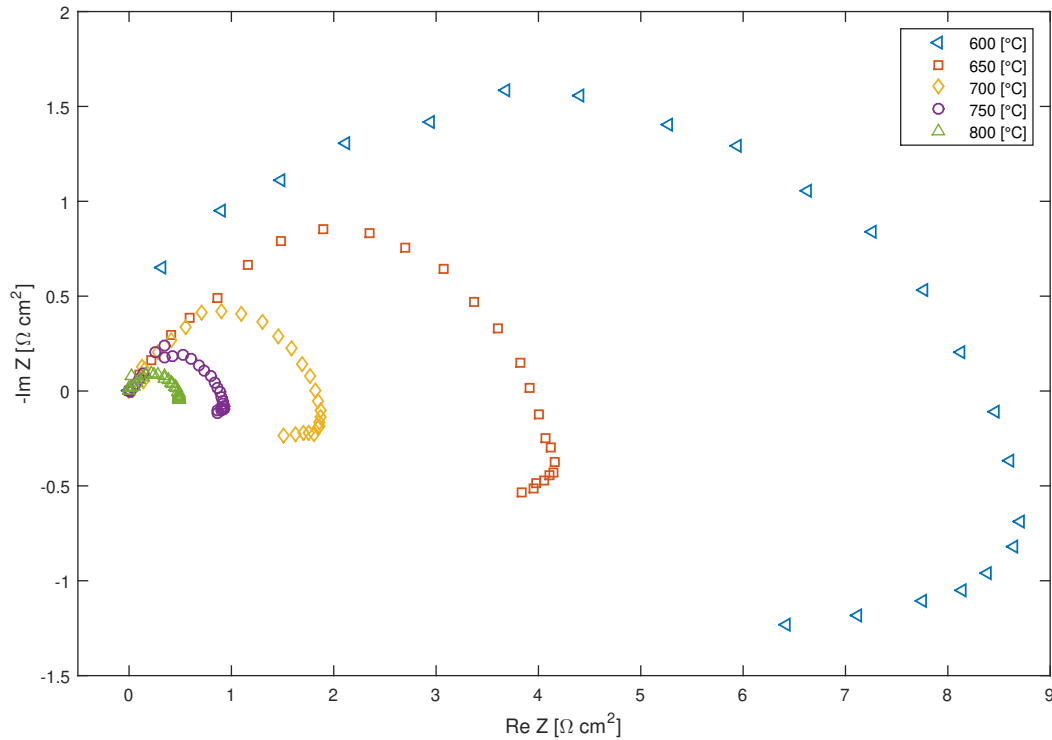


Figura 4.26: Gráficos de Nyquist de las mediciones de *EIS* para la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF entre 600 y 800 [°C] con la eliminación de la resistencia ohmica ($R_\Omega = R_1+R_2$).

Análogamente al caso previamente expuesto, se calcula la resistencia de polarización R_P de LSCF, dada por $R_3/2$, resultados que se presentan en la tabla 4.5.

Al comparar los valores presentados en la tabla 4.5 con las resistencias de polarización reportadas por Xi et al. [39] (0,17 [Ω cm²] a 750 [°C]) y Loureiro et al. [40] (0,33 [Ω cm²] a 750 [°C]), se puede notar que éstas se encuentran en el mismo orden de magnitud. Con

Tabla 4.5: Resistencias de polarización para cada temperatura de LSCF, calculadas a partir de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF.

	R_p [Ω cm ²]
600 [°C]	5,874
650 [°C]	2,300
700 [°C]	1,189
750 [°C]	0,409
800 [°C]	0,267

esto, se puede validar la consideración realizada respecto a la determinación de la resistencia ohmica asociada al electrolito como la suma de R_1 y R_2 obtenidas a partir del análisis del circuito equivalente.

Finalmente, con los datos de la tabla 4.5 se pueden obtener las curvas de Arrhenius para el electrolito de *GDC* (ver anexo F) y para el LSCF comercial utilizado (ver figura 4.27).

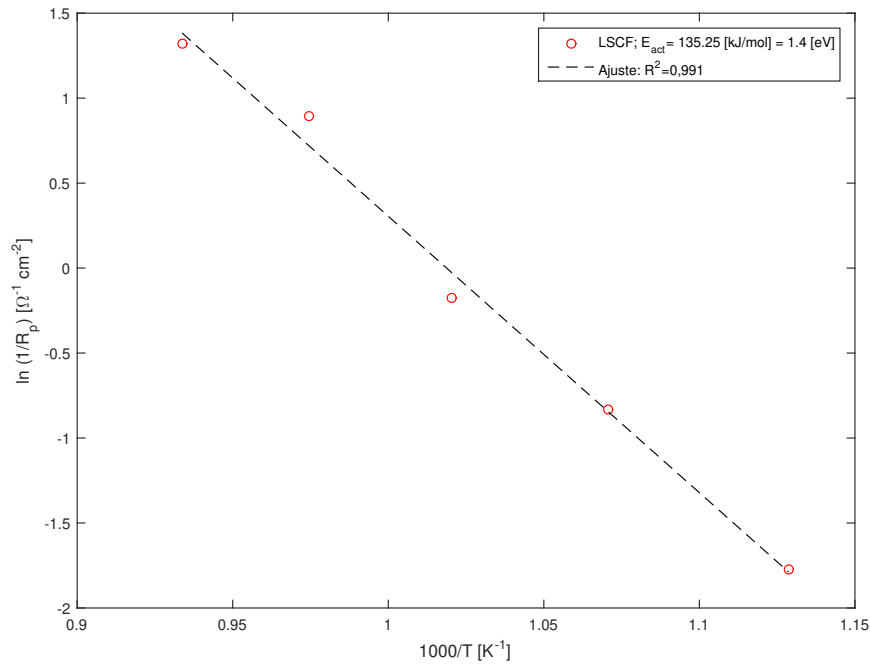


Figura 4.27: Gráfico de Arrhenius y energía de activación de LSCF calculada a partir de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF y los resultados de la tabla 4.4.

De la figura 4.27 se puede notar que la energía de activación determinada es de 1,4 [eV], lo cual es un poco mayor a la energía de activación reportada por Loureiro et al. [40] (1,04 [eV]), teniendo en consideración, además, que el estudio presentado se realizó sobre un compuesto de LSCF-SDC.

Celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF

Las últimas mediciones de *EIS* se llevan a cabo en la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF (ver figura 4.16), en que se utiliza un electrolito de las mismas características que el utilizado para la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF y el cátodo se fabrica en base a PBSCF sintetizado por el método hidrotermal con adición de 6 g de NaOH y calcinado a 600 [°C] por 2 horas, tal como se describió en la sección 3.5. El electrolito tiene un espesor de 0,87 [mm] y un diámetro de 18,35 [mm], mientras que el área activa del cátodo es de 1,476 [cm²].

Las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF se realizaron siguiendo las condiciones indicadas en la tabla 3.3 entre 400 y 850 [°C], realizando mediciones cada 50 [°C]. Los resultados de estas mediciones se presentan en la figuras 4.28, 4.29 y 4.30 en la forma de gráficos de Nyquist.

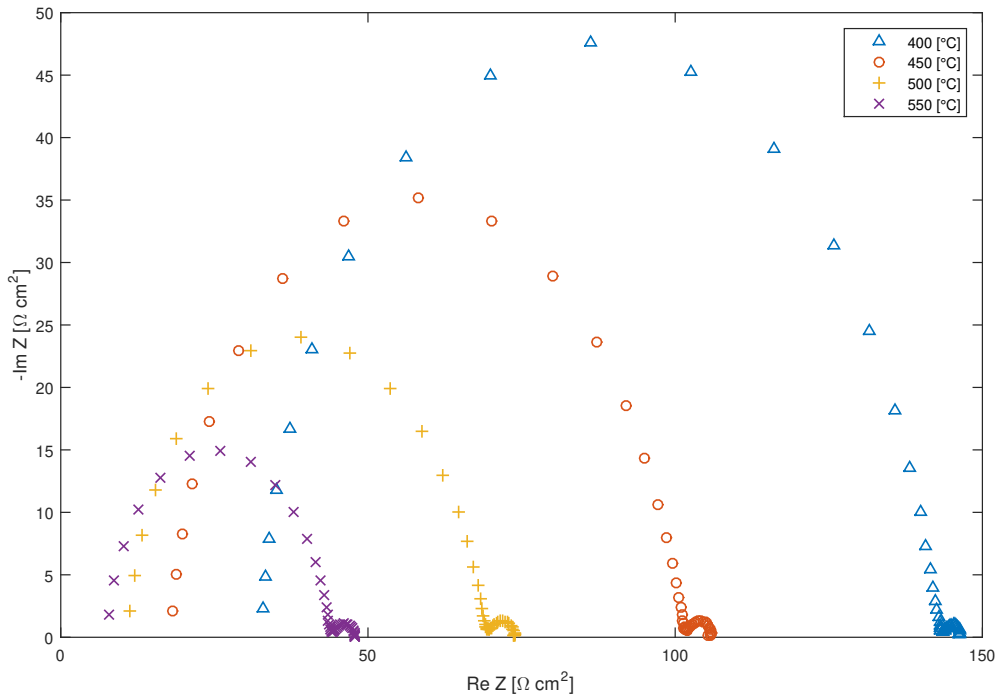


Figura 4.28: Gráficos de Nyquist de las mediciones de *EIS* para la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF entre 400 y 550 [°C].

En la figura 4.28 se pueden distinguir 2 arcos principales. Al igual que en el caso de la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF, se puede observar la variación en la intersección con el eje real a altas frecuencias. Por otro lado, en la figura 4.29 se puede observar que, al igual que para la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF, la variación de la temperatura no produce una variación tan relevante en la intersección con el eje real a altas frecuencias. Por último, en la figura 4.30 se puede observar que para 800 y 850 [°C] el primer arco desaparece, sin embargo, dentro del segundo arco se podrían distinguir dos arcos, de manera similar a lo ocurrido con la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF.

Teniendo en consideración lo anterior, se puede suponer que para las mediciones realizadas entre los 400 y 750 [°C], el primer arco se atribuye al electrolito (al igual que como se hizo para

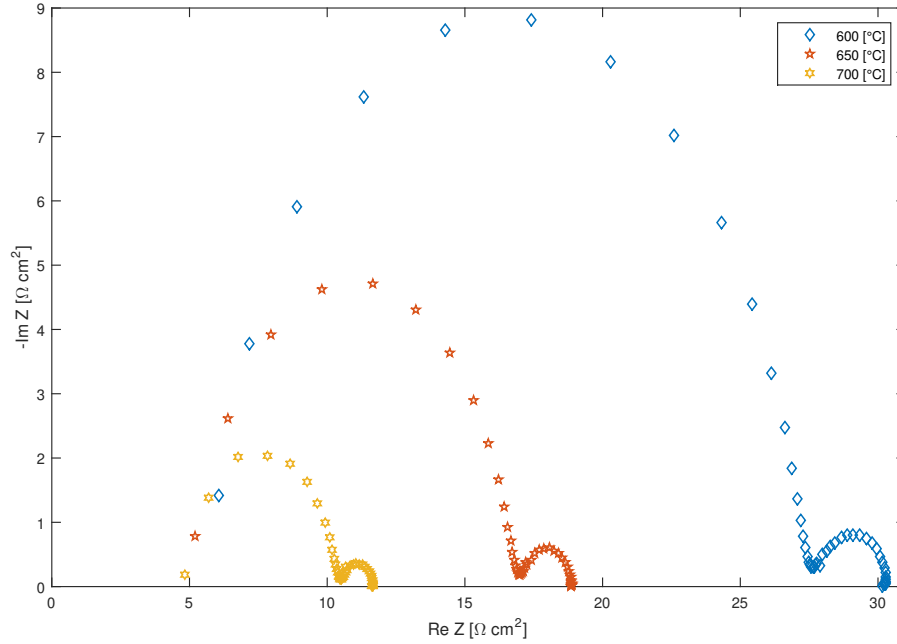


Figura 4.29: Gráficos de Nyquist de las mediciones de *EIS* para la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF entre 600 y 700 [°C].

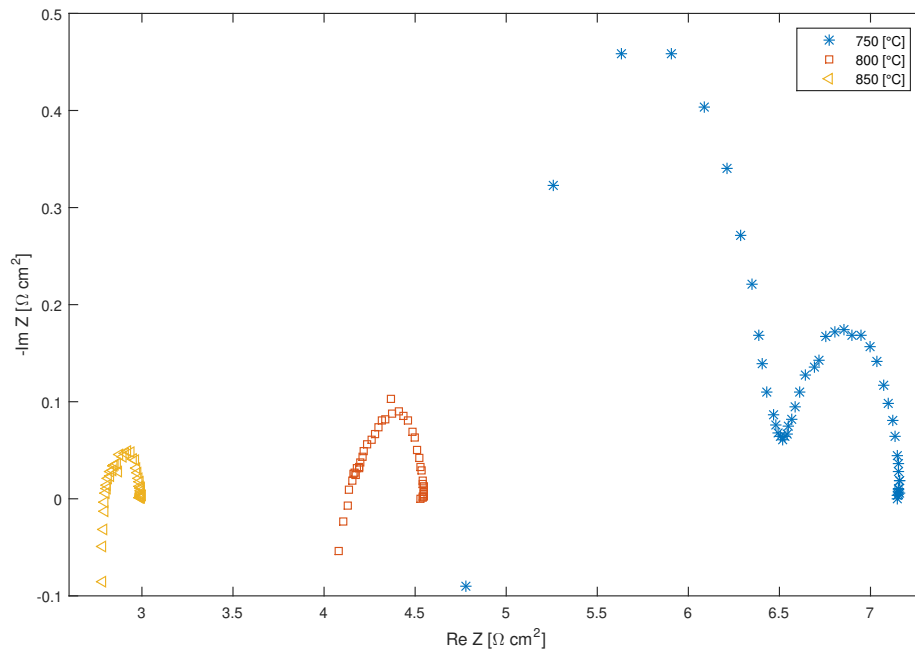


Figura 4.30: Gráficos de Nyquist de las mediciones de *EIS* para la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF entre 750 y 850 [°C].

la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF). De esta manera, se puede suponer que el segundo arco corresponde a los electrodos de la celda simétrica y que en este se encuentran 2 arcos (uno

atribuido a PBSCF y otro a la segunda fase obtenida en la síntesis del material). Finalmente, es importante observar la desaparición del primer arco a partir de los 800 [°C], lo cual podría atribuirse a una modificación en la conductividad del electrolito.

Con esto se propone realizar un análisis en base a un circuito equivalente con 4 componentes de impedancia, como el de la figura 4.31.

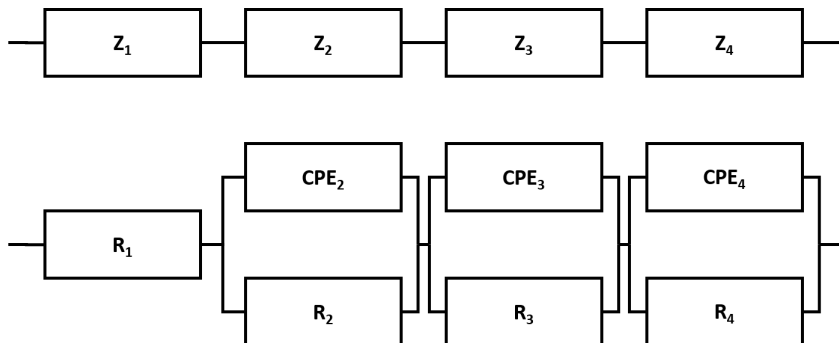


Figura 4.31: Circuito equivalente propuesto para el análisis de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF.

En el circuito de la figura 4.31 se considera que:

- R_1 : corresponde a la intersección con el eje real a altas frecuencias.
- R_2 y CPE_2 : asociado al primer arco mencionado previamente, la cual se relaciona con el electrolito, al igual que en el caso de la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF.
- R_3 y CPE_3 : asociado una primera parte del segundo arco (bajas frecuencias), y que se relaciona con la impedancia de PBSCF.
- R_4 y CPE_4 : asociado a la segunda parte del segundo arco (bajas frecuencias), y que se relaciona con la impedancia de la segunda fase presente en el cátodo (Co_3O_4).

El circuito equivalente de la figura 4.31 se aplica para analizar los datos de las mediciones realizadas entre los 400 y 750 [°C], mientras que para las mediciones realizadas entre los 800 y 850 [°C], se utiliza un circuito equivalente similar al utilizado con la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF (figura 4.21), en que la resistencia R_1 se asocia al electrolito, la resistencia R_2 se asocia PBSCF y la resistencia R_3 se asocia a la segunda fase.

Al realizar el análisis de los circuitos equivalentes se obtienen las resistencias asociadas a cada componente, las cuales se presentan en la tabla 4.6.

En las figuras 4.32, 4.33 y 4.34 se presentan las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF tras la eliminación de los datos correspondientes a la resistencia ohmica asociados al electrolito ($R_\Omega = R_1 + R_2$), permitiendo observar y comparar la impedancia de los electrodos y su variación con la temperatura de medición.

En general, de las figuras 4.32, 4.33 y 4.34 se puede observar un comportamiento típico, en que la impedancia del cátodo disminuye con la temperatura. Sin embargo, es importante notar que en la figura 4.32 la impedancia obtenida para la medición realizada a 400 [°C] es menor a la obtenida a las temperaturas de 450, 500 y 550 [°C]. Este es un comportamiento

Tabla 4.6: Resistencias del circuito equivalente obtenidas en el software *EC-Lab* para cada medición de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF.

	R_1 [Ω cm 2]	R_2 [Ω cm 2]	R_3 [Ω cm 2]	R_4 [Ω cm 2]	R_{total} [Ω cm 2]	R_1+R_2 [Ω cm 2]	R_3+R_4 [Ω cm 2]
400 [°C]	29,998	111,148	1,910	3,596	146,652	141,146	5,506
450 [°C]	17,243	81,711	2,068	5,424	106,446	98,954	7,492
500 [°C]	10,546	57,545	1,361	5,068	74,521	68,091	6,429
550 [°C]	6,825	36,198	0,605	4,500	48,127	43,023	5,105
600 [°C]	5,692	21,421	0,298	2,911	30,322	27,113	3,209
650 [°C]	5,641	11,254	0,168	1,727	18,789	16,894	1,895
700 [°C]	5,146	5,105	0,099	1,366	11,717	10,251	1,466
750 [°C]	5,028	1,302	0,065	0,792	7,188	6,331	0,858
800 [°C]	4,123	-	0,053	0,437	4,613	4,123	0,489
850 [°C]	2,771	-	0,028	0,202	3,001	2,771	0,230

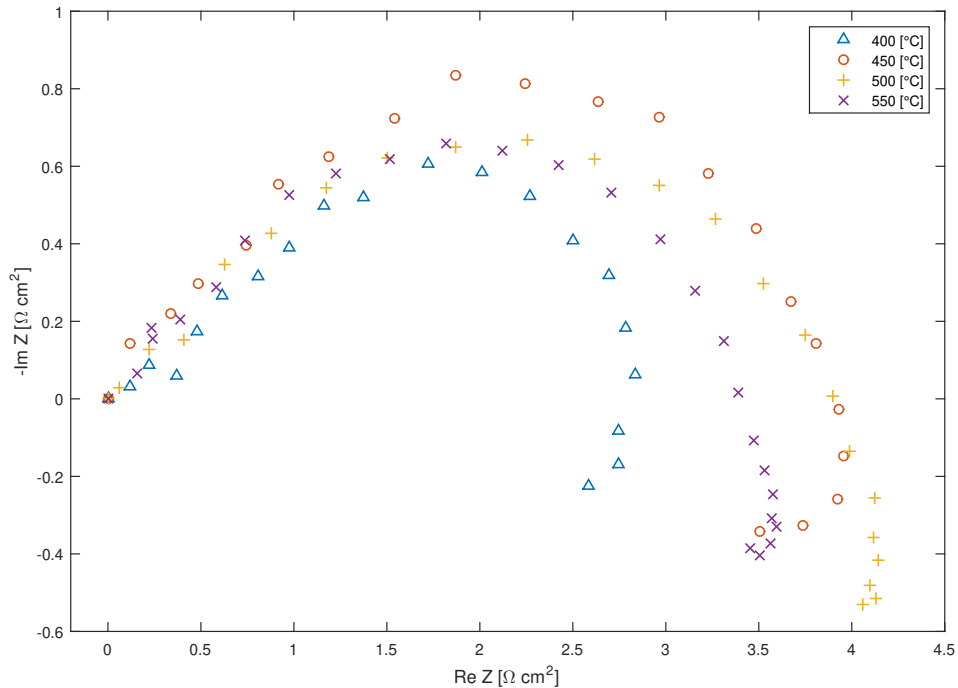


Figura 4.32: Gráficos de Nyquist de las mediciones de *EIS* para la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF con la eliminación de la resistencia ohmica ($R_{\Omega} = R_1 + R_2$) entre 400 y 550 [°C].

que no se espera, y se atribuye a errores en esta medición. Es importante destacar al respecto que esto ocurre sólo para los datos señalados, ya que a partir de los 450 [°C] los resultados de estas mediciones concuerdan con lo esperado.

A partir de los resultados de las figuras 4.32, 4.33 y 4.34 y de la tabla 4.6 se puede obtener la resistencia de polarización del cátodo preparado, la cual se calcula de forma análoga al

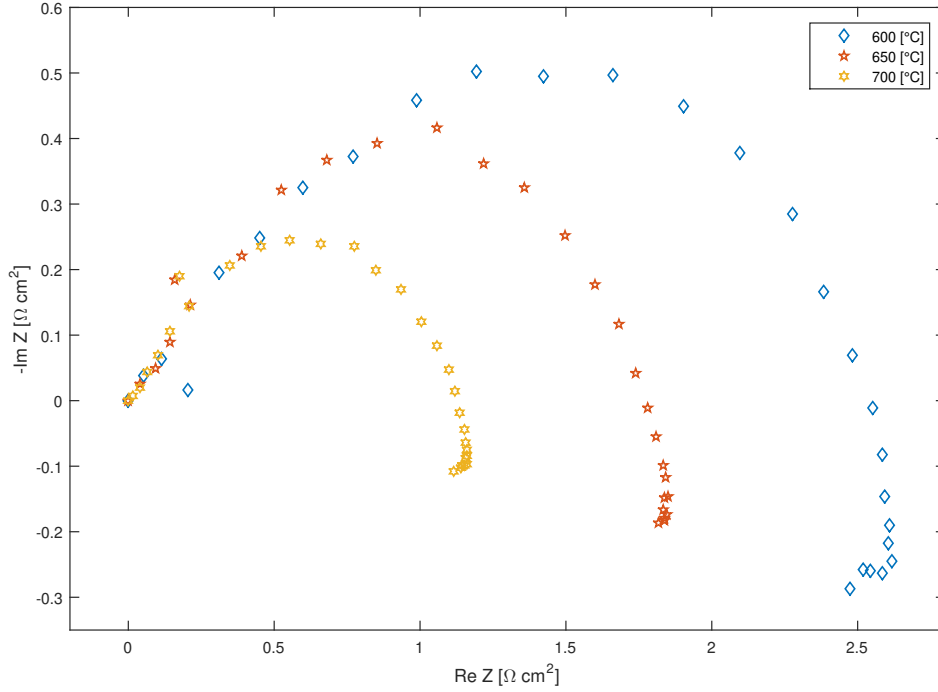


Figura 4.33: Gráficos de Nyquist de las mediciones de *EIS* para la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF con la eliminación de la resistencia ohmica ($R_{\Omega} = R_1 + R_2$) entre 600 y 700 [°C].

caso de la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF mediante la ecuación:

$$R_P = \frac{R_3 + R_4}{2} \quad (4.2)$$

Los valores de las resistencias de polarización calculados mediante la ecuación 4.2 y los datos de la tabla 4.6 se presentan en la tabla 4.7.

A partir de los valores obtenidos para las resistencias de polarización del material preparado y utilizado como cátodo (PBSCF preparado con 6 g de NaOH, calcinado a 600 [°C] por 2 horas) se puede observar que éstos son menores a las resistencias obtenidas para el material calcinado a 900 [°C] durante 2 horas (tabla 4.3); sin embargo, éstas siguen siendo mayores a las reportadas por otros investigadores. En particular, al comparar con el trabajo de Choi et al. [9], se tiene que la resistencia de polarización medida es de casi 30 veces el valor obtenido por los investigadores. Al igual que en las mediciones de la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF, esta gran diferencia en la magnitud se atribuye a la presencia de la segunda fase de Co_3O_4 , ya que si se comparan los valores de la resistencia asociados sólo a PBSCF según lo obtenido mediante el análisis del circuito equivalente, la resistencia específica de éste estaría dada por $R_3/2$ (valores de la tabla 4.6), con lo que, por ejemplo, a 600 [°C] se tendría un *ASR* de 0,149 [$\Omega \text{ cm}^2$], que es 0,041 [$\Omega \text{ cm}^2$] menor a lo obtenido para el PBSCF preparado con 6 g de NaOH y calcinado a 900 [°C] por 2 horas, y equivale a 2,66 veces lo reportado por Choi et al. [9].

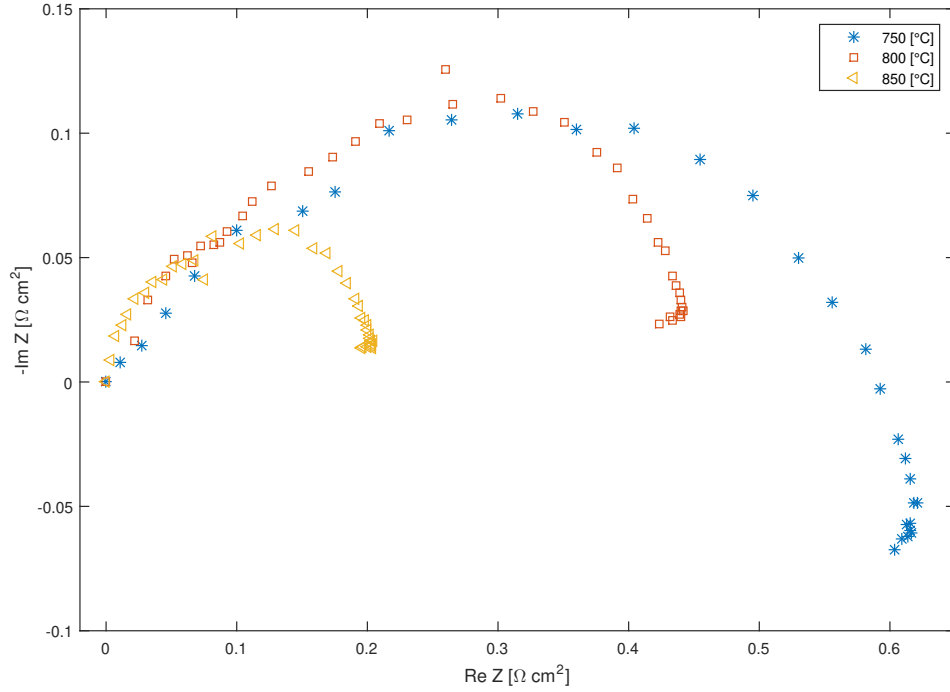


Figura 4.34: Gráficos de Nyquist de las mediciones de *EIS* para la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF con la eliminación de la resistencia ohmica ($R_{\Omega} = R_1 + R_2$) entre 750 y 850 [°C].

Tabla 4.7: Resistencias de polarización para cada temperatura del material de cátodo preparado, calculadas a partir de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF.

	R_p [$\Omega \text{ cm}^2$]
400 [°C]	2,753
450 [°C]	3,746
500 [°C]	3,215
550 [°C]	2,552
600 [°C]	1,605
650 [°C]	0,948
700 [°C]	0,733
750 [°C]	0,429
800 [°C]	0,245
850 [°C]	0,115

Por último, con los datos de la tabla 4.6 se pueden obtener los gráficos de Arrhenius y las energías de activación tanto de PBSCF como del material preparado (PBSCF con segunda fase), los cuales se presentan en la figura 4.35.

En la figura 4.35 se indica la energía de activación asociada al material de cátodo preparado (PBSCF con segunda fase) y a PBSCF. Es importante destacar que la energía de activación indicada en el gráfico fue calculada considerando la zona lineal de ambas curvas de

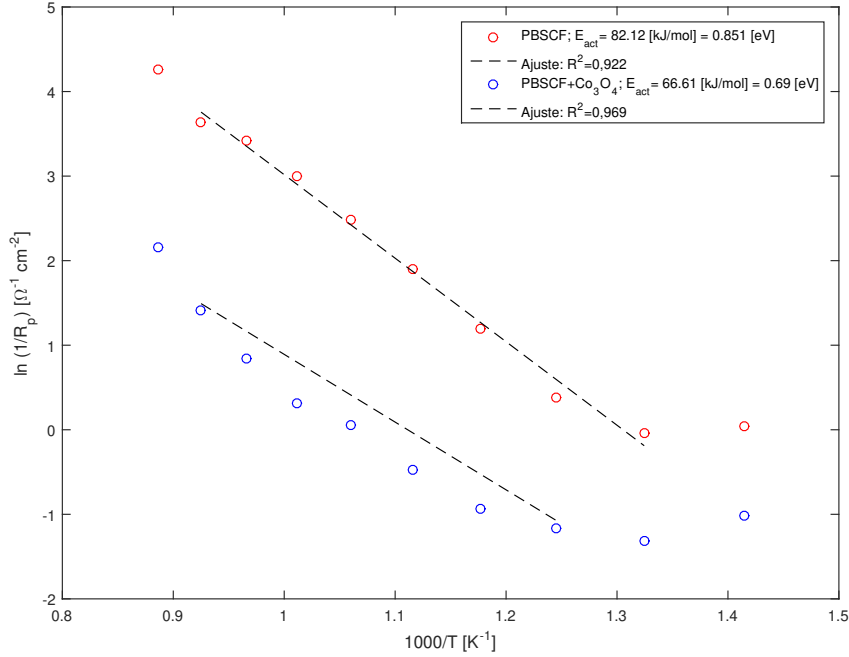


Figura 4.35: Gráfico de Arrhenius y energía de activación de PBSCF y del material preparado (PBSCF+Co₃O₄) calculadas a partir de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF y los resultados de la tabla 4.6.

la figura 4.35, lo cual equivale a considerar las mediciones entre 450 y 800 [°C] para PBSCF y entre 500 y 800 [°C] para PBSCF+Co₃O₄. Como se puede observar, las energías de activación asociadas al material preparado y la calculada sólo para PBSCF son de 0,69 y 0,851 [eV], respectivamente. Respecto a estos resultados se puede observar que ambas energías de activación son menores a las presentadas en la tabla 2.2; sin embargo, se obtiene una energía de activación mayor para PBSCF en comparación con los resultados obtenidos de las mediciones de celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF, mientras que la energía de activación obtenida para el material preparado (PBSCF con segunda fase) es menor que en el caso estudiado previamente.

Resumen de resultados

En la tabla 4.8 se presenta una tabla resumen con los valores de ASR obtenidos en las mediciones realizadas.

En la tabla 4.8 se indica en verde los valores para las mediciones de LSCF. De la tabla se puede observar que a 750 [°C] los valores obtenidos para la medición de LSCF son bastante similares a lo reportado en las referencias correspondientes. Por otro lado, para las mediciones con PBSCF se presenta el resumen de los valores obtenidos para el material (PBSCF con segunda fase) y los valores obtenidos cuando se considera sólo el PBSCF (sin segunda fase) y se comparan con los reportados en las referencias.

Finalmente, al comparar las resistencias de polarización de PBSCF calcinado a 600 [°C]

Tabla 4.8: Resumen de resultados de ASR y comparación con valores reportados en referencias.

		ASR material [$\Omega \text{ cm}^2$]	ASR PBSCF [$\Omega \text{ cm}^2$]
600 [°C]	LSCF GDC LSCF	5,874	-
	Choi et al. [9]	-	0,056
	Zhang et al. [14]	-	0,196
	PBSCF SDC PBSCF	6,355	0,190
	PBSCF GDC PBSCF	1,605	0,149
750 [°C]	Xi et al. [39]	0,17	-
	Loureiro et al. [40]	0,33	-
	LSCF GDC LSCF	0,563	-
	PBSCF SDC PBSCF	1,238	0,072
	PBSCF GDC PBSCF	0,429	0,033

con las de LSCF comercial de *fuelcellmaterials* se puede observar que las de PBSCF son menores a las de LSCF, incluso con la presencia de la segunda fase, por lo que se podría suponer que una buena fabricación de PBSCF en que no se obtenga una segunda fase, las resistencias de polarización de PBSCF podrían ser aún mejores.

4.5.3. SEM

Como última etapa de la caracterización, una vez realizadas las mediciones de EIS se observa la superficie y la sección transversal de las celdas simétricas mediante SEM.

En la figura 4.36 se presenta una imagen SEM de la superficie de la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF.

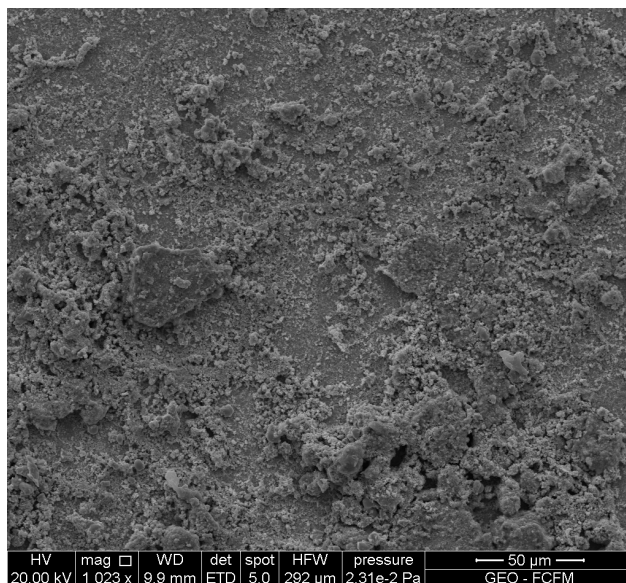
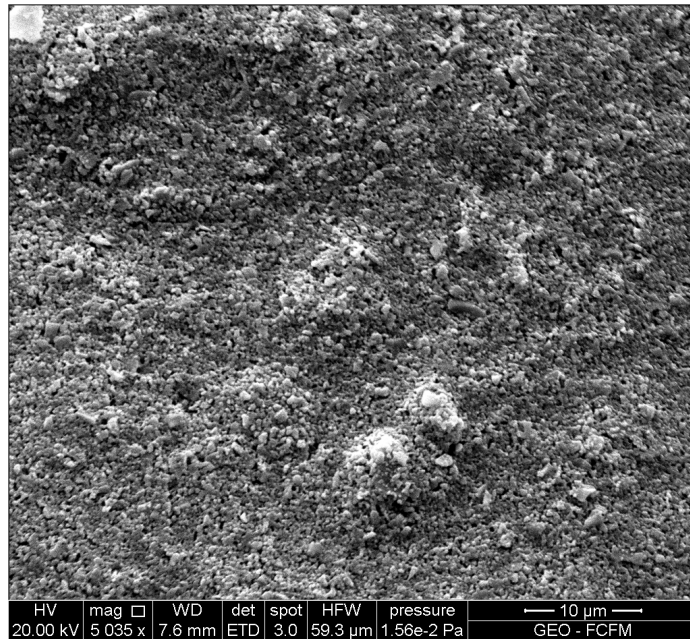


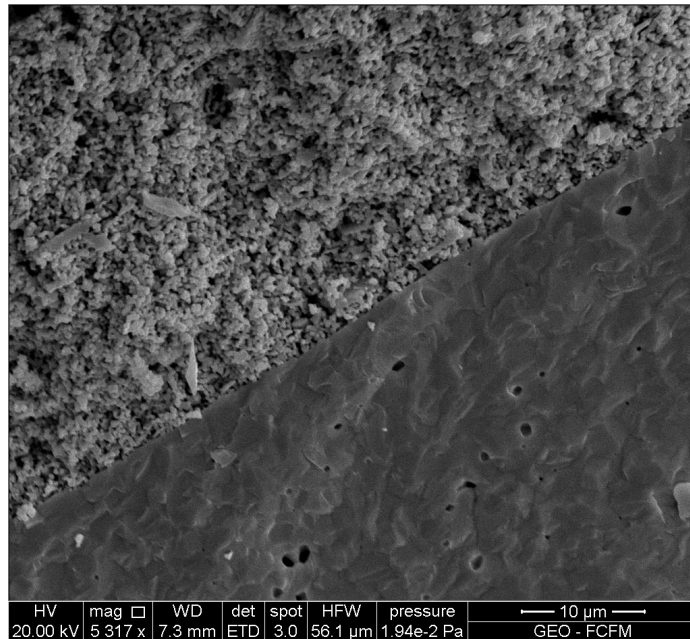
Figura 4.36: Imagen SEM de la superficie de un electrodo de la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF tras las mediciones de EIS.

De la figura 4.36 se puede señalar que el material de cátodo depositado sobre el electrolito fue insuficiente, ya que se logra distinguir el electrolito, lo cual corresponde a la zona "lisa" que se observa en la imagen, mientras que las partículas que se observan corresponden al material utilizado como electrodo.

En la figura 4.37 se presentan imágenes de la superficie del electrodo y de la sección transversal de la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF.



(a)

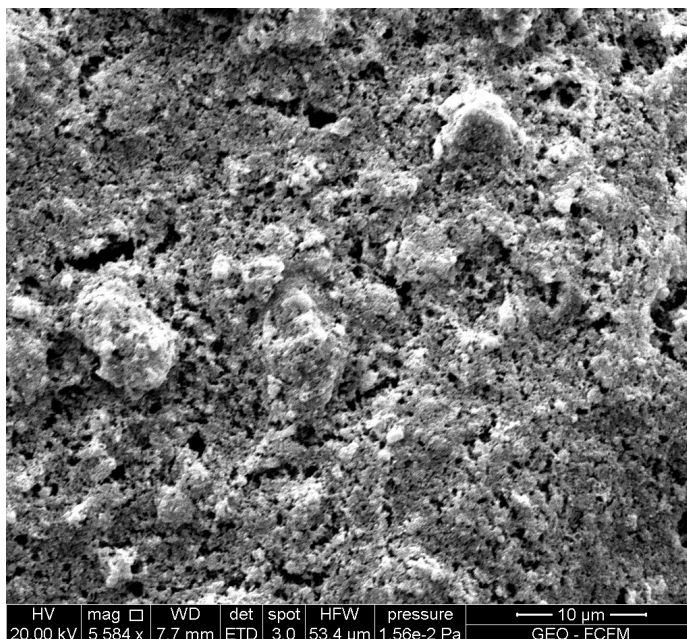


(b)

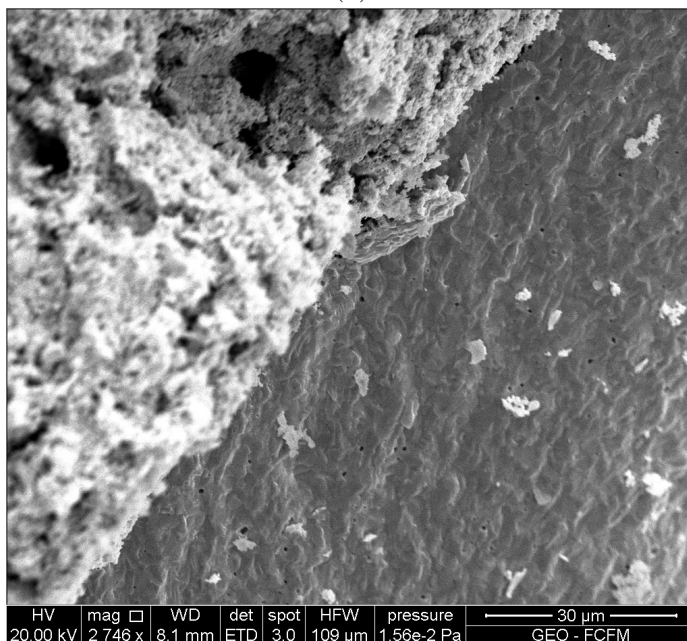
Figura 4.37: Imágenes SEM de: a) la superficie de un electrodo y b) la sección transversal de la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF tras las mediciones de EIS.

En la imagen de la figura 4.37b se puede observar la interfase entre el electrolito y el electrodo. De las imágenes se puede apreciar la porosidad del electrodo, y se puede notar que en este caso, la deposición del material de electrodo sobre el electrolito se logró de buena manera.

Finalmente, en la figura 4.38 se presentan imágenes de la superficie del electrodo y de la sección transversal de la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF.



(a)



(b)

Figura 4.38: Imágenes SEM de: a) la superficie de un electrodo y b) la sección transversal de la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF tras las mediciones de EIS.

Al igual que en las imágenes de la figura 4.37, se puede observar en la imagen de la figura 4.38b la interfase entre el electrodo y el electrolito, mientras que en la imagen de la figura 4.38a se puede observar el material depositado, donde no se distingue el electrolito, permitiendo asegurar que el proceso de *brush painting* se realizó de buena manera. De igual manera que para la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF, se puede apreciar la porosidad del electrodo, lo cual corresponde a parte de los objetivos de un material para cátodo en celdas de combustible de óxido sólido.

Capítulo 5

Conclusiones

Se sintetizó $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF) mediante el método de síntesis hidrotermal variando el contenido de NaOH añadido durante el proceso, obteniendo 6 muestras distintas del material, las cuales fueron calcinadas a 900 [°C] por 2 horas.

Se caracterizó la microestructura de las distintas muestras de PBSCF mediante *XRD*, con lo que se logró identificar la existencia de una segunda fase; sin embargo, la intensidad de los picos asociados a esta segunda fase varía con el contenido de NaOH añadido en el proceso de síntesis del material.

La caracterización mediante *TEM* de las nanopartículas de dos de las muestras del material preparado (2 y 6 g de NaOH) permitió identificar que el tamaño de las nanopartículas obtenidas es del orden de los 60 [nm], es decir, en torno a 1 orden de magnitud menor al tamaño de las partículas obtenidas por otros investigadores y por el método de sol-gel calcinando a 1.050 [°C].

La caracterización mediante *SEM* de un disco denso de PBSCF permitió confirmar la presencia de la segunda fase, la cual corresponde a un óxido de cobalto. En particular, al analizar nuevamente los patrones de difracción de rayos X, se identificó que los picos adicionales corresponden a Co_3O_4 .

De las distintas muestras de material fabricado se seleccionó el material sintetizado con la adición de 6 g de NaOH, debido al menor tamaño de partícula identificado mediante *TEM* (54,57 [nm] en promedio), la menor intensidad de los picos correspondientes a la segunda fase según *XRD* y un tamaño de cristalito de 129,52 [Å].

Al estudiar el efecto de la temperatura de calcinación en la microestructura de PBSCF sintetizado con la adición de 6 de NaOH, se observó que a partir de los 600 [°C] se observa una buena cristalización del material (a diferencia de la muestra calcinada a 400 [°C]); sin embargo, se detectaron 2 picos adicionales a los observados a 900 [°C], los cuales son de una relativamente baja intensidad. Dado que se supone que una menor temperatura de calcinación permite obtener un tamaño de nanopartículas menor, se seleccionó la muestra calcinada a 600 [°C] para la caracterización electroquímica del material.

Para la caracterización electroquímica se utilizó PBSCF calcinado a 900 [°C] en una celda simétrica con *SDC* como electrolito, con lo cual se obtuvieron resistencias de polarización de alrededor de 2 órdenes de magnitud superiores a las reportadas por otros investigadores; sin embargo, esto se asocia a la segunda fase obtenida durante el proceso de síntesis. De esta forma, al estudiar la resistencia específica (*ASR*) asociada sólo a la fase de PBSCF se obtuvieron valores de *ASR* de 0,190 [$\Omega \text{ cm}^2$] a 600 [°C], muy similares a lo reportado (entre 0,056 y 0,196 [$\Omega \text{ cm}^2$] a 600 [°C]).

Para comparar con un material comercial, se realizaron mediciones de *EIS* en una celda simétrica LSCF|GDC|LSCF, con lo que se obtuvieron resistencias de polarización dentro del mismo orden de magnitud (0,409 [$\Omega \text{ cm}^2$] a 750 [°C]) en comparación con lo reportado por otros autores (0,17 y 0,33 [$\Omega \text{ cm}^2$] a 750 [°C]).

El estudio electroquímico de PBSCF calcinado a 600 [°C] en una celda simétrica con *GDC* como electrolito permitió obtener resistencias de polarización menores a las obtenidas para la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF; sin embargo, dada la presencia de la segunda fase, estos valores siguen siendo bastante mayores (casi 30 veces) a lo obtenido por otros investigadores. El análisis de identificar la resistencia específica asociada sólo a la fase de PBSCF permitió obtener valores de *ASR* del mismo orden de magnitud (0,149 [$\Omega \text{ cm}^2$] a 600 [°C]) a lo reportado por otros investigadores y 0,041 [$\Omega \text{ cm}^2$] menor a lo obtenido para el material calcinado a 900 [°C].

Finalmente, se concluye que las propiedades electroquímicas del material PBSCF sintetizado mediante el método hidrotermal con la adición de 6 g de NaOH y calcinado a 600 [°C] son mejores a las de LSCF, un material comercial para *SOFCS*, en el rango de temperatura intermedio.

5.1. Trabajo futuro

Como trabajo futuro se propone lo siguiente:

1. Evaluar el efecto de distintos parámetros (temperatura y tiempo de reacción hidrotermal) en la síntesis hidrotermal, con el fin de evitar la formación de la segunda fase.
2. Realizar la caracterización electroquímica mediante *EIS* en una celda simétrica con *YSZ* como electrolito.
3. Estudiar el desempeño de una celda de combustible con PBSCF como cátodo, mediante la obtención de curvas corriente-voltaje.

Bibliografía

- [1] International Energy Agency, “Global Energy & CO₂ Status Report,” tech. rep., International Energy Agency, 2018.
- [2] International Energy Agency, “The Future of Hydrogen,” tech. rep., International Energy Agency, 2019.
- [3] World Energy Council, “New Hydrogen Economy - Hope or Hype,” *Innovation Insights Brief*, 2019.
- [4] J. M. Ogden, “Hydrogen: The Fuel of the Future?,” *Physics Today*, vol. 55, no. 4, pp. 69–75, 2002.
- [5] E. T. I. Services, *Fuel Cell Handbook*. West Virginia: U.S. Department of Energy, seventh ed., 2004.
- [6] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, and M. V. Buchanan, “The Hydrogen Economy,” *Physics Today*, vol. 57, no. 12, pp. 39–45, 2004.
- [7] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley, third ed., 2016.
- [8] M. Ni and T. S. Zhao, *Solid Oxide Fuel Cells - From Materials to System Modeling*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, rscpublish ed., 2013.
- [9] S. Choi, S. Yoo, J. Kim, S. Park, A. Jun, S. Sengodan, J. Kim, J. Shin, H. Y. Jeong, Y. Choi, G. Kim, and M. Liu, “Highly efficient and robust cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells: PrBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ},” *Scientific Reports*, vol. 3, pp. 3–8, 2013.
- [10] D. Stolen and B. Emons, eds., *Fuel Cell Science and Engineering*. Wiley-VCH, 2012.
- [11] S. B. Adler, “Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes,” *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4791–4844, 2004.
- [12] D. Jeong, A. Jun, Y.-W. Ju, J. Hyodo, J. Shin, T. Ishihara, T.-H. Lim, and G. Kim, “Investigation of LnBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{1,5}Fe_{0,5}O_{5+δ} (Ln = Pr, Sm, Gd) in terms of structural, electrical, and electrochemical characteristics as an IT-SOFC cathode material,” *Energy Technology*, vol. 6, no. 15, pp. 1–10, 2016.

- [13] L. Jiang, T. Wei, R. Zeng, W. X. Zhang, and Y. H. Huang, “Thermal and electrochemical properties of $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5$) cathode materials for solid-oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 232, pp. 279–285, 2013.
- [14] S. L. Zhang, K. Chen, A. P. Zhang, C. X. Li, and C. J. Li, “Effect of Fe doping on the performance of suspension plasma-sprayed $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 15, pp. 11648–11655, 2017.
- [15] B. Sørensen, “Chapter 3 - fuel cells,” in *Hydrogen and Fuel Cells (Second Edition)*, Sustainable World, pp. 95 – 200, Boston: Academic Press, second edition ed., 2012.
- [16] A. B. Stambouli and E. Traversa, “Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy,” in *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, pp. 433–455, Pergamon, 10 2002.
- [17] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, second ed., 2003.
- [18] L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, *Fuel Cell Systems*. New York: Springer, 1993.
- [19] R. M. Ormerod, “Solid oxide fuel cells,” *Chemical Society Reviews*, vol. 32, no. 1, pp. 17–28, 2003.
- [20] A. Coralli, B. J. Sarruf, P. E. V. de Miranda, Luigi Osmieri, S. Specchia, and N. Q. Minh, “Chapter 2 - Fuel Cells,” in *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies* (P. E. V. d. Miranda, ed.), pp. 39–122, Academic Press, 1 2019.
- [21] F. Tiez, “Solid Oxide Fuel Cells,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1–8, Elsevier Ltd, 2008.
- [22] V. Esposito, I. Garbayo, S. Linderoth, and N. Pryds, “15 - Solid-oxide fuel cells,” in *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, pp. 443–478, Woodhead Publishing, 1 2015.
- [23] N. Sammes, ed., *Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization*. Springer, 2006.
- [24] O. Yamamoto, “Solid oxide fuel cells: Fundamental aspects and prospects,” *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 15-16, pp. 2423–2435, 2000.
- [25] R. Dorey, “Routes to thick films,” in *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*, ch. Chapter 2, pp. 35–61, William Andrew Publishing, 2012.
- [26] J. Reyes Miranda, F. De, A. García Murillo, J. Oliva, and C. R. García, “Effect of NaOH concentration on the 805 nm emission of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ phosphors synthesized by a pressure -assisted hydrothermal method,” *Materials Research Bulletin*, vol. 119, no. December 2018, p. 110531, 2019.
- [27] A. Kostopoulou, E. Kymakis, and E. Stratakis, “Perovskite nanostructures for photovoltaic and energy storage devices,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 21,

pp. 9765–9798, 2018.

- [28] X. Xu, W. Wang, W. Zhou, and Z. Shao, “Recent Advances in Novel Nanostructuring Methods of Perovskite Electrocatalysts for Energy-Related Applications,” *Small Methods*, vol. 2, no. 7, p. 1800071, 2018.
- [29] S. H. Feng and G. H. Li, “Hydrothermal and Solvothermal Syntheses,” in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (Y. X. Ruren Xu, ed.), ch. 4, pp. 73–104, Elsevier B.V., second ed., 2017.
- [30] S. Mahajan, “Hydrothermal Synthesis,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 3989–3992, Elsevier Science Ltd., first ed., 2001.
- [31] B. L. Dutrow, “X-ray powder diffraction (xrd).” https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html, 2014. Accessed on 2019-08-08.
- [32] D. Louër, “Powder X-Ray Diffraction, Applications,” in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pp. 723–731, Elsevier Ltd, third ed., 2017.
- [33] B. Ingham and M. F. Toney, “X-ray diffraction for characterizing metallic films,” in *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications: Structure, Processing and Properties*, ch. 1, pp. 3–38, Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [34] B. J. Inkson, “Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization,” in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, ch. 2, pp. 17–43, Elsevier Ltd, 2016.
- [35] E. Barsoikov and J. R. Macdonald, eds., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Wiley-Interscience, second ed., 2005.
- [36] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley, 2008.
- [37] “Laboratorio Microscopio de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM) - Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas - Universidad de Chile.” <http://ingenieria.uchile.cl/investigacion/presentacion/laboratorios/departamento-de-geologia/90842/laboratorio-microscopio-de-transmision-de-alta-resolucion-hr-tem>. Accessed on 2019-08-04.
- [38] “Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis - Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas - Universidad de Chile.” <http://ingenieria.uchile.cl/investigacion/presentacion/laboratorios/departamento-de-geologia/86623/laboratorio-de-microscopia-electronica-y-microanalisis>. Accessed on 2019-08-04.
- [39] X. Xi, A. Kondo, T. Kozawa, and M. Naito, “LSCF-GDC composite particles for solid oxide fuel cells cathodes prepared by facile mechanical method,” *Advanced Powder Technology*, vol. 27, no. 2, pp. 646–651, 2016.

- [40] F. J. Loureiro, D. A. Macedo, R. M. Nascimento, M. R. Cesário, J. P. Grilo, A. A. Yaremchenko, and D. P. Fagg, “Cathodic polarisation of composite LSCF-SDC IT-SOFC electrode synthesised by one-step microwave self-assisted combustion,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 5, pp. 1846–1853, 2019.

Apéndice A

Síntesis de *GDC* mediante *combustion method* y fabricación de discos

Para la síntesis de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (*GDC*) se disuelven las cantidades estequiométricas de la tabla A.1 en 100 [mL] de agua destilada.

Tabla A.1: Pesos moleculares de los precursores y cantidades estequiométricas utilizadas para la síntesis de *GDC*.

	Peso Molecular [g/mol]	Cantidad [g]
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434,22	12,894
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	451,36	1,488
Ácido cítrico	192,12	4,964

La solución se agita magnéticamente por 15 min, y posteriormente se realiza el proceso de combustión. Para ello se cuenta con un horno a 500 [°C], en el cual se ingresa un crisol con una cierta cantidad de la solución (no mayor al 20% de la capacidad del crisol). Tras 15 minutos se extrae el crisol, con los polvos de *GDC*. Estos polvos pasan por un proceso de molienda en el mortero, al igual que como se realiza para PBSCF según la figura 4.7.

Una vez finalizado el proceso, los polvos de *GDC* son calcinados a 700 [°C] por 2 horas.

Finalmente, para la obtención de los discos densos para electrolito se hace uso de una máquina de compresión universal y se presionan los polvos a 90 [MPa] en una matriz. Posteriormente, estos discos son sinterizados a 1.400 [°C] por 5 horas, tal como se describió en la sección 3.5.

Apéndice B

Conexiones eléctricas para celda simétrica-potenciostato

El potenciostato cuenta con 5 cables de distintos colores (negro, blanco, azul, celeste, rojo y rosado), y cada uno cumple una función específica (ver más detalles en la tabla B.1). Estos cables se conectan a cada uno de los cables de plata de la forma en que se muestra en la figura B.1.

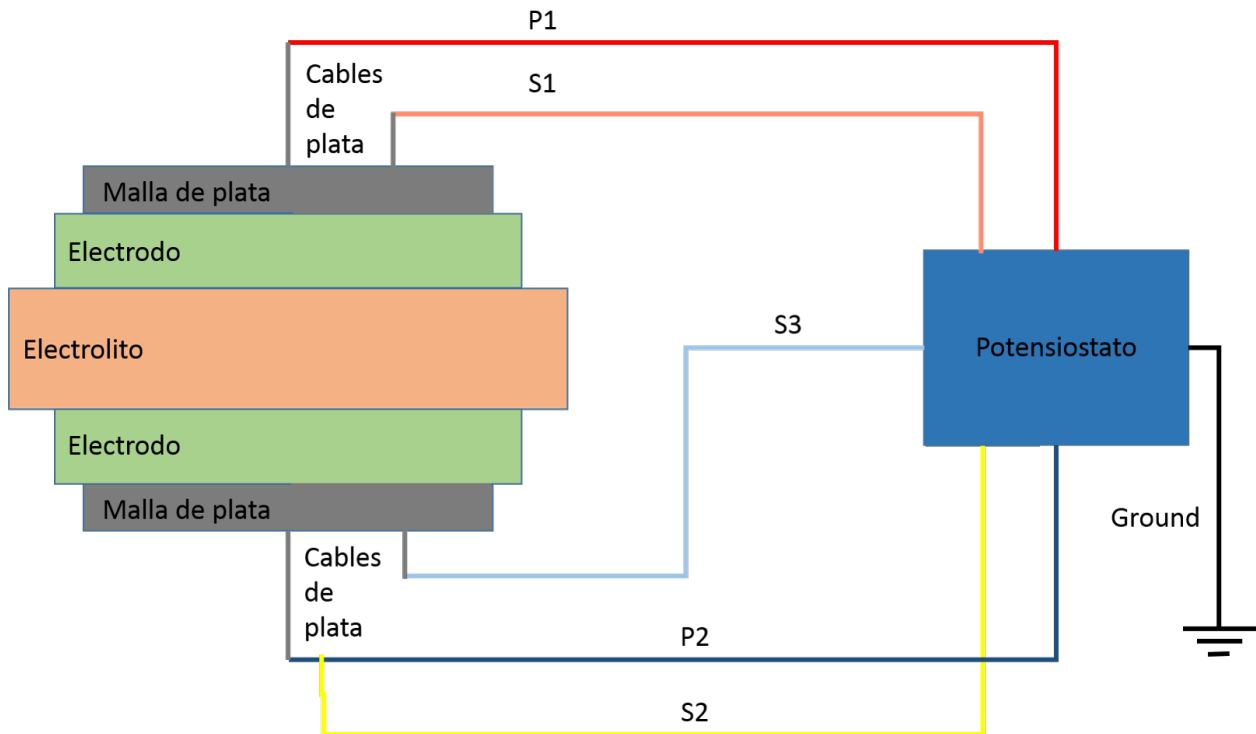


Figura B.1: Esquema de conexiones eléctricas entre los distintos cables del potenciostato y los cables provenientes de la celda simétrica.

Como se observa en la figura, el cable rojo (P1) se conecta a un cable de plata proveniente de un electrodo de la celda, mientras que el cable rosado (S1) se conecta al otro cable

proveniente del mismo electrodo. Por otro lado, el cable celeste (S3) se conecta a un cable proveniente del electrodo opuesto, mientras que los cables azul (P2) y blanco (S2) (representado en amarillo) se conectan entre ellos y al otro cable proveniente del mismo electrodo. Finalmente, el cable negro (ground) se conecta a tierra.

Tabla B.1: Descripción de la función de cada cable del potenciostato.

S1	Rosado	<i>Sense 1</i> , para el control y medición del voltaje del electrodo de trabajo.
S2	Blanco	<i>Sense 2</i> , para el control y medición del voltaje del electrodo de referencia.
S3	Celeste	<i>Sense 3</i> , para el control y medición del voltaje del contra-electrodo.
P1	Rojo	<i>Power 1</i> , para el control y medición del flujo de corriente a través del electrodo de trabajo.
P2	Azul	<i>Power 2</i> , para el control y medición del flujo de corriente a través del contra-electrodo.
GND	Negro	Tierra.

Apéndice C

Configuración del software *EC-Lab* para las mediciones sobre la celda simétrica

Para la realización de las mediciones sobre la celda simétrica se hace uso del software *EC-Lab*. En la figura C.1 se presenta una imagen de la ventana de inicio del software.

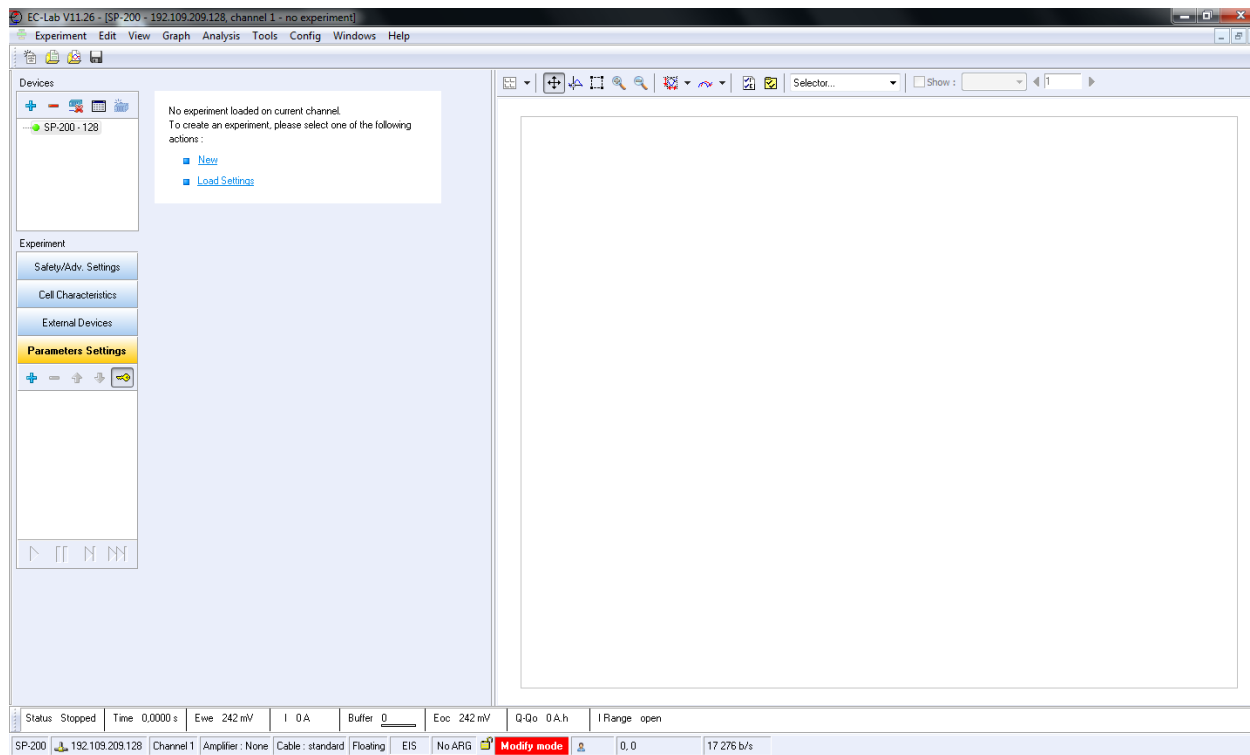


Figura C.1: Ventana de inicio del software *EC-Lab*.

Para las mediciones, se deben agregar las técnicas de medición correspondientes. En primer lugar, se realiza una medición del voltaje de circuito abierto (*OCV*), para corroborar que el voltaje de la celda es 0 y no se tienen grandes variaciones. Para ello se debe agregar la técnica en la pestaña de "Parameter Settings" utilizando el signo +. Con ello se abre una ventana para la selección de la técnica a utilizar en la que se debe seleccionar la técnica de *OCV*, tal como se muestra en la figura C.2.

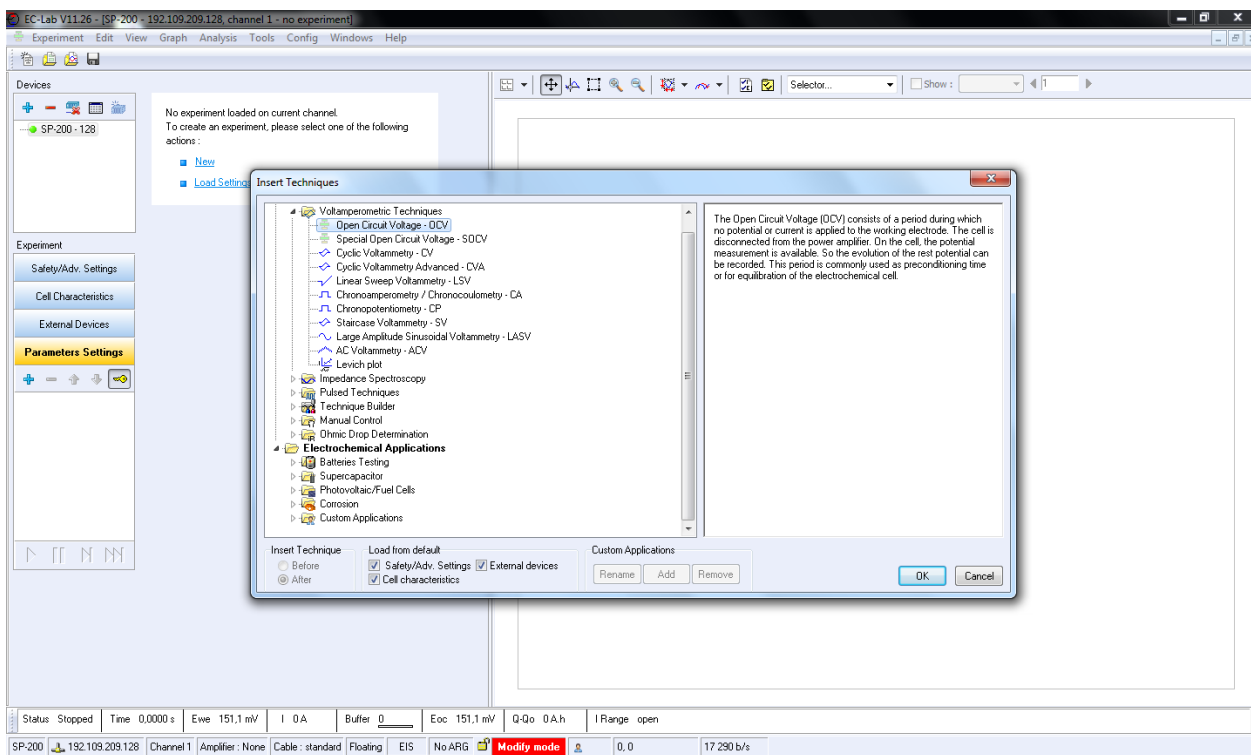


Figura C.2: Selección de técnica *OCV*.

Una vez agregada la técnica se pueden definir los parámetros a utilizar. Para el caso de las mediciones realizadas, los parámetros utilizados se presentan en la figura C.3.

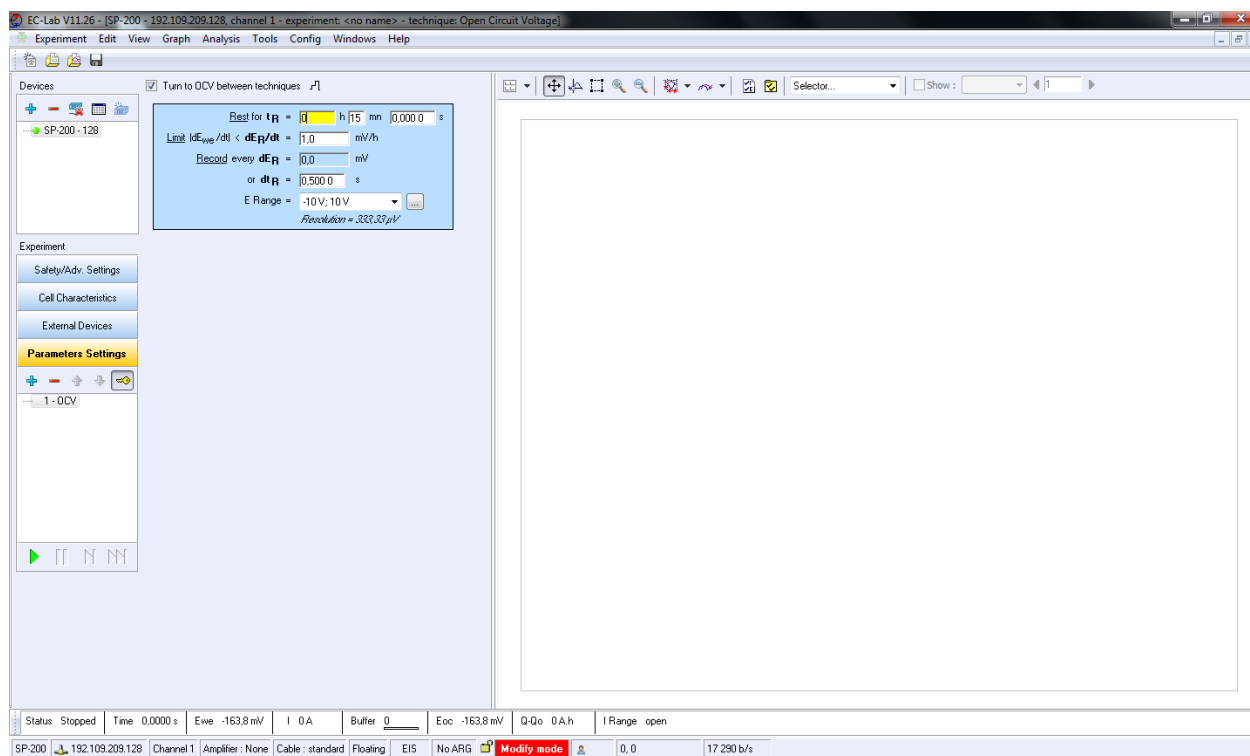


Figura C.3: Parámetros utilizados para las mediciones de *OCV* previas a las mediciones de *EIS*.

Posteriormente, se agrega la técnica de *PEIS* (*Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy*) de manera similar a como se agregó la técnica de *OCV* (ver figura C.4).

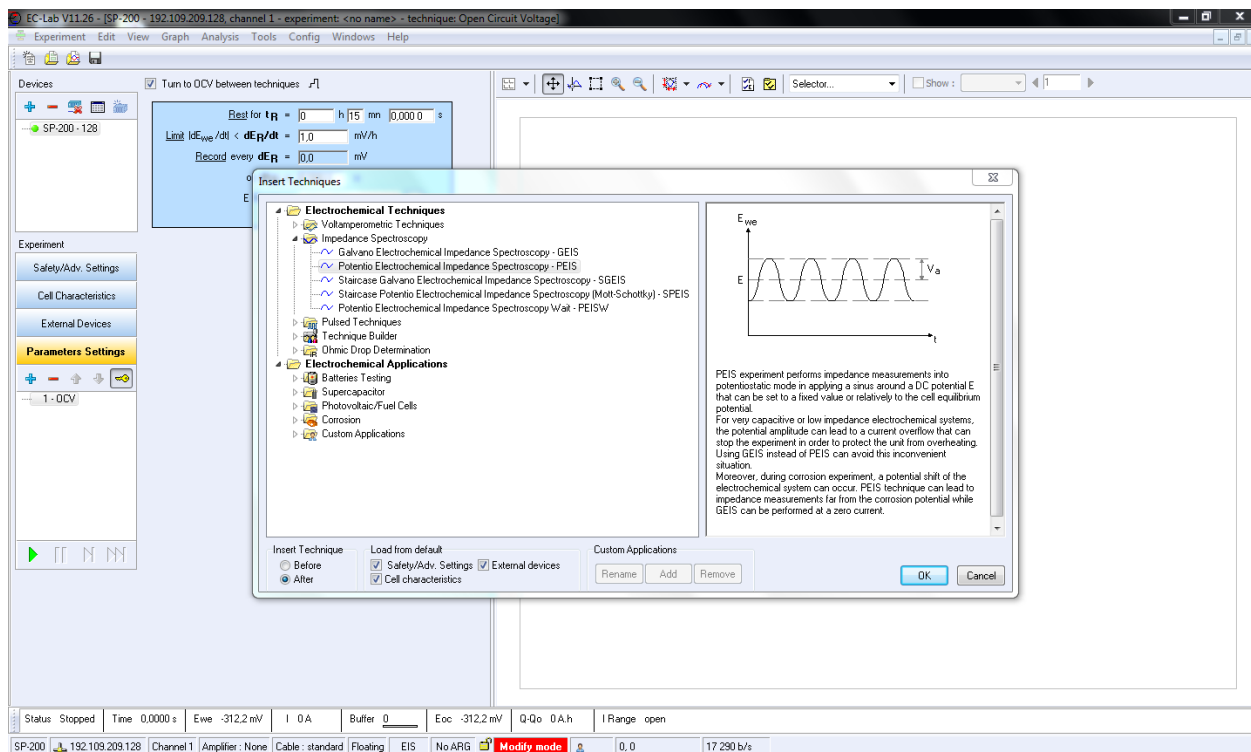


Figura C.4: Selección de técnica PEIS.

Una vez agregada la técnica se procede a la configuración de los parámetros de ésta. En la figura C.5 se presenta una imagen de la ventana para la configuración de los parámetros de la técnica con los valores utilizados para las mediciones realizadas.

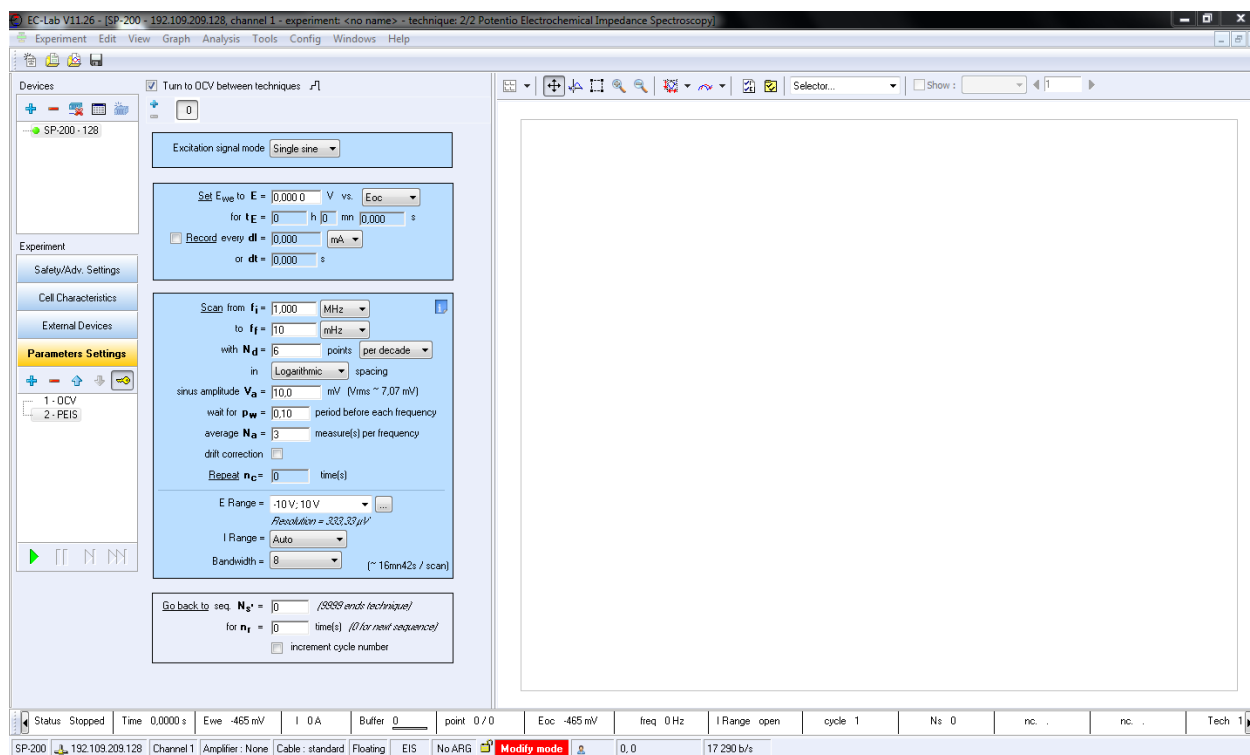


Figura C.5: Parámetros utilizados para las mediciones de *EIS*.

Finalmente, se da inicio a las mediciones. Para ello se hace "click" en el botón triangular verde de la pestaña de "Parameter Settings". Con ello se da inicio, en primer lugar, a las mediciones de *OCV*. Una vez finalizadas estas mediciones, y tras comprobar que el voltaje de circuito abierto sea cercano a 0 y con pequeñas variaciones, se da inicio automáticamente a las mediciones de *EIS*. En la figura C.6 se presenta una imagen de cómo se presentan los resultados de las mediciones en la ventana del software.

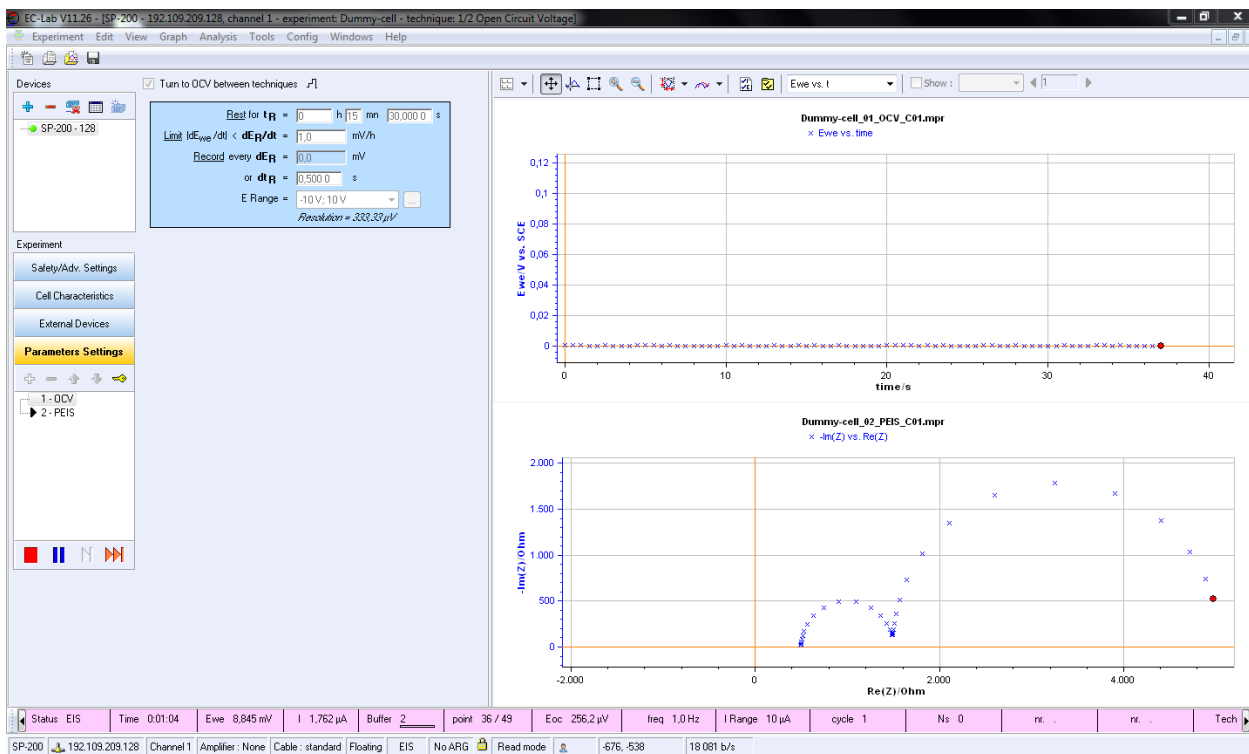


Figura C.6: Imagen de ejemplo de los resultados de una medición.

Apéndice D

XRD y TEM de PBSCF sintetizado por sol-gel, calcinado a 1.050 [°C]

Como un trabajo adicional se sintetizó PBSCF mediante el método de sol-gel y se calcinaron los polvos a 1.050 [°C] durante 5 horas. Estos polvos se caracterizaron mediante *XRD* y *TEM*, con lo que se obtienen los siguientes resultados.

D.1. *XRD*

En la figura D.1 se presenta el patrón de difracción de los polvos de PBSCF sintetizados por el método de sol-gel, los cuales fueron calcinados a 1.050 [°C].

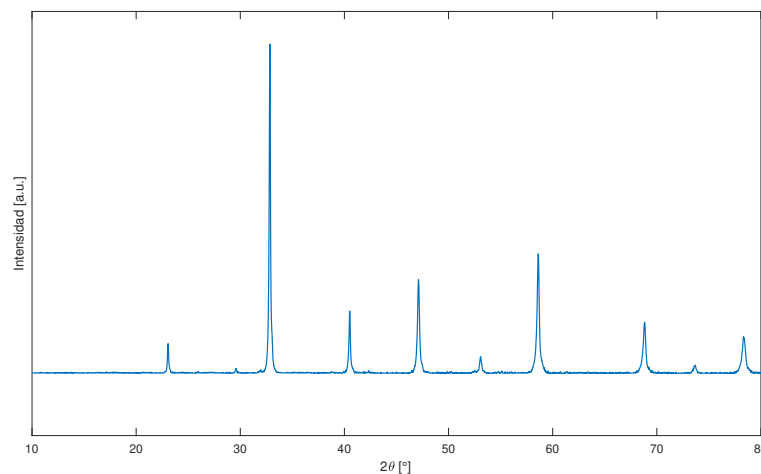


Figura D.1: Patrón de difracción de rayos X de PBSCF sintetizado por sol-gel, calcinado a 1.050 [°C].

Se puede notar que el patrón de difracción coincide con lo reportado por otros autores [12, 13, 14].

D.2. *TEM*

En la figura D.2 se presenta una imagen de las partículas de PBSCF sintetizado por sol-gel y calcinado a 1.050 [°C], junto con su respectivo patrón SAED.

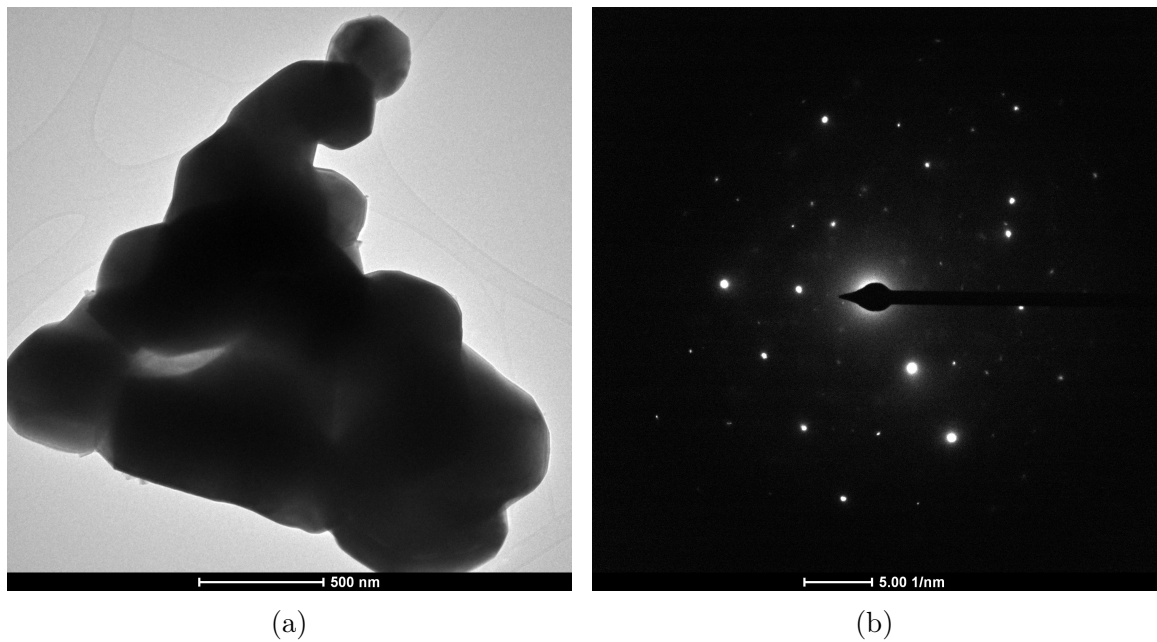


Figura D.2: Imágenes *TEM* de partículas de PBSCF sintetizado por sol-gel, calcinado a 1.050 [°C].

De la figura D.2 se puede estimar que el tamaño de las partículas es de alrededor de los 200 [nm], lo cual coincide con el orden de magnitud del tamaño de partículas reportado en los trabajos de otros investigadores; sin embargo, el tamaño de estas partículas es de alrededor de 4 veces el tamaño de las nanopartículas obtenidas mediante la síntesis hidrotérmica (ver sección 4.2.2).

Apéndice E

Imágenes de nanopartículas en *TEM*

E.1. 2 g NaOH

En la figura E.1 se presenta una imagen *TEM* de una gran cantidad de nanopartículas de PBSCF sintetizadas por el método hidrotérmal con la adición de 2 g de NaOH, la cual fue utilizada para la determinación del tamaño promedio de nanopartículas.

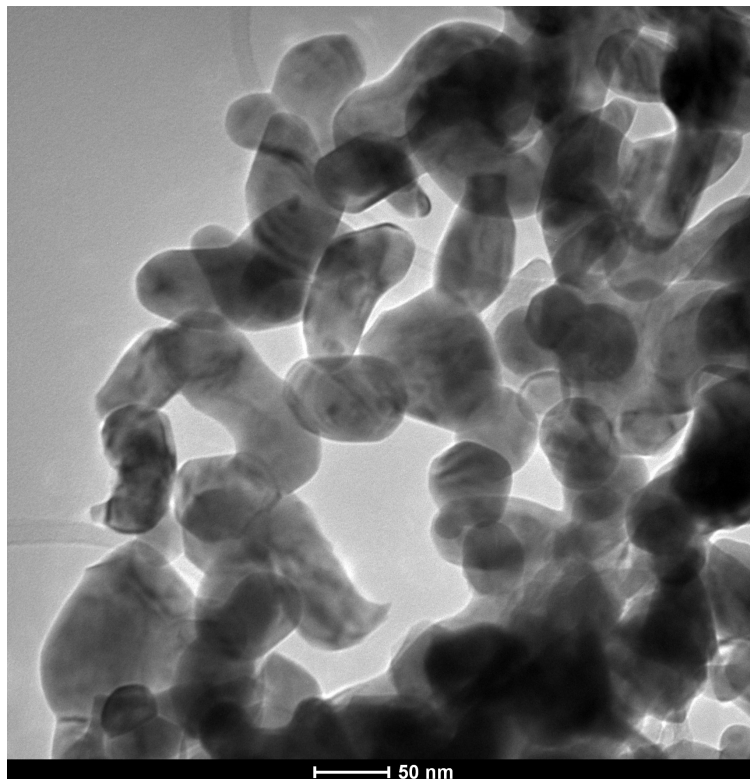


Figura E.1: *TEM* de nanopartículas de PBSCF sintetizado con la adición de 2 g de NaOH, calcinado a 900 [°C] con tamaño de partículas promedio de 61,23 [nm].

El largo promedio de nanopartículas estimado a partir de la figura E.1 es de 61,23 [nm].

E.2. 6 g NaOH

En la figura E.2 se presenta una imagen *TEM* de una gran cantidad de nanopartículas de PBSCF sintetizadas por el método hidrotermal con la adición de 6 g de NaOH, la cual fue utilizada para la determinación del tamaño promedio de nanopartículas.

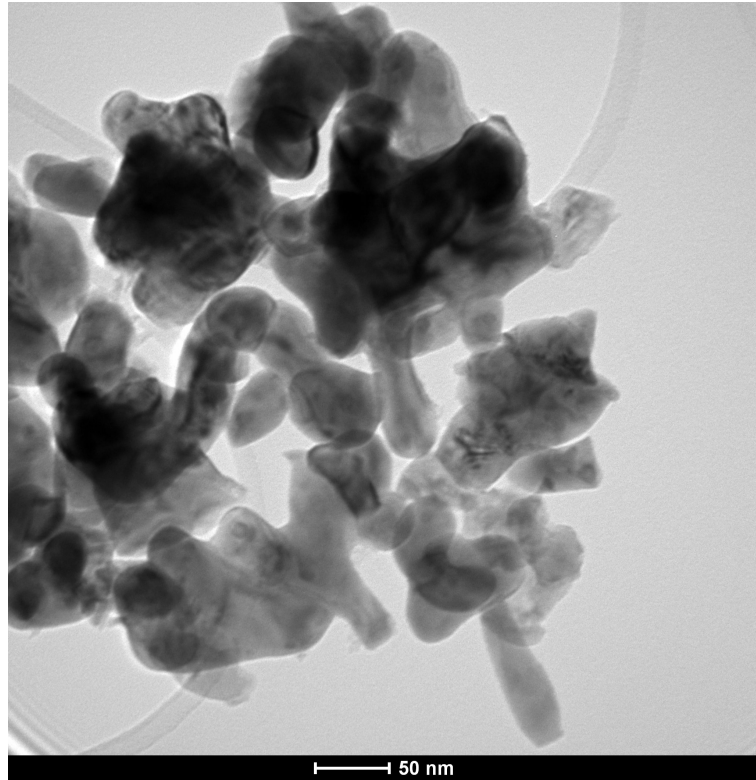


Figura E.2: *TEM* de nanopartículas de PBSCF sintetizado con la adición de 6 g de NaOH, calcinado a 900 [°C] con tamaño de partículas promedio de 54,57 [nm].

El largo promedio de nanopartículas estimado a partir de la figura E.2 es de 54,57 [nm].

Apéndice F

Gráficos de Arrhenius de electrolitos

F.1. *SDC* en celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF

En la figura F.1 se presenta la curva de Arrhenius y la energía de activación del electrolito de *SDC*. La energía de activación presentada en la figura se calculó tomando en consideración los valores obtenidos entre los 550 y 750 [°C], ya que, como se puede notar en la figura, posterior a ello ocurre un cambio en la pendiente de la curva.

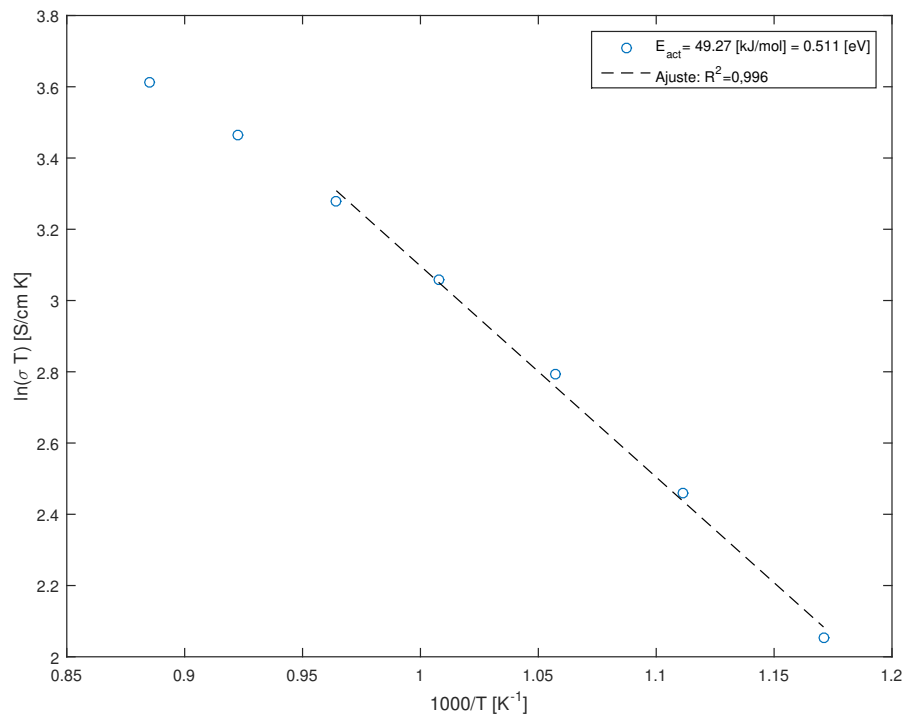


Figura F.1: Gráfico de Arrhenius y energía de activación del electrolito de *SDC* calculadas a partir de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|SDC|PBSCF y los resultados de la tabla 4.2.

F.2. *GDC* en celda simétrica LSCF|GDC|LSCF

En la figura F.2 se presenta la curva de Arrhenius y la energía de activación del electrolito de *GDC* a partir de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF. La energía de activación presentada en la figura se calculó tomando en consideración los valores obtenidos entre los 600 y 700 [°C], ya que, como se puede notar en la figura, posterior a ello ocurre un cambio en la pendiente de la curva.

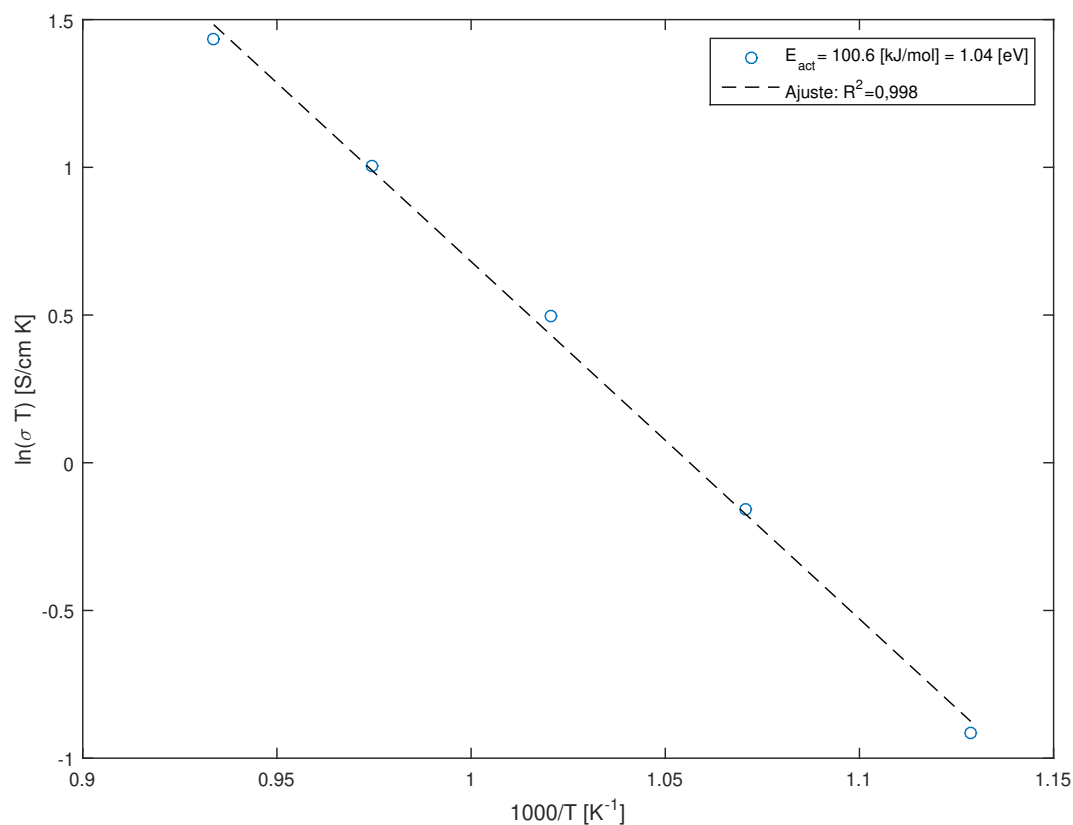


Figura F.2: Gráfico de Arrhenius y energía de activación del electrolito de *GDC* calculadas a partir de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica LSCF|GDC|LSCF y los resultados de la tabla 4.4.

F.3. *GDC* en celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF

En la figura F.3 se presenta la curva de Arrhenius y la energía de activación del electrolito de *GDC* a partir de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF. La energía de activación presentada en la figura se calculó tomando en consideración los valores obtenidos entre los 450 y 750 [°C], ya que, como se puede notar en la figura 4.34, posterior a ello no se presenta el arco de impedancia asociado al electrolito (ver figura 4.30).

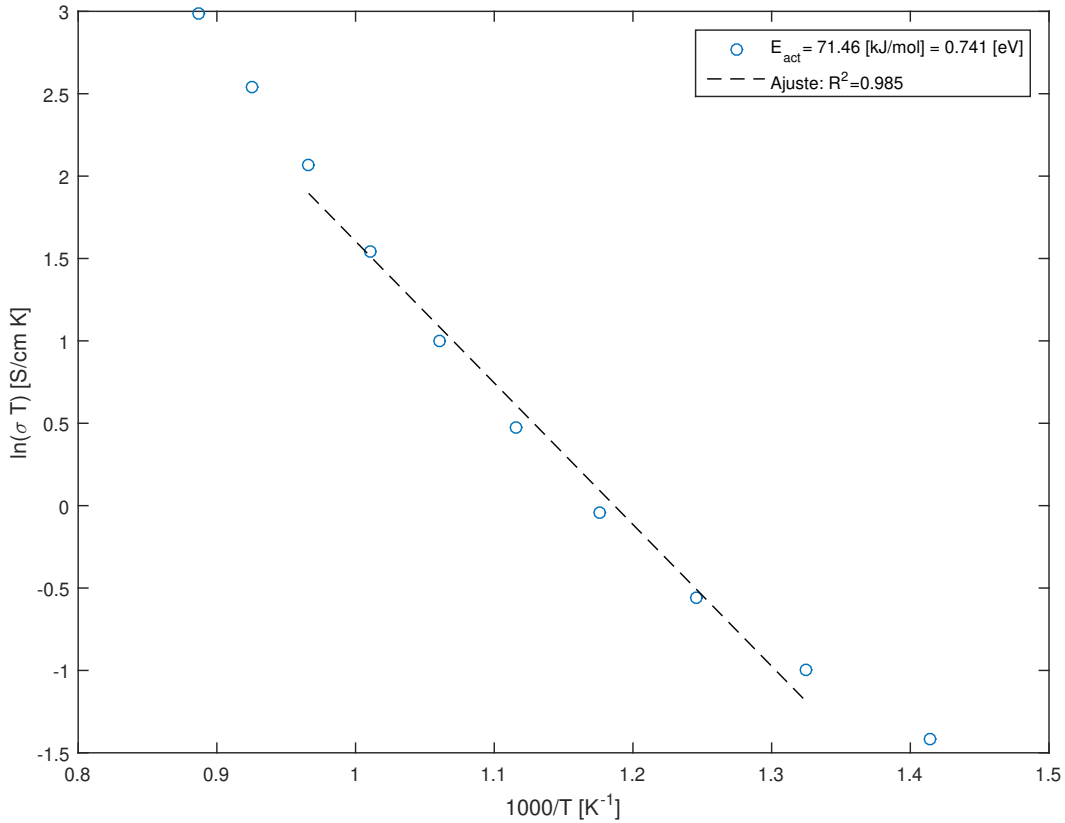


Figura F.3: Gráfico de Arrhenius y energía de activación del electrolito de *GDC* calculadas a partir de las mediciones de *EIS* en la celda simétrica PBSCF|GDC|PBSCF y los resultados de la tabla 4.6.