



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“Síntesis y caracterización de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ como electrodo
para celdas de combustible de óxidos sólidos de
temperatura intermedia”**

T E S I S

Que para optar el grado de:

Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales

P r e s e n t a

I.Q.M. Iván Eleazar Castro Cisneros

Tutor principal

Dr. José Álvaro Chávez Carvayar.

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Comité tutor

Dra. Martha Elena Sosa Torres

Facultad de Química, UNAM.

Dra. María Elena Villafuerte Castrejón

Instituto de investigaciones en materiales, UNAM.

México, D.F. Septiembre 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A mis padres Eleazar y Rosalia por su incondicional apoyo, amor y comprensión durante este etapa de mi vida, a mis hermanas Ady y Ale por su apoyo y todos los momentos que han compartido conmigo, en general a toda mi familia por estar presente y el apoyo en todo momento.

A mi familia, Gloria Elena e Ivanna Sophia por su amor y darme la fuerza para concluir esta ciclo de mi vida.

Al Dr. José Chávez, por su amistad, conocimientos y el tiempo brindado para la realización de esta tesis, a la Dra. María Elena Villafuerte por la amistad, consejos y las facilidades para la realización de esta tesis, A mis sinodales por sus consejos, tiempo, disposición y por el apoyo para la el enriquecimiento de esta tesis, Dr. Omar Solorza, Dr. Arturo Fernández y la Dra. María del Pilar Gutiérrez.

A Carlos Flores por su amistad, apoyo y conocimientos que me ha brindado, así como su ayuda en microscopia MFA y MET, M.C. Adriana Tejeda por su amistad, y su incondicional ayuda en el análisis de las técnicas de Rayos X. A mis amigos con los que he tenido tantas platicas académicas y personales, Dr. Rigoberto López, Denis Zavala y German Soto.

A CONACYT por el apoyo financiero otorgado a lo largo de los estudios de maestría. Al posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por el apoyo brindado durante las actividades de la maestría.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN119010 por el apoyo financiero para la realización de la parte experimental de esta tesis.

Índice

Presentación.....	5
Objetivos	6
Capítulo 1. Celdas de Combustible.....	7
1.1 Introducción. Energía y Celdas de Combustible.....	7
1.2 Generalidades de una Celda de Combustible.	8
1.3 Desarrollo Histórico.....	8
1.4 Componentes Básicos de las Celdas de Combustible.....	10
1.5 Ventajas y Desventajas de las Celdas de Combustible	10
1.6 Tipos de Celdas de Combustible	12
1.7 Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos (CCOS).....	14
1.7.1 Principios de Operación de una CCOS	15
1.8 Diseños de Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos	17
a) Diseño Planar	17
b) Diseño Tubular	18
1.9 Características de las Componentes de una Monocelda	19
a) Electrolito Sólido	19
b) Ánodo.....	20
c) Interconector.....	21
d) Cátodo.....	21
Capítulo 2. Desarrollo Experimental.....	24
2.1 Introducción	24
2.1.1 Estructura Tipo Perovskita	24
2.2. Método de Síntesis.....	26
2.2.1 Obtención de los Compuestos	27
2.3 Difracción de Rayos-X (DRX).....	30
2.3.1. Condiciones de Operación del Difractómetro.....	31
2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	32
2.4.1 Condiciones de Operación del MEB.....	33
2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	33
2.5.1 Condiciones de Operación del MET.....	34

2.6 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)	35
2.6.1 Condiciones de Operación del MFA.	36
2.7 Análisis de la Composición por Elementos Mediante Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDE).....	36
2.7.1 Condiciones de Operación del EDE.....	37
2.8 Análisis Termogravimétricos (TG)	37
2.8.1 Condiciones de Operación del Análisis TG.....	38
2.9. Determinación del Área Superficial S_{BET}	38
2.9.1 Condiciones de Operación del S_{BET}	41
2.10 Propiedades de Transporte por Espectroscopia de Impedancias (EI)	42
2.10.1 Condiciones de Operación del Equipo	44
Capítulo 3. Resultados	46
3. 1 Difracción de Rayos-X	46
3.2 Microscopia Electrónica de Barrido	51
3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión	53
3.4 Microscopia de Fuerza Atómica	54
3.5 Analisis de la Composición por Elementos Mediante Dispersión de Energía.....	56
3.6. Analisis Termogravimétrico	57
3.7 Método de Determinación de Área Superficial (S_{BET}).....	58
3.8 Propiedades de Transporte Mediante Espectroscopia de Impedancias	60
Capítulo 4. Conclusiones.....	63
Referencias.....	64

Presentación

Las celdas de combustible de óxidos sólido (CCOS) ofrecen una alternativa eficiente y limpia para la generación de energía eléctrica. Asimismo, presentan la ventaja de que pueden operarse con diferentes combustibles, como hidrógeno, metano, gas natural u otros hidrocarburos. Sin embargo, la principal desventaja de esta tecnología es que se requieren altas temperaturas de operación, lo cual restringe su uso por el elevado costo de los materiales de interconexión y la posible degradación de ciertos componentes. Por lo tanto, para reducir las temperaturas de operación, es fundamental el desarrollo de nuevos materiales para los diferentes componentes de la celda, con mejores propiedades (menores resistividades y mejores propiedades electrocatalíticas). Ya que las propiedades de conducción iónica y electrocatalíticas están fuertemente influenciadas por el tamaño de partícula, los compuestos nanoestructurados pueden presentar unas mejores propiedades que los materiales convencionales.

En esta tesis se buscará obtener materiales apropiados para emplearse como cátodo de una celda de combustible de óxidos sólidos temperatura intermedia. Para que un material pueda emplearse como cátodo en una CCOS debe de facilitar la reducción de O_2 a iones O^{2-} y permitir la difusión de este ión hasta la interfase. Los materiales cerámicos que cumplen con estos requisitos corresponde a la familia de perovskitas ABO_3 . Usualmente en estos materiales, con posibles usos como cátodos, se emplean en los sitios A un elemento de tierra rara y en B un elemento con transición 3d (Mn, Fe, Co o Ni). El elemento del sitio A puede ser sustituido por un elemento alcalinotérreo (Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+}) para crear un óxido semiconductor tipo-p con estructura perovskita.

El compuesto $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ presenta una actividad electrocatalítica significativa de oxígeno y una conductividad mixta, lo cual le permite tener una posible aplicación como cátodo en una celda de combustible de óxidos sólidos.

Objetivos

Por lo anterior, los objetivos del presente trabajo son:

- Sintetizar, por el método de Sol-Gel (Pechini), la solución sólida $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ nanoestructurada que puede ser empleada como cátodo en las CCOS.
- Determinar las propiedades de los compuestos obtenidos. Caracterizar estructural y morfológicamente a los materiales, así como determinar su estabilidad térmica y química, así como sus propiedades de transporte en los intervalos de operación de las CCOS de temperatura intermedia.

Capítulo 1. Celdas de Combustible

En este capítulo se describirá, de forma básica, qué es una celda de combustible, su desarrollo histórico, así como sus ventajas y desventajas. Se mencionaran los diferentes tipos de celdas de combustible. Posteriormente, se describirán algunas características generales sobre las celdas de combustible de óxidos sólidos, se realizará una descripción breve sobre su principio de funcionamiento, sus componentes principales, así como las diferentes conformaciones en que se pueden presentar las monoceldas.

1.1 Introducción. Energía y Celdas de Combustible

A nivel mundial, el bienestar que actualmente disfrutamos se sustenta en un alto consumo energético. La producción y el consumo de energía primaria están basados, en el uso de combustibles fósiles, sobre todo carbón y derivados del petróleo. Se estimó que, en el año 2009, aproximadamente un 80% del consumo energético nacional utilizó este tipo de combustibles como fuente primaria de energía. Además de su disponibilidad limitada (los expertos coinciden en que las reservas de petróleo no durarán unos 50 años más), hay que añadir los problemas medioambientales que conlleva, tales como la enorme producción de CO_2 y NO_x durante la etapa de combustión y la generación de otros contaminantes secundarios causantes del efecto invernadero y, en consecuencia, de fenómenos tan dramáticos a largo plazo como el calentamiento global de la Tierra, la contaminación fotoquímica, y la lluvia ácida, entre otros. Por otro lado, para cumplir con el protocolo de Kioto referente a la disminución de emisión de CO_2 a la atmósfera y contrarrestar la escasez de recursos energéticos, se ha incrementado en los últimos años el interés sobre la investigación de combustibles y fuentes de energía alternativas tales como las tecnologías del hidrógeno y las celdas de combustible, del metanol, del biodiesel, de la energía solar, de la energía de las mareas y de la energía eólica. Hasta ahora, únicamente la energía hidroeléctrica, la energía eólica y la energía nuclear han sido alternativas significativas para sustituir el uso del combustible fósil.

Entre las alternativas mencionadas, una de las más prometedoras es la del uso del hidrógeno como vector energético. Asimismo, con el uso de las celdas de combustible

se espera reducir sustancialmente la dependencia de petróleo y el impacto ambiental en comparación con las tecnologías convencionales basadas en la combustión para la generación de energía.

En particular, las celdas de combustible de óxidos sólidos *SOFC* (por sus siglas en inglés *Solid Oxide Fuel Cell*) tienen ventajas adicionales debido a su eficiencia y habilidad para utilizar altas temperaturas para aplicaciones híbridas o de cogeneración y capacidad para el reforme interno.

1.2 Generalidades de una Celda de Combustible.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente la energía química de un combustible en presencia de un oxidante en electricidad, con una alta eficiencia energética y una baja emisión de contaminantes. Su funcionamiento es muy similar al de una batería, pero a diferencia de ésta, una celda de combustible produce electricidad y calor de forma continua mientras se le suministra de manera constante un flujo de combustible. En la figura 1.1 se muestra, de manera esquemática, el funcionamiento de una celda de combustible.

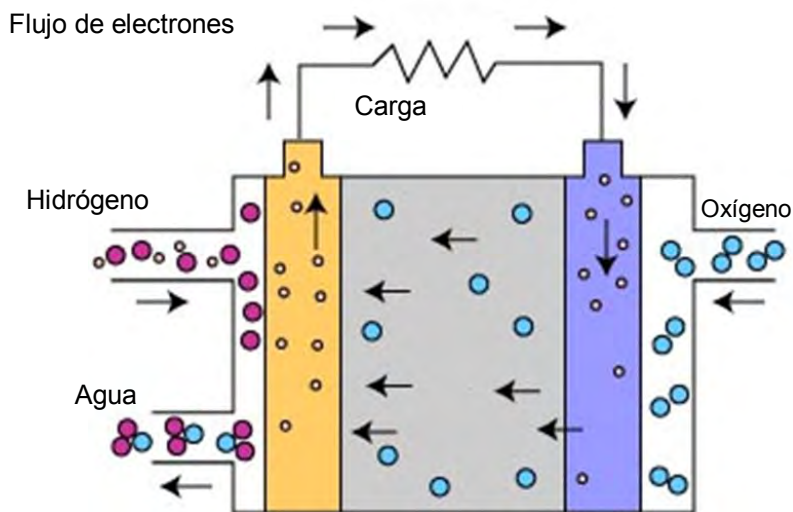


Figura 1.1. Representación esquemática del funcionamiento de una celda de combustible de óxidos sólidos.

1.3 Desarrollo Histórico

La historia de las celdas de combustible comienza a mediados del siglo XIX, con los experimentos de Sir William Grove sobre la electrólisis del agua [1]. Grove hizo reaccionar el oxígeno con el hidrógeno para producir electricidad y agua, demostrando que el proceso inverso a la electrólisis podría ser posible. Así, descubrió la base científica del funcionamiento de las celdas de combustible. Nernst, en 1900, dedujo la ley termodinámica que rige el principio de funcionamiento de las celdas de combustible [2].

Fue hasta finales del siglo XIX cuando se construyó el primer sistema aplicado basado en esta tecnología. Ludwin Mond y Charles Langer utilizaron el aire y el gas industrial procedente de la hulla para realizar sus ensayos. En años posteriores, varios científicos intentaron desarrollar celdas de combustible que pudieran convertir hulla o carbón directamente en electricidad, sin conseguir buenos resultados. Al mismo tiempo, el desarrollo de motores de combustión interna y el descubrimiento de grandes pozos petroleros, retardó notoriamente el avance de las celdas de combustible.

En 1932, el ingeniero Francis Bacon desarrolló un prototipo de celda de combustible que usaba como gases de entrada, hidrógeno y oxígeno, un electrolito alcalino y electrodos de níquel [3]. Dos décadas después, Bacon consiguió desarrollar un sistema de 5 kW de potencia capaz de proporcionar la energía necesaria para una máquina de soldar. Al mismo tiempo, Harry Karl Ihrig construyó un tractor de 20 CV alimentado por una celda de combustible.

En los años 50's, la NASA desarrolló un generador eléctrico compacto para misiones espaciales. En un principio, se consideró a la energía nuclear como posible fuente de energía para estas misiones, sin embargo debido al excesivo riesgo que representaba su uso, se descartó. Posteriormente, se propusieron las baterías convencionales, que fueron rechazadas debido a su excesivo peso y la baja densidad de potencia obtenida. Más adelante, se consideraron los paneles solares, aunque su implementación resultó demasiado complicada. Todos estos intentos fallidos llevaron a la NASA a investigar las celdas de combustible, llegando a desarrollar sistemas para naves espaciales en importantes proyectos como el Apollo o el Gemini [4,5]. Fue así que el sistema de

producción de energía eléctrica de estos vehículos espaciales, basados en celdas de combustible, permitió a los astronautas “alunizar” en 1969 [6].

1.4 Componentes Básicos de las Celdas de Combustible

Una celda de combustible convencional consta de tres elementos básicos: electrolito, ánodo y cátodo. El electrolito es un conductor iónico y se intercala entre los dos electrodos, los cuales deben permitir la difusión del gas desde y hacia las interfaces electrodo - electrolito.

Además, el ánodo y el cátodo deben de presentar una alta conducción electrónica y también iónica.

1.5 Ventajas y Desventajas de las Celdas de Combustible

Las celdas de combustible ofrecen una serie de ventajas respecto de los sistemas tradicionales de producción de energía. Entre las más importantes se pueden señalar las siguientes:

- Alta eficiencia energética. Las celdas de combustible no son máquinas térmicas, por lo que su rendimiento no está limitado por el ciclo de Carnot y pueden acercarse teóricamente al 100%. Las limitaciones en el aprovechamiento de la energía generada y en los materiales empleados en su construcción impiden alcanzar este valor.
- Bajo nivel de contaminación medioambiental. Al sustituirse la combustión de combustibles fósiles por una reacción electroquímica catalizada entre el hidrógeno y el oxígeno, no existe emisión de gases contaminantes (óxidos de nitrógeno y azufre, hidrocarburos insaturados, etc.), por lo que el impacto sobre el medio ambiente es mínimo.
- Carácter modular. La disponibilidad de las celdas de combustible como módulos independientes supone una ventaja adicional, ya que un cambio de escala en

la potencia requerida se consigue fácilmente mediante la interconexión de módulos.

- Flexibilidad de operación. Una celda de combustible puede funcionar con un alto rendimiento y sin interrupción en un amplio intervalo de potencias. Pueden realizarse variaciones rápidas de potencia; por ejemplo, es posible aumentar la potencia de una celda de combustible en un 10% en tan sólo un segundo. En contraste, los sistemas convencionales son poco flexibles, debiéndose mantener la carga de combustible siempre por encima del 80% para garantizar una correcta operación.
- Funcionamiento silencioso. Se ha estimado que el nivel de ruido a 30 metros de una celda de combustible de tamaño medio es de 55 decibelios, lo que sugiere el uso de estos dispositivos para la generación de energía en recintos urbanos.
- Bajo impacto estético. Al no existir tubos de emisión de gases ni torres de refrigeración, el impacto visual de una planta de producción de energía basada en celdas de combustible es mínimo. Se ha llegado a proponer su integración en edificios residenciales.
- Fiabilidad. Los sistemas informáticos de control permiten automatizar el funcionamiento de una celda de combustible, por lo que la intervención manual requerida es mínima.

Todas las ventajas anteriormente descritas convierten a las celdas de combustible en generadores de electricidad muy eficientes que pueden situarse en las ciudades sin molestias para la población. Adicionalmente, la proximidad del centro de producción de energía al lugar de consumo permitiría eliminar los cableados eléctricos de alta tensión, tan caros de mantener y en los que se producen pérdidas de energía demasiado elevadas.

Frente a estas ventajas, el empleo de celdas de combustible como fuente de energía eléctrica presenta algunas desventajas:

- Tecnología emergente. Algunos problemas, aún no resueltos, afectan al funcionamiento de estas celdas, especialmente en lo que respecta a su vida útil, lo que repercute en su comercialización.
- Alto costo. Al tratarse de una tecnología en desarrollo y con una baja demanda de unidades, su precio no puede competir con las tecnologías convencionales. Se espera que conforme la demanda se incremente, los precios se reduzcan.
- Sensibilidad hacia los contaminantes catalíticos. Los electrodos incorporan catalizadores para favorecer el desarrollo de las reacciones electroquímicas. El contacto de los electrodos con estas sustancias llamadas contaminantes catalíticos, como el monóxido de carbono u otros compuestos de azufre, provoca su inactividad catalítica irreversible.

1.6 Tipos de Celdas de Combustible

La reacción global que tiene lugar en una celda de combustible es



esto significa que se lleva a cabo una combinación de hidrógeno y oxígeno para formar energía y agua. Existen distintos tipos de celdas de combustible, de acuerdo con el electrolito empleado y las condiciones de funcionamiento, como la temperatura y el combustible utilizado. Los materiales de los electrodos generalmente están hechos de metal sólido poroso, los electrolitos pueden ser de diversos materiales, a temperaturas bajas se usan soluciones acuosas ácidas o básicas, así como membranas de polímero sólido. A temperaturas altas se utilizan sales fundidas o membranas cerámicas. En la tabla 1 se describen las principales características de cada tipo de celda [7]. Así mismo, en la figura 1.2 se resumen los cinco grandes grupos de celdas de combustible que existen: alcalinas (*AFC*), de membrana polimérica (*PEMFC*), de ácido fosfórico (*PAFC*), de carbonatos fundidos (*MCFC*) y de óxidos sólidos (*SOFC*).

Tabla 1. Características generales de los diferentes tipos de celdas de combustible.

Tipo de celda de combustible	Electrolito	Portador de carga	Temperatura de operación (°C)	Combustible	Eficiencia eléctrica del sistema	Intervalo de potencia (kW/m ³)	Aplicaciones	Ventajas	Desventajas
Alcalinas	KOH	OH ⁻	50 – 200	H ₂	35 – 55 %	~1	Vehículos espaciales, industria automotriz	Rápida reacción en el cátodo	Costoso remover el CO ₂ del combustible
Membrana de intercambio protónico	Polímero sólido (Nafión)	H ⁺	30 - 100	H ₂ (tolera CO ₂)	35 – 45 %	3.8 – 6.5	Vehículos y aplicaciones móviles	Baja temperatura	Requiere catalizadores costosos
Ácido fosfórico	Ácido fosfórico	H ⁺	150 – 220	H ₂ (tolera CO ₂ aprox. 1%)	40	0.8 – 1.9	aplicaciones móviles	Eficiencia del 80% en cogeneración con calor y energía	Catalizador de Pt. Baja corriente y potencia
Carbonatos fundidos	Litio y carbonato de potasio	CO ₃ ²⁻	600 -700	H ₂ , CO, CH ₄	> 50 %	1.5 – 2.6	Fuentes de poder estacionarias	Alta eficiencia. Uso de combustibles variados	Alta temperatura provoca mayor corrosión y desgaste
Óxidos sólidos	Óxidos sólidos (circonia estabilizada con itria)	O ²⁻	700 - 1000	H ₂ , CO	> 50%	0.1 – 1.5	Fuentes de poder estacionarias y vehículos	Alta eficiencia. Uso de combustibles variados	Alta temperatura provoca mayor desgaste

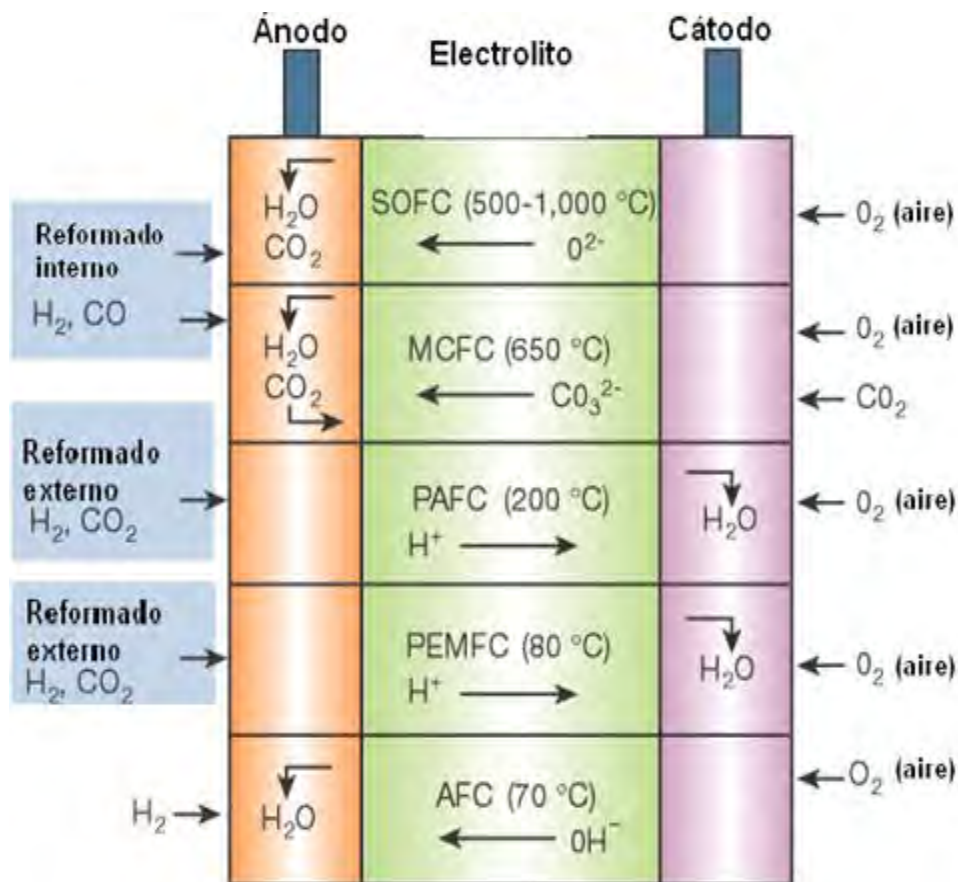


Figura 1.2. Representación esquemática de los diferentes tipos de celdas de combustible.

De los diversos tipos de celdas de combustible, en este trabajo se llevará a cabo la investigación de nuevos materiales de electrodos para celdas de combustible de óxidos sólidos.

1.7 Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos (CCOS)

Las celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS) son, hasta el momento, los dispositivos energéticos más eficientes que existen, con rendimientos próximos al 60% y, en el caso de ciclos combinados de cogeneración de electricidad y calor, superiores al 80% [8].

1.7.1 Principios de Operación de una CCOS

Esquemáticamente una celda de combustible de óxidos sólidos se ilustra en la figura 1.3. Es posible observar que la celda consta de dos electrodos que deben de ser porosos, un ánodo y un cátodo, los cuales se encuentran separados por un electrolito cerámico denso, que es un conductor iónico a las temperaturas de trabajo, comprendidas generalmente entre 600 y 1000°C. La misión del electrolito es la de transportar los iones óxido entre los dos electrodos y debe ser denso e impermeable para impedir el paso del gas y de los electrones entre los electrodos.

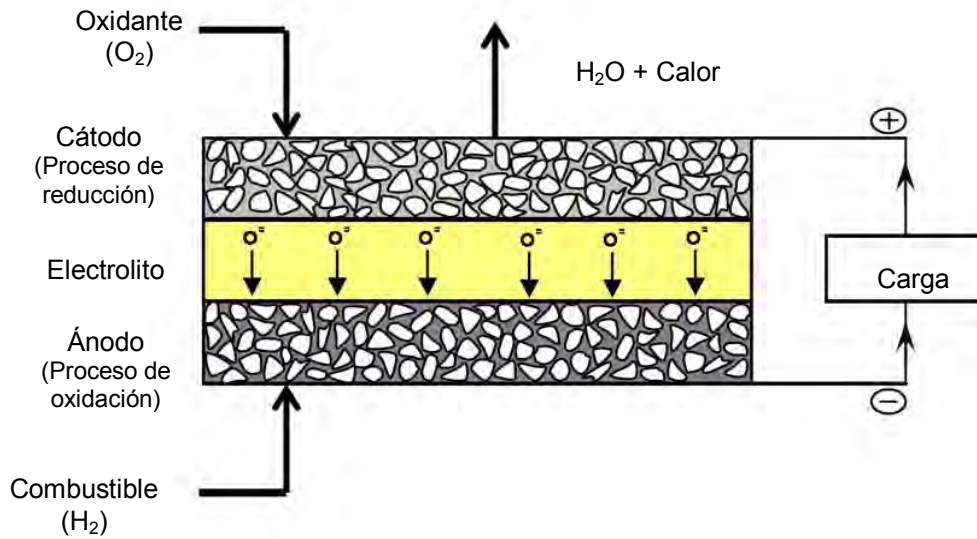
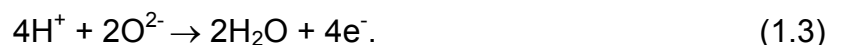


Figura 1. 3 Celda de Combustible de Óxidos Sólidos.

El oxidante, generalmente aire o aire enriquecido con oxígeno, se alimenta al cátodo, responsable de la activación del oxígeno gaseoso y es en la superficie del electrocatalizador catódico donde se produce la reducción del oxígeno con 4 electrones procedentes del circuito de carga externo



Estos iones liberados se transportan mediante un mecanismo de vacantes a través del electrolito sólido hasta el ánodo y allí se recombinan con el combustible, generalmente hidrógeno, dando lugar a la reacción de oxidación de éste.



Los electrones liberados en esta reacción se recogen en un circuito externo y este flujo de electrones, del ánodo al cátodo, es lo que produce directamente la corriente eléctrica. Se sabe que ambas reacciones electroquímicas tienen lugar en las interfases de los electrodos o también conocidas como capas funcionales de los electrodos, localizadas a unos 10-20 μm por debajo de la superficie del electrolito [9]. La parte restante de los electrodos actuará como colector de corriente, y éstos deben ser porosos para permitir que el gas llegue a la capa funcional donde se producen las reacciones electroquímicas. Así pues, la energía electromotriz que hace funcionar el dispositivo está dada por la ecuación de Nernst y depende de las presiones parciales de oxígeno a uno y otro lado de la celda [10]

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P_{O_2 \text{ cátodo}}}{P_{O_2 \text{ ánodo}}} \right]. \quad (1.4)$$

Estas celdas presentan otras ventajas como la versatilidad de los combustibles que pueden ser utilizados, que van desde el hidrógeno a los hidrocarburos pesados [11]. Es importante remarcar que los productos resultantes de la reacción son fundamentalmente H_2O y CO_2 (dependiendo del combustible utilizado) y que los gases eliminados en el proceso poseen un bajo impacto en el medioambiente. Además, el CO_2 resultante puede a su vez hidrogenarse y reciclarse. En cuanto a los problemas observados en este tipo de celdas, entre otros, se tienen las dificultades que presentan durante su fabricación, ya que los materiales cerámicos que las constituyen requieren altas temperaturas para su procesado. Además, en algunos casos, el electrolito sólido presenta fases meta-estables que se degradan con cierta facilidad a la temperatura de trabajo de la celda, afectando así su estabilidad. Otras dificultades que presentan se refieren a la compatibilidad química y termomecánica entre los materiales que componen la celda, así como diversos problemas que puedan surgir en las uniones al trabajar a alta temperatura.

Actualmente, muchas de las investigaciones se centran en la reducción de costos en sistemas de conversión basados en CCOS para desarrollar tecnologías de generación de potencia atractivas para un mercado muy competitivo. En este sentido existen varios diseños de prototipos de CCOS que están siendo investigados, en el marco de nuevos programas de investigación tanto en Europa (*Framework 6*) como en EEUU (*Solid*

State Energy Conversión Alliance, SECA) y Japón (New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO). Estos programas no sólo se centran en reducir los costos sino también en ampliar sus aplicaciones en los sectores de transporte, residencial y militar.

1.8 Diseños de Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos

La integración del interconector con el resto de los componentes que forman la celda, así como su cierre o sellado, han dado lugar a numerosas configuraciones según su geometría, densidad de potencia y método de sellado. En general, se pueden englobar en dos grandes grupos, de geometría plana o tubular.

a) Diseño Planar

En la figura 1.4 se muestran los componentes de una celda CCOS de geometría plana. Este tipo de configuración es el utilizado por diversas compañías entre ellas Sulzer Helxis de Suiza, la cual trabaja en sistemas de cogeneración de electricidad y calor de 1kW para aplicaciones residenciales.

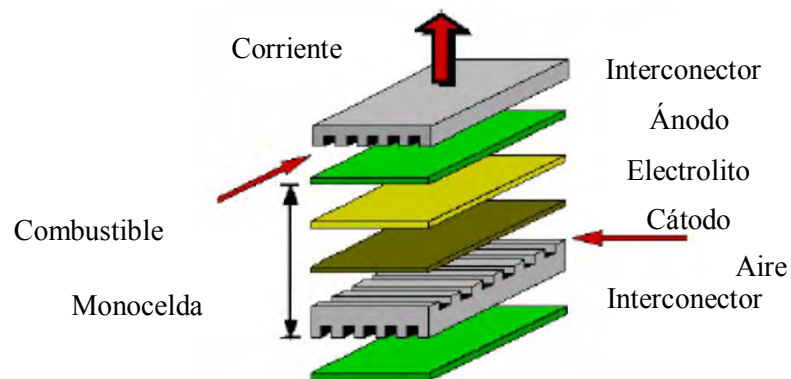


Figura 1.4. Diseño planar de una CCOS.

En este tipo de diseño los electrodos y el electrolito se configuran como elementos planos y delgados y es el material de interconexión el que forma los canales por donde circulan los gases. La tendencia actual hacia la configuración en capas delgadas y los avances tecnológicos en el campo de la cerámica, especialmente en la síntesis y conformado de polvos finos, han contribuido a incrementar el interés en CCOS planas.

Éstas, se clasifican en dos subgrupos: auto-soportadas (uno de los componentes de la celda, generalmente el más grueso, actúa como soporte) y soportadas externamente (la celda es configurada en capas delgadas sobre el interconector o un sustrato poroso), en la figura 1.5 se muestran los espesores promedio para cada tipo. En su fabricación se pueden utilizar técnicas de procesamiento convencionales no costosas tales como el colaje en cinta o la deposición química. Sin embargo, esta geometría presenta algunas desventajas como la dificultad del sellado en los bordes de la celda y el control de los gradientes de temperatura (debido al coeficiente de expansión térmica)[9].

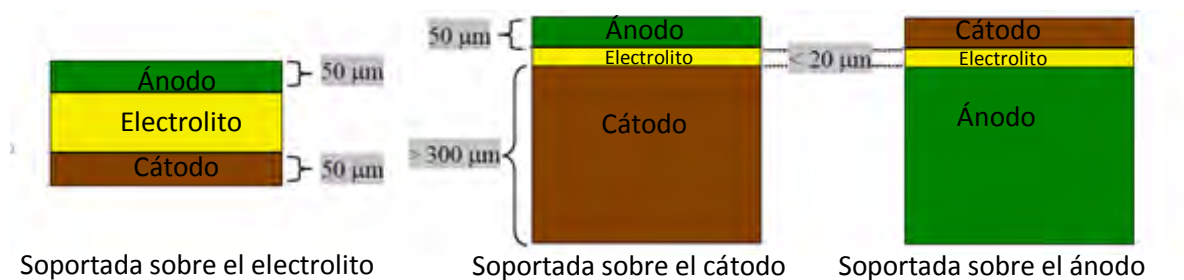


Figura 1.5. Posibles configuraciones planares de una CCOS.

b) Diseño Tubular

La geometría tubular está formada por el depósito de los componentes de la celda de combustible en películas delgadas sobre un tubo cerámico, como se ilustra en la figura 1.6. Este diseño es el empleado en los sistemas desarrollados por *Siemens Westinghouse Power Corporation*. Inicialmente el tubo cerámico estaba constituido por el electrolito de circonia estabilizada con calcio sobre el que se depositaban el ánodo y el cátodo. Posteriormente se modificó de modo que el soporte tubular estaba constituido por un tubo poroso de manganita de lantano (cátodo), sobre el que se depositaba el electrolito, el ánodo y el interconector.

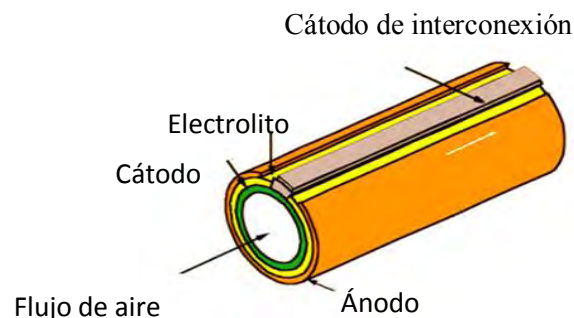


Figura 1.6. Configuración tubular de una CCOS.

Dentro del diseño tubular están las celdas convencionales, que utilizan tubos de diámetros superiores a $15 \mu\text{m}$, y las microtubulares que utilizan tubos de diámetros comprendidos entre $1\text{-}5 \mu\text{m}$. Las ventajas principales de las celdas microtubulares frente a las tubulares convencionales son, en primer lugar, la mayor densidad de potencia por unidad de volumen y, en segundo lugar, que poseen una mayor resistencia al choque térmico. Son idóneas para sistemas de baja potencia y rápida respuesta, ya que su tiempo de puesta a punto es reducido. Por el contrario, las tubulares convencionales son las que presentan, hasta la fecha, los mejores resultados en cuanto a resistencia, además de las ventajas que presentan al no necesitar el sellado. Entre las desventajas tiene que su densidad de potencia es menor comparada con otros diseños y los procesos de fabricación de las películas delgadas son más costosos lo que conlleva a la fabricación de diseños muy voluminosos.

1.9 Características de las Componentes de una Monocelda

a) Electrolito Sólido

El electrolito debe ser un cerámico denso, conductor iónico, que actúe como barrera química para evitar que se mezclen los gases del ánodo y del cátodo y como barrera electrónica para evitar que se produzca un cortocircuito. Por otro lado, cierra el circuito de la celda de combustible al transportar los aniones oxígeno creados en el cátodo hacia el ánodo. Por tanto, para cumplir su función en la celda, un electrolito sólido debe de cumplir los siguientes requisitos [12,13,14]

- Tener una conductividad iónica elevada ($\sim 10^{-1} \text{ S}\times\text{cm}^{-1}$) a la temperatura de funcionamiento de la celda.
- Poseer una estabilidad química en un amplio intervalo de presiones parciales de oxígeno ($1 < P_{\text{O}_2} < 10^{-20} \text{ bar}$).
- Mostrar una adecuada estabilidad química con el resto de los componentes.
- Poseer buenas propiedades térmicas y mecánicas.
- Contar con un coeficiente de expansión térmica similar al de otros componentes de la celda.
- Tener una densidad elevada.

La circonia estabilizada con itria, $Y_2O_3-ZrO_2$ (YSZ), es el material que comúnmente se emplea como electrolito sólido, dada su adecuada conductividad exclusivamente iónica. Las composiciones más utilizadas son la ZrO_2 estabilizada con un 4-10 % mol Y_2O_3 que presentan una estructura tetragonal o cúbica y una resistencia iónica baja a 1000 °C. Para disminuir la temperatura de operación se está trabajando tanto en la disminución del espesor del electrolito, como en la utilización de nuevos materiales, como la ceria (CeO_2) dopada con Gd (CGO) y Sm (CSO), con estructura fluorita, figura 1.7.a. También, se han propuesto materiales con estructura perovskita como $(La,Sr)(Ga,Mg)O_3$ (LSGM) [15].

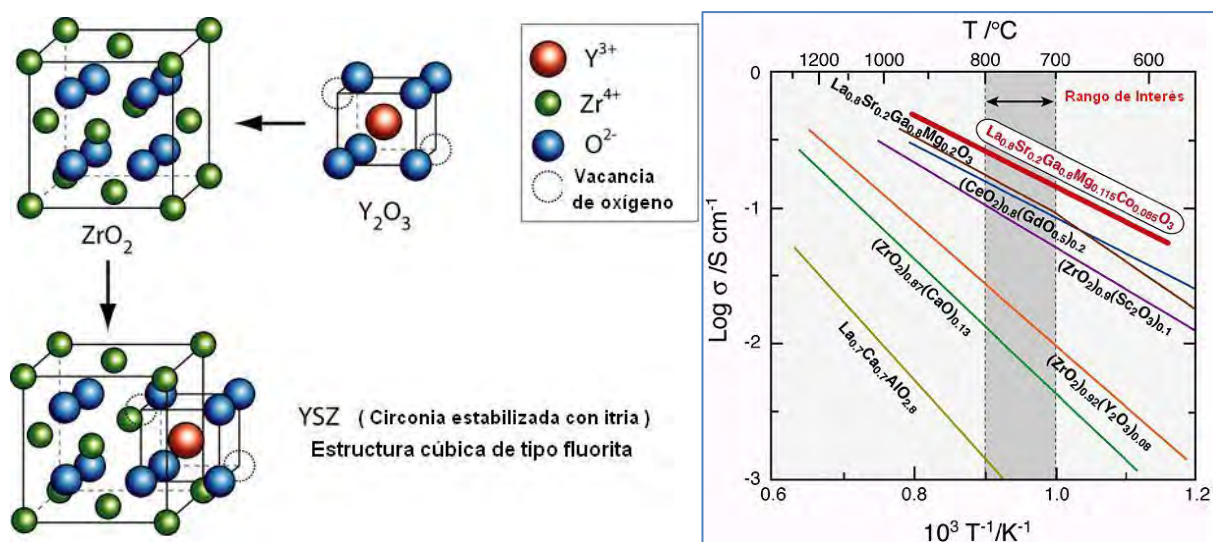


Figura 1.7. a) Estructura típica de YSZ. b) Conductividades de diferentes electrolitos sólidos reportados [16].

b) Ánodo

El ánodo es el electrodo negativo donde tiene lugar la reacción de oxidación del hidrógeno y la producción de H_2O . Debe de cumplir con los siguientes requisitos [12, 13, 14]:

- Tener una conductividad electrónica elevada ($\sim 100 S \times cm^{-1}$).
- Poseer conductividad iónica adecuada para permitir la oxidación del hidrógeno con los iones O^{2-} en la superficie del catalizador.
- Mostrar una estabilidad química a bajas presiones parciales de oxígeno y con el resto de los componentes de la celda.

- Tener una elevada actividad catalítica en la reacción de oxidación de hidrógeno.
- Poseer coeficientes de expansión térmica similares a los del resto de los componentes.
- Mostrar una alta porosidad.

Con respecto al ánodo, actualmente el material más utilizado es el *cermet* Ni-YSZ, cuyo principal problema es que se contamina por depósitos de carbono con la utilización directa de hidrocarburos como combustible. La sustitución del Ni por Cu y de la YSZ por CeO₂, así como el posible uso de perovskitas con Ni o Cu, han abierto una línea de investigación muy interesante para intentar solucionar este problema.

c) Interconector

Los materiales de interconexión utilizados a altas temperaturas de operación son perovskitas derivadas de la cromita de lantano (LaCrO₃). El problema de estos materiales es que su síntesis y procesado encarece enormemente el valor del producto final. Al emplear temperaturas intermedias de operación se podrán utilizar aceros como materiales de interconexión. Los requisitos que debe de cumplir un material para actuar como interconector son [12, 13, 14]:

- Elevada conductividad electrónica.
- Nula conductividad iónica.
- Estabilidad térmica a la temperatura de operación.
- Estabilidad química con el resto de los componentes de la celda.
- Coeficiente de expansión térmica similar a los del resto de los constituyentes de la celda.

d) Cátodo

En el cátodo tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno; para que la reacción tenga lugar es necesaria la presencia de oxígeno y electrones, así como la generación de iones oxígeno que puedan ser transportados al electrolito. Las altas temperaturas de trabajo de las celdas CCOS (600–1000°C) hacen que los cátodos sean compuestos con conductividad electrónica o mixta. En el caso en el que el cátodo sea puramente

electrónico, esta situación se da en las vecindades del punto triple, zona de unión entre el aire, el electrolito y el electrodo, figura 1.8a. Sin embargo, si el cátodo es conductor mixto (presenta conductividad iónica y electrónica), los iones oxígeno se pueden generar en su superficie y ser transportados hasta el electrolito, figura 1.8.b. De este modo, se amplía enormemente la zona de reacción a la zona de contacto entre el conductor mixto y el aire [17]. En este tipo de materiales es fundamental que el cátodo presente una porosidad adecuada e interconectada que facilite la difusión del oxígeno gas [18].

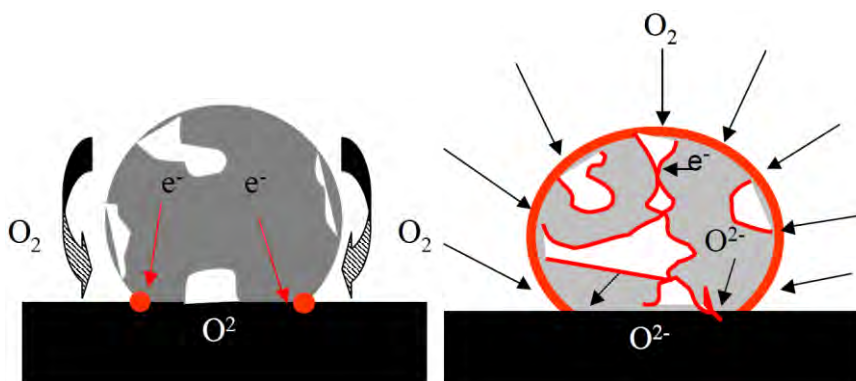


Figura 1.8. Representación de las zonas activas de un cátodo cuando éste es: **a)** Puramente electrónico o **b)** Conductor mixto (iónico y electrónico)

Los materiales que sean utilizados como cátodos deben presentar las siguientes propiedades [12, 13, 14]

- Conductividad electrónica elevada ($\sim 100 \text{ S cm}^{-1}$).
- Conductividad iónica ($\sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el O_2 y así permitir el flujo de los iones O^{2-} hacia la interfase cátodo/electrolito.
- Estabilidad química en aire y con el resto de los componentes de la celda.
- Elevada actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno.
- Coeficientes de expansión térmica similares a los del resto de los componentes.
- Porosidad alta con el fin de permitir la llegada del flujo oxígeno a los sitios activos.

Los metales nobles como Pt o Pd, aunque presentan propiedades adecuadas para ser utilizados como cátodos, tienen un costo demasiado elevado para fines prácticos.

En la actualidad, los materiales más empleados para la elaboración de cátodos son las manganitas de lantano y estroncio (LSM), generalmente $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, con altos valores de conductividad electrónica tipo- p , del orden de 200 S cm^{-1} a 1000°C [19]. Los elevados coeficientes de difusión de ion O^{2-} en este material, hacen que presente buenas características para su empleo como cátodo en celdas de combustible que operen entre 800 y 1000°C ; sin embargo, existen algunos inconvenientes derivados de su uso. El LSM presenta una resistencia de polarización elevada a baja temperatura, además de cierta incompatibilidad química con el electrolito YSZ, dando lugar a la formación de fases aislantes como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [20], que producen una caída del rendimiento tras largos períodos de operación. La búsqueda de materiales que favorezcan la reducción del oxígeno ha llevado al desarrollo de nuevas fases, principalmente con estructura tipo perovskita, entre ellas cabe destacar a las ferritas $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ y las cobalto-ferritas, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ [21]. Estos materiales son conductores mixtos y presentan una notable actividad catalítica hacia la reducción del oxígeno, aunque la compatibilidad química de estos materiales con la YSZ es aún cuestionable. No obstante, la aplicación de dichos cátodos con electrolitos que operan a baja temperatura, como la ceria dopada con gadolinio o samario, han sido recientemente propuestos como una buena alternativa para CCOS con temperaturas de trabajo inferiores a 600°C .

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

En este capítulo se hablará sobre la estructura del material tipo perovskita, que es el objeto de estudio de esta tesis, posteriormente se describirá el método de síntesis empleado para la obtención de las muestras, así como las técnicas empleadas para la caracterización estructural, morfológica, tamaño y distribución de grano, propiedades térmicas y propiedades de transporte de las muestras obtenidas.

2.1 Introducción

2.1.1 Estructura Tipo Perovskita

La perovskitas son un grupo de óxidos mixtos con estequiometría ABO_3 , donde A y B son cationes de diferentes elementos y tamaños. A es un catión grande y puede ser un elemento alcalino, alcalinotérreo o lantánido, mientras que B es un catión de tamaño medio con preferencia por la coordinación octaédrica, normalmente un metal de transición.

La sustitución parcial de A por cationes de menor valencia origina vacancias de oxígenos y estados de valencia inusuales del catión B para mantener la neutralidad de las cargas. De esta manera, estos materiales pueden exhibir alta conductividad iónica y electrónica debido a las altas concentraciones de vacancias de oxígenos y a las mezclas de estados de valencias, respectivamente.

Estas propiedades hacen que los óxidos tipo perovskita presenten una variedad de usos tecnológicos como: usados como electrodos en celdas de combustible, materiales piezoeléctricos utilizados como transductores para comunicación (teléfono, radio, televisión, etc.) o con altas resistividades eléctricas que los hacen útiles como materiales dieléctricos o capacitores, usados como sensores de oxígenos..

En la figura 2.1 se muestra una estructura cúbica ideal (grupo espacial $Pm3m$, 221) de un óxido con estructura perovskita. En nuestro caso, un compuesto de $LaFeO_3$ será dopado con Sr en la posición A donde se encuentra el La y en la B el Fe. Esta

estructura se puede representar de la siguiente forma, el catión A ocupa la posición central del cubo, los cationes B los vértices y los oxígenos las posiciones medias de las aristas. Respecto al oxígeno, el catión A presenta coordinación dodecaédrica, mientras que el catión B presenta coordinación octaédrica. Así los cationes B se encuentran rodeados de seis aniones oxígeno, formando octaedros regulares BO_6 , de tal forma que el ángulo de enlace B-O-B es de 180° .

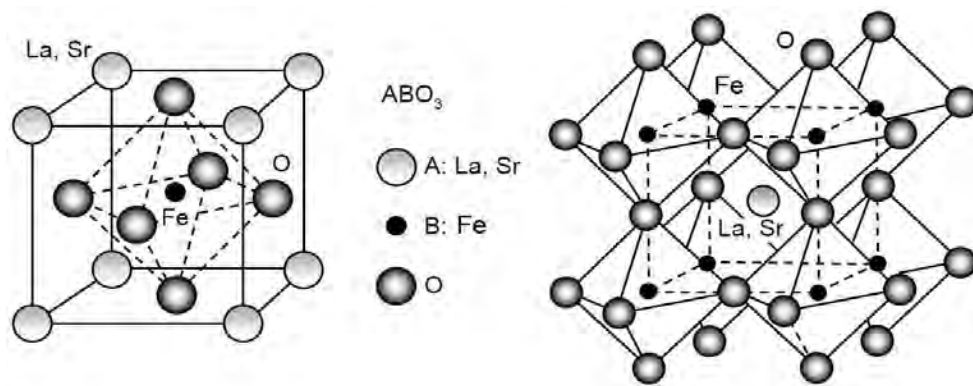


Figura 2. 1 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ con estructura tipo perovskita.

Un requisito indispensable para que se pueda formar la estructura perovskita es que el catión B pueda soportar una coordinación octaédrica y el catión A una coordinación dodecaédrica. En el caso de la perovskita cúbica existirá empaquetamiento compacto perfecto si se cumple la relación

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2} (r_B + r_O), \quad (2.1)$$

donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos correspondientes a los iones A, B y O^{2-} , respectivamente. Aun en los casos en que esta relación no se cumpla la estructura puede ser estable pero, probablemente, dejará de ser cúbica. Goldschmidt definió el término factor de tolerancia, t , que expresa la diferencia de la relación de los radios respecto a los correspondientes para la estructura cúbica, este parámetro señala una medida de la desviación de la estructura cúbica ideal [22]

$$t = (r_A + r_O) / [\sqrt{2} (r_B + r_O)]. \quad (2.2)$$

Cuando $t = 1$ se tendrá una estructura cúbica. Si r_A decrece la celda tenderá a una estructura romboédrica $0.96 < t < 1$, cuando $t < 0.96$ la estructura será ortorrómbica, en ella el ángulo B-O-B se desviará de 180° y dará origen a que los octaedros BO_6 se inclinen y roten. En general, la estabilidad de la estructura perovskita está comprendida en el intervalo $0.78 < t < 1.05$.

2.2. Método de Síntesis

Ya que las características de los materiales que serán utilizados como cátodos, para celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia, están bien determinadas, como un tamaño de cristal nanométrico, una estequiometría controlada, así como una alta homogeneidad química, el método de síntesis de estos materiales cerámicos es un factor predominante. Así, se ha seleccionado un método de síntesis a partir de una solución líquida de los precursores el cual cumple con estas características, ya que al encontrarse los iones metálicos disueltos en la solución éstos tienden a estar completamente homogéneos, por esta razón el método sol-gel, en sus diversas variantes, es el más usado para la síntesis de este tipo de materiales.

El método de síntesis tradicional de sol-gel [23], consiste en una disolución de compuestos de coordinación, generalmente alcóxidos metálicos o una suspensión de partículas muy finas en un líquido (sol), el cual se convierte en una masa altamente viscosa (gel). Los alcóxidos, mediante reacciones de hidrólisis y policondensación, forman una red continua tridimensional y semirígida denominada gel, que restringe la difusión química y la segregación de los distintos componentes. En una segunda etapa dicho gel es secado y calcinado hasta obtener el producto final en forma de polvo.

Si se desean polvos cerámicos multicomponentes, es preferible el empleo de soluciones que contengan todos los iones metálicos en forma de nitratos, acetatos, oxalatos, o incluso los propios óxidos, y un ácido orgánico polifuncional quelante que posea al menos un grupo hidroxilo (OH) y otro carboxílico (COOH), como por ejemplo ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido láctico, etc. En estos casos, los complejos quelados son más estables pues evitan la segregación y/o precipitación de los iones metálicos en la solución [24, 25, 26].

En este sentido, el método de Pechini, el cual es una variante del método sol-gel, ha sido ampliamente utilizado en la obtención de óxidos complejos. Cuando una disolución de los iones se calienta a bajas temperaturas en presencia de un polialcohol, generalmente etilenglicol, se produce una reacción de condensación con la correspondiente formación de una molécula de agua. A temperaturas relativamente

bajas, 150-200°C, la poliesterificación va progresando y provoca la rápida eliminación del exceso de líquido y formación de una resina polimérica la cual es pirolizada para obtener el polvo precursor. La resina, completamente amorfa, se trata de una sal mixta anhidra que retiene todos los cationes introducidos, sin evidencias de heterogeneidad ni de segregación de los distintos cationes [27]; posteriormente, se le hace un tratamiento de calcinación para obtener el producto final en forma de polvo cerámico.

2.2.1 Obtención de los Compuestos

Mediante el método de Pechini ligeramente modificado se prepararon los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ para el desarrollo de esta tesis. A continuación estos materiales se analizaron para determinar si presentan características importantes para su empleo como cátodos de celdas de combustible de óxidos sólidos.

Los precursores empleados fueron nitrato de lantano (III) hexahidratado, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.9%), nitrato de hierro (III) nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.9%) y nitrato de estroncio (II), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich 99.99%).

La cantidad apropiada de los nitratos de lantano y hierro se disolvió en agua desionizada (0.5 molar), bajo una agitación constante. Cuando la mezcla estuvo totalmente disuelta se incorporó el nitrato de estroncio; en este punto la solución presentó un color rojo. Ya disueltos los nitratos, se agregó el ácido cítrico 5:1 molar con los nitratos, hasta su disolución y, posteriormente, se ajustó el pH a un nivel neutro (6 o 7) con hidróxido de amonio (NH_4OH); durante el ajuste del pH la solución cambió a un color verde claro. A continuación, se procedió a agregar lentamente el etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) en una proporción 5:1, y se calentó la mezcla a una temperatura constante de 80°C. La adición del etilenglicol así como la eliminación del agua debida al calentamiento, aumentó la viscosidad de la solución, lo que dio lugar a una resina de color verde oscuro. Esta resina se debe a la formación de un polímero cuasi-tridimensional tipo éster que evitó la segregación parcial de los iones, así como el crecimiento de los centros de nucleación, con lo cual estamos asegurando un tamaño nanométrico de los productos que se van obtener. Después de calentar la resina, a una temperatura de 200°C por 12 h, se obtuvieron polvos negros (por la calcinación del

etilenglicol), los cuales fueron calcinados a 600°C por 6.5 h. Al terminar dicho tratamiento térmico se obtuvieron polvos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, los cuales presentan una coloración café que con el aumento del dopaje con Sr^{2+} , se modificó a un color negro. En la figura 2.2 se presenta el diagrama de flujo del método de síntesis utilizado.

Una vez sintetizadas las muestras se realizó su caracterización estructural por medio de difracción de rayos X. El análisis de la morfología superficial se efectuó mediante microscopias electrónicas de barrido y de transmisión, así como microscopia de fuerza atómica. Asimismo, se estudió su estabilidad térmica, área superficial, y sus propiedades de transporte.

Debido a que para algunas caracterizaciones fue necesario tener la muestra en forma de pastillas, éstas se obtuvieron al prensar alrededor de 0.4 g de muestra a una presión de hasta 8 toneladas, en una prensa hidráulica marca Pike, mostrada en la Figura 2.3.



Figura 2.2. Prensa hidráulica marca Pike empleada para conformar las pastillas.

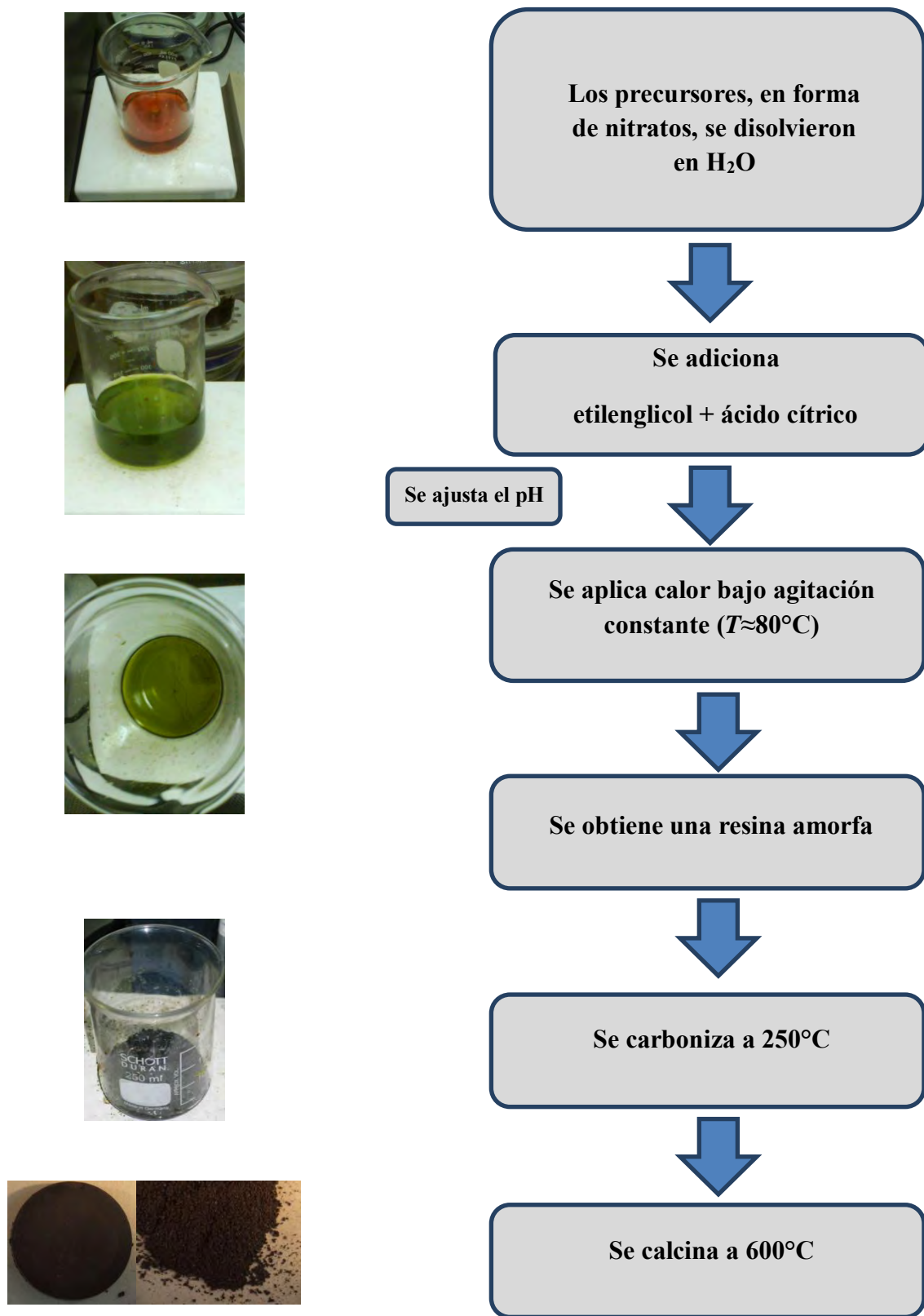


Figura 2.3. Diagrama de flujo del método Pechini modificado utilizado para la síntesis de los compuestos.

2.3 Difracción de Rayos-X (DRX)

Para poder estudiar la estructura cristalina por técnicas de difracción es necesario utilizar radiación con una longitud de onda comparable con el espaciado interatómico en los cristales $\sim 1\text{\AA}$, es por eso que se emplean rayos X, neutrones o electrones. En este trabajo se utilizó difracción de rayos X en materiales policristalinos para determinar sus propiedades estructurales.

En general, para un material cristalino, al hacer incidir un haz de rayos X con determinada longitud de onda y una dirección incidente éste es difractado, al graficar las diferentes intensidades de la radiación dispersada en función del ángulo 2θ es posible observar picos en ciertos ángulos los cuales determinan un patrón de difracción característico de cada material. Los ángulos en los cuales estos picos de radiación dispersada están determinados se rigen por la ley de Bragg. En la Figura 2.4 se muestra esquemáticamente la deducción de la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta, \quad (2.3)$$

donde d es la distancia entre los planos hkl y λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo formado por las direcciones de los rayos incidentes y los planos de dispersión y n es un número entero.

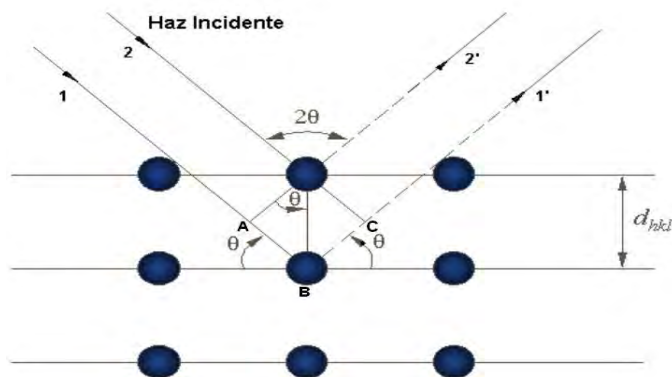


Figura 2. 4 Dispersión de un haz de rayos X por un material cristalino.

En las muestras policristalinas, debido a que los ejes cristalinos de los cristales individuales están orientados al azar, el patrón de difracción producido por el polvo es el mismo que el que se produciría por la combinación de los patrones de difracción de todas las orientaciones posibles de un cristal.

El equipo que permite el análisis estructural de las muestras es un difractómetro de rayos X, el cual básicamente es un instrumento formado por un generador de rayos X, un goniómetro, un portamuestras, un detector de rayos X y una computadora con la programación necesaria para el control del equipo y para procesar los datos obtenidos.

Las posiciones de los picos, en un patrón de difracción, están determinadas por la simetría y las dimensiones de la celda unitaria. El ancho de los picos depende tanto del tamaño de partícula que conforma la muestra como de las características instrumentales, mientras que la intensidad de los picos está determinada por la interacción de la radiación con los electrones en el arreglo de átomos dentro de la celda unitaria y por factores instrumentales.

Los patrones de difracción de rayos X nos permitirán identificar las fases cristalinas presentes en los materiales y también determinar el grado de avance de la reacción. Los resultados serán analizados mediante el programa *Difracct Eva* [28] y comparados con los estándares de la base de datos *International Centre for Diffraction Data (ICDD, previamente JCPDF)*. Adicionalmente, con la información obtenida en mediciones más lentas mediante los programas *FULPROF Suite* [29] y *Topas* [30] se realizarán refinamientos Rietveld de las estructuras seleccionadas.

2.3.1. Condiciones de Operación del Difractómetro

Para la medición de las muestras, se utilizó un difractómetro *Bruker D8 Advance Plus*, figura 2.5, con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, bajo condiciones normales de operación, es decir 30 kV y 40 mA. Para identificaciones sistemáticas, las muestras, en forma de polvos, se midieron en intervalos 2θ de 10 a 120° con pasos de 0.016° y tiempos por paso de 15 s. Para la obtención de parámetros de red y para refinamientos Rietveld los intervalos 2θ fueron de 20 a 126°, con pasos de 0.008° y tiempo por paso de 2.1 s. En estos casos las muestras se prepararon en forma de pastillas.

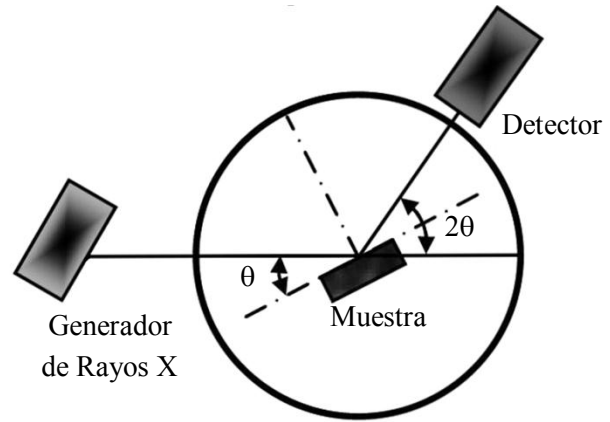
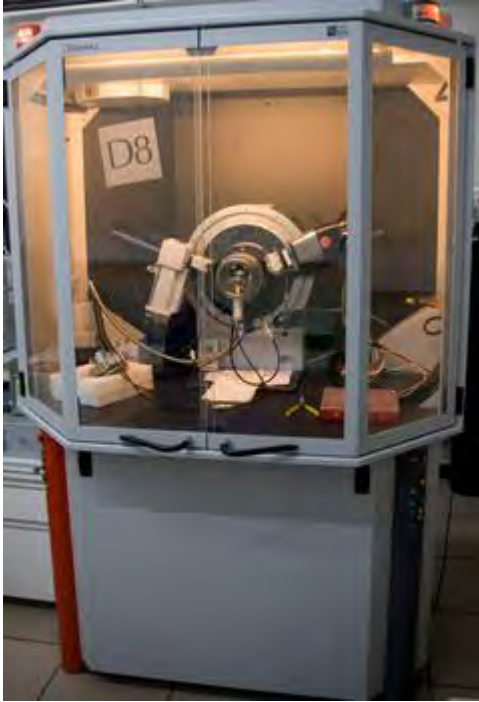


Figura 2. 5 a) **Difractómetro Bruker D8 Avance.** b) **Geometría de un difractómetro Bragg-Brentano.**

2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido es de gran utilidad para el estudio de la morfología superficial de las muestras. La versatilidad de un microscopio electrónico de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con la muestra. Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia (electrones secundarios y retro-dispersados, rayos X característicos, fotones de distintas energías, etc.) son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente, suministrando importante información que permite la caracterización de la muestra. Este equipo permite la observación de la morfología y topografía sobre la superficie de los sólidos con muy buena resolución y gran profundidad de campo. El equipo consiste en un emisor de electrones los cuales son acelerados por una diferencia de potencial entre 300 a 30kV y enfocados sobre la muestra mediante un sistema de lentes electromagnéticas de manera que, por medio de bobinas, barre la superficie seleccionada de la muestra. En la figura 2.6.b se esquematizan los componentes de MEB.

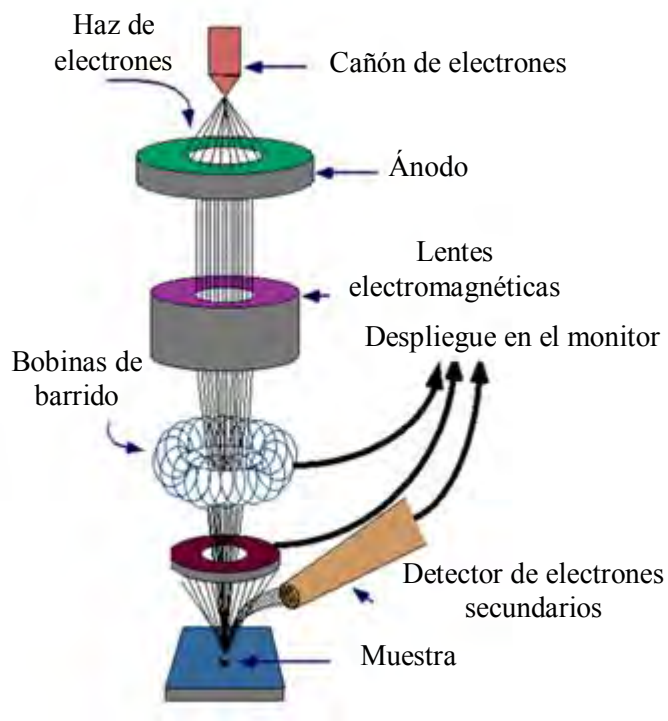


Figura 2. 6 a) Microscopio electrónico de barrido utilizado en este trabajo. **b)** Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

2.4.1 Condiciones de Operación del MEB.

Para estos estudios se utilizó un microscopio electrónico de barrido *Leica-CAMBRIDGE Stereoscan 440*. Este equipo utiliza un filamento de tungsteno, con aumentos entre 1 a 300 000X, con una resolución teórica de 5nm. Las condiciones empleadas para los análisis fueron: distancia de trabajo de 7 mm, corriente de 200 pA, voltaje acelerador de 30 kV.

2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

El uso de esta técnica es fundamental para caracterizar partículas o agregados de partículas de tamaño nanométrico debido a su gran poder de magnificación. Un MET proporciona información referente al tamaño de partícula, arreglo estructural, forma de los cristales e información de composición elemental. Así, es posible identificar irregularidades en los cristales como dislocaciones, fronteras de grano, interfases, precipitados y distorsiones debida a esfuerzos.

2.5.1 Condiciones de Operación del MET

La preparación correcta de las muestras es un factor importante para la obtención de buenos resultados en MET. Una vez pulverizadas las muestras podemos usar dos métodos de preparación; en el primero las partículas finas deben ser dispersadas en un solvente volátil con ayuda de un baño ultrasónico. Posteriormente, se coloca una gota de dicha suspensión sobre una rejilla de cobre recubierta con una película polimérica y se deja evaporar el solvente. En el segundo método con el cual se prepararon las muestras para esta tesis, consiste en tomar un poco de muestra y realizar un intenso y rápido vacío para dispersar las partículas en el aire y que éstas se precipiten lentamente sobre la rejilla.

Para este trabajo, se empleó un equipo *Jeol 1200EX*, figura 2.7, con un voltaje de aceleración de 100–120 kV, una corriente de 75–80 pA y una longitud de cámara de 120 cm.

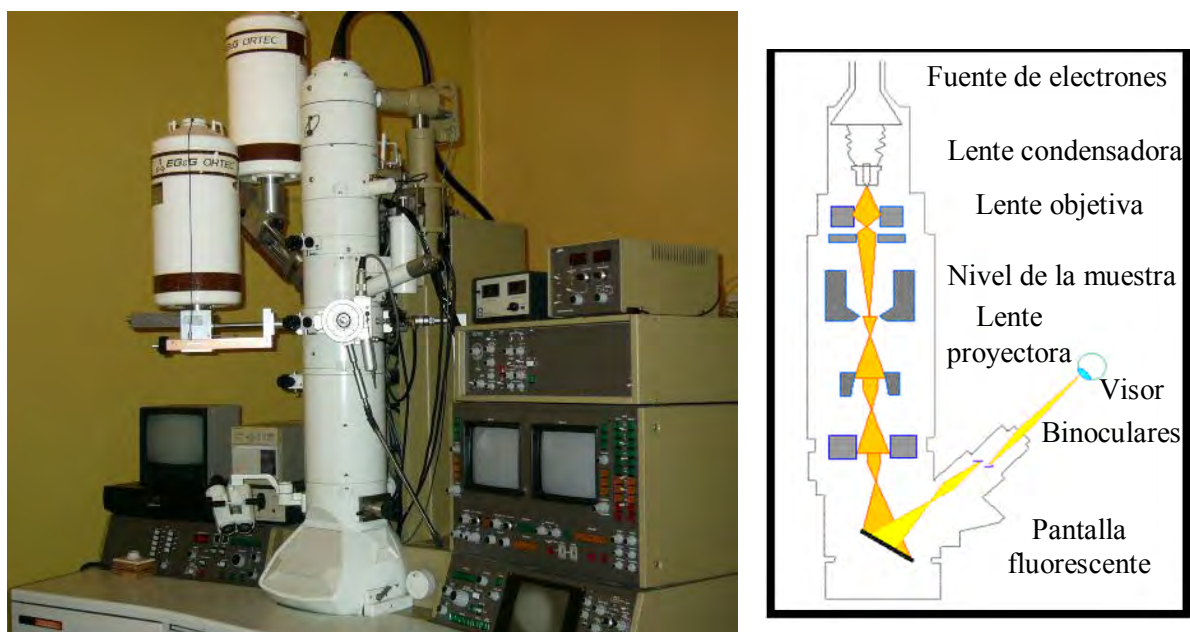


Figura 2. 7 a) Microscopio electrónico de transmisión utilizado. **b)** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

2.6 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

Un microscopio de fuerza atómica permite analizar la topografía, perfilometría, tamaño de partícula, rugosidad, fronteras de grano, impurezas y también visualizar imágenes de superficies tridimensionales.

Este equipo mecano-óptico detecta fuerzas, a nivel atómico, mediante una horquilla muy sensible a la cual se le inserta una punta aguda normalmente de Si_3N_4 o Si con una longitud de varias micras y un diámetro menor a 100\AA . Esta punta realiza un barrido programado sobre la superficie de la muestra, gracias al campo de fuerzas que actúa entre la superficie de la muestra y la punta se provocan ligeras desviaciones de la horquilla las cuales se detectan mediante un sistema óptico. En la figura 2.8b se muestra un esquema del sistema óptico que permite detectar la desviación de la punta. Un haz procedente de una fuente láser es reflejado por la punta a un fotodiodo segmentado que detecta el movimiento. La lectura de salida del fotodiodo controla la intensidad de la fuerza aplicada en la punta de tal manera que ésta permanece a una distancia constante de la superficie.

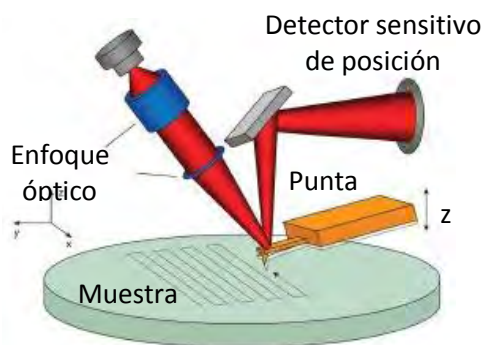


Figura 2. 8 a) Microscopio de fuerza atómica utilizado en este trabajo. b) Esquema de un microscopio de fuerza atómica.

2.6.1 Condiciones de Operación del MFA.

El equipo utilizado fue un microscopio de fuerza atómica *JEOL JSPM-421*, en modo intermitente (*Tapping*), bajo condiciones atmosféricas de operación. El barrido sobre la superficie se realizó con puntas de silicio, *CSC 21/25-NSC 15/25 Ultra-Sharp*. Las muestras se prepararon en forma de pastillas y, para los casos de las muestras con dopaje de Sr ($X = 0.5, 0.7$ y 0.9), se aplicó una pequeña corriente eléctrica para poder observar las superficies de manera apropiada, debido a las propiedades magnéticas de estas muestras.

2.7 Análisis de la Composición por Elementos Mediante Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDE)

La incidencia de los electrones acelerados sobre la superficie de la muestra es capaz de extirpar electrones de los orbitales internos de los átomos con los que interaccionan, el átomo queda en un estado ionizado, estas vacancias electrónicas son inmediatamente ocupadas por electrones de los orbitales superiores y la diferencia de energía, característica del átomo excitado, es compensada por la emisión de fotones (rayos X) y electrones Auger. Así, el análisis de los rayos X característicos emitidos por la zona de la muestra sobre la que incide el haz de electrones permite la identificación de los elementos presentes. Al medir la energía de los rayos X emitidos y la intensidad de la señal para cada energía es posible cuantificar los elementos presentes si su concentración es mayor que el 1%.

Cuando en un microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones interacciona con la superficie de una muestra se generan, entre otros tipos de radiaciones, rayos X con energías características de los elementos presentes en las muestras representada en la figura 2.9. Mediante la colección y el análisis de las energías de estos rayos X, es posible formar un espectro que permite identificar a los elementos presentes en la muestra. Ya que las áreas integrales de los picos en estos espectros nos indican los porcentajes de concentración de cada uno de los elementos presentes, también es posible determinar una estequiometría apropiada de cada muestra.

Con el propósito de obtener la composición por elementos de las muestras sintetizadas se empleó espectroscopia por dispersión de energía.

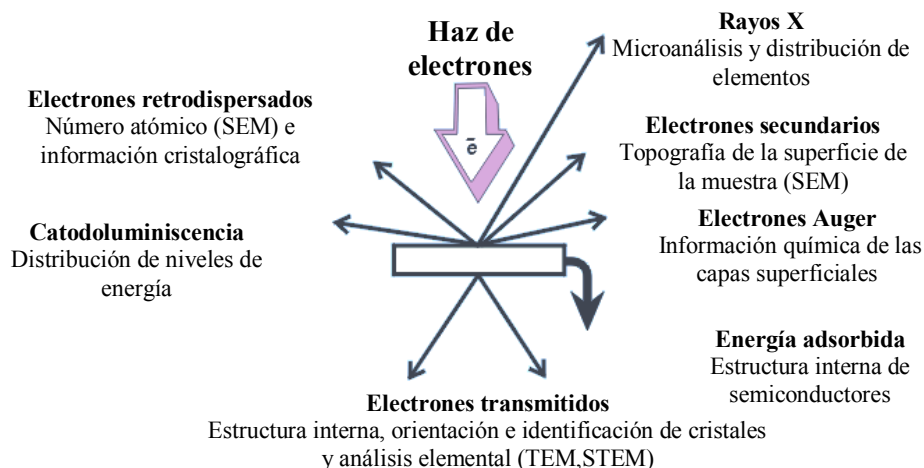


Figura 2.9. Interacciones de los electrones con la muestra y radiaciones producidas.

2.7.1 Condiciones de Operación del EDE

Para realizar el análisis de la composición por elementos de las muestras se utilizó un detector *ISIS-Oxford* acoplado al microscopio *Leica-Cambridge, Stereoscan 440*, con un voltaje acelerador de 20 kV y una distancia de trabajo de 25 mm.

2.8 Análisis Termogravimétricos (TG)

Análisis termogravimétrico es una de las técnicas de análisis térmico por medio de la cual se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura, en una determinada atmósfera. El equipo consiste en una microbalanza dentro de un horno, controlado por un microprocesador que programa una rampa de calentamiento adecuada hasta alcanzar la temperatura final del análisis. La microbalanza está compuesta por dos brazos equivalentes, se tara la balanza con dos crisoles de alúmina vacíos sobre sendos platillos. La muestra se coloca sobre uno de los platillos dentro del crisol de alúmina, se registra esta masa como la inicial y se inicia el calentamiento. A medida que aumenta la temperatura ocurrirán distintos procesos sobre la muestra si ésta no es estable térmicamente, como por ejemplo pérdidas debidas a la evaporación del agua, de materiales orgánicos, nitratos o cambios de fase, entre otros, los cuales se registran como un cambio en la masa de la muestra.

2.8.1 Condiciones de Operación del Análisis TG.

El equipo que se utilizó para estos estudios es un analizador *Hi Res TGA 2950 TA Instruments*. Las muestras en polvo se analizaron, bajo atmósfera de nitrógeno, con una rampa de temperatura de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000°C.



Figura 2.10. Termogravimétrico utilizado.

2.9. Determinación del Área Superficial S_{BET}

El área superficial de un sólido es un parámetro vinculado a su estructura porosa y de gran importancia analítica. En el caso del cátodo como componente de una CCOS un área superficial elevada ayudaría tanto a la actividad catalítica como a la difusión del O_2 .

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller [31] es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

La principal técnica para determinar el área superficial de sólidos porosos, es la adsorción de gas, principalmente N_2 . La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases físicas y químicas, las que dan lugar a la fisisorción y a la quimisorción, respectivamente. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo Van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan

enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes, alrededor de -20 kJ/mol para la fisisorción y cerca de -200 kJ/mol para la quimisorción.

En el ámbito experimental, el concepto de área superficial va ligado al de monocapa orientada, formulado por Langmuir [32], la cual, es una sola capa de gas que recubre idealmente toda la superficie del sólido que está expuesta al exterior. Así, si se determina la cantidad de gas que es adsorbido necesario para completar una monocapa y al conocer el área de la sección, se puede saber la magnitud de la superficie del sólido. Esto es relativamente sencillo en el caso de que se produzca quimisorción. Sin embargo, para la determinación del área superficial de un sólido cualquiera es necesario pensar en un fenómeno más general que la quimisorción como es la adsorción física, que ocurre para todo tipo de sólidos. La fisisorción es adsorción no muy energética y no específica, es decir, que no ocurre por interacción directa con el gas que se adsorbe con un centro de la superficie, sino con todo el campo de fuerzas del sólido. Esto trae consigo que el gas adsorbido cubra la superficie del sólido de una forma continua, para constituir una capa empaquetadas como en el líquido. Sobre esa capa se adsorben capas sucesivas para constituir lo que se conoce como adsorción en multicapas. Estas características de la adsorción física, principalmente que el empaquetamiento venga determinado por el tipo de gas que es adsorbido, favorecen su utilidad para la determinación del área superficial y de la distribución de tamaño de poro.

Si bien casi la totalidad de los adsorbentes presentan superficies más o menos heterogéneas. La adsorción ocurre en primer lugar en los centros más energéticos, en una primera, segunda o más capas, cuando es posible que aún no haya habido adsorción en otras partes de la superficie. La determinación del valor de la monocapa se debe de hacer de forma indirecta, mediante un modelo que permita analizar los datos de equilibrio de adsorción, concretamente, isotermas de adsorción.

En la literatura podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, son resultados de una adsorción física y pueden ser agrupadas

convenientemente en seis clases según la clasificación hecha por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*IUPAC* por sus siglas en inglés) figura 2.11. Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) son conocidos como la clasificación BDDT [33], también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se le conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico.

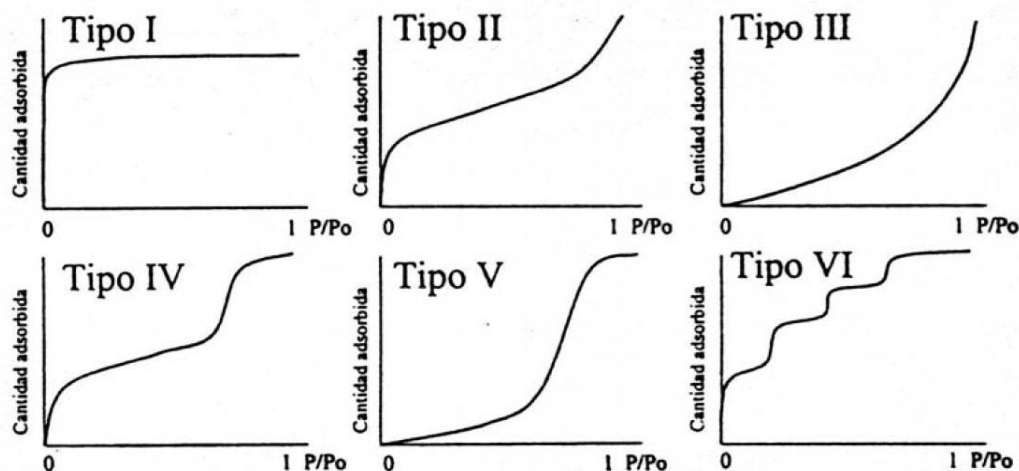


Figura 2.11. Clasificación de las isothermas de adsorción.

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isothermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

Las consideraciones generales de la teoría BET son: no existen sitios preferenciales de adsorción (todos los sitios tienen la misma energía superficial), no existen interacciones

laterales entre moléculas adsorbidas y las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V} + \frac{(c-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0}, \quad (2.4)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación

$$S = \frac{V_m A N}{M}, \quad (2.5)$$

donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2) [34].

2.9.1 Condiciones de Operación del S_{BET} .

Las áreas superficies de las perovskitas fueron medidas por medio de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo *BELSORP mini II* sobre las muestras previamente desgasificadas. La temperatura de calentamiento durante las desgasificaciones fue de 75°C durante 24 h en condiciones de vacío en el equipo *BELPREP Vacil*.



Figura 2.12. Equipo utilizado para determinar el área superficial de las muestras.

2.10 Propiedades de Transporte por Espectroscopia de Impedancias (EI)

La espectroscopia de impedancias es una técnica experimental muy utilizada en la caracterización de materiales con aplicaciones electroquímicas [35, 36]. Las respuestas de espectroscopia de impedancias pueden estar correlacionadas con fenómenos del material como son: transporte de masa, reacciones químicas, corrosión, propiedades dieléctricas, defectos e influencias de la composición sobre la conductividad de los sólidos. Dentro de las CCOS esta técnica se emplea para investigar el comportamiento de los portadores de carga, granos, fronteras de grano e interfase electrodo-electrolito, así como también aquellas propiedades intrínsecas que puede influenciar la conductividad de estos sistemas.

La impedancia eléctrica $Z(\omega)$ se define [37] como la oposición de un material al flujo de carga en el sistema, o la razón entre la tensión sinusoidal aplicada y la corriente resultante. La técnica de espectroscopia de impedancias consiste en la aplicación de un estímulo a la muestra mediante una corriente alterna sinusoidal, de un potencial eléctrico dependiente del tiempo, $V_t = V \text{sen}(\omega t)$, de manera que al analizar la intensidad que atraviesa el circuito $I_t = I \text{sen}(\omega t + \varphi)$, se obtiene la variación de su impedancia en función de la frecuencia de la señal. La diferencia de fase entre el potencial aplicado y la corriente resultante se representa como φ , y el vector de impedancia se define como la magnitud dada por la relación: $Z_\omega = V_t / I_t$.

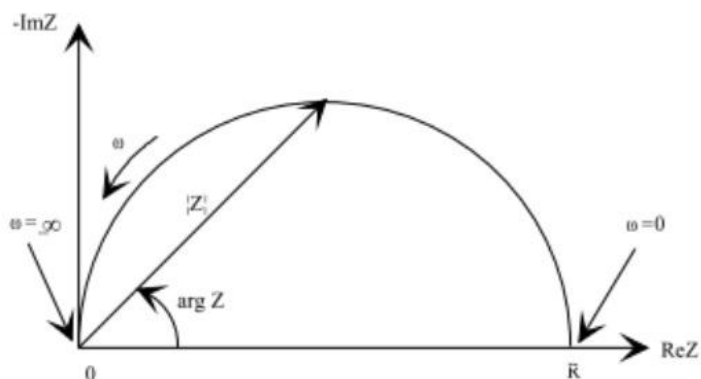


Figura 2.13. Representación esquemática del vector de impedancias en el plano de impedancias.

Ese estímulo eléctrico interactúa con un sólido principalmente de dos maneras o bien causa la reorientación de defectos con momentos eléctricos dipolares (normalmente defectos complejos) o provoca el movimiento de especies cargadas (defectos simples).

Z_ω es un número complejo que se puede representar en coordenadas polares, a través de su amplitud $|Z|$ y de su ángulo de fase φ , o en coordenadas cartesianas $Z_\omega = Z' + jZ''$ en el plano de Argand, donde $j = \sqrt{-1}$. Z' es la parte real de la impedancia, que comprende a la componente resistiva R mientras la parte imaginaria Z'' incluye a los elementos reactivos capacitivo e inductivo, de estas definiciones se derivan las siguientes ecuaciones

$$Z_\omega = \frac{V_0}{I_0} = \frac{V_0 \cdot \text{seno}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{seno}(\omega \cdot t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{seno}(\omega \cdot t)}{\text{seno}(\omega \cdot t + \varphi)}, \quad (2.6)$$

$$Z_\omega = a \cdot \text{coseno}(\varphi) + b \cdot \text{seno}(\varphi)j = Z' + jZ'' = \frac{1}{\sigma} - \frac{1}{\omega C}. \quad (2.7)$$

Cuando la respuesta se representa en este plano de impedancias real e imaginaria (gráfica de Nyquist), generalmente forma semicírculos, donde cada semicírculo está relacionado con un fenómeno específico dentro del material.

Si bien, los resultados obtenidos pueden ser analizados por dos vías: a través de modelos matemáticos exactos o a través de circuitos equivalentes, el estudio mediante circuitos equivalentes ha sido ampliamente utilizado. Debido a que los resultados se pueden asociar con el comportamiento de un modelo idealizado de circuitos eléctricos cuyos componentes son relativamente sencillos. No obstante, la ambigüedad de las interpretaciones de los datos experimentales surge, normalmente, cuando el circuito contiene más de tres elementos. Estos pueden asociarse de varias maneras, dando lugar al mismo tipo de respuesta. Así, el circuito equivalente elegido tiene que tomar en cuenta otras informaciones relativas a los procesos físicos implicados y debe ser siempre un reflejo de éstos.

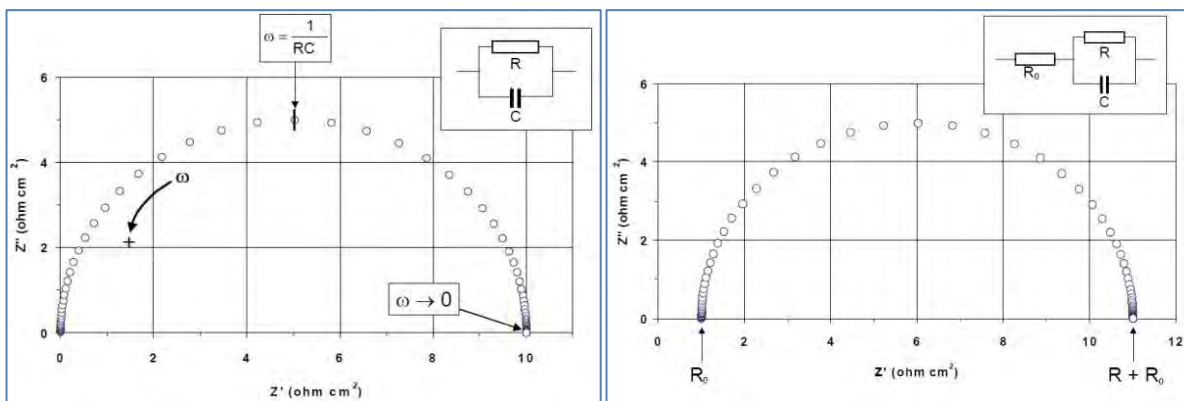


Figura 2. 14 Representación en el plano complejo Z'' vs Z' de los circuitos equivalentes RC y $R-RC$

Los tiempos de relajación disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que limita la utilización de la espectroscopia de impedancia. El intervalo de frecuencias está también limitado por la longitud de los cables de medida, pudiendo dar origen a fenómenos inductivos a altas frecuencias.

2.10.1 Condiciones de Operación del Equipo

Las muestras analizadas por espectroscopia de impedancias fueron conformadas en forma de pastillas de 1cm de diámetro y 1mm de espesor, sinterizadas por un tratamiento térmico por 4 horas a 1600°C. Posteriormente, se pulieron las caras con el fin de tener la superficie homogénea y, se aplicaron los electrodos de plata para asegurar un buen contacto eléctrico.

Para realizar estos estudios se utilizó un analizador de impedancias *Solartron SI 1260*, acoplado a un interfase dieléctrica 1296. El portamuestras, con alambres de platino, se colocó dentro de un horno 47900 Thermolyne con el cual se realizaron los cambios de temperatura, como se observa en la figura 2.15. Las condiciones de operación de los equipos, controlados por la programa SMaRT [38], diseñado por Solartron son 100 mV, con un el barrido en frecuencias de 1 Hz a 1×10^6 Hz, con mediciones de 10 puntos por década.



Figura 2.15 a) Solartron 1260 e interface dieléctrica 1296. b) Cámara del horno con el portamuestras.

Capítulo 3. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios realizados a la perovskitas de lantano y hierro, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, mediante diversas técnicas de caracterización como son difracción de rayos-X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET), microscopia de fuerza atómica (MFA), medidas de área superficial específica (BET), termogravimetría (TG) y espectroscopia de impedancias (EI). Finalmente, en el capítulo 4, se presenta una discusión de los resultados de este trabajo.

3. 1 Difracción de Rayos-X

El patrón de difracción de rayos-X del producto LaFeO_3 , tratado a 600°C se presenta en la figura 3.1, el cual muestra que la calcinación de los compuestos orgánicos se realizó de forma completa. Se determinó que el producto presenta una sola fase, ortorrómbica *Pbnm* (62), cuyo patrón de difracción coincide con los valores reportados en la tarjeta de la base de datos ICDD 00-037-1493 y que corresponde al óxido de lantano y hierro (*Iron Lanthanum Oxide*).

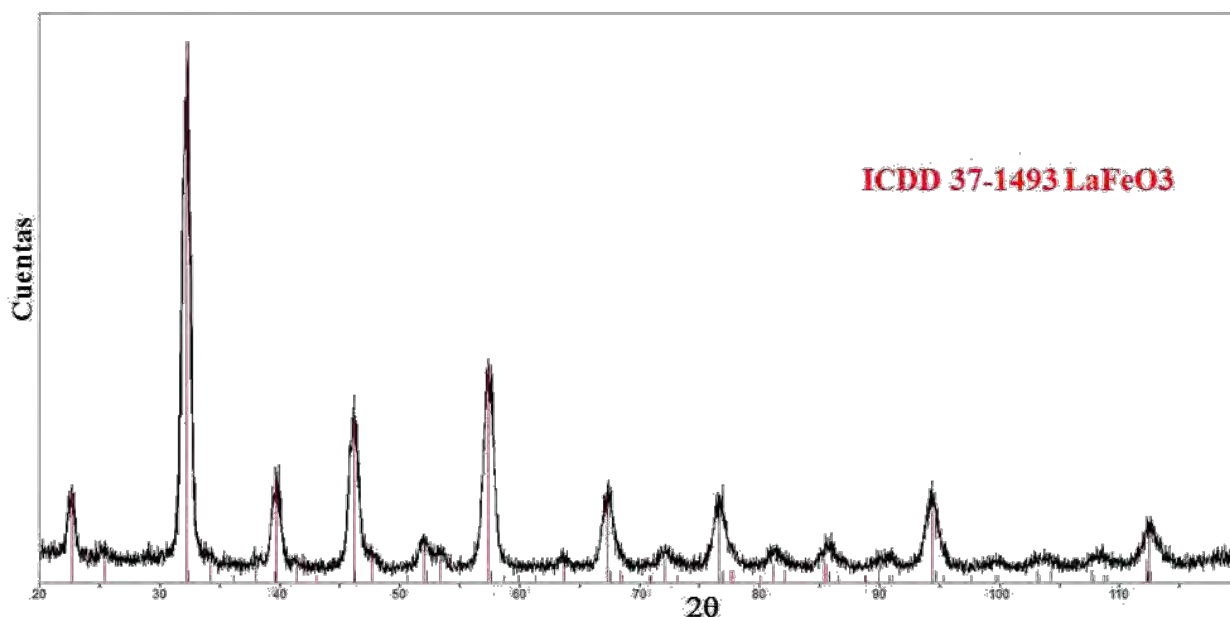


Figura 3.1. Difractograma de rayos X del compuesto LaFeO_3 , calcinado a 600°C durante 4 hrs.

En la figura 3.2 se observan los patrones de difracción de los compuestos de LaFeO_3 dopados con Sr^{2+} , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ calcinados a 600°C durante 4 horas. En estos difractogramas, el ancho de los picos en toda la serie indica un tamaño de partícula de orden nanométrico. El cálculo del tamaño de partícula más pequeño realizado a partir del área y la intensidad de los picos FWHM, a media altura, permitió estimar por medio de la fórmula de Scherrer que el tamaño promedio de las nanopartículas es de 40 nm.

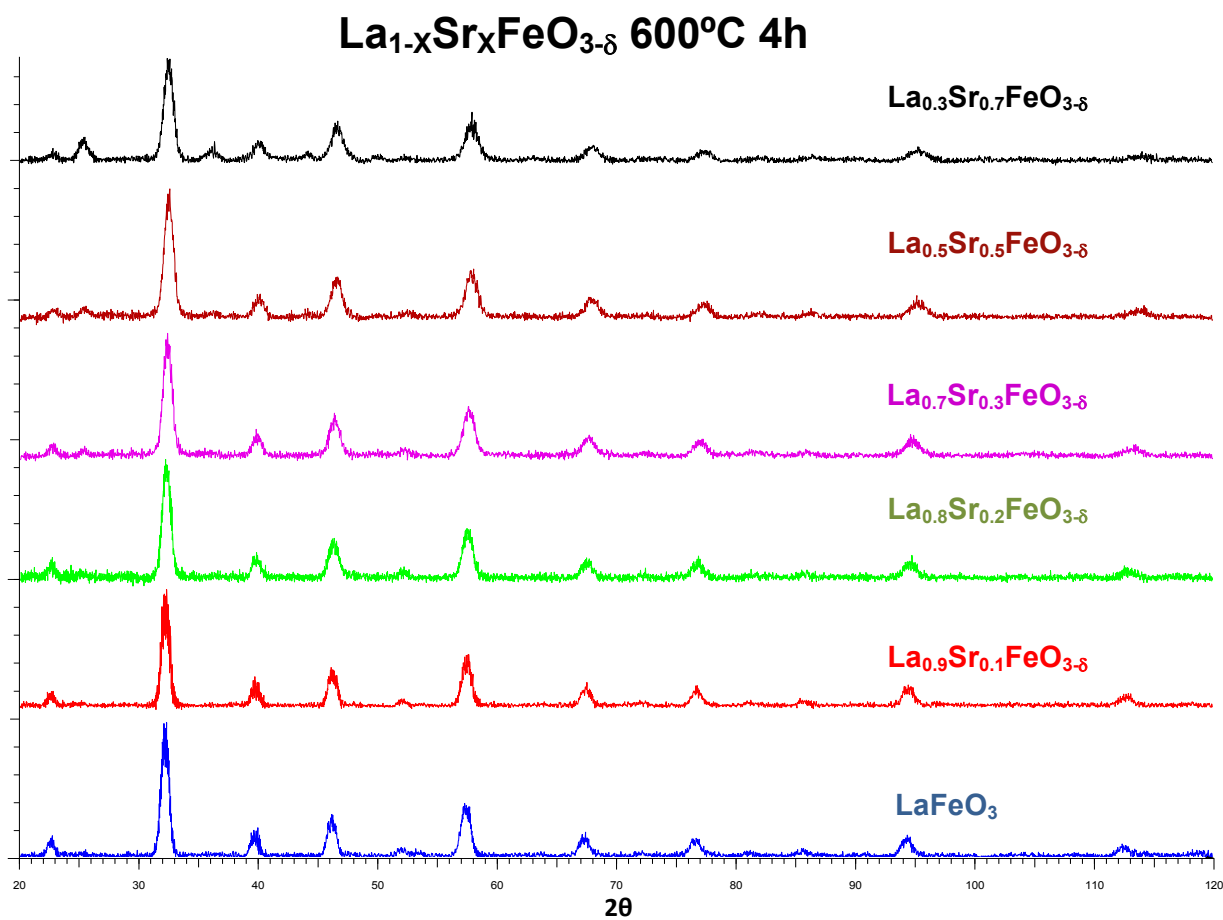


Figura 3.2 Difractograma de rayos X de los productos a 600°C durante 4 h.

El aumento en el dopaje de Sr^{2+} , al sustituir al La^{3+} en la posición A de la perovskita ABO_3 , produce un corrimiento en los picos a ángulos mayores; este desplazamiento se debe a la reducción de los parámetros de red por la inserción del Sr^{2+} con menor radio iónico al La^{3+} , como se observa en la figura 3.3.

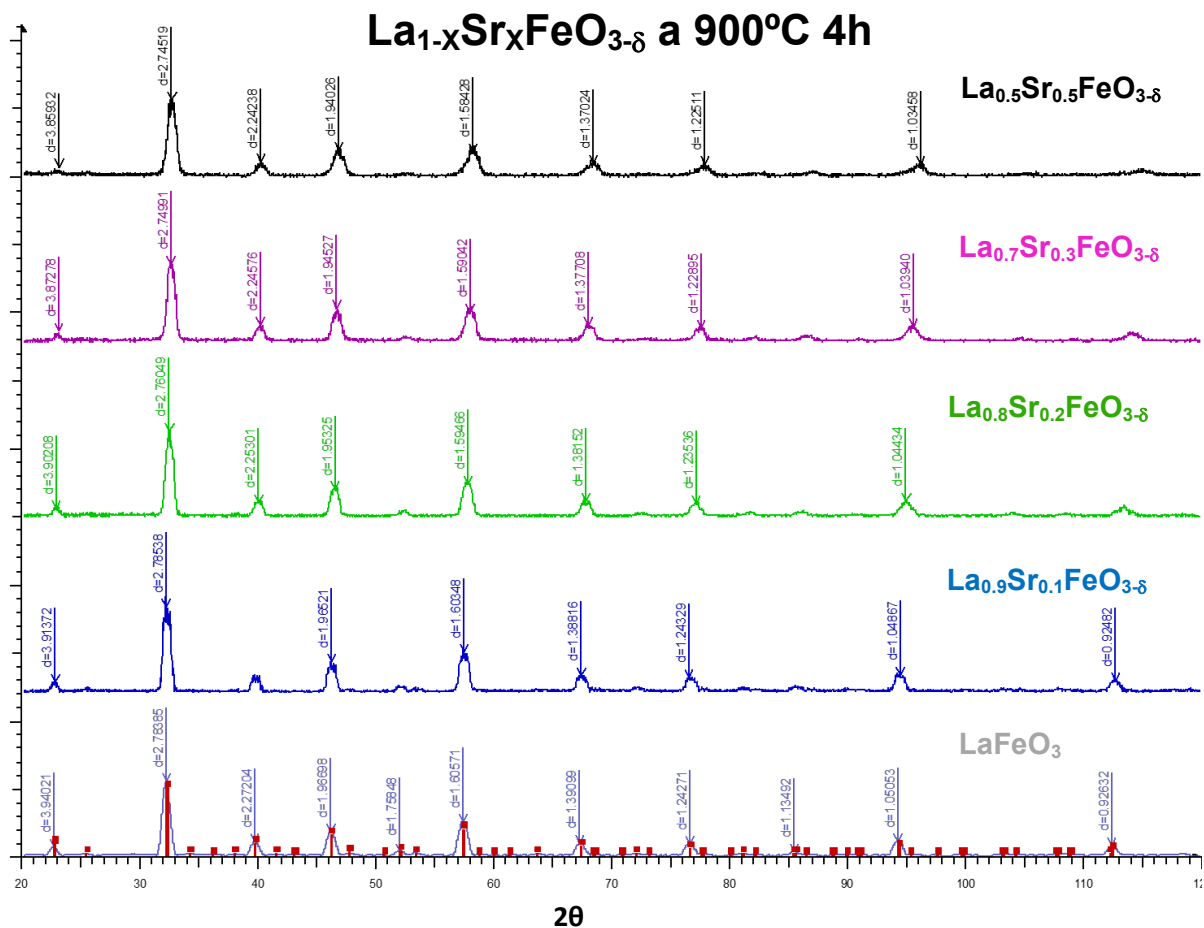


Figura 3.3. Difractograma de rayos X, de los compuestos La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}, sinterizados a 900°C durante 4 hrs..

En la figura 3.4 se observan los resultados de difracción de rayos-X de los productos a los cuales se les incorporó silicio como estándar interno para descartar que el corrimiento de los picos se debiera a factores externos, como posibles problemas de montaje de las muestras.

La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} con Silicio

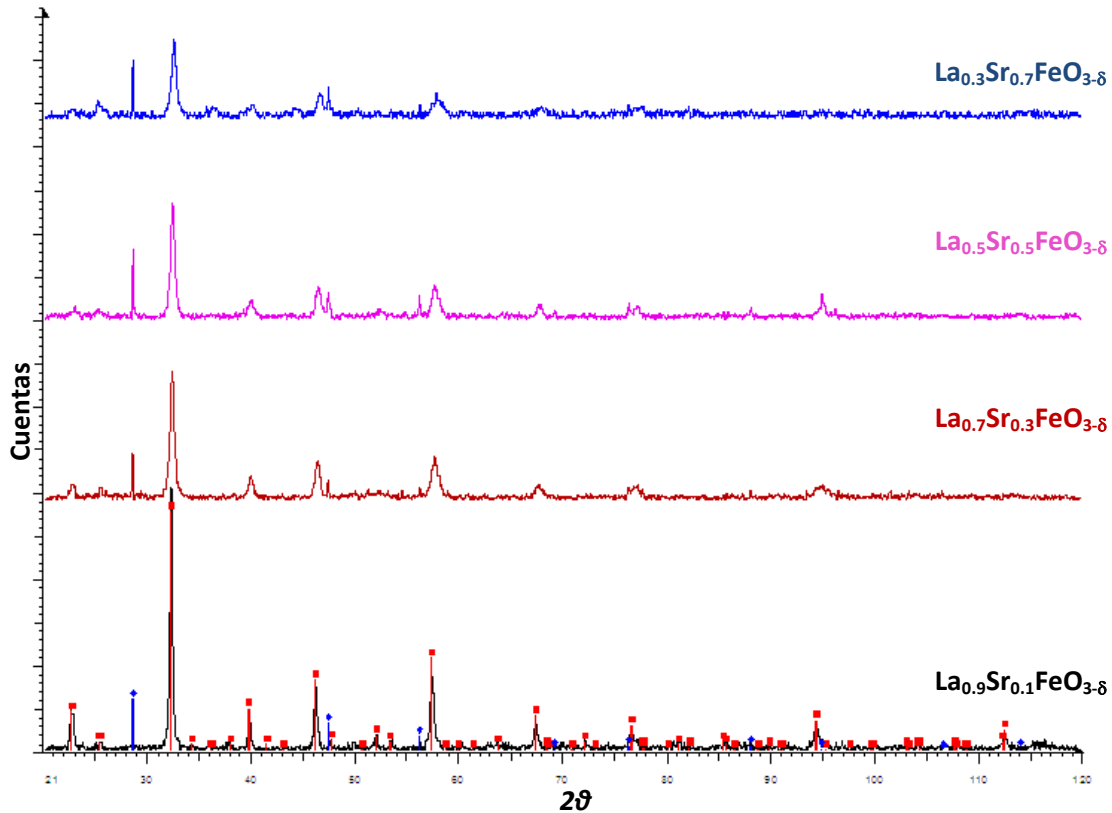


Figura 3.4. Difractograma de rayos X de los productos con Si como estándar interno.

Posteriormente, se realizó un refinamiento Rietveld con el programa TOPAS, para obtener con precisión los parámetros de red, el tamaño de cristal, y la ocupación de lantano y estroncio. En la tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos de los parámetros de este refinamiento.

Tabla 3.1. Parámetros de red obtenidos mediante refinamiento Rietveld.

Compuestos	Parámetros de red			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	% Rwp
LaFeO ₃	5.57717	5.55739	7.85104	3.758
La _{0.9} Sr _{0.1} FeO _{3-δ}	5.57216	5.54831	7.84449	3.708
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO _{3-δ}	5.5678	5.53247	7.8403	3.711
La _{0.7} Sr _{0.3} FeO _{3-δ}	5.57303	5.53638	7.81815	4.694
La _{0.5} Sr _{0.5} FeO _{3-δ}	5.56962	5.51804	7.82336	5.483
La _{0.3} Sr _{0.7} FeO _{3-δ}	5.53416	5.48581	7.74851	5.144
La _{0.1} Sr _{0.9} FeO _{3-δ}	5.49461	5.46222	7.71942	3.217

Con el propósito de obtener los cambios en los parámetros de red con el contenido de Sr, se realizaron los diagramas de Vegard, En las figura 3.4 se representan estos resultados, en estos gráficos se pueden observar que los parámetros de red (a , b y c) disminuyen al dopar con Sr el compuesto LaFeO_3 con lo cual podemos afirmar que el Sr está sustituyendo los átomos de La en la red.

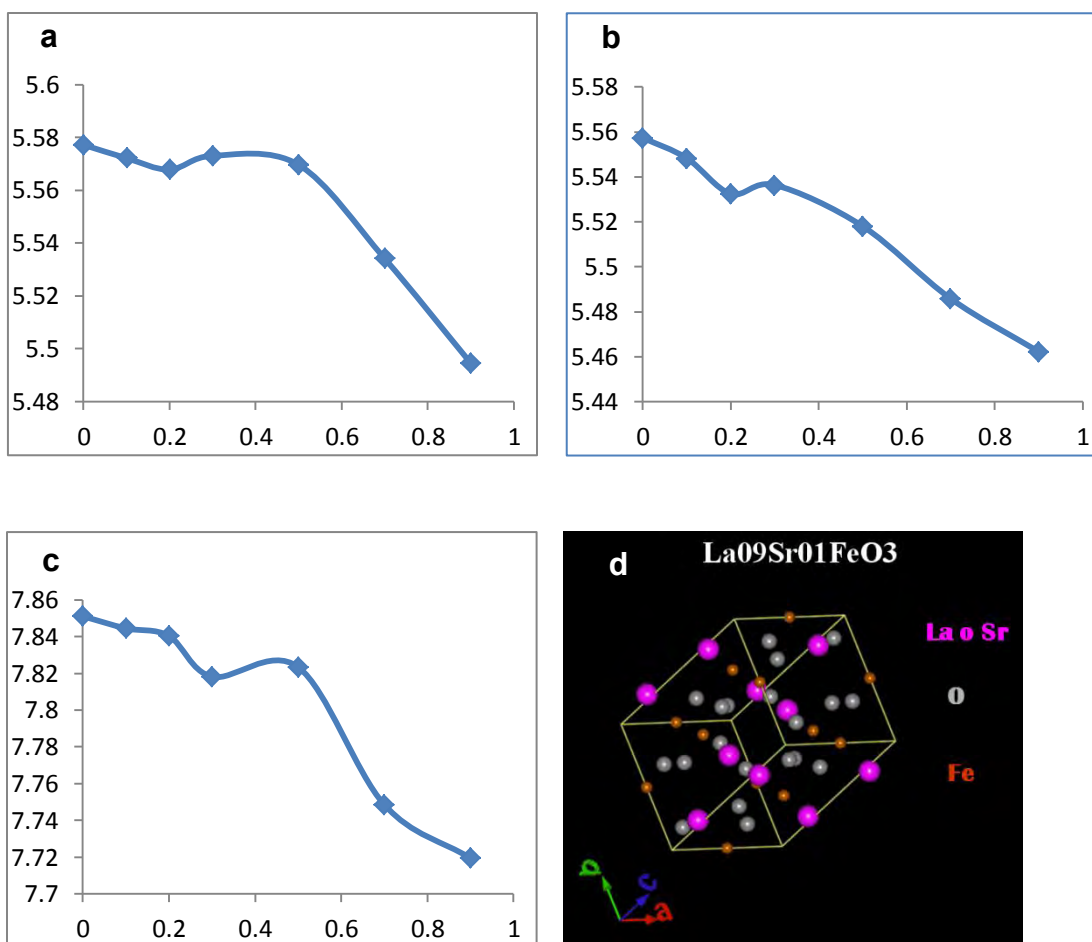


Figura 3.5 a),b),c) Variación de los parámetros a , b , y c al incrementar el contenido de Sr en las muestras y **d)** representación de la estructura LSF.

3.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de los geles sin calcinar muestran una estructura con poros, figura 3.6.

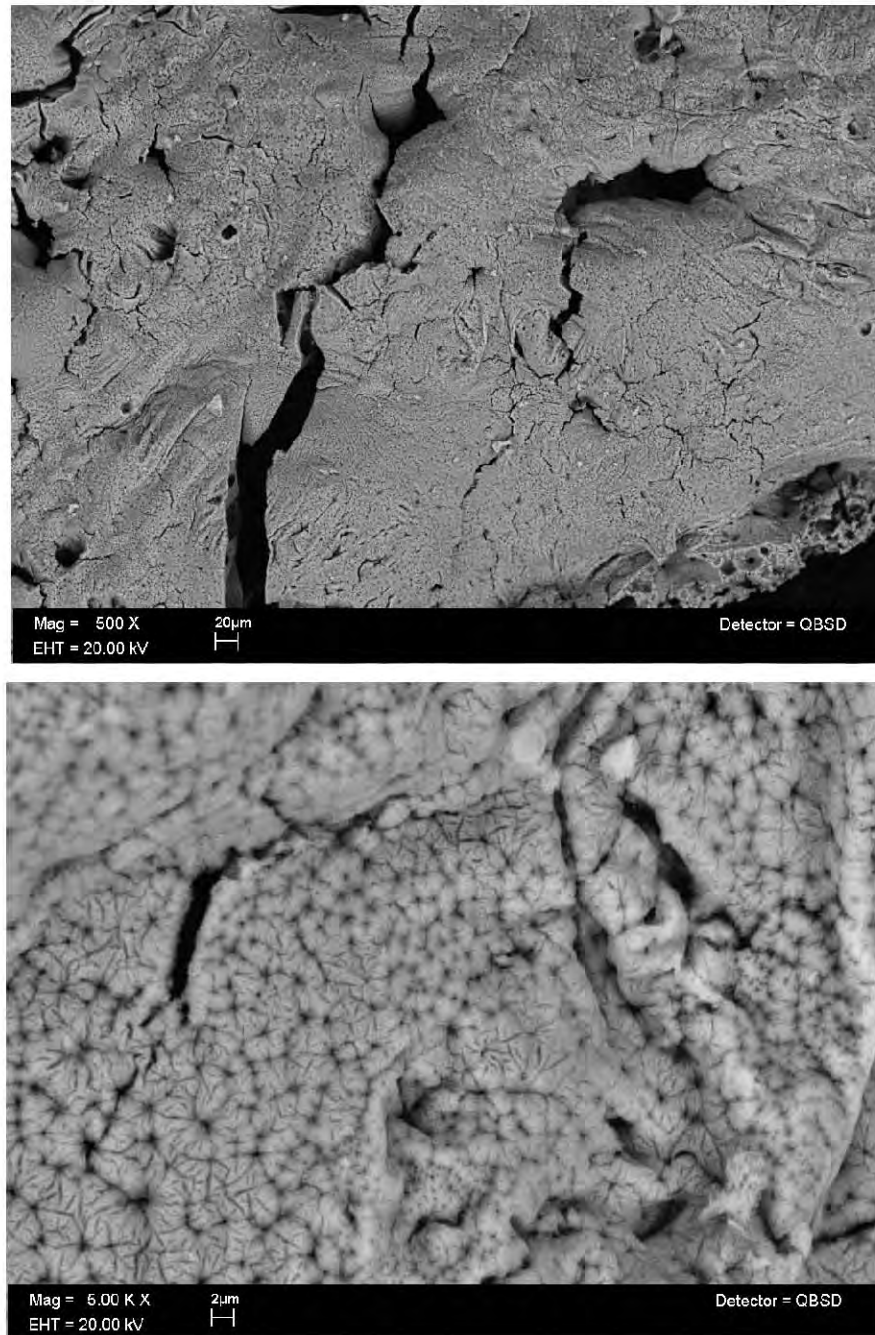


Figura 3.6. Micrografías de la resina antes de calcinar

Las micrografías de las muestras calcinadas, figura 3.7, presentan aglomerados de partículas nanométricas con diámetros promedio de 30 a 60 nm, y con formas casi esféricas; no muestran diferencia morfológica aparente con el incremento en la concentración de Sr^{2+} en la red.

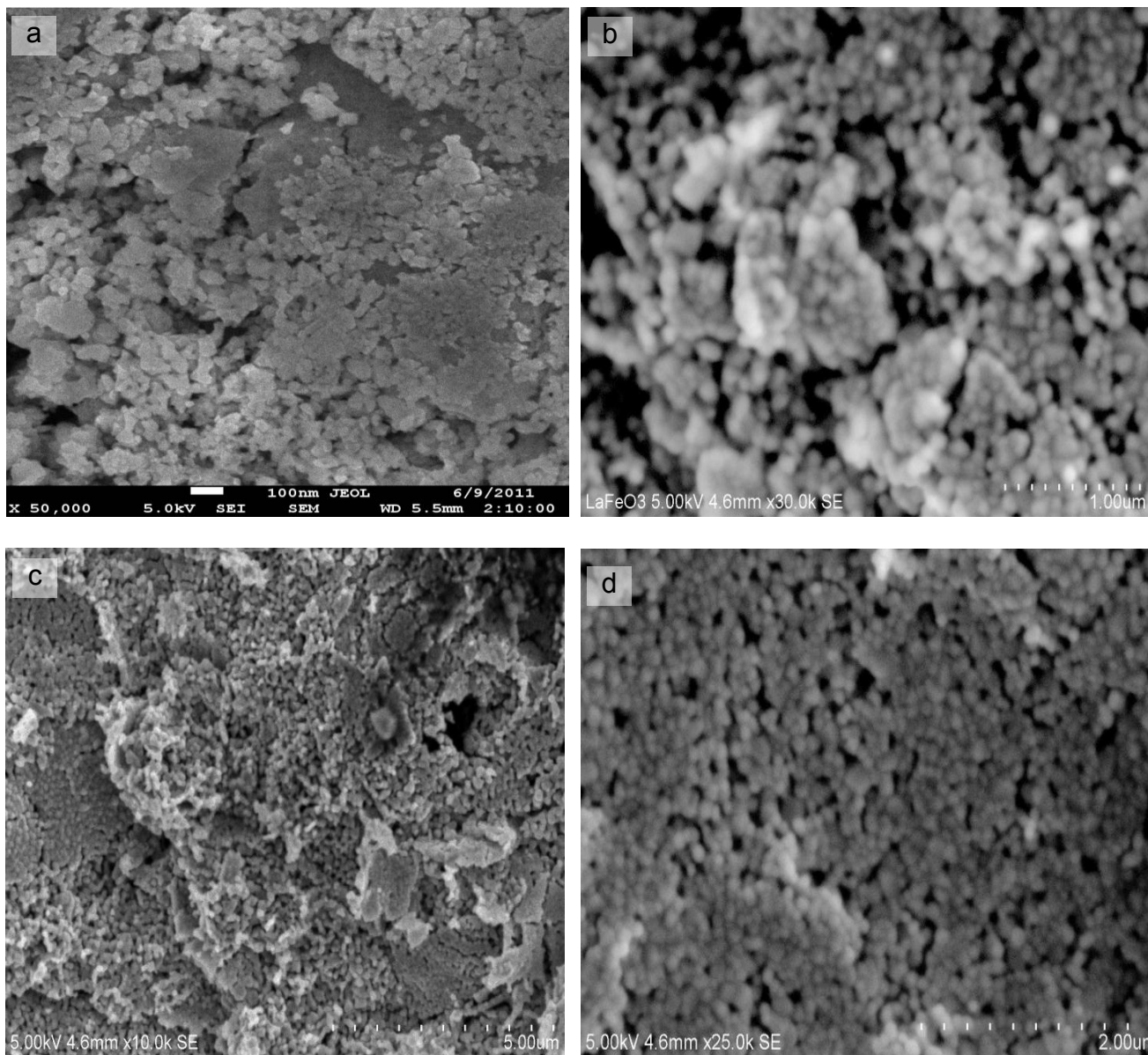


Figura 3.7. Micrografías de los productos calcinados a 600°C durante 4 horas, en forma de pastillas:

a, b) $\text{LaFeO}_{3-\delta}$, **c)** $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ y **d)** $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$

3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión

La morfología de la muestra LaFeO_3 , calcinada a 600°C , se presenta en la figura 3.8, en las cuales se observan granos relativamente pequeños, con una distribución uniforme de tamaños de ~ 30 a ~ 60 nm, determinados mediante el analizador de imagen DigitalMicrograph [39].

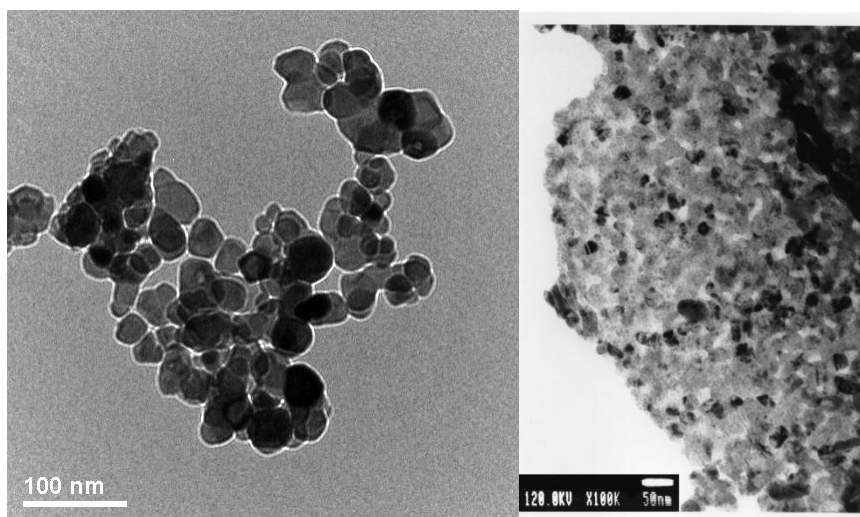


Figura 3.8. Micrografías obtenidas por MET de LaFeO_3 calcinado a 600°C durante 4 horas.

A partir de estos resultados, es posible afirmar que al incrementar la concentración del Sr en la muestras no se presentan cambios en la distribución del tamaño de partícula, ni en la forma, figuras 3.9 y 3.10.

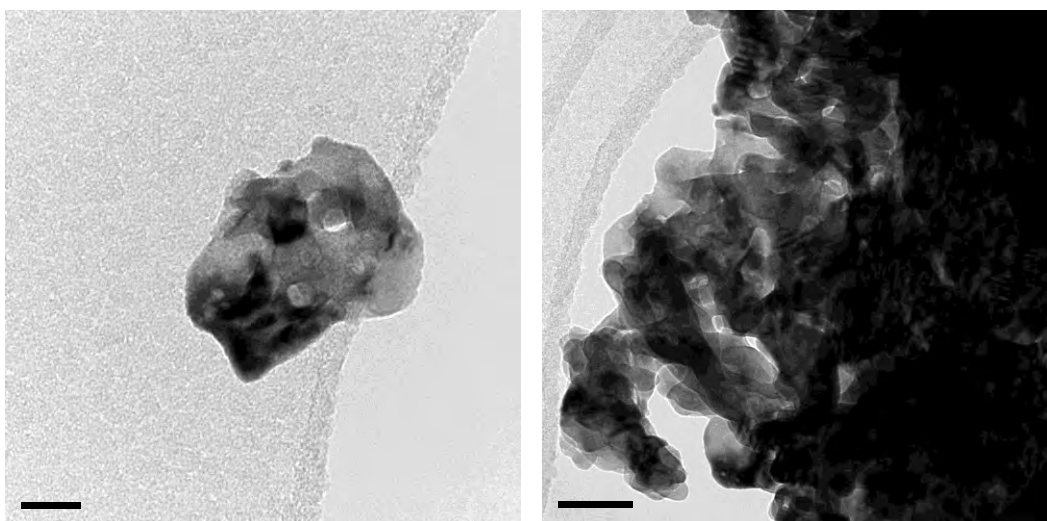


Figura 3.9. Micrografías de MET del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$, calcinado a 600°C

Al incrementar la cantidad de Sr en las muestras se observa la aparición de propiedades magnéticas, lo cual aunado a los grandes aumentos utilizados para analizar las partículas nanométricas hacen difícil su observación en el microscopio electrónico de transmisión de resolución normal, como se muestra en la micrografía de la figura 3.10.

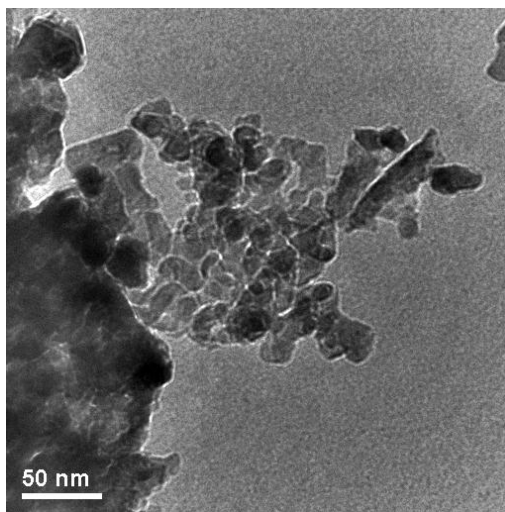


Figura 3.10. Micrografías de MET del compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, calcinado a 600°C durante 4 horas.

3.4 Microscopia de Fuerza Atómica

Las muestras de la familia $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, observadas mediante MFA presentan granos con una forma casi esférica y un diámetro promedio de 50 a 70 nm.

En la figura 3.11 se muestra la superficie del compuesto LaFeO_3 calcinado a 600°C en forma de pastilla, en la cual se observa la presencia de granos de forma homogénea y de 60 nm de tamaño promedio.

Posteriormente, en la figura 3.12 se presenta una micrografía de MFA de la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ la cual conserva la misma morfología superficial que las muestras anteriores.

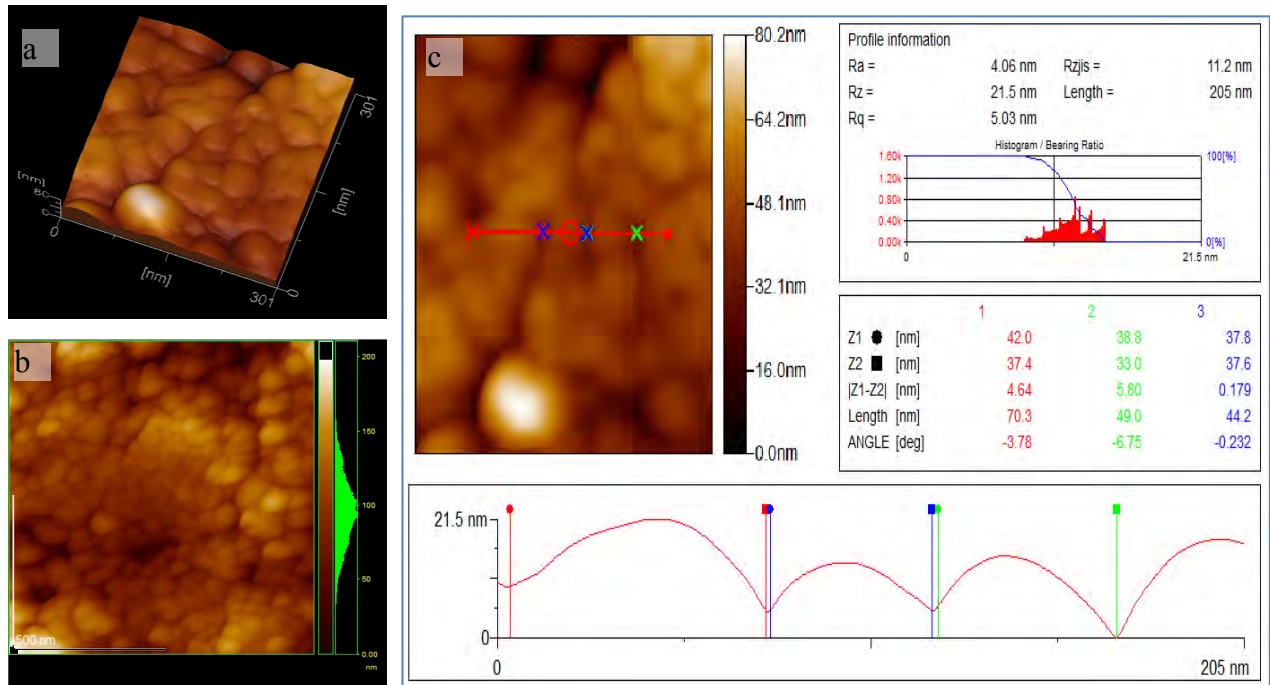


Figura 3.11. Micrografías de MFA de LaFeO_3 a) Representación tridimensional b) representación perfilométrica c) Medición del diámetro de partícula con el programa WinSPMProcess [40]

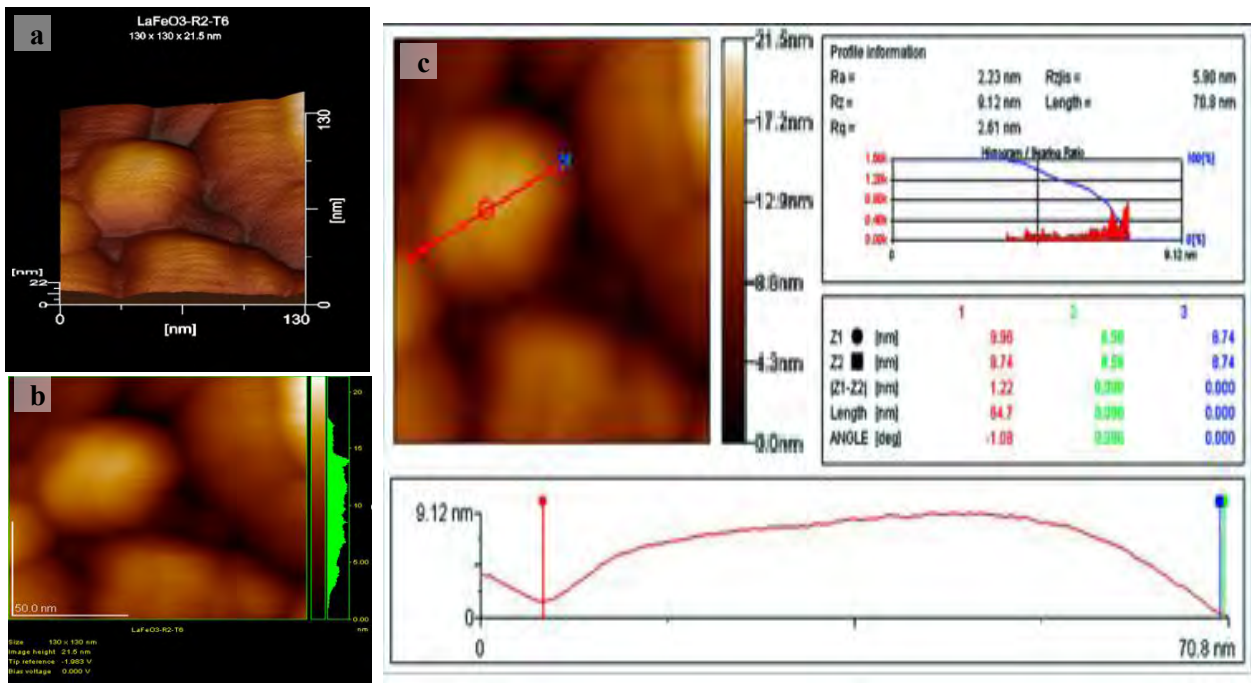


Figura 3.12. Micrografías de MFA de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ a) Representación tridimensional b) representación perfilométrica c) Medición del diámetro de partícula.

3.5 Analisis de la Composición por Elementos Mediante Dispersión de Energía.

La espectroscopia de dispersión de energía se realizó con la ayuda del microscopio electrónico de barrido *Leica–Cambridge, Stereoscan 440* para determinar la composición por elementos de las muestras y así verificar que no tuvieran impurezas. Esta técnica también se utilizó con el propósito de cuantificar la presencia de lantano y estroncio en los productos y asegurar la estequiometría de los compuestos. En la figura 3.13 se muestran gráficas de los EDE obtenidos, mientras que en la tabla 3.2 se pueden observar los resultados de las cuantificaciones de La y Sr a partir de los EDE, así como los valores para la ocupación de La y Sr obtenidas mediante el refinamiento Rietveld los cuales están muy próximos a la estequiometría empleada para elaborar las muestras.

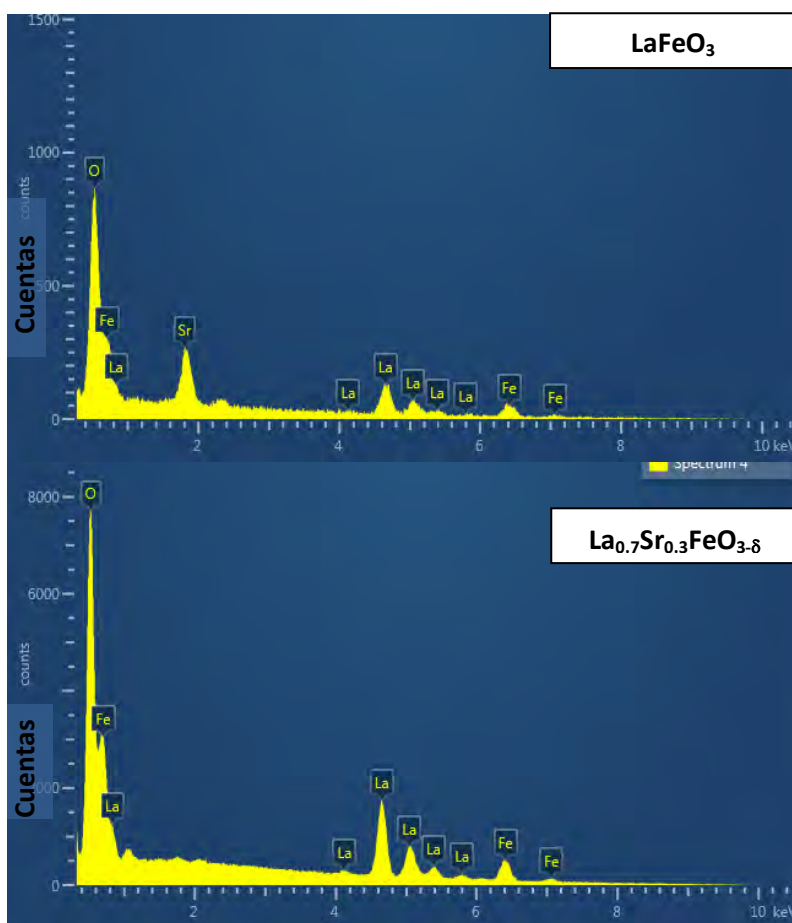


Figura 3.13. Gráficas de EDE: a) LaFeO_3 y b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Tabla 3.2. Cuantificación de los contenidos de La y Sr obtenidos por EDE y valores calculados por el método de Rietveld.

	Valor teórico		Valores Obtenidos por EDE		Valores Refinados	
	La	Sr	La	Sr	occ La	occ Sr
LaFeO ₃	1	0	1	0	0.9532	
La _{0.9} Sr _{0.1} FeO _{3-δ}	0.9	0.1	0.9548	0.0452	0.8833	0.1131
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO _{3-δ}	0.8	0.2	0.8746	0.1254	0.8135	0.2066
La _{0.7} Sr _{0.3} FeO _{3-δ}	0.7	0.3	0.7081	0.2919	0.6798	0.3041
La _{0.5} Sr _{0.5} FeO _{3-δ}	0.5	0.5	0.5152	0.4848	0.5375	0.598
La _{0.3} Sr _{0.7} FeO _{3-δ}	0.3	0.7	0.2674	0.7326	0.3045	0.6973
La _{0.1} Sr _{0.9} FeO _{3-δ}	0.1	0.9	0.0912	0.9201	0.0429	0.8849

3.6. Analisis Termogravimétrico

Los resultados de los análisis termogravimétricos, figura 3.14, muestran que los productos no pierden cantidades significativas de peso, lo que indica que estos materiales son estables.

Las pérdidas de peso observadas hasta 120°C son debidas al agua contenida en las muestras, mientras que la variación de peso entre 500°C y 800°C se debe a la pérdida de los materiales orgánicos que se encuentran en los poros de los compuestos. Con el aumento de la concentración de Sr en los productos el volumen total en los poros aumenta y, como consecuencia, las gráficas de los análisis térmicos muestran una mayor pérdida de peso con el aumento del Sr, para las diferentes composiciones.

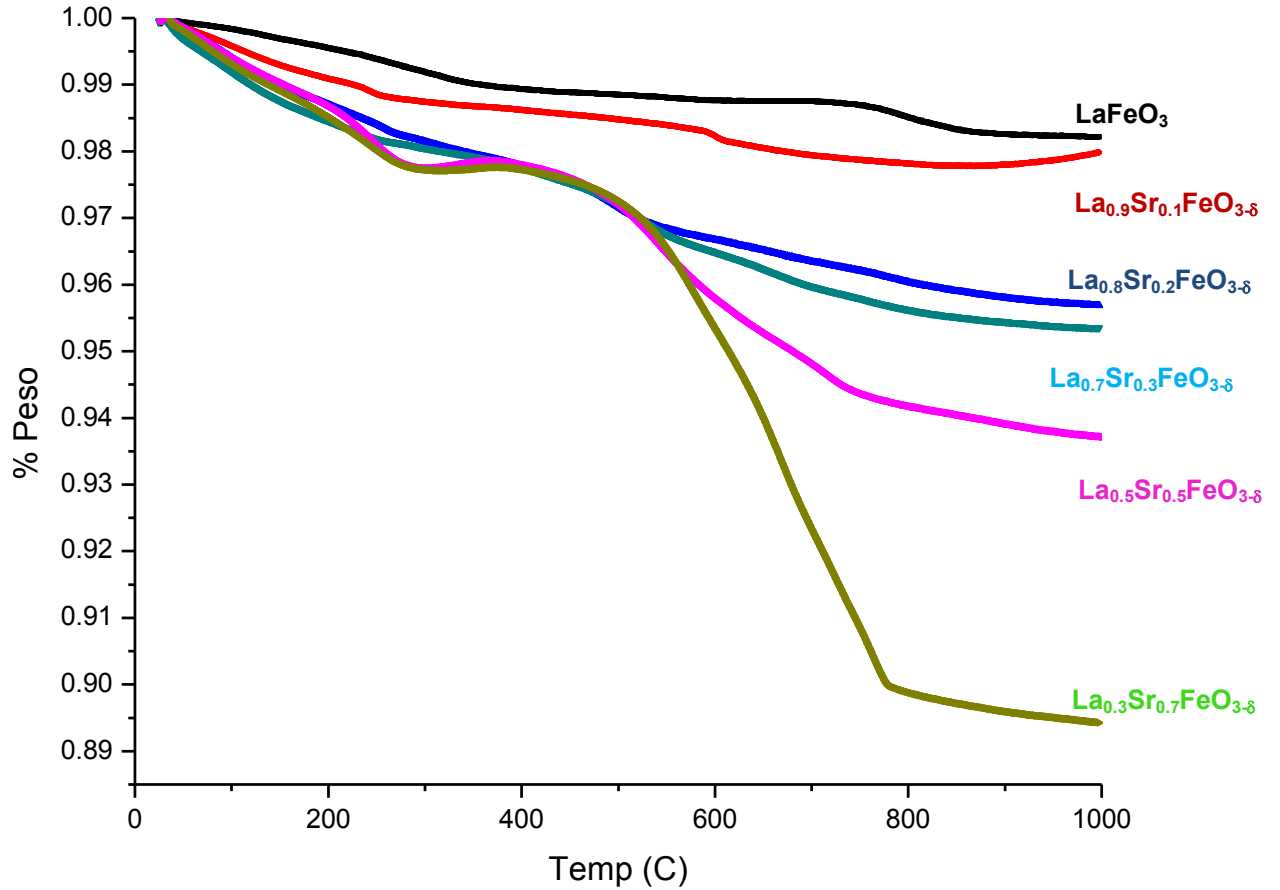


Figura 3.14 Resultados de los análisis TG las los compuestos de La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}.

3.7 Método de Determinación de Área Superficial (S_{BET})

La tabla 3.3 muestra mediciones del área superficial reportadas en la literatura para LaFeO₃ sintetizado por distintos métodos: combustión, coprecipitación y citratos.

Tabla 3.3. Áreas superficiales del LaFeO₃ reportadas [41].

Método de síntesis para LaFeO ₃	S_{BET} (m ² /g)	diámetro de poro nm
Co-precipitación	5.4	14.0
Combustión	9.3	20.5
Sol-gel citratos	16.5	11.9

Los resultados de la determinación de las áreas superficiales, el tamaño de poro y el volumen total del área en los poros se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Resultados de la cuantificación del área superficial S_{BET} .

Muestra	S_{BET} [m²/g]	Volumen total de los poros. [cm³/g]	Promedio del diámetro de poro [nm]
LaFeO ₃	21.734	0.1352	20.289
La _{0.9} Sr _{0.1} FeO _{3-δ}	22.617	0.1373	24.277
La _{0.7} Sr _{0.3} FeO _{3-δ}	22.856	0.1457	25.494
La _{0.5} Sr _{0.5} FeO _{3-δ}	26.646	0.1629	29.973
La _{0.3} Sr _{0.7} FeO _{3-δ}	27.909	0.1936	27.754
La _{0.1} Sr _{0.9} FeO _{3-δ}	28.896	0.1985	27.484

Los resultados muestran que tanto las áreas superficiales como el tamaño de promedio del diámetro de poro aumentan con el incremento en el dopaje del Sr⁺².

Las imágenes realizadas con el microscopio electrónico de barrido *Tescan Lira* muestran de forma esquemática el grado de porosidad observado en los productos, figuras 3.15. Es posible señalar que en esta muestra los poros se encuentran interconectados y que están distribuidos de una forma homogénea en toda la muestra.

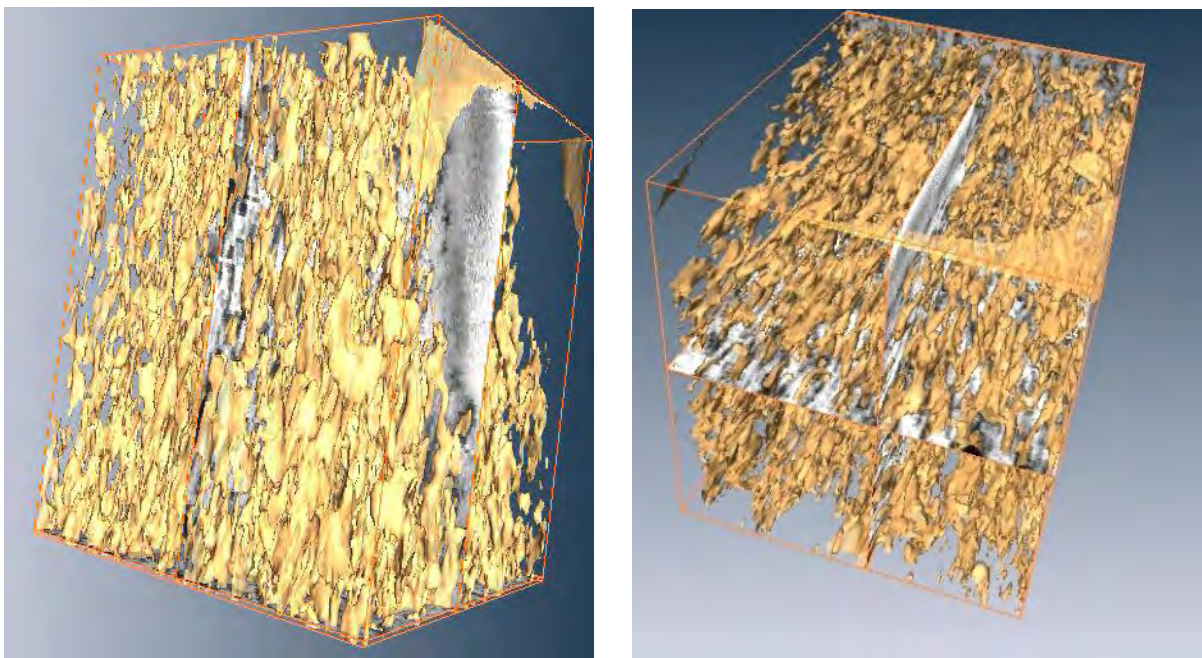


Figura 3.15. Micrografía tridimensional obtenida por MEB, donde se observan los poros presentes en la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ calcinada a 600°C durante 4 horas.

3.8 Propiedades de Transporte Mediante Espectroscopia de Impedancias

Las mediciones de espectroscopia de impedancias se realizaron en el intervalo de 100 a 400°C . En la figuras 3.16 se muestran los semicírculos del compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ para diferentes temperaturas. Se observa que los valores de la conductividad aumentan con la temperatura, alcanzando un valor muy grande a temperaturas mayores de 400°C de tal manera que a partir de 400°C , desaparecen los semicírculos. Asimismo, y debido a la estabilidad en los resultados, se muestran los resultados de enfriamiento.

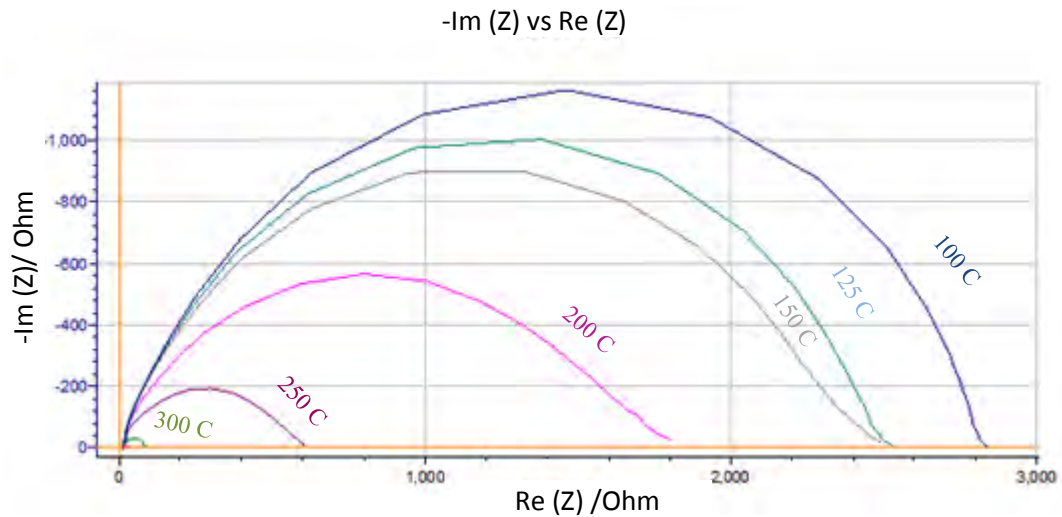


Figura 3.16. Gráficas de $-Z''$ vs Z' para la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$.

El análisis de los semicírculos se efectuó con el circuito equivalente RC el cual se puede observar en la figura 3.17, con este análisis es posible extraer los valores de las resistencias de forma gráfica con el programa Zplot (42).

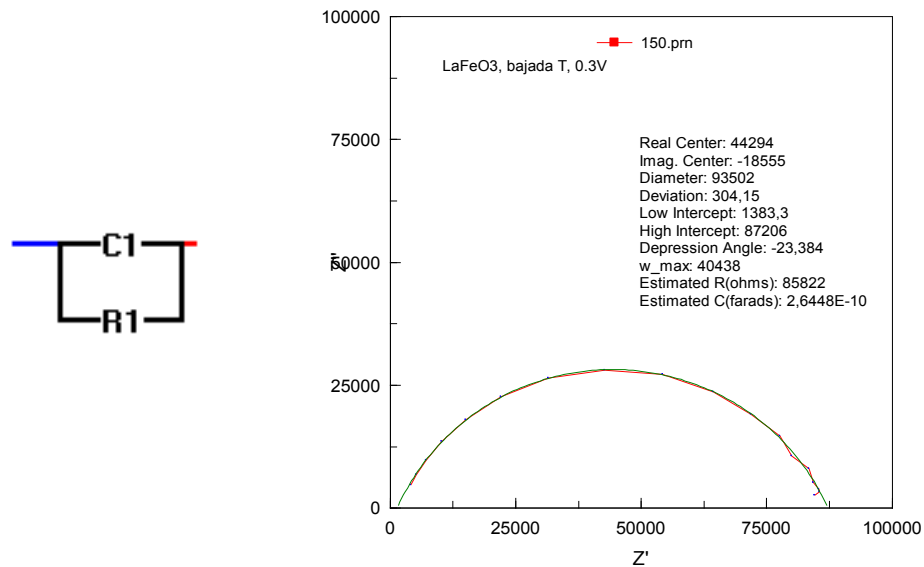


Figura 3.17. Circuito equivalente RC , LaFeO_3 a una temperatura de 150°C .

En la tabla 3.5 se pueden observar los valores de las resistencias de las muestras en el intervalo de 100°C a 400°C , dichos valores son resultado de los análisis de los semicírculos que se ajustaron con el modelo RC , en los cuales se puede observar que la resistencia disminuye con el aumento de la temperatura y con la cantidad de Sr^{2+} presente en la muestra.

Tabla 3.5. Valores de Resistencias obtenidas para las muestras a diferentes temperaturas.

	LaFeO ₃	La _{0.9} Sr _{0.1} FeO _{3-δ}	La _{0.7} Sr _{0.3} FeO _{3-δ}	La _{0.5} Sr _{0.5} FeO _{3-δ}	La _{0.3} Sr _{0.7} FeO _{3-δ}	La _{0.1} Sr _{0.9} FeO _{3-δ}
T (C)	R (Ohm)	R (Ohm)	R (Ohm)	R (Ohm)	R (Ohm)	R (Ohm)
400	40.57	3.57	1.414	1.023	0.9	0.892
350	106.41	4.25	1.499	1.023	0.9	0.879
300	371.31	5.62	1.635	1.037	0.93	0.871
250	1757.6	9.98	1.894	1.086	0.95	0.864
200	9061.4	17.49	2.32	1.209	0.99	0.859
150	87206	38.35	3.381	1.5	1.05	0.904
100	532520	120.5	5.416	1.708	1.23	0.953

En la figura 3.18 se puede observar que con el incremento del Sr en el La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} hay una disminución en la energía de activación para el proceso de difusión en el caso de estas perovskitas.

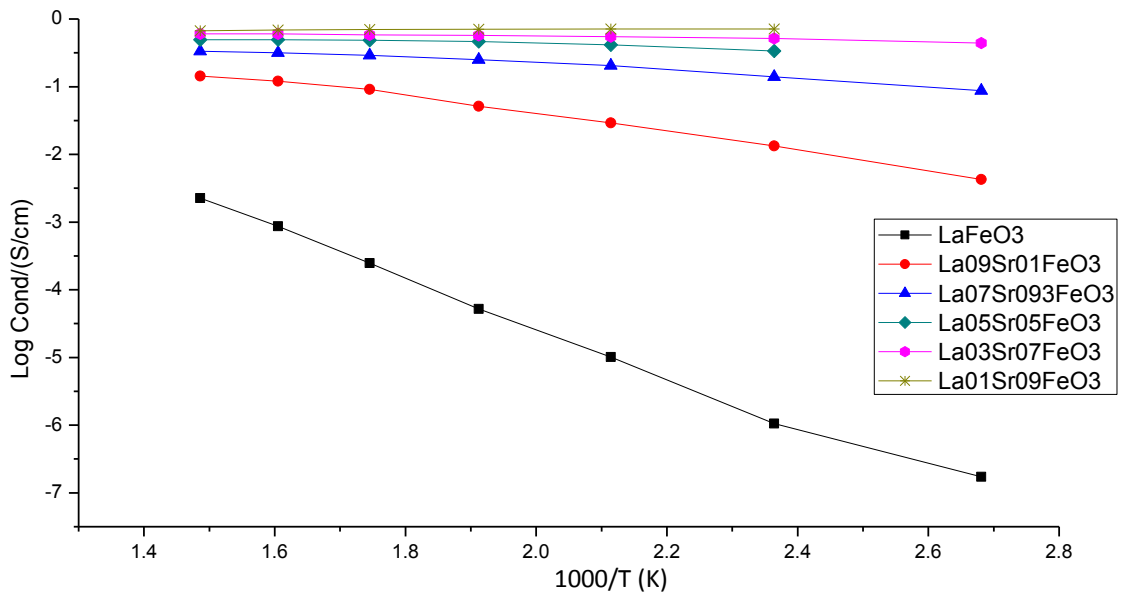


Figura 3.18 Gráfica de Arrhenius de los compuestos La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}.

Capítulo 4. Conclusiones

Se preparó la solución sólida $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ con $X = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7$ y 0.9 , por el método de sol-gel (Pechini modificado). Se encontró que el polvo poroso, de color café, se oscurece al aumentar la concentración de Sr^{2+} .

Para todos los compuestos se obtiene, como fase única, una estructura perovskita ortorrómbica perteneciente al grupo espacial $Pm3m$.

La fase perovskita se logra a partir del estado amorfo de la resina, sin la formación de fases intermedias o secundarias.

Las muestras presentan una estabilidad estructural, la cual se comprobó por medio de difracción de rayos X, en el intervalo de temperaturas de 600 hasta 900°C el cual corresponde a la temperatura normal de operación de las celdas de combustible de óxidos sólidos.

El tamaño de partícula observado en todos los compuestos sintetizados por este método es de tamaño nanométrico, con un tamaño promedio en el intervalo de 30 a 70 nm.

Las muestras sintetizadas en este trabajo presentaron una mayor porosidad aquella correspondiente a las muestras reportadas obtenidas por métodos de síntesis tradicionales.

Los compuestos cerámicos sintetizados en este trabajo, con estructura tipo perovskita, son buenos materiales para la elaboración de cátodos para celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia, debido a su tamaño de partícula nanométrico, área superficial grande, estabilidad térmica así como a sus propiedades de transporte.

Referencias

- [1] W.R. Grove, “*On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum*”, *Phil. Mag. Ser.*, 3(14) 1839, 127.
- [2] W. Nernst, ”Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen”, *Zeitung Elektrochemical* 6,1899, 41.
- [3] A.M. Adams, F.T. Bacon, R.G.T. Watson, “Fuel Cells”, ed W. Mitchell Jr., Academic Press, New York, 1963, 129.
- [4] H.J.R. Maget, e.d. C. Berger “*Handbook of Fuel Cell Technology*”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1968, 425.
- [5] J.O'M. Bockris, S. Srinivasan “*Fuel Cells: Their Electrochemistry*”, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [6] J. A Appleby. “From Sir Will Grove to today: Fuel Cell and the Future”, *J. Power Sources* 29, 1990, 3-11.
- [7] B.C.H. Steele & A. Heinzl, “Materials for fuel-cell technologies”, *Nature* 414, 2001, 345-352.
- [8] C. Song, “Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century”, *Catalysis Today* 77, 2002, 17-49.
- [9] M. Brown, S. Primdahl & M. Mogensen, "Structure/performance relations for Ni/yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells", *J. of the Electrochemical Society* 147 (2), 2000, 475-485.
- [10] H. H. Mobius, “*On the history of solid electrolyte fuel cells, Journal of Solid*”, *State Electrochemistry* 1(1), 1997, 2-16.
- [11] B.C.H. Steele, *High tech ceramics*, ed. P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam, 1987) pp. 105-116.
- [12] V. Gil Hernandez, “Materiales cerámicos para su uso como componentes: electrolito, ánodo y cátodo, en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia. Estudio de sus compatibilidades”. Tesis, ICyV - CSIC, Madrid 2006.
- [13] V. Kozhukharov, N. Brashkova, J. Carda y M. Machkova, “Materiales cerámicos para SOFCs: situación actual”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 41, 2002, 471-480.
- [14] A. Weber, E. Ivers-Tiffée y D. Herbrist, “Materials and technologies for SOFCs components”, *J. European Ceramic Society*, Vol. 21, 2001, 1805-1811.
- [15] B. Rambabu, Samrat Ghosh, Weichang Zhao and Hrudananda Jena, “Innovative processing of dense LSGM electrolytes for IT-SOFC's”, *J. of Power Source*, 159(1), 2006, 21-28.
- [16] Thomas S. Pine, Xinyu Lu, Anh-Tuan V. Do, Daniel R. Mumm, and Jacob Brouwer, "Operation of an LSGMC electrolyte supported SOFC with composite ceramic anode and cathode", *Electrochemical and Solid State Letters*, 10 (10), 2007, 183-185.

-
- [17] J. Fleig and J. Maier, "The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry", *J. of the European Ceramic Society* 24(6), 2004, 1343–1347
- [18] S. B. Adler, Lane, J. A. Lane, B. C. H. Steele, "Electrode Kinetics of Porous Mixed-conducting Oxygen Electrodes", *J. Electrochem Soc.*, 1996, 143
- [19] N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [20] H. Taimatsu, K. Wada, H. Kaneko & H. Yamamura, "Mechanism of Reaction between Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia", *J of the American Ceramic Society*, 75(2), 1992, 401-405.
- [21] S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner & B. C. H. Steele, "Oxygen-Transport in Selected Nonstoichiometric Perovskite-Structure Oxides", *Solid State Ionics*, 53(6), 1992, 597-605.
- [22] R. Kumar, R. J. Choudhary and S. I. Patil, "Perovskite-based colossal magnetoresistance materials and their irradiation studies: a review", *Radiation Effects in Solids*, 235, 2007, 535-574.
- [23] C. J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press Inc. Boston, 1990.
- [24] A. Makishima, H. Kubo, K. Wada, Y. Kitami & T. Shimohira, "Yellow Coatings Produced on Glasses and Aluminum by the Sol-Gel Process", *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (6), 1986, 127-129.
- [25] A. Dauscher, P. Wehrer & L. Hilaire, "Influence of the Preparation Method on the Characteristics of TiO₂-CeO₂ Supports", *Catalysis Letters*, 14 (2), 1992, 171-183.
- [26] H. Salze, P. Odier. & B. Cales, "Elaboration of Fine Micropowders from Organometallic Polymers Precursors", *J. of Non-Crystalline Solids*, 82 (1-3), 1986, 314-320.
- [27] M.P.Pechini, U.S.Patent No.3 330, 697, July (1967).
- [28] Diffrac Eva, Bruker-AXS, programa de análisis e identificación de fases.
- [29] Fullprof suite, programa gratuito de refinamiento Rietveld.
- [30] TOPAS-Academic V4.0, Bruker-AXS Software, Programa de refinamiento Rietveld.
- [31] S. Brunauer, P. H. Emmett and E.J. Teller, *Am. Chem. Soc.*, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", Vol. 60, pág. 309-319 (1938).
- [32] I. Langmuir "The constitution and fundamental properties of solid and liquids part I" *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916):2221.

-
- [33] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming and E. J. Teller, "On a theory of the van der Waals adsorption of gases", *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723-1732 (1940).
- [34] S. J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", London : Academic Press, 2ed, (1982).
- [35]- J.R. McDonald, D. Francheschetti, "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems", Ed. J.R. McDonald, Wiley-Interscience, 90, 1988.
- [36]- J.C.C. Abrantes. "Sensores de oxigénio à base de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$: Efeitos microestruturais e comportamento transiente". Tesis doctoral. Universidad de Aveiro (Portugal), 2000.
- [37]- F.M.H.L.R. Figueiredo. "Potencialidades de cátodos compósitos à base de $\text{LaCoO}_3+\text{ZrO}_2$ ". Tesis doctoral. Universidad de Aveiro (Portugal), 1999.
- [38] SMaRt V 3.0.1, Solartron Analytical, Programa de Mediciones de Impedancia.
- [39] DigitalMicrograph, V3.4, Gatan. Inc., Programa de análisis de imágenes de transmisión.
- [40] WinSPMprocessing, Jeol Ltd. Programa de análisis de imágenes de MFA.
- [41] Priti V. Gosavi, Rajesh B. Biniwale. "Pure phase LaFeO_3 perovskite with improved surface area synthesized using different routes and its characterization", *Mat. Chem. And Physics* 119 (1-2), 324-329.
- [42] Zplot, de Scribner Associates Inc. Programa de análisis de semicírculos de espectroscopia de impedancias.