



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



**Estudio de correlaciones entre aspectos estructurales y
propiedades electroquímicas de transporte en óxidos con
aplicaciones energéticas**

Joaquín Grassi Rodríguez

Tesis de Doctorado

Presentada como uno de los requisitos para el título de

Doctor en Química

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas
Noviembre 2022

**Estudio de correlaciones entre aspectos estructurales y
propiedades electroquímicas de transporte en óxidos con
aplicaciones energéticas**

Tribunal:

Dr. Andrés Cuña

Dra. Alejandra Montenegro

Dra. Ivana Aguiar

Directores de Tesis:

Dr. Leopoldo Suescun Pereyra

Dra. Adriana C. Serquis

**Estudio de correlaciones entre aspectos estructurales y
propiedades electroquímicas de transporte en óxidos con
aplicaciones energéticas**

Lic. Joaquín Grassi Rodríguez

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

2022

Dr. Leopoldo Suescun Pereyra

Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay

Dra. Adriana C. Serquis

**Departamento de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche,
Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina**

*A mi madre, padre y hermano
Por ser los cimientos de todo esto*

Agradecimientos

Quizás esta sea la sección más difícil de completar, por más irónico que parezca. Es casi que imposible agradecerles a todas las personas que pasaron por mi vida durante estos casi 5 años.

En primer lugar, a mi familia, a mi padre, mi madre y mi hermano. Gracias papá, mamá y Rafa, por todos estos años de apoyo incondicional, de soporte, de compañerismo y de a pesar de quizás no entender lo que esto significa, de estar ahí, siempre, en las buenas y en las malas mucho más. Gracias primos y primas, que son un montón, pero también siempre ahí, al pie del cañón. Gracias María Pía, por haber estado ahí día y noche en estos últimos meses, apoyando, de todas las maneras habidas y por haber, gracias por tu compañía que terminó siendo fundamental.

En segundo lugar, a mis amigos y amigas por aguantar los “no puedo ir porque tengo que escribir” o “ir a trabajar”, por estar apoyando algo que nuevamente, quizá no sea tan claro para ellos y ellas, pero siempre brindando apoyo y soporte. Gracias mi gente, gracias hermanos y hermanas que me dio la vida.

En tercer lugar, a mi tutor, gracias Leo. Acá quizás me detenga un minuto para reconocer toda la labor que hizo este señor, doctor, profesor, orientador, profesional, formador de recursos humanos y podría seguir numerando adjetivos y virtudes para que quede claro que todo esto en parte es obra tuya también. Soy autor de este trabajo, pero vos co – autor. Gracias por la complicidad y por enseñarme a ver el mundo con otra perspectiva: científica, sobre todo, pero también política y social. En el Laboratorio crecí como científico y como persona.

En cuarto lugar, a mi tutora, gracias Adriana. Por reafirmar que no importa la cantidad de tiempo sino la calidad del tiempo compartido. Por siempre estar a disposición y no olvidarte de tus alumnos aun ocupando la posición que merecidamente hoy desempeñas.

En quinto lugar, a mis compañeros de laboratorio, todos y todas aquellas que pasaron por el Cryssmat Lab durante el periodo de tiempo que estuve haciendo este trabajo: Nati, Guz, Johan, Mario, Nacho, Noe y Julio. Mención especial: A Nat, muchas gracias por estar ahí en todos los momentos, los buenos y los no tan buenos. Por ser esa compañera de laboratorio que todos y todas quieren tener.

Por enseñarme todos los días algo nuevo, por las discusiones eternas, académicas y no tanto, que me hicieron crecer como persona más de lo que te imaginas. Mil gracias (infinito) para vos.

En sexto lugar, a mi padrino, gracias Carlos, porque sin vos esta última etapa no hubiese sido como fue. Por estar siempre y hacer honor al título que te corresponde. Mil gracias.

En séptimo lugar, a un grupo personas especiales que conocí en el CAB, gracias infinitas por hacerme la estadía y el trabajo mucho más ameno y divertido, gracias por regalarme esa amistad: gracias Lili, Ale, Juan, Yane, Jose, Mauro, Sofi, Juli, Marcos y Flor.

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo de la Agencia Nacional de Investigación e Innovación, la cual me otorgó la Beca de Doctorado (POS_NAC_2018_1_ 152154), al Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) por la financiación de viáticos e inscripciones a congresos y a la Comisión Académica de Posgrado (CAP) por la Beca de finalización de estudios de posgrado, otorgada estos últimos 12 meses, sin la misma no hubiera tenido financiación para terminar este proyecto.

A Cristiane y todo el equipo de la línea XPD del LNLS por brindar soporte a altas horas de la madrugada, al Dr. Mauricio Rodríguez por las medidas de TG y la colaboración para la interpretación de resultados, a la Lic Magela Rodao por las medidas de SEM en Facultad de Ciencias.

A los miembros del jurado por las observaciones realizadas y por motivar a continuar, gracias Ivana, Ale y en especial a Andrés.

Resumen

La investigación en fuentes de energía alternativas es fundamental para la diversificación de la matriz energética e imprescindible para contribuir en el mediano-largo plazo, a la descarbonización de la economía para detener el calentamiento global por emisiones de CO₂. El uso de hidrógeno verde en combinación con fuentes renovables de energía (hidráulica, eólica y solar) se plantea como alternativa tanto a nivel global como local con la Ruta del Hidrógeno Verde de Uruguay. En ese marco las *celdas de óxido sólido* son un atractivo medio para su generación (como celdas electrolizadoras) o utilización (como celdas de combustible). Las *celdas de combustible de óxido sólido* (SOFC por sus siglas en inglés) son dispositivos de conversión electroquímica de energía que ofrecen una gran flexibilidad en cuanto a la utilización de distintos combustibles, ideales para la etapa de transición de la economía actual basada en hidrocarburos a la del hidrógeno.

Las SOFCs convencionales se fabrican con materiales de tipo perovskita LaMnO_{3-d} (LMO) en el cátodo, fluorita Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} (YSZ) en el electrolito y un compuesto cerámico (YSZ) – metal (Ni) cermet, en el ánodo (o variaciones de estas composiciones) y operan a temperaturas entre 800 y 1000 °C. En éstas, el electrolito conduce los iones óxido (O²⁻) desde el cátodo hacia el ánodo donde reaccionan con el combustible, oxidándolo para formar H₂O (si el combustible es H₂) y CO₂ con combustibles carbonados. La conducción iónica transcurre a través del movimiento de iones O²⁻ o vacancias de oxígeno presentes en los cristales de los materiales (electrodos y electrolito), procesos térmicamente activados que ocurren a través de distintos mecanismos dependiendo de la temperatura, composición química, microestructura y estructura cristalina de los materiales. La alta temperatura de operación (800 - 1000) °C origina un problema a la hora de seleccionar los materiales que actuarán como interconectores, colectores de corriente y demás componentes de un sistema SOFC, resultando de dispositivos con alto costo de producción y comercialización. El uso de electrolitos con espesores de unos pocos micrómetros (~10 μm), resultó en la posibilidad de trabajar a menores temperaturas, surgiendo una nueva sub clase de SOFC que operan en el rango 500-800 °C: las *celdas de combustible de temperatura intermedia* (IT-SOFC). Esta disminución de las temperaturas de operación debe ocurrir manteniendo la alta actividad catalítica, conductividad iónica-electrónica, estabilidad térmica y química de los electrodos. Esto genera nuevos desafíos de estudio para encontrar nuevos cátodos para IT-SOFC.

En el cátodo ocurre la reacción de reducción del oxígeno (ORR), la especie molecular reducida tanto en la superficie como en el bulk del material, se transporta en forma de anión oxido (O^{2-}) a través del electrolito hacia el ánodo. Es importante destacar que la reacción de reducción ocurre en un punto donde se encuentran la fase gaseosa (O_2), la fase sólida conductora iónica y los electrones provenientes del circuito externo. En base a esto se desarrollaron los MIEC (conductores electrónicos iónicos mixtos), materiales que presentan, conductividad iónica y electrónica y proporcionan al cátodo una amplia superficie donde puede ocurrir la ORR.

Los cerámicos más estudiados como cátodos de IT-SOFCs en la actualidad son las perovskitas deficientes en oxígeno $ABO_{3-\delta}$ y una red cúbica o pseudocúbica. Estos presentan una mezcla de cationes alcalinotérreos y/o lantánidos en el sitio A y de metales de transición en el sitio B. Las cobaltitas ($B = Co$) han demostrado ser los materiales con mejor performance electroquímica en cuanto al transporte iónico y eléctrico se refiere, pero presentan problemas referidos a la estabilidad química (reactividad con el electrolito a altas temperaturas) y mecánica (grandes diferencias en el coeficiente de expansión térmica con el electrolito).

Motivó esta tesis el desarrollo de nuevos materiales para cátodos de SOFC que no contengan cobalto y presenten una performance al menos similar. Dados los buenos resultados reportados para cupratos, entre ellos $A_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ y $La_4Ba/SrCu_5O_{13+\delta}$ estudiados en el grupo, se propuso la caracterización de $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) previamente caracterizado como superconductor de alta temperatura crítica. Este material, conductor eléctrico, presenta una cantidad significativa de vacancias de oxígeno móviles incluso a bajas temperaturas, es decir, presenta actividad como MIEC.

En esta tesis se reporta la síntesis por el método de autocombustión, caracterización estructural y microestructural de materiales y electroquímica de celdas simétricas y completas armadas en el Cryssmat-Lab/DETEMA/FQ con $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ y análogos $REBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (REBCO), con RE = La, Nd, Pr, Sm y Gd como cátodo. Los resultados de la caracterización estructural y electroquímica en condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno variables permitieron confirmar la correlación entre parámetros estructurales fundamentales (como el radio iónico del lantánido) y la actividad catalítica y de transporte iónico, observándose que justifican una vez más la importancia del estudio de correlación estructura-propiedades en estos sistemas.

El YBCO resultó el material de mejor performance electroquímica como cátodo de IT-SOFC en una celda con ánodo y electrolito Ni-YSZ/YSZ/YBCO con una potencia máxima de celda de 0.685 W·cm² a 800 °C, comparable a la de otros electrodos comerciales.

Abstract

Research in alternative energy sources is essential for energy matrix diversification and to contribute in the medium-long term to the decarbonization of the economy to stop global warming due to CO₂ emissions. The use of green hydrogen in combination with renewable energy sources (hydraulic, wind and solar) is considered an alternative both globally and locally to the Uruguay Green Hydrogen Route. In this framework, solid oxide cells are an attractive medium for their generation (as electrolyser cells) or use (as fuel cells). Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are electrochemical energy conversion devices that offer great flexibility in terms of the use of different fuels, ideal for the transition stage of the current hydrocarbon-based economy to that of hydrogen.

Conventional SOFCs are fabricated with perovskite-type materials LaMnO_{3-δ} (LMO) as a cathode, fluorite Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} (YSZ) as an electrolyte, ceramic composite (YSZ) – metal (Ni) cermet, as the anode (or variations of these compositions) and operate between 800 and 1000 °C. In this device, the electrolyte conducts oxide ions (O²⁻) from the cathode to the anode where they react with the fuel, oxidizing it to form H₂O (if the fuel is pure H₂) and CO₂ with carbonated fuels. Ionic conduction occurs through the movement of O²⁻ ions or oxygen vacancies present in the crystal structure (electrodes and electrolyte). The diffusion of these charge carriers is a thermally activated process that occurs through different mechanisms depending on the temperature, chemical composition, microstructure, and crystalline structure of the materials. The high operating temperature (800 - 1000) °C causes a problem when selecting the materials that will act as interconnectors, current collectors and other components of a SOFC system, resulting in devices with high production and commercialization costs. The development of electrolytes with a thickness of a few micrometres (~10 μm), resulted in the possibility of working at lower temperatures, giving rise to a new category of SOFCs that operate in the 500-800 °C range: Intermediate Temperature Fuel Cells (IT-SOFC). This decrease in operating temperatures must occur while maintaining the high catalytic activity, ionic-electronic conductivity, and thermal and chemical stability of the electrodes. This generates new study challenges to find new cathodes for IT-SOFC.

The oxygen reduction reaction (ORR) occurs at the cathode's surface, and the reduced molecular species both on the surface and in the bulk of the material are transported in the form of oxide anion (O^{2-}) through the electrolyte to the anode.

It is important to note that the reduction reaction occurs at a point where the gas phase (O_2), the solid phase, and the electrons from the external circuit meet. Based on this, MIECs (mixed ionic electronic conductors) were developed, materials that present ionic and electronic conductivity and provide the cathode with a wide surface where ORR can occur.

The most studied ceramics as cathodes of IT-SOFCs at present are the oxygen-deficient perovskites $ABO_{3-\delta}$ with a cubic or pseudocubic lattice. These present a mixture of alkaline earth and/or lanthanide cations in the A site and transition metals in the B site. Cobaltites ($B = Co$) have proven to be materials with the best electrochemical performance in terms of ionic and electrical transport, but they present many problems related to chemical stability (reactivity with the electrolyte at high temperatures) and mechanical stability (large differences in the thermal expansion coefficient with the electrolyte).

This thesis was motivated by the development of new materials for SOFC cathodes that do not contain cobalt and present at least a similar performance. Given the good results reported for cuprates, including $A_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ and $La_4Ba/SrCu_5O_{13+\delta}$ studied in the group, the characterization of $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) the traditional high critical temperature superconductor was proposed. This material shows a significant number of mobile vacancies at low temperatures and, depending on the doping level, it is metallic or semiconducting allowing for MIEC activity

This work reports the synthesis by the auto combustion method, structural and microstructural characterization of materials, and electrochemistry of symmetrical and complete cells assembled in the Cryssmat-Lab/DETEMA/FQ with $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ and analogues $REBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (REBCO), with $RE = La, Nd, Pr, Sm$ and Gd as a cathode. The results of the structural and electrochemical characterization under conditions of variable temperature and oxygen partial pressure allowed us to confirm the correlation between fundamental structural parameters (such as the ionic radius of lanthanide) and the catalytic and ionic diffusion, observing that they once again justify the importance of the study of structure-property correlation in these systems.

YBCO showed the best electrochemical performance as an IT-SOFC cathode testing a Ni-YSZ/GDC/YBCO cell with a maximum cell power output of $0.685 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$ at $800 \text{ }^\circ\text{C}$, comparable to other commercial electrodes.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
Abstract	VI

Capítulo 1

1. Introducción.....	3
1.1 La demanda energética y las emisiones de CO ₂	3
1.2 Celdas de combustible: Tipos	6
1.3 Las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC).....	7
1.4 Principios de operación de una celda de combustible.....	9
1.5 Materiales para cátodos de SOFC	10
1.6 Principales contribuciones de esta tesis y objetivos planteados	13

Capítulo 2

<u>2. Metodología Experimental.....</u>	<u>15</u>
2.1 Síntesis de materiales.	17
2.1.1. Síntesis por combustión de gel modificada de REBCO.....	18
2.1.2. Depósito de materiales y armado de dispositivos.	21
2.2.3. Producción de cintas cerámicas por tape casting y screen printing.....	22
2.2 Técnicas de Caracterización.....	24
2.2.1. Difracción de Rayos X (XRD) de polvos.	24
2.2.2 Difracción de rayos X utilizando radiación sincrotrón.....	27
2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	29
2.2.4. Análisis Termogravimétrico (TGA).	30
2.2.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	31
2.2.5.1 Elementos de Circuito equivalente (ECE)	34

2.2.5.2 Función Distribución de Tiempos de relajación (DRT).....	38
2.2.6. Curvas I-V y densidad de potencia en celda completa.....	42

Capítulo 3

<u>3.</u> Discusión de resultados.....	45
3. Caracterización estructural	47
3.1. Estudio de los productos de síntesis por auto combustión y optimización de condiciones. ...	48
3.2. Determinación del comportamiento de la estructura REBCO en condiciones de operación de una IT- SOFC.	60
3.3. Armado de celdas simétricas y caracterización de los depósitos por SEM.	69
3.4. Confección de cintas cerámicas y procesamiento tecnológico de materiales para SOFC.	72
3.4. Estudio de la reactividad química electrodo – electrolito mediante DRX de polvo.....	75
Conclusiones parciales	79

Capítulo 4..... 81

<u>4.</u> Discusión de resultados Caracterización Electroquímica	81
4. Caracterización electroquímica.....	83
4.1. Evaluación de las resistencias de polarización (R_p) de los materiales con estructura REBCO en configuración de celda simétrica medidas en aire.	84
4.2. Cálculo de las energías de activación (E_a).....	86
4.3. Modelos obtenidos e interpretación de mecanismos mediante ECE y DRT	87
Conclusiones parciales:	100

Capítulo 5..... 102

Determinación de las etapas limitantes de la ORR.	102
Densidad de Potencia.	102
5. Determinación de las etapas limitantes y medidas de densidad de potencia	104
5.1. Evolución de ECE vs pO_2	105
5.2. Determinación de las etapas limitantes.....	110
5.3. Curvas I-V y medidas de densidad de potencia.....	115
Conclusiones parciales	120

Capítulo 6..... 122

Conclusiones Generales	122
6.1 Discusión final, conclusiones del trabajo	124
Bibliografía	129

Acrónimos

ASR: Resistencia de área específica (Area Specific Resistance)

PEM-FC: Celda de combustible de membrana Polimérica (Polymeric Membrane Fuel Cell)

DM-FC: Celda de combustible de metanol directo (Direct Methanol Fuel Cell)

SOFC: Celda de Combustible de Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cell)

HT – SOFC: Celda de Combustible de Óxido Sólido de alta temperatura (High Temperature Fuel Cell)

IT – SOFC: Celda de Combustible de Óxido Sólido de temperatura intermedia (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell)

LT – SOFC: Celda de Combustible de Óxido Sólido de baja temperatura (Low Temperature Solid Oxide Fuel Cell)

OCV: Potencial de Circuito abierto (Open Circuit Voltage)

MIEC: Conductor iónico – electrónico Mixto (Mixed ionic – electronic conductor)

LODP: Perovskita laminar deficiente en oxígeno (Layered Oxygen Deficient Perovskite)

TEC: Coeficiente de expansión térmica (Thermal Expansion Coefficient)

RE: RE = tierra rara (Rare Earth)

YBCO: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

SBCO: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

NBCO: $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

LBCO: $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

GBCO: $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

PBCO: $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

XRD: Difracción de rayos X (X Ray Diffraction)

S-XRD: Difracción de rayos X de Sincrotrón (Synchrotron X Ray Diffraction)

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)

TGA: Análisis Termogravimétrico (Thermal Gravimetric Analysis)

ORR: Reacción de Reducción de Oxígeno (Oxygen Reduction Reaction)

ECE: Elemento de Circuito equivalente (Equivalent Circuit Element)

DRT: Distribución de Tiempos de Relajación (Distribution of Relaxation Times)

GDC: Óxido de cerio dopado con gadolinio (Gadolinium Doped Ceria $Gd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$)

CERMET: Compósito Cerámico Metal

YSZ: Óxido de circonio estabilizado con itrio (Ytria Stabilized Zirconia $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$)

Rp: Resistencia de Polarización (Polarization Resistance)

CPE: Elemento de Fase Constante (Constant Phase Element)

ECM: Modelo de Circuito Equivalente (Equivalent Circuit Model)

EDTA: Ácido Etilendiaminotetracético (ethylenediamine tetraacetic acid)

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

1.1 La demanda energética y las emisiones de CO₂

La demanda energética mundial ha aumentado considerablemente en los últimos años, y esta no se ha cubierto con fuentes de energías renovables, por el contrario, se produjo un aumento en el consumo de combustibles fósiles.

Para contextualizar lo antes mencionado, el crecimiento energético global tuvo un repunte del 5 % en 2021 tras la reducción del 4.5 % en el año 2020 (en el marco de la pandemia). Este aumento o recuperación se sitúa 3 puntos por encima del 2 % anual (valor medio) en el período 2000-2019. El consumo energético aumentó en la mayoría de los países con mayor contribución a las emisiones globales de gases de efecto invernadero, a saber: 5.2 % en China, 4.7 % en India, 4.7 % en Estados Unidos, 9 % en Rusia y 4,5 % en la Unión Europea [1].

En el año 2000 las emisiones de CO₂ fueron aproximadamente de 24.6 billones de toneladas mientras que en 2019 aumentaron a 37 billones anuales [2,3]. Este incremento en la emisión de gases de efecto invernadero puede explicarse por diversas razones, entre las más relevantes: el aumento de la población mundial (8000 millones en 2022) y el crecimiento de las economías de carácter intensivo. La descarbonización de una economía, es decir, la sustitución gradual de los elementos de la matriz energética de un país emisores de CO₂ por fuentes renovables es la forma más adecuada de mitigar los efectos y eventualmente revertir el calentamiento global.

El pasaje de las economías basadas en hidrocarburos a la llamada economía del **hidrógeno (H₂)**, ambientalmente neutral, pero sin reducción de los estándares actuales de vida y movilidad de personas físicas y bienes, presenta sin duda, grandes desafíos: económicos y sociopolíticos. A pesar de todos los beneficios que presenta la utilización del H₂ se presentan algunas dificultades, entre ellas, la no disponibilidad en el ambiente como sucede con los hidrocarburos. El hidrógeno no se encuentra libre, debe ser generado para su utilización, para convertirse en un vector energético.

La generación de **hidrógeno verde** implica la producción de este combustible a través de un proceso de electrólisis de agua, utilizando energía eléctrica proveniente de fuentes renovables, siendo estas más del 90 % del mercado eléctrico Uruguayo [4].

La figura 1.1, muestra de manera esquemática los porcentajes asociados a los elementos más importantes de la matriz energética nacional.

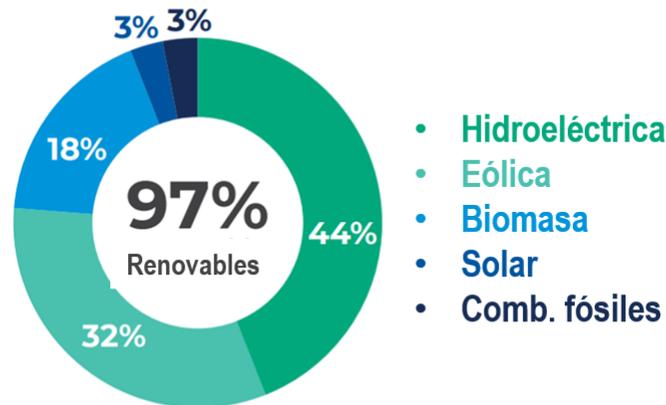


Fig. 1.1: Fuentes renovables de energía en Uruguay y su porcentaje en la matriz energética del país. Extraído de Valores promedio entre los años 2017-2020 Ministerio de Industria Energía y Minería (ben.miem.gub.uy).

Debido a los principios del sistema de funcionamiento del sistema oferta – demanda energética, en aquellos momentos en los que no hay demanda, la oferta energética puede mantenerse constante. La imposibilidad de “almacenar” la energía generada produce una pérdida en la eficiencia. Ese excedente puede ser convertido como se menciona en párrafos anteriores en un vector energético clave: El hidrógeno.

La producción de H₂ genera un insumo sumamente versátil desde el punto de vista de sus aplicaciones. No solamente es utilizado como combustible directamente, sus usos varían desde la producción de amoníaco (por reacción catalizada con nitrógeno) utilizado como fertilizante industrial, hasta la producción de combustibles sintéticos a partir de CO₂ capturado de la atmósfera.

La figura 1.2 muestra un esquema desde la producción de hidrógeno verde utilizando fuentes renovables, su posible transformación química (o no) que resultan en la obtención de productos de valor agregado, su transporte y su uso final.

Es utilizado en la obtención de aleaciones en la industria del acero, la fabricación de precursores químicos hidrogenados en la industria química y refinerías. Puede sustituir eventualmente a los combustibles de aviación, transporte terrestre, removiendo la mayor componente de la huella de carbono actualmente.

Por último, pero no menos importante, el hidrógeno puede ser utilizado **para producir energía eléctrica**. Así como en un electrolizador la molécula de agua es disociada en para dar hidrógeno y oxígeno molecular, en una **celda de combustible (FC)**, el hidrógeno reacciona con oxígeno para dar agua, calor y trabajo eléctrico. Es en este tipo de dispositivos que se enfoca esta tesis

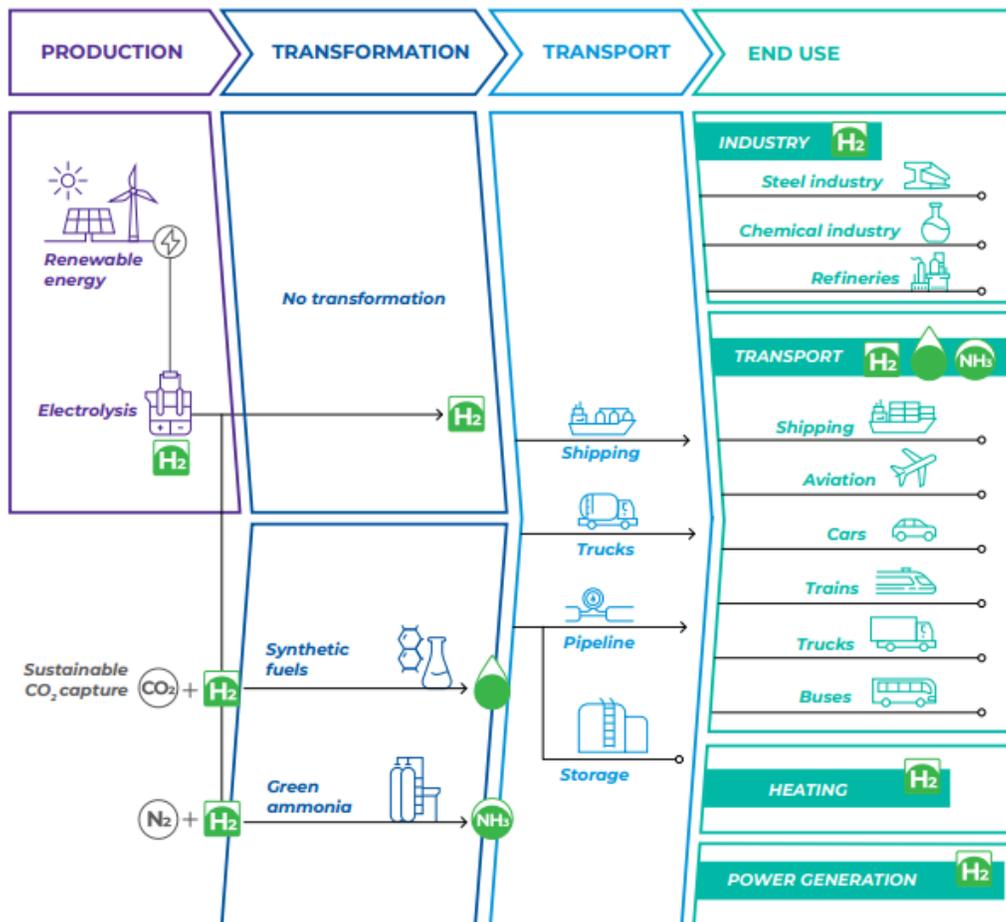


Fig. 1.2. De izq. a der. Producción, transformación, transporte y usos finales del hidrógeno verde. Extraído de: Agencia Internacional de Energía, “Green Hydrogen: a guide to policy making” 2020.

1.2 Celdas de combustible: Tipos

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten de manera eficiente [5] la energía química almacenada en la molécula de hidrógeno o de otros combustibles (incluyendo hidrocarburos fósiles) en energía eléctrica.

Son sistemas de conversión cuya eficiencia no se encuentra limitada por el ciclo de Carnot, por lo tanto, pueden alcanzar valores hasta del 80 % o más [6,7] dependiendo del combustible, la composición química del electrolito empleado, el intervalo de temperaturas de trabajo, etc. La figura 1.1 muestra los rendimientos estimados en cuanto a eficiencia para algunos dispositivos de conversión.

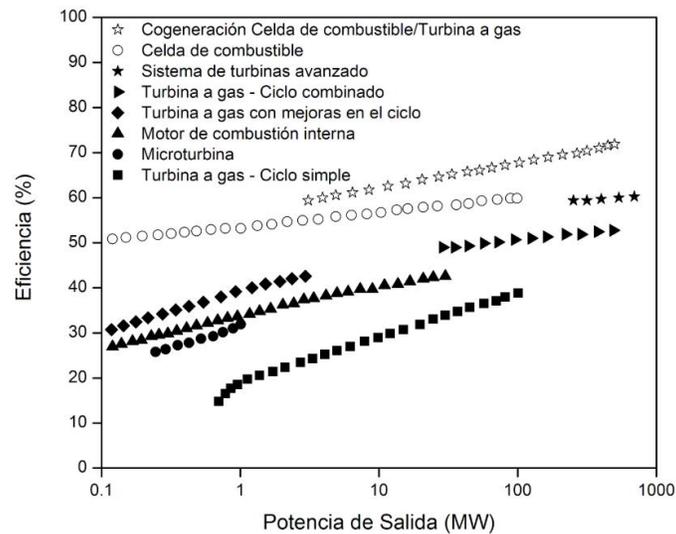


Fig. 1.3: Comparación de eficiencias en conversión de energía para distintos sistemas. Adaptado de [8].

Específicamente, estos sistemas producen energía eléctrica mediante la oxidación de un combustible (hidrógeno, hidrocarburos livianos, etc.) en el ánodo, donde los electrones colectados realizan trabajo eléctrico en un circuito externo, llegan al cátodo y reaccionan con oxígeno para reducirlo. El circuito se cierra por transporte de iones a través del electrolito.

Las celdas constan de dos electrodos cerámicos porosos separados por un electrolito denso cerámico, por el cual circulan determinados portadores de carga. El tipo de reacciones y los

portadores involucrados, la temperatura, las condiciones operativas y los materiales que componen la celda, determinan la clasificación de las mismas.

La figura 1.2 muestra los tipos de celdas de combustible, los reactivos implicados en las reacciones electroquímicas y los portadores de carga que circulan por electrolito.

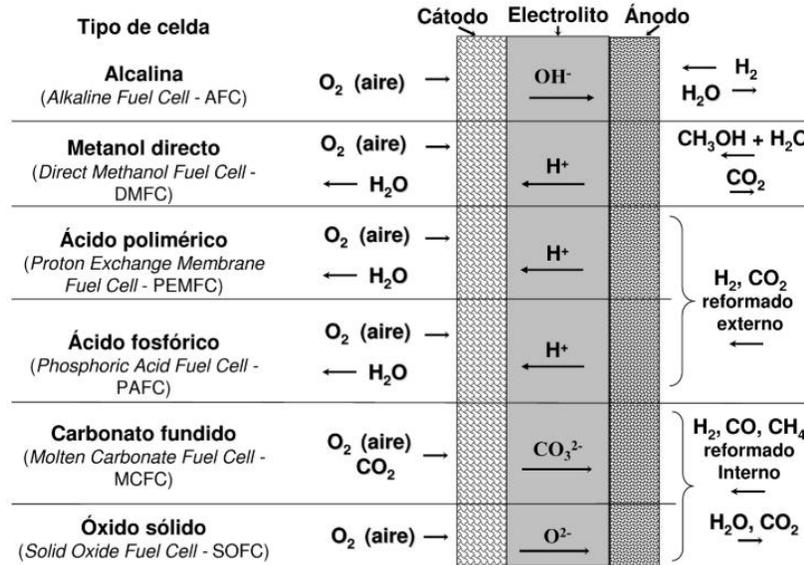


Fig. 1.4: Tipos de celdas de combustible [9].

Cada tipo de celda mostrado en la figura opera en distintos rangos de potencia dependiendo de las aplicaciones asociadas. Así una celda de metanol directo, (DMFC) puede generar entre 1W – 1 kW, una PEMFC entre 1W – 100kW y una SOFC entre 100 W – 1 MW [5], si se trabaja con sistemas conectados en serie, es decir stacks de celdas.

1.3 Las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)

Las SOFC destacan entre los tipos de celdas porque pueden generar energía en un amplio rango de valores y el calor producido puede ser utilizado en ciclos de cogeneración eléctrica-térmica. En una SOFC, la especie transportada por mecanismos difusivos es el producto de la reducción de la molécula de oxígeno (**ORR**). El anión oxo (O^{2-}) resultante, se transporta desde el cátodo hacia la interfase ánodo – electrolito para oxidar al combustible y formar los productos correspondientes.

Es importante destacar que, si la especie transportada es el oxidante, en el compartimiento anódico puede oxidarse desde hidrógeno (obteniéndose agua como único producto) hasta hidrocarburos livianos como metano, etanol, entre otros (obteniéndose en este caso dióxido de carbono además de agua), lo que las hace sumamente flexibles y versátiles en la etapa de transición entre los combustibles fósiles y el hidrógeno.

De forma general, las SOFC pueden dividirse en 3 grupos según su temperatura de operación (y el electrolito sólido que utilicen): las HT-SOFC (de alta temperatura, operan entre 800 - 1000 ° C), las IT – SOFC (de temperatura intermedia, 600 – 800 ° C) y las LT – SOFC (< 600 ° C).

Los procesos involucrados en las celdas que corresponden a la difusión de especies en sólidos, son térmicamente activados, esto justifica las altas temperaturas de operación y supone un desafío a la hora de evaluar, diseñar y testear materiales que sean estables tanto química como mecánicamente a estas temperaturas.

La necesidad de reducir estas temperaturas de operación, para lograr una disminución de los costos asociados y estabilidad a largo plazo sin pérdida de potencia de salida, implica obtener materiales que presenten conductividades iónicas y electrónicas aceptables en rangos de temperatura correspondientes a 600-800 °C. Cumplir con estos requisitos, conduce a los investigadores en ciencia de materiales a conocer en detalle aspectos estructurales, propiedades electroquímicas de transporte, mecanismos involucrados y la correlación entre ellos, para poder diseñar y optimizar la síntesis, el procesamiento, el armado y la performance de estos dispositivos [10,11].

Las líneas de investigación abordan estos temas casi que en su totalidad mediante la sistemática siguiente: la síntesis de materiales, caracterización estructural mediante diversas técnicas, caracterización electroquímica y fisicoquímica y la evolución de dichas características frente a variaciones en las condiciones termodinámicas como: aumento de temperatura, cambios en las condiciones de la presión parcial de los gases involucrados, modificaciones composicionales (dopaje), etc. Finalmente, cuando la investigación pretende generar conocimiento tecnológico útil también incluye la preparación, caracterización y optimización de dispositivos a escalas de laboratorio.

El objetivo de todos los trabajos es obtener materiales que presenten alta actividad catalítica y buena estabilidad química y mecánica, pero los estudios requieren interpretar aspectos más

fundamentales de los sistemas. Establecer relaciones estructura-propiedades mediante modelos, comprender mecanismos de transporte y reacción en sistemas sólidos e interfaces, etc. para un amplio espectro de compuestos entre los que se destacan las estructura tipo fluorita y perovskita.

1.4 Principios de operación de una celda de combustible

De forma muy resumida, el voltaje de salida de una SOFC está dado por la expresión:

$$E = E_0 - (\eta_{\text{cátodo}} + \eta_{\text{ánodo}} + \Delta U_{\text{electrolito}})$$

Donde E_0 es el voltaje de circuito abierto (OCV) de la celda, η representa los sobrepotenciales catódico y anódico respectivamente y ΔU la contribución del sobrepotencial del electrolito (contribución óhmica). El uso de electrolitos de reducido espesor disminuye la componente óhmica del sistema considerablemente, pero la contribución al sobrepotencial catódico es la mayor de las 3, siendo el problema a atacar generalmente.

El voltaje de salida de la celda disminuye cuando se reduce la temperatura de operación de la celda, debido a un aumento en los valores de los sobrepotenciales. El rendimiento de la SOFC viene dado por la siguiente expresión:

$$\text{Rendimiento} = nF(E_0 - IASR_{\text{celda}})\xi/\Delta H$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, F es la constante de Faraday, E_0 el OCV, I la corriente eléctrica que genera la celda, ASR_{celda} la resistencia de área específica de la celda, ξ la fracción de combustible utilizado durante el proceso y ΔH el calor de la reacción completa que tiene lugar en la celda.

La expresión anterior sugiere que para que la celda opere con los mayores rendimientos, se deben minimizar los valores de sobrepotenciales catódico, anódico y del electrolito. En esta tesis se enfocaron esfuerzos en el estudio del sobre potencial catódico, el tratamiento que respecta al ánodo y el electrolito quedan fuera del alcance de este trabajo, utilizándose en las medidas ánodos y electrolitos comerciales como se detalla en el capítulo 2.

1.5 Materiales para cátodos de SOFC

Numerosos reportes en literatura [12–16] establecen qué requisitos deben cumplir los materiales para actuar como potenciales cátodos de SOFC:

- a) Elevada conductividad electrónica ($> 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$).
- b) Compatibilidad térmica y química con el electrolito utilizado e interconectores.
- c) Presentar una microestructura porosa para permitir la difusión de gases en su interior.
- d) Estabilidad en atmósferas oxidantes.
- e) Alta actividad catalítica frente a la reacción de reducción de oxígeno (ORR).
- f) Bajo costo.

Generalmente los materiales que cumplen con todos estos requerimientos, son una familia de perovskitas, óxidos con estructura ABO_3 con el sitio A ocupado por tierras raras (o mezclas de ellas) y metales alcalinotérreos y el sitio B por metales de transición.

De todas las combinaciones existentes, las cobaltitas, (perovskitas con Co ocupando total o parcialmente el sitio B de la estructura), son las que reportan mejores desempeños electroquímicos [17–20], y hoy en día juegan un rol importantísimo en el desarrollo y comercialización de SOFCs. Una de las razones por la cual este tipo específico de materiales atrae tanto la atención radica en que son estructuras cristalinas que presentan conductividad mixta electrónica e iónica (MIEC). Las estrategias utilizadas para aumentar la performance electroquímica de estos materiales implican la sustitución de cationes en los distintos sitios, el dopaje con especies similares a las mayoritarias, la introducción de defectos, cambios en la microestructura etc.

Un tipo de estructura similar que reportó incluso en algunos casos mejor actividad que perovskitas cúbicas clásicas con Co, son las perovskitas laminares con vacancias de oxígeno (LODP) [21–26] de fórmula general $\text{LnBa}(\text{M}', \text{M}'')_2\text{O}_{6-\delta}$ con Ln = tierras raras y M' y M'' metales de transición, especialmente Co. Si bien todos estos tipos de materiales presentan buena conducción mixta, altos valores de actividad catalítica, porosidad apreciable, buena estabilidad en atmósferas oxidantes entre otras cifras de mérito, también presentan ciertas dificultades. En particular, presentan altos valores de coeficientes de expansión térmica (TEC) y alta reactividad, que los hacen poco

compatibles con los electrolitos utilizados en el rango de temperatura (600 – 800) ° C. En última instancia, pero no menos importante, las mismas contienen cobalto, metal que se extrae de forma desmedida, bajo condiciones deplorables y que conlleva un proceso altamente contaminante para la población local que trabaja en las minas y depósitos [27].

Inspirado en este último comentario, se planteó utilizar cobre (más barato y abundante) como metal de transición en lugar de cobalto ya que se reportaron cupratos mostrando actividad MIEC y estabilidad estructural en condiciones de operación de SOFCs [28–33]. Estudios preliminares sobre el potencial uso del óxido $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (YBCO – inicialmente estudiado como superconductor de alta temperatura crítica) como cátodo de IT – SOFC [34] motivaron el estudio sistemático de la familia de compuestos $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd y Y) como potenciales cátodos de IT–SOFC, estudiando aspectos fundamentales referidos al transporte iónico en este tipo de estructuras, identificando posibles correlaciones estructura – propiedades.

1.6 Estado del arte y métodos de preparación de materiales para SOFC

Los métodos preparación de materiales para electrodos y electrolitos para celdas de combustible de óxido sólido pueden clasificarse en 3 grandes grupos. La síntesis por estado sólido, los métodos sol gel y los métodos de combustión.

La obtención de materiales que presenten una microestructura porosa, que sean estables químicamente y aptos para operar en una atmósfera oxidante o reductora no es una tarea sencilla, pero se han realizados importantes avances en este campo.

La síntesis por estado sólido [35], consiste básicamente en la mezcla homogénea en mortero en cantidades estequiométricas, de los óxidos de los elementos que forman parte de la composición química del material, su posterior calentamiento (a altas temperaturas) y la repetición de estos pasos de forma sucesiva hasta obtener el polvo deseado. Usualmente se suele prensar el polvo en formato *pellet* favoreciendo la difusión de especies. En términos generales, esta metodología ha demostrado tener buenos resultados respecto a la obtención de la fase deseada, producto de los largos períodos de calentamiento y las altas temperaturas, las partículas de cerámico tienden a sinterizar, aumentando el tamaño promedio de las partículas.

Este fenómeno origina una disminución de los valores de superficie específica, disminuyendo el área electroquímicamente activa de los materiales y así su performance o desempeño. Desde un punto de vista económico, es decir pensando en el escalado industrial, presenta una debilidad inherente: alcanzar ~ 1000 °C, mantener esa temperatura por períodos de más de 12 horas, en varias repeticiones sugiere un gasto energético bastante alto.

Otro método empleado en la preparación de materiales para este fin es el método Sol – Gel [36], donde a diferencia de la metodología anterior, esta incluye una etapa de mezclado más “química” respecto a la síntesis por estado sólido. La formación de un gel de metales dispersos formando quelatos, producto de la reacción entre precursores a un pH determinado y la posterior combustión a baja temperatura (450 °C) genera cenizas compuestas por el material de interés y eventualmente otros componentes secundarios que dependerán de la composición química del material buscado. El método es un tanto más complejo que el método de síntesis al estado sólido, pero permite obtener materiales nanoestructurados. Ventaja clave en aspectos de catálisis heterogénea: la superficie disponible para la catálisis se encuentra relacionada directamente con la actividad del catalizador.

Como última alternativa aparecen los métodos que son variaciones de los anteriores: la síntesis por combustión o autocombustión. El método tradicional es la síntesis de Pechini [37] que fue modificada por los investigadores para obtener variadas composiciones [38] de cerámicos.

La metodología utilizada en esta tesis es una modificación del método clásico de Pechini como se comenta y discute en el capítulo 2 y 3. Intentando que la formación de la fase deseada ocurra en un paso de reacción a baja temperatura y no en dos (síntesis y calentamiento), se modifica la composición química del gel resultante utilizando otros agentes complejantes en solución acuosa. Como resultado es posible obtener la fase buscada en un solo paso de reacción, sintetizando en el laboratorio, cantidades cercanas a los 15 g por *batch* durante 3 h de síntesis, obteniendo materiales nano o micro estructurados [34].

1.7 Principales contribuciones de esta tesis y objetivos planteados

En vista del estado de arte de desarrollo de los cátodos para celdas de combustible de temperatura intermedia se intentará contribuir al desarrollo e investigación en materiales destinados a la fabricación (y posible comercialización) de dispositivos que sean utilizados en la transición energética a la economía del hidrógeno. En base a las capacidades del Cryssmat-Lab y de los grupos con los que este colabora, se decidió plantear la siguiente estrategia:

Diseñar, desarrollar, implementar y optimizar una metodología de laboratorio, principalmente una ruta química sintética, sencilla y rápida, que permita la obtención de materiales $REBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd y Y) para electrodos de celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia. En esta tesis se busca estandarizar el procedimiento de síntesis de materiales cerámicos utilizados como cátodos de IT – SOFC, pero dicha síntesis puede ser utilizada en la fabricación de materiales con propiedades en otros tipos de catálisis heterogénea.

Realizar una caracterización exhaustiva desde el punto de vista estructural y electroquímica de la familia de materiales preparada con el fin de observar un comportamiento físico químico sistemático, identificando así, correlaciones entre la estructura cristalina y las propiedades de transporte en los mismos.

Obtener una celda SOFC completa para realizar las primeras medidas de potencia en el Cryssmat-Lab/DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República.

Capítulo 2

Metodología Experimental.

En este capítulo se detallan los procedimientos experimentales utilizados para sintetizar los materiales cerámicos, su procesamiento tecnológico y el armado de los dispositivos de medida. Las técnicas experimentales empleadas para la caracterización estructural y electroquímica se encuentran descriptas someramente en la sección 2.2, suficiente para la interpretación de los resultados obtenidos, entendiendo que su contenido fundamental excede el alcance de esta tesis.

2.1 Síntesis de materiales.

2.1.1. Síntesis por combustión de gel modificada de REBCO

2.1.2. Depósito de electrodos y armado de dispositivos.

2.1.3. Producción de cintas cerámicas por tape casting y screen printing

2.2 Técnicas de Caracterización

2.2.1. Difracción de Rayos X (XRD).

2.2.2 Difracción de Rayos X utilizando radiación sincrotrón (S-XRD).

2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

2.2.4. Termo gravimetría (TGA).

2.2.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

2.2.5.1 Elementos de Circuito Equivalente (ECE)

2.2.5.2 Función Distribución de Tiempos de relajación (DRT)

2.2.5.3 EIS vs p_{O_2}

2.2.6. Curvas I-V y densidad de potencia en celda completa.

2.1 Síntesis de materiales.

2.1.1. Síntesis por combustión de gel modificada de REBCO

Todos los materiales se sintetizaron en el laboratorio mediante el método de autocombustión [31][39]. Esta metodología puede entenderse como una variante del método de Pechini [33][40] o una combinación secuencial de métodos de síntesis por vía húmeda como sol gel [41] y citratos [42][37].

En términos generales, se disuelven nitratos de los metales componentes del material buscado en **cantidades estequiométricas** en agua destilada. La disolución se realiza en un vaso de precipitados de 500 mL bajo agitación magnética constante y cuando se observa una solución límpida de color (dependiendo de los compuestos de coordinación formados, en nuestros casos azul por la presencia de $\text{Cu}^{2+}(\text{amina})_x$), se agrega ácido etilendiminotetracético (EDTA) como agente quelante y una cantidad previamente establecida de nitrato de amonio. Todos los precursores metálicos utilizados son marca SIGMA - ALDRICH® > 99.99 pureza. El EDTA y NH_4NO_3 tienen pureza superior a 98%.

El agente quelante forma complejos solubles con todas las especies en estudio, manteniendo los cationes metálicos en solución al pH de trabajo (10), donde la fracción molar de EDTA completamente desprotonado (E^{4-}) es cercana a 1 cuando la concentración hidrogeniónica es la antes mencionada.

El nitrato de amonio actúa como agente disparador del proceso de combustión, por lo que las cantidades de este reactivo deben estar ligadas al contenido de materia orgánica en la mezcla.

La solución se calienta a 120 ° C en una plancha calefactora hasta que se observa la formación de un gel de aspecto viscoso, producto de la evolución de vapor de agua del medio. Se retira el agitador magnético y se eleva la temperatura a 350 ° C. Una vez que el gel está prácticamente seco, a la temperatura antes mencionada comienza el proceso de fusión y descomposición del nitrato de amonio (a $T > 200^\circ\text{C}$).

La figura 2.1 muestra el proceso hasta que comienza el proceso de combustión.

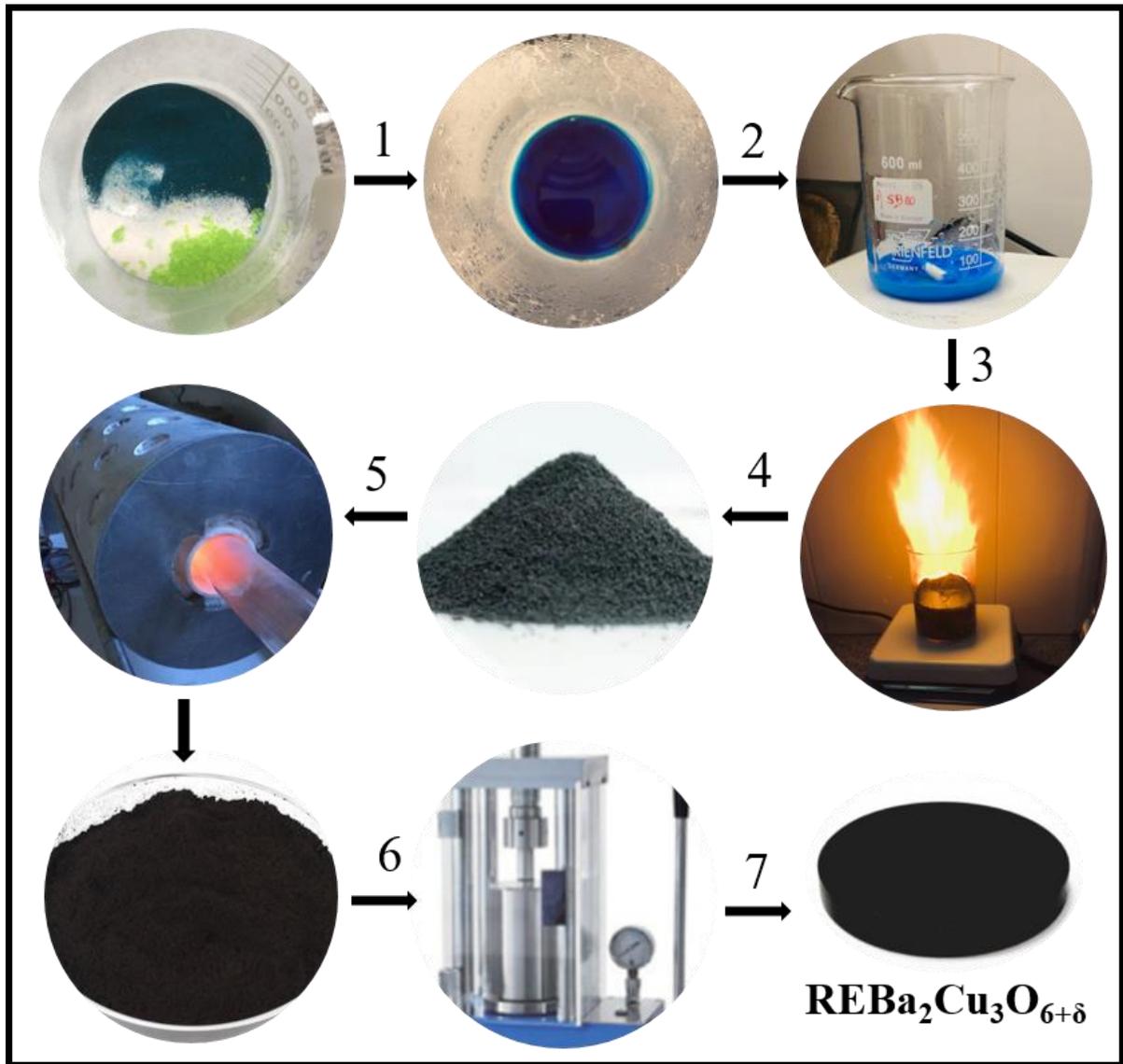


Fig 2.1. Esquema del procedimiento experimental para la fabricación de materiales mediante el método de auto-combustión. Etapas 1: Disolución de los precursores en agua destilada, 2: Secado y formación del gel, 3: Combustión del gel, 4: Molienda de las cenizas obtenidas, 5: Tratamiento térmico a alta temperatura, 6: Prensado uniaxial de los polvos en forma de pellets de 13 mm de diámetro.

La descomposición exotérmica del NH_4NO_3 aumenta la temperatura del medio lo que produce la combustión del gel. El mismo aumenta su temperatura de manera rápida y en cuestión de pocos segundos se alcanzan en el interior del vaso temperaturas cercanas a los $600\text{ }^\circ\text{C}$ [43].

En un breve período de tiempo el material orgánico es convertido en CO_2 y H_2O producto de la combustión mientras que el NH_4NO_3 reacciona formando H_2O , N_2 y O_2 (aunque también pueden aparecer compuestos de fórmula NO_x por lo que el proceso debe realizarse en campana con extracción).

Se define en el proceso, entonces, un parámetro $k = \frac{C_o}{C_{\text{NO}_3}}$, que representa la relación materia orgánica/ contenido de nitrato de amonio. Modificando el parámetro k se obtuvieron materiales con distinta microestructura, composición química y propiedades electroquímicas a diferentes temperaturas como se detalla en el capítulo 3. Es importante destacar que la temperatura final de síntesis empleada en estas metodologías es en ciertos casos, hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$ menor que en los métodos convencionales de reacción al estado sólido, lo que produce polvos con menor tamaño de partícula y por consecuencia mayor área superficial donde puedan ocurrir posteriormente las reacciones electrocatalíticas [29].

Las cenizas resultantes son molidas en un mortero de ágata y guardadas y rotuladas en tubos Falcon® de 50 mL. Una vez analizada la composición mediante difracción de rayos X de polvos, se evalúa o no la pertinencia de un tratamiento térmico posterior para completar la formación de la fase deseada y eliminar remanentes de material carbonoso amorfo.

El tratamiento térmico consiste en un calentamiento de las cenizas obtenidas en una navecilla de alúmina, en atmósfera de aire utilizando una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta $450\text{ }^\circ\text{C}$ permaneciendo a esta temperatura durante 2 h. Una vez completada esta etapa la temperatura se incrementa hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando la misma rampa. El polvo se deja a esta temperatura durante 4 h y se deja enfriar.

A través de esta metodología se sintetizaron todos los miembros de la familia $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (REBCO) y el electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) utilizado en las medidas electroquímicas.

2.1.2. Depósito de materiales y armado de dispositivos.

El procesamiento tecnológico de los materiales cerámicos sin duda es el mayor desafío al que se enfrenta el que desarrolla actividades de investigación en este campo. Obtener pellets densos sin fisuras, estables mecánicamente, con una superficie lisa y resistente a soportar los depósitos posteriores, compone una de las tareas más difíciles de sistematizar. La obtención de cintas flexibles de polímero (en el cual se encuentra disperso el material cerámico) que puedan cortarse en la geometría adecuada requiere complejas formulaciones que determinan la estabilidad mecánica de la celda.

Los estudios de optimización del procesamiento de materiales para la preparación de celdas simétricas se realizaron en colaboración con el Grupo de Caracterización de Materiales, en el Centro Atómico Bariloche (CAB).

Todos los sólidos preparados se molieron en un mortero de ágata para homogeneizarlos previo al agregado de los dispersantes, plastificantes, tensoactivo y otros aditivos. El GDC obtenido en la etapa de síntesis, se prensó uniaxialmente a 10 MPa durante 3 minutos utilizando un dado de acero inoxidable de 13 mm. Los pellets se sinterizaron en un horno a 1400 ° C, en aire, con una rampa de 10° C/min y durante 14 h, obteniéndose pellets densos de ~11 mm de diámetro. Los polvos cerámicos se dispersaron en una tinta que se depositó mediante spin-coating sobre la superficie de los pellets de electrolito. La formulación de la misma es una modificación de la utilizada en [44] y [45].

Se dispersaron los materiales preparados en α - Terpineol (Alfa Aesar 96 %), polivinil pirrolidona (PVP, Alfa Aesar M.W 8k.), polyvinyl butyral (PVB, Sigma Aldrich > 99.5 %), polyvinil alcohol (PVA Sigma Aldrich, M.W. 50k-80k) e Isopropanol (Sigma Aldrich > 99.5 %) en relación 35%, 22 %, 1%, 2% y 40 % en peso respectivamente. La tinta preparada se deposita sobre el electrodo girando a 4000 rpm durante 20 segundos. Se depositaron 2 capas de electrodo de cada lado, secando durante 10 min a 100 ° C entre cada depósito y llevó a 900 ° C durante 4 h para obtener una correcta adhesión a nivel de la interfase electrodo-electrolito, obteniéndose así las celdas simétricas para las medidas electroquímicas de EIS.

2.2.3. Producción de cintas cerámicas por tape casting y screen printing

Para las medidas de potencia (celda completa cátodo- electrolito – ánodo) fue necesario el uso de técnicas de procesamiento de cerámicas un tanto más compleja que la anterior ya que la reología de las suspensiones preparadas y el procesamiento térmico es sustancialmente diferente de la descrita para spin-coating.

Se utilizaron las metodologías de screen-printing [46,47] y tape-casting [48–50]. Para usar estas técnicas fue necesario realizar una capacitación en FIAXELL SOFC Technologies, en el EPFL en Lausana, Suiza. Cabe destacar que la configuración de las celdas completas utilizadas en las medidas de potencia, se caracterizan por ser celdas soportadas en el ánodo. Esta metodología permite reducir significativamente el espesor del electrolito, disminuyendo las pérdidas Óhmicas asociadas al mismo.

Las dispersiones para la preparación de las cintas cerámicas (tapes) se realizaron mezclando NiO, YSZ y dispersante comercial (todos de FIAXELL SOFC Technologies) en cantidades 50 %, 15 % y 35 % respectivamente, dejándose en agitación durante 24 h. A la preparación anterior se le adiciona un 20 % en peso de binder comercial (FIAXELL SOFC Technologies) ajustando la viscosidad de la mezcla utilizando agua destilada en determinadas ocasiones. La mezcla se transfiere a un molino de bolas de YSZ (de diferentes radios) donde se deja homogeneizar durante 24 h. El fluido preparado se deposita sobre una superficie de Mylar (tereftalato de polietileno, PET) colocada sobre un vidrio especialmente tratada (lisa, nivelada y limpia) y haciendo uso de un sistema tipo “doctor blade” [49] se extiende una fina capa (de espesor conocido y previamente calibrado en la herramienta antes mencionada).

La cinta se deja secar durante 72 h a temperatura constante (21 °C) ajustada con un equipo de aire acondicionado. Una vez que la misma se convierte en una cinta plástica que puede ser retirada sin esfuerzo del Mylar, se corta en discos (diámetro calibrado) utilizando un sacabocados industrial. Los discos se colocan entre planchas de alúmina cuadradas y son llevados al horno. Se utilizó un programa de rampa de temperatura, partiendo de temperatura ambiente alcanzando los 400 °C a 5 °C.min⁻¹ y permaneciendo a esta temperatura durante 2 h. En esta etapa del programa ocurre la combustión del binder. En la segunda etapa se parte de la temperatura anterior y se llega a 1400 °C con una rampa de 5 ° C/min, permaneciendo durante 24 h de manera de obtener cerámicos

densos aptos para depositar el electrolito y el electrodo por screen-printing. La figura 2.2 a) y b) muestra de forma esquemática la cinta y los discos obtenidos de la misma

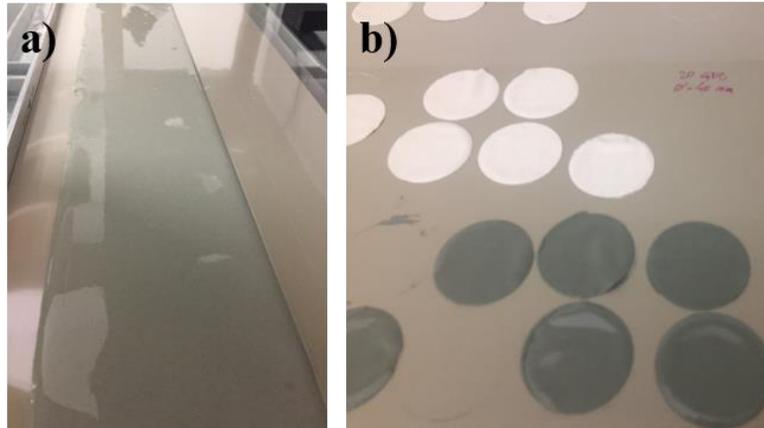


Fig. 2.2: a) Tape cerámico de NiO-YSZ, b) Tape de NiO-YSZ y GDC cortados circularmente previos a la etapa de sinterizado.

Sobre los ánodos preparados se depositan las tintas haciendo uso de un equipo de screen-printing comercial (proporcionado por FIAXEL SOFC Technologies). El equipo es similar en operativa a un bastidor utilizando en serigrafía. Compuesto de una rejilla la cual se coloca sobre el disco sinterizado, se deposita la tinta preparada y con una espátula de silicona se esparce la misma sobre el material. Se genera sobre el electrodo anódico, una fina capa de electrolito sinterizada posteriormente. Una vez densificado, se procede a depositar el electrodo el cual se calienta a una temperatura final de 900 ° C utilizando una rampa de 10 ° C/min.

Las medidas realizadas en configuración de celda completa se hicieron con celdas comerciales proporcionadas por la empresa FIAXELL SOFC Technologies. Estas celdas son soportadas sobre el ánodo compuesto por un CERMET de NiO-YSZ y un depósito de electrolito de GDC de espesor ~ 15 μm aproximadamente. Los cátodos se depositaron sobre esta superficie como tinta según se detalla en párrafos anteriores.

2.2 Técnicas de Caracterización

2.2.1. Difracción de Rayos X (XRD) de polvos.

La difracción de rayos X es una técnica que permite obtener información estructural cuantitativa sobre las fases presentes en un polvo policristalino, su composición cristalina, grado de textura, posiciones atómicas de átomos en la red, dimensiones, distancias y ángulos de enlace en un arreglo atómico ordenado, etc.

Específicamente, la XRD se define como la alteración de la dirección de propagación, amplitud y fase de la radiación electromagnética (en el rango de rayos X de 0.1 a 10 Å), como consecuencia de su interacción con los átomos del arreglo cristalino.

Los cristales son arreglos de átomos ordenados de largo alcance donde se observan motivos atómicos repetitivos simétricos, donde pueden observarse simetría de traslación, rotación, reflexión, etc). Para los cristales convencionales puede definirse una unidad mínima llamada celda unidad, que contiene al mínimo conjunto de átomos que se precisan para describir a un cristal utilizando únicamente la simetría traslacional del cristal. En ciertas condiciones las posiciones de los átomos en el cristal producen que los rayos X dispersados en un experimento estén en fase, es decir, la diferencia de caminos entre los haces difractados por los átomos del cristal es equivalente a un número entero n de longitudes de onda λ , dada por la ley de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

Donde d es la distancia entre los planos (hkl) del cristal, θ_{hkl} el ángulo incidente formado entre la radiación y los planos hkl, n un número entero y λ la longitud de onda de la radiación incidente.

La intensidad observada en un pico de un diagrama de DRX depende de muchos factores, pero principalmente del Factor de estructura (F_{hkl}), que es una medida de la amplitud del campo eléctrico difractado por todos los átomos en una celda unitaria (mínima unidad estructural que a través de operaciones de traslación reproduce todo el cristal) en función de sus posiciones, su ocupación, el tipo de átomo y el plano considerado.

De la ley de Bragg se deduce que utilizando un experimento de XRD pueden conocerse las distancias interplanares de un arreglo determinado de átomos. La posición de los picos en el

diagrama determina esta magnitud, pudiendo estudiar cómo evoluciona una determinada estructura cuando se varía la temperatura, la presión o las condiciones atmosféricas (oxidante o reductora) en la que se encuentra.

Las SOFC están compuestas básicamente por materiales cerámicos cristalinos en contacto íntimo a nivel de una interfase. La estabilidad mecánica y química de las mismas, así como su compatibilidad (si existe o no reacción con formación de fases cristalinas nuevas entre componentes) pueden ser estudiadas con esta técnica. La performance electroquímica de estos dispositivos se encuentra estrechamente relacionada con las propiedades estructurales de dichos sólidos. El transporte electrónico e iónico en estas estructuras generalmente dependen de la simetría del arreglo atómico del material. Ejemplo de esto último son las transiciones de fase, fenómenos que implican un cambio en la simetría provocando desorden u ordenamiento de átomos o vacancias de átomos (defectos puntuales), y en consecuencia, modificaciones en propiedades asociadas al transporte dentro del cristal [51,52].

El método de Rietveld [53–57] consiste en realizar un ajuste por el método de mínimos cuadrados de un diagrama experimental con uno calculado con un modelo que incluye todos los parámetros que influyen en la formación del patrón de difracción, según la ecuación (de Rietveld):

$$y_{ci} = \sum_j \sum_{hkl} L_{hkl} I_{hkl} \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} A + y_{bi}$$

En el modelo, y_{ci} es la intensidad calculada para el paso i , I_{hkl} es la intensidad de la reflexión hkl de una determinada fase j , $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ una función que modela la forma o perfil de los picos observados, O_{hkl} un factor que modela la orientación preferencial, L_{hkl} el factor de Lorentz polarización y multiplicidad, A un factor de corrección por absorción y y_{bi} una función que ajusta la línea de base o background.

La forma y el ancho del pico son parámetros importantes y comprenden una convolución de contribuciones intrínsecas de la muestra que incluye la microestructura, defectos cristalinos, morfología, entre otras y de contribuciones instrumentales como la alineación, la geometría del

experimento, la distribución espectral de la radiación incidente y la presencia de rendijas u otros elementos ópticos.

El análisis cualitativo inicial utiliza algoritmos de búsqueda – ajuste para comparar diagramas experimentales con otros almacenados en una base de datos compilada por el ICDD – (International Centre for Diffraction Data) llamada Powder Diffraction File (PDF2). Es necesario contar con un modelo inicial cercano al final para ajustar los datos experimentales con el método de mínimos cuadrados. Esto incluye un modelo estructural cercano al real de todas las fases cristalinas de la muestra, por lo que deben identificarse estas antes de comenzar. De no contar con modelos para todas las fases será posible, determinando la celda unidad estructural, ajustar el diagrama mediante otra metodología como el refinamiento de Le Bail [58] aunque en este caso no será posible cuantificar la composición química de las fases cristalinas presentes en la muestra.

Se utilizó el software GSAS II [59] para realizar los refinamientos. La calidad de los ajustes se evaluó utilizando los siguientes parámetros y siguiendo las guías sugeridas en [60]:

Factor de perfil ponderado o de peso:

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_{oi} - y_{ci}]^2}{\sum_i w_i [y_{oi}]^2} \right\}^{1/2}$$

Bondad de ajuste:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

$$R_{exp} = 100 \left\{ \frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i [y_{oi}]^2} \right\}^{1/2}$$

Donde w_i representa un factor de peso para cada punto del diagrama, siendo en general el inverso de la varianza de la intensidad observada, y_{oi} la intensidad sin contar el background, y_{ci} la intensidad calculada por el modelo y $(N-P+C)$ el número de grados de libertad.

Los experimentos de XRD de polvos a temperatura ambiente se realizaron en el Centro de Análisis por Difracción de Rayos X (CADIFRAX) de la Facultad de Química, utilizando un difractómetro

Rigaku ULTIMA IV con radiación de Cu $K\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) operando a 40kV/30 mA en geometría $\theta - \theta$ Bragg – Brentano. Para la determinación de la reactividad y estabilidad de los cerámicos se colectaron datos en el Centro Atómico Bariloche utilizando un difractor X Empyrean Panalytical, con radiación de Cu $K\alpha_{1,2}$ con una cámara de alta temperatura acoplada, la cual se programó con una rampa de $10^\circ \text{ C.min}^{-1}$ en aire, desde 650° C hasta 850° C . En términos generales en ambos equipos los datos se colectaron entre 10 y 110° en 2θ utilizando un paso de 0.02° y colectando datos por 2 segundos por paso.

2.2.2 Difracción de rayos X utilizando radiación sincrotrón.

Los sincrotrones son grandes instalaciones que producen radiación (también llamada luz sincrotrón) mediante el uso de un acelerador de partículas cargadas (generalmente electrones) que se almacenan orbitando a velocidades cercanas a las de la luz en un anillo en alto vacío. La aceleración de estas partículas, al ser sometidas a un campo magnético perpendicular a su trayectoria que las mantiene en su órbita, produce emisión de radiación en un amplio rango de energías (desde rayos infrarojos hasta rayos X duros) llamada luz sincrotrón [61].

Para realizar medidas de DRX alta calidad y resolución se propusieron (solicitando tiempo de haz), aprobaron y ejecutaron dos proyectos experimentales en la línea D10B – XPD de difracción de rayos X de polvo al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Brasil [62]. El instrumento de la línea se configuró en geometría $\theta - 2\theta$ con la muestra montada sobre un porta muestras plano giratorio, colocado dentro del horno ARARA con ventanas ópticas de Mylar, en atmósfera de aire sintético y utilizando un detector lineal MYTHEN 1000 colocado en el brazo 2θ a ~ 1050 mm de la muestra.

Se trabajó con una energía del haz de rayos X incidente de aproximadamente de 10 keV o su equivalente con una longitud de onda de $1.2385(1) \text{ \AA}$. Esta fue determinada realizando un ajuste de Rietveld de datos colectados sobre una muestra de Y_2O_3 99.999% de pureza calentado por 72 h a 1200° C cuyos parámetros de celda y microestructura se conocen exactamente. Se midieron los patrones de difracción entre 350 y 750° C , subiendo en temperatura y manteniéndola por tiempos largos para obtener datos de calidad y observar la evolución de los parámetros de celda

en función de la misma. De cada diagrama ajustado y refinado, se determinaron los parámetros de celda y a partir de una regresión lineal se calcularon las pendientes y los coeficientes de expansión térmica cristalográficos (TEC) como:

$$TEC_i = \frac{di}{dT} \cdot \frac{1}{i} \quad \langle TEC \rangle = \frac{2TEC_{ab} + TEC_c}{3}$$

Donde TEC_i representa el coeficiente de expansión térmica cristalográfico para el parámetro de celda i , TEC_{ab} el promedio de los valores de a y b y $\langle TEC \rangle$ el valor medio.

Se colectaron diagramas de difracción cortos, de 1 minuto de duración, en intervalos de temperatura entre 700 y 300 ° C *in situ* durante el proceso de enfriamiento de la muestra con una rampa de 3° C.min⁻¹, con el fin de evidenciar posibles transiciones de fase y estimar con más precisión su temperatura o cambios en la composición cristalina de la muestra producto de las altas temperaturas. Los valores de TEC obtenidos se compararon con los reportados en bibliografía para perovskitas con deficiencia de oxígeno que contienen cobalto en su estructura. Estas últimas según se reporta, son las que presentan mejor performance electroquímica como cátodos de celda de combustible.

Como se menciona en la sección introductoria, el material del cátodo no debe reaccionar con el electrolito ya que esto conduciría a la formación de especies, que, en la mayoría de los casos, dificulta el transporte iónico a nivel de la interfase.

La reactividad química se evaluó mezclando en todos los casos el material catódico (REBCO) y el electrolito GDC, en proporciones aproximadas 1:1 en peso respectivamente pesadas exactamente. En una primera instancia la mezcla se calienta a 850 ° C durante 48 h, en aire, utilizando una rampa de subida 10 °C.min⁻¹. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se mide por XRD con el fin de evaluar la presencia de reflexiones que correspondan a fases secundarias producto de la reacción entre los materiales.

En una segunda instancia el ensayo de reactividad se realizó midiendo XRD in situ, mientras se aumentaba la temperatura. La mezcla REBCO:GDC de idéntica composición a la anterior, se calentó en una cámara Anton Paar HTK-10 de alta temperatura, colocada dentro de un difractor X Empyrean Panalytical, con una rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las características microestructurales, los tamaños y morfología de las partículas de los cerámicos preparados, las interfaces entre materiales depositados, la porosidad y otros aspectos relevantes que definen prácticamente gran parte de la actividad catalítica, pueden evaluarse mediante Microscopía Electrónica de Barrido [63].

Las muestras se caracterizaron en colaboración con el Grupo de Caracterización de Materiales del CAB. Allí se utilizó un microscopio de emisión de campo FEI Nova NanoSEM 230.

La morfología de las partículas, así como la superficie disponible (específicamente los sitios catalíticamente activos) para que ocurra la ORR, son variables relevantes que determinan el comportamiento electroquímico de los materiales empleados como cátodos. Entendiendo que una disminución en el tamaño de partícula, en términos generales, conduce a un aumento en la superficie específica y por ende una mejor actividad catalítica, conduce también a un aumento en la reactividad. El aumento en la superficie también permite una mayor difusión iónica entre fronteras de grano, facilitando procesos de transporte iónico entre distintas estructuras cristalinas, pudiendo conducir a la formación de fases no deseadas, ya sea porque estas impidan el transporte de portadores de carga o tengan diferencias significativas en sus módulos de coeficiente de expansión térmica y debiliten los dispositivos.

De forma cualitativa, se midieron las distribuciones de los tamaños de partícula utilizando el software ImageJ [64] con imágenes tomadas en un microscopio electrónico PHILIPS SEM 515 (con filamento de W) equipado con un espectrómetro EDS GENESIS 2000 en el CAB. Para realizar

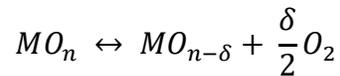
las medidas en el SEM, a las muestras se les depositó una capa de Au por *sputtering*, para evitar la acumulación de carga.

2.2.4. Análisis Termogravimétrico (TGA).

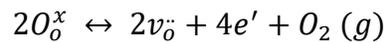
La termogravimetría permite estudiar las variaciones de masa que experimenta un material cuando se somete a un proceso térmico determinado en una atmósfera determinada [65]. Tanto la concentración de vacancias de oxígeno como su evolución en función de la temperatura son parámetros que determinan una de las etapas limitantes de la ORR. La pérdida de masa (específicamente oxígeno molecular) asociada al aumento de la temperatura por parte de la perovskita, implica no solo la posible formación de defectos sino también un cambio en el estado de oxidación en los metales de transición de valencia mixta.

A consecuencia de esto, puede modificarse el comportamiento electrónico del sólido, siendo beneficioso o no, para el transporte de portadores de carga, vacancias y otro tipo de defectos según sea la muestra.

El proceso estudiado puede representarse como:



La evolución de oxígeno plantea indirectamente una reducción, que puede esquematizarse como una compensación redox tipo Shottky de la forma (representado en notación de Kröger-Vink [66]):



donde

$$K_{red} = [v_o^{\cdot\cdot}]^2 [e']^4 * p_{O_2}$$

Se deduce de la expresión anterior, que la pérdida de oxígeno trae asociado un aumento en la concentración de defectos puntuales (vacancias de oxígeno) en la estructura cristalina. La

concentración de vacancias y la movilidad de estas en la estructura también son parámetros relevantes en las etapas limitantes de la ORR.

Independientemente del método que se utilice para medir el potencial químico en la fase gaseosa, los experimentos realizados en condiciones de equilibrio suelen tardar varias horas, ya que intervienen procesos de difusión iónica e intercambio de oxígeno a nivel superficial. En esta tesis se realizaron las medidas en condiciones dinámicas, donde el arreglo experimental intenta reproducir las condiciones operativas de una SOFC.

Los TGA se midieron utilizando un equipo NETZSCH STA 449F5, en el CURE, Rocha. Se realizó una corrección por aire utilizando un crisol de Pt-Rh en atmósfera de aire a una tasa de calentamiento de $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ y un flujo de aire de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Se pesaron 30 mg de las muestras y se midió en un rango de temperatura de $(20 - 950)^\circ \text{C}$ a la misma tasa empleada en la corrección.

2.2.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La impedancia de los sistemas electroquímicos puede ser definida como la relación entre el voltaje y la corriente (alterna) que atraviesa el mismo. Al igual que la impedancia de un circuito eléctrico, es una magnitud compleja con módulo y fase que presenta una dependencia con la frecuencia de trabajo [67–69]. Como los sistemas electroquímicos funcionan en condiciones dinámicas, la corriente de respuesta medida, no varía linealmente con el voltaje aplicado (no sigue la ley de Ohm). En términos generales, la configuración más utilizada para medir este tipo de sistemas consiste en aplicar un voltaje (o corriente) sinusoidal de pequeña amplitud y medir la fase y la amplitud (módulo) de la corriente (o voltaje) resultante. La figura 2.3 muestra el arreglo experimental utilizado:

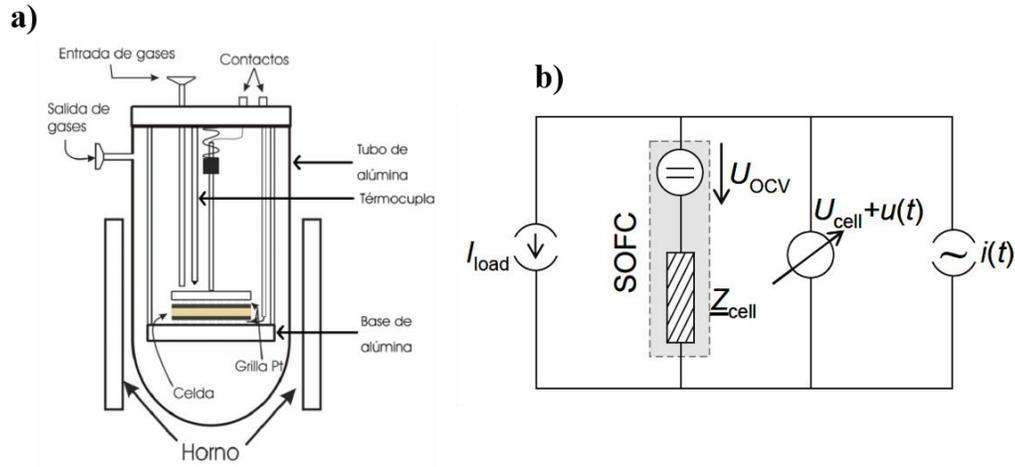


Fig. 2.3: a) arreglo experimental para las medidas de EIS y b) configuración del circuito eléctrico.

El experimento consiste en superponer una corriente de pequeña amplitud, de la forma:

$$i(t) = i_o \text{sen}(\omega t)$$

A una corriente de carga definida i_{carga} y medir el voltaje de respuesta:

$$u(t) = u_o(\omega) \text{sen}[(\omega t + \varphi(\omega))]$$

Del cociente entre las magnitudes anteriores se determina la impedancia compleja $Z(\omega)$:

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{u_o(\omega)}{i_o} e^{j\varphi(\omega)} = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} = \text{Re}\{Z(\omega)\} + j\text{Im}\{Z(\omega)\}$$

Donde $\omega = 2\pi f$ [s^{-1}] representa la frecuencia angular y $\varphi(\omega)$ el defasaje (en función de la frecuencia) entre el voltaje y la corriente. A las componentes reales e imaginarias de la impedancia suele representárselas como Z' y Z'' respectivamente.

Los espectros obtenidos se pueden graficar como Z' vs $-Z''$ (diagrama de Nyquist) o $|Z|$ vs $\log(\omega)$ o φ vs $\log(\omega)$ (diagramas de Bode) como se muestran de manera ilustrativa en la figura x:

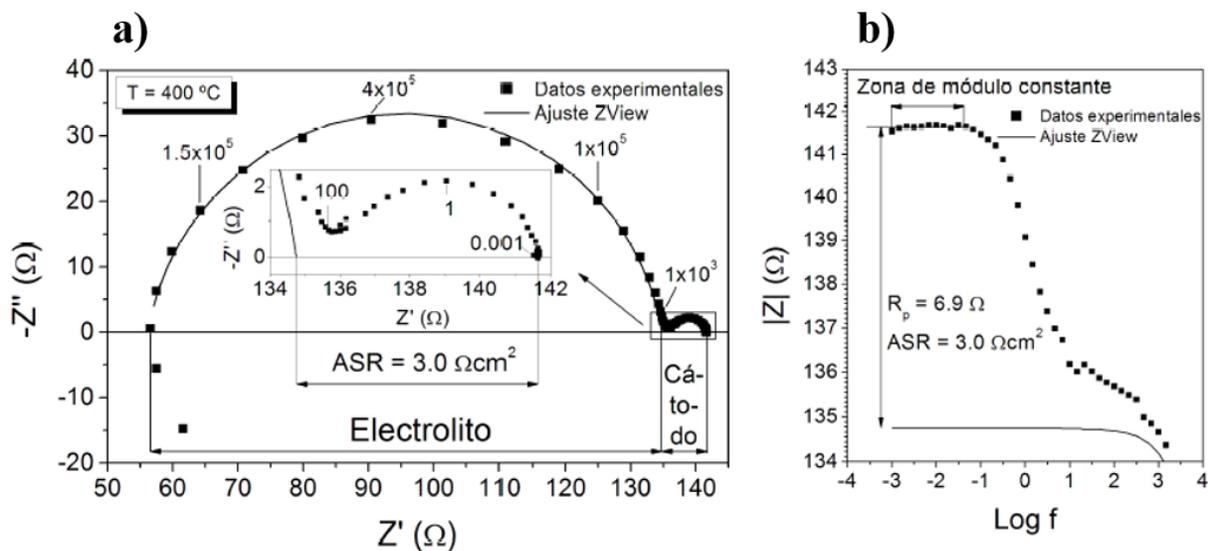


Fig.2.4: a) Diagrama de Nyquist y b) Diagrama de Bode. Adaptadas de [8]

La diferencia entre la intercepción del arco a alta y baja frecuencia con el eje $Z''=0$ se denomina Resistencia de Polarización (R_p) de la celda [46,70–72]. La R_p está compuesta por la suma de todas las contribuciones resistivas individuales que reflejan cada una de las etapas de la reacción (adsorción/desorción de especies, reacción electroquímica, transporte iónico, etc.) que tiene lugar en el electrodo o la celda completa, es decir, es una medida de su sobrepotencial. Lógicamente se buscarán aquellos materiales que presenten los menores valores de R_p a las más bajas temperaturas posibles.

En esta tesis se estudió el comportamiento de los materiales como cátodos en configuración de celda simétrica. Las celdas simétricas contienen dos electrodos del mismo material, es decir se deposita a ambos lados del electrolito, el cerámico en estudio.

Con los valores determinados de R_p y teniendo en cuenta lo antes mencionado se calcula la resistencia de área específica (ASR) como:

$$ASR = \frac{R_p * S}{2}$$

Donde S es la superficie geométrica de cada electrodo.

Como los fenómenos de transporte observados tienen un comportamiento tipo Arrhenius, los valores de ASR obtenidos para cada material, se grafican como $\log(\text{ASR})$ vs $1/T$ [K^{-1}] para obtener un modelo lineal donde la pendiente representa la energía de activación (E_a/R).

Las medidas de EIS presentadas en este manuscrito se realizaron en el Departamento de Caracterización de Materiales del CAB con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30 (Echochemie) acoplado a un módulo FRA2 que permite frecuencias comprendidas entre 1 MHz y 10^{-6} Hz. Se utilizó una señal de voltaje alterno de 10 mV de amplitud, a OCV, tomando 6 puntos de medida por década, en atmósfera de aire. Se utilizaron mallas de platino como colectores de corriente. También se realizaron medidas de EIS sobre celdas de testeo en condiciones preliminares en el instrumento VERTEX 10A Potentionstat-Galvanostat de IVIUM Technologies. La muestra se colocó en un portamuestras con conectores de malla platino y conexiones eléctricas y de gases Probostat de NORECS con control de temperatura, en un horno vertical ELITE del Cryssmat-Lab./DETEMA.

Es importante destacar que las muestras se dejaron al menos 1 h a las temperaturas de trabajo programadas para que el sistema alcance el equilibrio térmico y las medidas sean reproducibles.

2.2.5.1 Elementos de Circuito equivalente (ECE)

El método más utilizado para analizar los datos de EIS consiste en ajustar los espectros obtenidos utilizando elementos de circuito eléctrico como: resistencias, capacitancias e inductancias entre otros. Es posible conectar estos elementos (en serie o paralelo) y armar un circuito similar eléctrico que modele los procesos electroquímicos que tienen lugar en estos sistemas. Generalmente se menciona que los mismos describen la “función de transferencia” del sistema en estudio [73].

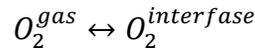
Los elementos seleccionados para realizar el ajuste representarán las etapas y sus contribuciones a la reacción de reducción de oxígeno (ORR). La ORR [74] es un conjunto complejo de procesos acoplados y co-limitados que tienen lugar sobre la superficie del electrodo, el bulk y la interfase electrodo – electrolito y que conectados de cierta manera, comprenden un modelo que representa los procesos electródicos. Cada uno de los elementos utilizados, es la solución a diferentes ecuaciones diferenciales que representan los procesos de transporte, transferencia de carga, etc. El

comportamiento de cada uno de los elementos utilizado comprende lo que se conoce como el modelo de Adler – Lane – Steele (ALS) [67,74–78].

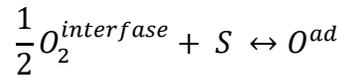
El modelo que fue desarrollado para explicar la impedancia eléctrica de electrodos MIEC, porosos, de espesor semi-ininito y homogéneos a escala macroscópica (macro-homogéneos) aplica al tipo de cátodos que se estudiaron en esta tesis.

La ORR puede resumirse en notación de Kröger-Vink [66] como:

- a. Difusión del oxígeno molecular dentro de la microestructura porosa del electrodo.

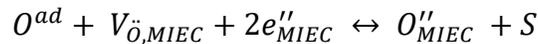


- b. Adsorción/Desorción de O_2 molecular y su posterior disociación, etapa que, en algunos materiales, ocurre en simultaneo.



La expresión de la impedancia de esta etapa supone que la resistencia de polarización es proporcional a la presión parcial de oxígeno según: $R_{ads} \propto p_{O_2}^{-1}$ si el proceso se puede modelar mediante una isoterma de adsorción de Henry [79][80].

- c. Transporte de las especies electroactivas generadas en la etapa anterior hacia la región de la interfase. En los materiales que presentan conductividad mixta (MIEC) esta etapa involucra dos pasos: la reacción de transferencia de carga (redox) y la incorporación de las especies reducidas a la estructura del electrodo (bulk) y posterior difusión de estas.



Donde se espera una relación $R \propto p_{O_2}^{\pm m}$. El signo y el valor de m dependerán de si la adsorción es o no de carácter disociativo [70,81].

- d. Incorporación de las especies reducidas al electrolito. Los aniones oxo (O^{2-}) son transportados de un compartimiento al otro a través del electrolito cerámico denso cerrando el circuito.



los valores de la resistencia son proporcionales a la presión parcial de oxígeno de la forma: $R \propto p_{O_2}^{\pm\frac{1}{4}}$ y $R \propto p_{O_2}^{\pm\frac{1}{2}}$ [70,81].

Los fenómenos descritos anteriormente pueden ser modelados utilizando los siguientes ECC:

1. Resistencia en serie (**R_{elec}**): representa la contribución óhmica del electrolito utilizado y no guarda relación alguna con el electrodo. Cuando se realiza el ajuste, el valor se obtiene del corte con el eje real ($\omega \rightarrow \infty$).
2. Paralelo compuesto por una Resistencia y un elemento de fase constante (**CPE**): Este subcircuito (**R||CPE**) representa físicamente los procesos de difusión de gases, adsorción y reacciones de transferencia de carga en materiales conductores electrónicos. Particularmente, el CPE puede considerarse como un capacitor de placas no ideal. La expresión de la impedancia en función de la frecuencia de este par puede representarse como:

$$Z_{R||CPE}(\omega) = \frac{R}{1+RQ^{-1}}, \text{ con } Q(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^{n_Q}Y_Q}$$

Con $0 \leq n_Q \leq 1$, si $n_Q = 1$, se obtiene la respuesta de un capacitor ideal, mientras que si el parámetro vale 0, se la contribución capacitiva desaparece. La figura 2.5 muestra la evolución del espectro de impedancia en función del parámetro n_Q .

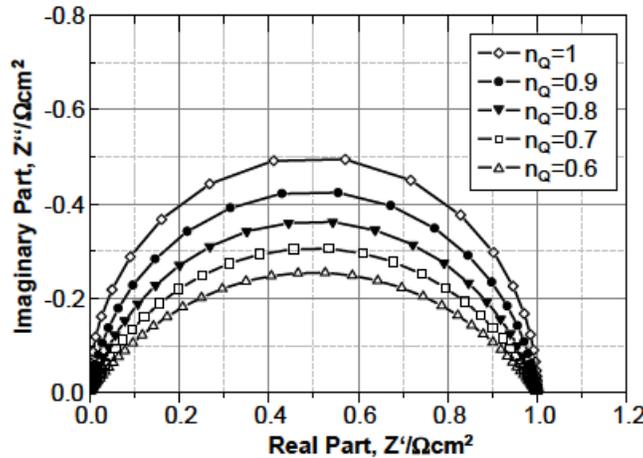
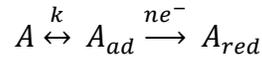


Fig.2.5: Diagrama de Nyquist de un elemento R||CPE para diferentes valores de n_Q . Extraído de [73]

3. Elemento de Gerischer (**G**) [82]: Este elemento de circuito representa la respuesta de un circuito de corriente alterna (y continua) cuando ocurre una reacción química seguida de un proceso electroquímico. En literatura se trata a este elemento como el que explícitamente describe el comportamiento de electrodos porosos que tienen conductividad mixta donde la mayor contribución a la impedancia está determinada por las etapas de intercambio de oxígeno superficial y la difusión iónica en el bulk [83] representada como:



La expresión matemática que representa esta contribución es:

$$Z_G(\omega) = \frac{R_{chem}}{\sqrt{1 + j\omega t_{chem}}}$$

Donde R_{chem} y t_{chem} representan la resistencia y la constante de tiempo, termodinámica y cinética, de transporte y cinética de superficie respectivamente [77]. La magnitud R_{chem} presenta una relación inversa con el coeficiente de difusión y la constante de intercambio superficial de oxígeno [73], es decir que será un parámetro que brinde información indirecta de la concentración y movilidad de las vacancias en este tipo de procesos.

La figura – muestra un diagrama de Nyquist de un elemento de Gerischer.

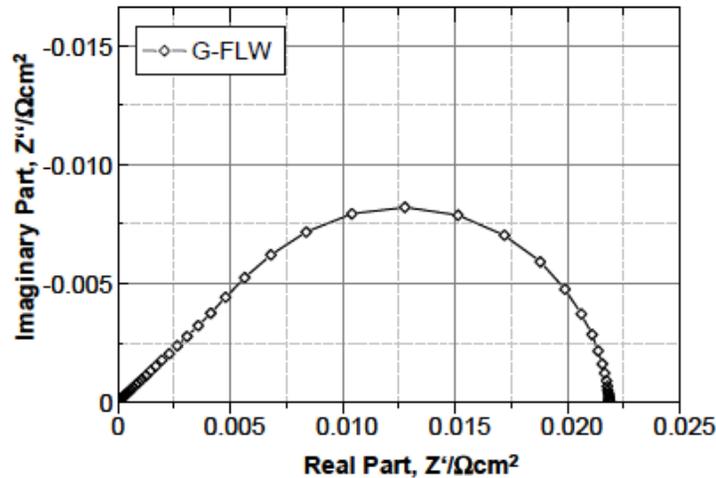


Fig.2.6: Espectro de impedancia de un G con valores simulados. Tomado de [73].

La combinación de los distintos ECE anteriores, genera lo que se denomina un circuito equivalente modelo (ECM). Los valores calculados del ECM se obtienen utilizando el software Z-View [84], el cual utiliza un algoritmo de ajuste de mínimos cuadrados no lineal en variable compleja (CNLS), que minimiza el valor de la suma:

$$Q(\underline{p}) = \sum_{k=0}^{N-1} \left[w_{k,r} (\Phi'(\omega_k, \underline{p}) - Z'(\omega_k))^2 + w_{k,i} (\Phi''(\omega_k, \underline{p}) - Z''(\omega_k))^2 \right] \rightarrow Min$$

Llegado este punto, es de notoria importancia destacar que una combinación determinada de ECE que ajusten correctamente una distribución de puntos no tiene porqué ser exactamente única, ya que puede ser posible ajustar un espectro de impedancia con más de un circuito, siempre y cuando los circuitos propuestos tengan significado físico.

2.2.5.2 Función Distribución de Tiempos de relajación (DRT)

Otro enfoque para analizar los mismos datos, es el cálculo de la función de distribución de los tiempos de relajación (DRT). El análisis mediante DRT convierte la impedancia en función de la frecuencia en una función cuyo dominio es el tiempo, mostrando el tiempo de relajación de los fenómenos electroquímicos del sistema considerado.

El circuito finito de Voigt [85] se utiliza para representar los datos de impedancia obtenidos cuando los espectros pueden ajustarse a una serie de n elementos $R||C$, donde la expresión de la impedancia es:

$$Z(\omega) = R_0 + \sum_{k=1}^n \frac{R_k}{1+i\omega\tau_k}$$

Con $\tau_k = R_k C_k$, el tiempo de relajación de cada proceso (R_k la resistencia de polarización de cada proceso) y R_0 la componente óhmica de la resistencia. Si se grafican los valores de las resistencias en función de los logaritmos de los tiempos de relajación se obtiene una distribución de puntos discreta que se asemeja a una Gaussiana.

Si se generaliza lo anterior para un número infinito de elementos, en lugar de valores discretos de (R_k vs τ_k), se obtiene una variación continua $R(\tau)$, conocida como función distribución de los

tiempos de relajación. El valor de la abscisa del máximo de la distribución corresponde a la constante de tiempo de relajación.

La impedancia del circuito haciendo esta generalización convierte:

$$Z(\omega) = R_0 + \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)}{1+i\omega\tau_k} d\tau$$

Se puede deducir de la expresión anterior que las unidades de $G(\tau)$ corresponden a $\Omega \cdot s^{-1}$

La ecuación anterior es una integral de Fredholm de primera especie donde el problema puede resolverse aplicando varias metodologías matemáticas (Transformada de Fourier [86], Regularización de Tikonov [87], Enfoque Bayesiano [88] o Máxima Entropía [89]). Para un set de datos de impedancia puede resolverse la integral y determinar de forma numérica $G(\tau)$.

El estudio de la evolución de la función $G(\tau)$ con la temperatura describe el comportamiento del sistema en términos de frecuencias, pudiendo observar que ocurre con la velocidad de los procesos electroquímicos y cómo se modifican éstos. Teniendo en cuenta que:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_c}$$

con f_c la frecuencia característica del proceso.

Mediante el estudio de DRT pueden discriminarse dos frecuencias de relajación similares ya que estos originarán en la distribución, dos picos. Para que haya concordancia entre los resultados obtenidos mediante EEC, debe ser coherente el número de elementos de circuito utilizados en el ECM y el número de máximos obtenidos en la función DRT. El uso de esta metodología permite observar como varían los tiempos y las frecuencias a las que tienen lugar las etapas de la ORR sobre los electrodos estudiados y determinar en base al cambio de los mismos cuáles son las etapas que se ven favorecidas o limitan la velocidad de la reacción global cuando varía la temperatura o la pO_2 .

Se utilizó el algoritmo [90] para obtener las funciones DRT a partir de los espectros medidos. A modo de ejemplo se puede observar en la figura 2.7 la metodología resumida de obtención de las expresiones numéricas y analíticas para un elemento R||CPE con diferentes valores de n_Q .

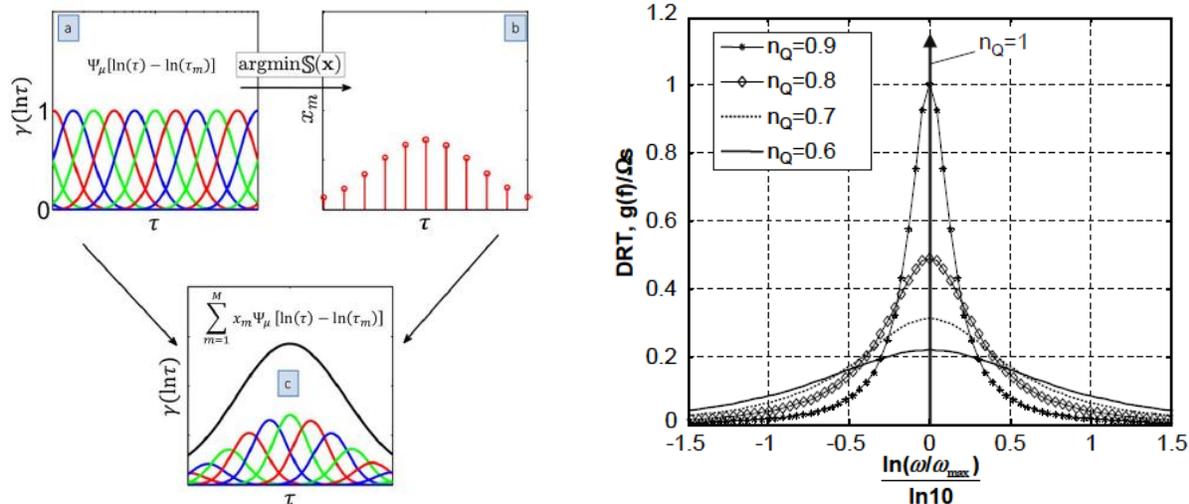


Fig.7.7. a) Método utilizado por el software DRT-tools y b) DRT teórica calculada para R||CPE extraídos de [73,91].

2.2.5.3 EIS vs p_{O_2}

Como se menciona en la sección 2.2.5.1, los valores de R presentan ciertas relaciones con la presión parcial de oxígeno, dependiendo de qué etapa se esté observando de la ORR.

Se colectaron los espectros de impedancia en función de la p_{O_2} midiendo en un rango de valores de $-3 \leq p_{O_2} \leq 1$ utilizando argón como gas portador. La atmósfera se varió de composición intercalando presiones parciales de oxígeno de manera decreciente. Cuando la temperatura se fija, la p_{O_2} se modifica desde una atmósfera de O_2 puro, hasta presiones parciales de 10^{-3} atm. Una vez completado el rango de medidas a una determinada temperatura, los materiales se encuentran en atmósferas altamente reductoras.

El esquema experimental utilizado para modificar la presión de oxígeno consiste en una línea de gases que transporta argón en la cual se modifica la presión parcial de oxígeno agregando dicho gas que proviene de una bomba.

La bomba consiste en un tubo de YSZ recubierto interna y externamente con electrodos de platino poroso. En el interior se hace fluir el gas portador (Ar) y se aplica una corriente eléctrica entre los electrodos del cerámico lo que produce un flujo de oxígeno hacia el interior o el exterior.

Este flujo j_{O_2} , se encuentra relacionado con la corriente que circula por la ley de Faraday:

$$j_{O_2} = \frac{I}{4F}$$

Después de salir de la bomba el oxígeno el gas pasa por un sensor, donde se genera una diferencia de potencial entre los electrodos que depende de la presión parcial de oxígeno siguiendo la ley de Nernst:

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{p'O_2}{pO_2}$$

Donde pO_2 es la presión parcial de oxígeno a la salida del sensor y $p'O_2$ es la presión de referencia (aire). Modificando los valores de corriente se obtienen las diferentes presiones parciales de oxígeno. El esquema experimental utilizado se muestra en la figura 2.8.

Para cada muestra REBCO, se hicieron medidas en tres valores de temperaturas: 600, 700, y 800 °C y para cada valor de temperatura se tomaron 5 puntos de presión parcial de oxígeno diferentes. Las muestras se dejan estabilizar a cada temperatura durante un período de 4 h. Esto conduce a la obtención de una tabla que contiene 5x3x5 (5 puntos de pO_2 x 3 temperaturas x 5 muestras) sets de datos, solamente para los estudios de variación de la EIS con la temperatura y presión parcial de O_2 .

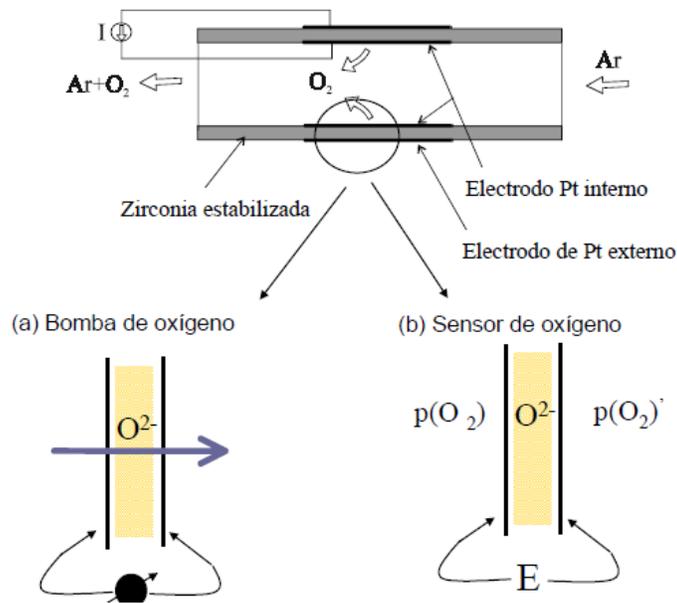


Fig.2.8. Esquema de bomba y sensor de oxígeno para modificación de la pO_2 [92].

2.2.6. Curvas I-V y densidad de potencia en celda completa.

Para evaluar la potencia obtenida en configuración de celda completa se utilizó un equipo de testeo comercial FIAXELL OPEN FLANGES TEST SET UP™ de FIAXELL SOFC Technologies.

El equipo consta de un horno con un controlador de temperatura, un controlador de flujo de masa digital acoplado (SEVENSTAR D07 MFC) a un electrolizador PEAK Precision Hydrogen Trace 250 GC y un sistema de gases controlados por rotámetros para medir el oxígeno.

Se hace circular una corriente continua por la celda y se registran los valores de potencial utilizando un multímetro digital. Con los valores obtenidos se construyen las curvas I-V y se determina la potencia por unidad de superficie como:

$$P = \frac{I \cdot V}{A}$$

Donde A es el área en cm² del electrodo depositado que fue de 1.54 cm² (celda botón de 14 mm de diámetro del depósito del catódico). Se tomaron valores de corriente en un rango entre (0-3.5) A utilizando el set up experimental que se muestra en la figura 2.9.

Se evaluó la potencia de todos los electrodos en configuración Au-REBa₂Cu₃O_{6+δ}|GDC|NiO-Ni| preparados utilizando un flujo de hidrógeno de 150 mL.min⁻¹ en el compartimiento anódico y un flujo de 100 mL.min⁻¹ en el catódico, a tres valores de temperatura: 700, 750 y 800 ° C con una rampa de calentamiento de 5 ° C.min⁻¹.

El programa de calentamiento utilizado implica un calentamiento lento hasta 500 ° C permaneciendo a esta temperatura durante 1 h para eliminar restos de materia orgánica y en la segunda etapa se alcanzan los valores de temperatura antes mencionados. Se utilizó una malla de Au y una esponja de Ni como colectores de corriente en el cátodo y ánodo respectivamente.



Fig.2.9. Equipo para medidas de potencia en configuración de celda completa: (1) Rotámetro para medidas de flujo de O_2 , (2) Controlador de masa digital para medidas de flujo de H_2 , (3) Porta celda con conexiones eléctricas, malla de oro colectora y termocuplas, (4) Potencióstato IVIUM, (5) tubos de entrada de gases y (6) celda completa para medidas de potencia.

Capítulo 3

Discusión de resultados

Caracterización estructural

En este capítulo se realiza una discusión de los resultados obtenidos en la caracterización estructural y microestructural de los cerámicos.

Se informan aspectos como la composición química y los detalles estructurales de las fases obtenidas durante los procesos de síntesis, además de los ajustes de las variables relevantes para optimizar el mismo, el comportamiento estructural de los sistemas cristalinos en función de la temperatura y algunas características interesantes que estarán relacionadas con la performance electroquímica detallada en el capítulo siguiente.

El mismo se resume en las secciones siguientes:

3. Caracterización estructural

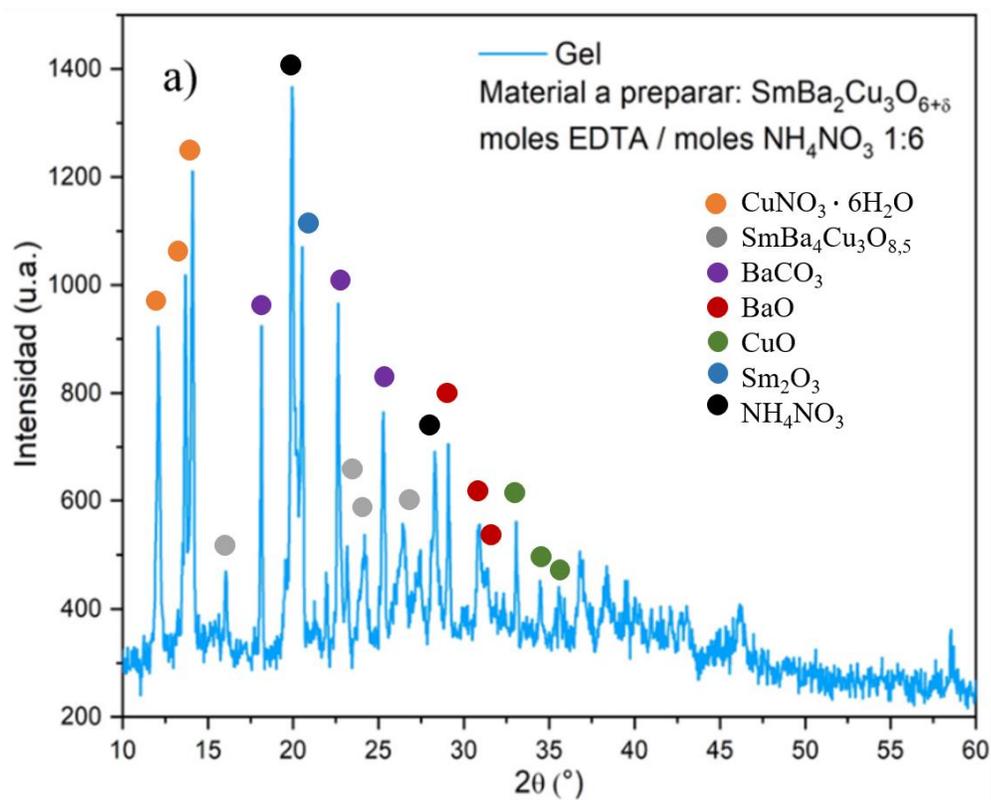
- 3.1. Estudio de los productos de síntesis por auto combustión y optimización de condiciones de síntesis de materiales REBCO.
- 3.2. Determinación del comportamiento de la estructura de REBCO en condiciones de operación de una IT- SOFC.
- 3.3. Armado de celdas simétricas y caracterización de los depósitos por SEM.
- 3.4. Confección de cintas cerámicas y procesamiento tecnológico de materiales para SOFC.
- 3.4. Estudio de la reactividad química electrodo – electrolito mediante DRX de polvo.

3.1. Estudio de los productos de síntesis por auto combustión y optimización de condiciones.

La variación de los parámetros de síntesis, como la relación molar NH_4NO_3 :EDTA y los lantánidos que ocupan la posición A de las perovskitas sintetizadas, conducen a la formación de diversas fases finales.

El proceso de síntesis puede ser entendido en forma esquemática como la formación de un gel compuesto por cationes metálicos formando quelatos con EDTA (que mantiene a los mismos en solución, evitando la precipitación de hidróxidos u otras especies), donde a través de un proceso de combustión, producto de la fusión y descomposición del NH_4NO_3 , es convertido en una mezcla de óxidos y/o la perovskita de interés.

La evaporación sucesiva de agua genera un cambio drástico en la solubilidad de las especies presentes, produciendo la aparición momentánea de fases cristalinas como nitratos de metales de transición, algunos hidróxidos y carbonatos. La figura 3.1 a y b muestra un DRX de una fracción de gel previo a su auto combustión (SBCO) y las cenizas obtenidas post combustión (PBCO).



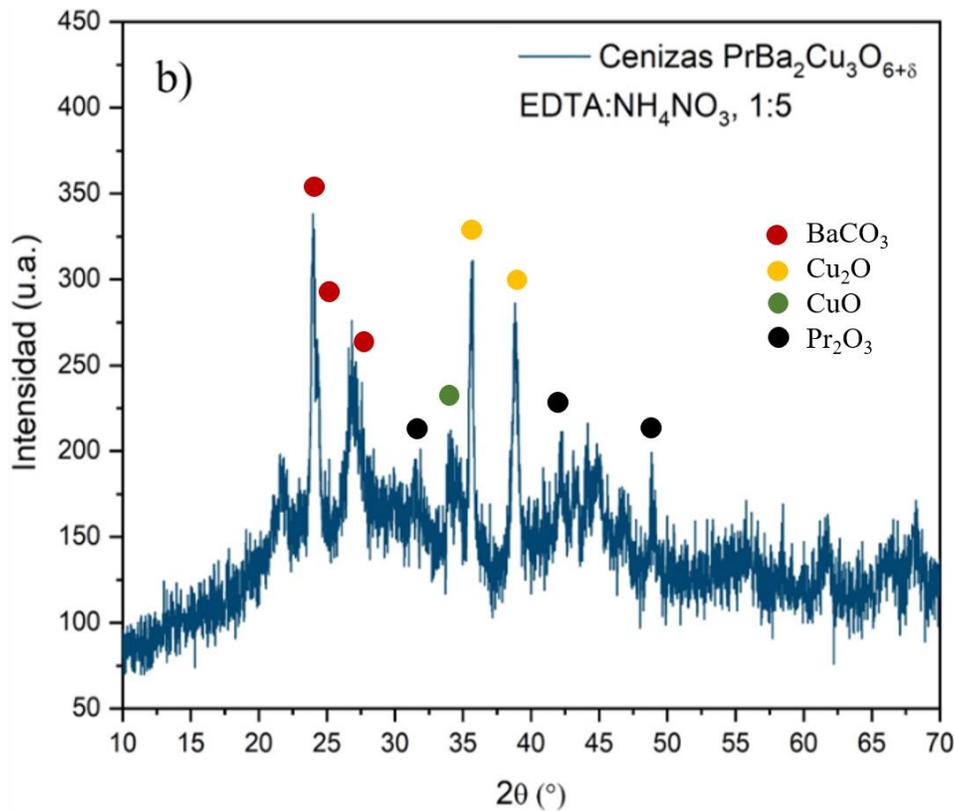


Fig. 3.1. a) DRX de muestra de gel, b) DRX muestra de cenizas obtenidas luego de la auto combustión del gel.

Es importante destacar que independientemente de cual sea la tierra rara que se utiliza, en los diagramas de difracción se observa la formación de las mismas fases. También es importante anotar que estos diagramas de DRX fueron obtenidos a temperatura ambiente, pero durante el proceso de autocombustión nunca se producen las condiciones en que se obtuvieron los diagramas.

La temperatura final (temperatura máxima alcanzada en la combustión) se encuentra vinculada con la relación agregada entre el agente oxidante y la cantidad de combustible, el parámetro $k = \frac{C_o}{C_{NO_3}}$. Específicamente, la cantidad de EDTA debe ser tal, que todos los cationes permanezcan en solución, es decir, se fija agregando una cantidad al menos estequiométrica (1:1), respecto al total de moles de cationes.

Se determinó experimentalmente que la cantidad de NH₄NO₃ agregada determina la temperatura final alcanzada en la combustión. Este hecho se evidencia cuando se estudia la composición de las cenizas en el proceso mediante DRX de polvos como se muestra en la figura 3.2.

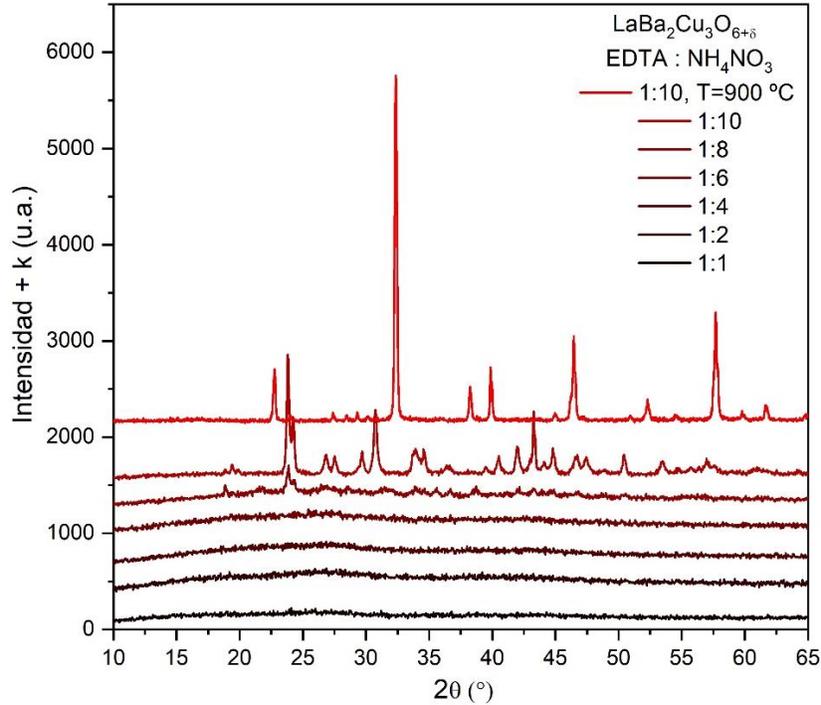


Fig. 3.2. DRX de polvo de la muestra LBCO para distintos valores de k .

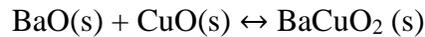
En la figura 3.2 se observa claramente que cuando se utiliza la misma cantidad de NH_4NO_3 que de EDTA ($k = 1$), se obtiene un material amorfo 100 %. El gel no se quema, no hay llama, y se forma una especie de material esponjoso, que luego de alcanzar la temperatura ambiente, puede molerse en un mortero de ágata para formar un polvo fino, compuesto mayoritariamente por restos de material carbonoso y fases amorfas de los metales.

Para relaciones superiores a 1:5, comienza a observarse la combustión moderada del gel y el material formado contiene fases cristalinas. Se observan en el diagrama de la figura 3.2 en $2\theta \sim 24^\circ$, la reflexión (111) de la fase BaCO_3 y en $2\theta \sim 28^\circ$ correspondiente a la (112) del óxido mixto BaCuO_2 .

La temperatura de tratamiento térmico está relacionada no solo con la pureza de la fase final, sino que determina la distribución de tamaños de las partículas obtenidas. Existe, por lo tanto, una relación de compromiso entre pureza – tamaño de partícula. A mayor temperatura, mayor presencia de fase perovskita, pero mayor tamaño de partícula, hecho que será contraproducente

para la performance electroquímica del material (por disminución del área específica en procesos de catálisis heterogénea).

Cuando se trabaja con una relación $> 1:5$, el calentamiento posterior de las cenizas, independiente de cuál sea la tierra rara, conduce a la formación de un sistema compuesto por la perovskita y BaCuO_2 . Los resultados obtenidos mediante DRX evidencian la formación de CuO y BaCO_3 . La descomposición posterior del BaCO_3 (850°C) origina BaO y CO_2 . Los óxidos de bario y cobre reaccionan a altas temperaturas para formar BaCuO_2 según:



La figura 3.3 a) y b) muestran los diagramas obtenidos para una muestra de LBCO y SBCO respectivamente. Se pueden observar las reflexiones del BaCO_3 y las del BaCuO_2 , ampliamente reportado como fase secundaria en la síntesis de HT_{SC} con estructura YBCO 123 [93–95]. La reflexión característica de la fase ortorrómbica Pmmm, el doblete 013, 103 de la perovskita se observa $2\theta \sim 32^\circ$.

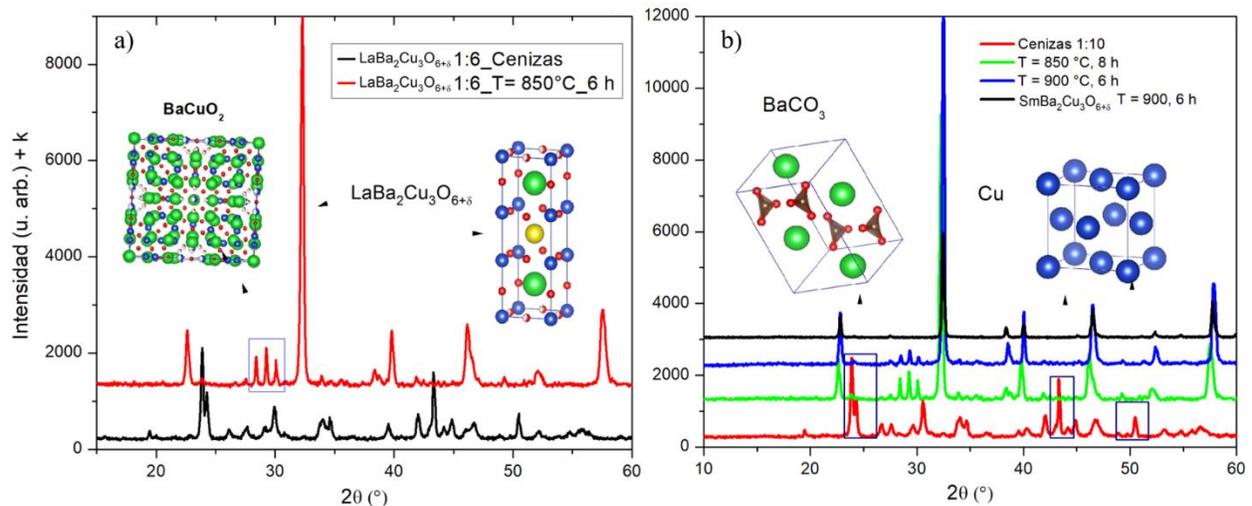


Figura 3.3. a) DRX de una muestra de cenizas de LBCO y calentado a 850°C y b) Estudio sistemático y comparación de una muestra de ceniza de SBCO calentada a 850 y 900°C con la muestra pura.

Los resultados obtenidos en esta primera etapa sugieren que la estructura REBCO **no puede obtenerse sin presencia de fases secundarias en un solo paso**. Es necesario formar primero la ceniza con fases amorfas y luego realizar un tratamiento térmico en aire.

Durante el proceso de combustión los mecanismos de difusión iónica se ven favorecidos debido a las altas temperaturas alcanzadas. Los cationes metálicos presentes reaccionan formando la fase termodinámicamente más estable, la cual varía dependiendo de la temperatura final alcanzada. Un aumento en el contenido de NH_4NO_3 , incrementa la temperatura máxima alcanzada, favoreciendo la formación de fases cristalinas en el sistema, pero no la deseada.

La temperatura a la cual se forma solamente la perovskita triple $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ puede ser estimada mediante cálculos, pero experimentalmente se determina que, si el sistema puede evolucionar hacia una configuración de menor energía libre en forma rápida (formando óxidos, por ejemplo) lo hará. Si los materiales obtenidos en la etapa de síntesis se someten a un tratamiento térmico posterior (a una temperatura determinada) permitiendo la activación de mecanismos de difusión inter-grano, se obtiene la fase deseada con alta pureza.

En términos comparativos, el proceso de combustión que tiene lugar en el vaso es instantáneo en comparación con el tratamiento térmico posterior (~10 segundos vs 6 h) para una temperatura dada, en otras palabras, durante dicha combustión hay un control cinético en la formación de productos, alcanzando mínimos de energía libre locales en el menor tiempo posible, esto se traduce en la formación de fases no deseadas.

Durante la combustión, los cationes carecen del tiempo necesario para migrar y formar la fase más estable termodinámicamente dicho de otra forma, el YBCO no es la fase más estable a esa temperatura por lo que reaccionan con los productos de la descomposición de la materia orgánica. El dióxido de carbono producto de la oxidación o descarboxilación del EDTA genera carbonatos de metales, y el oxígeno producto de la descomposición del nitrato de amonio, forma óxidos metálicos binarios o ternarios.

Cuando se continuó con la síntesis de los otros miembros de la serie, se observó la formación sistemática de carbonato de bario, indicando que independientemente de cuál es el catión de tierra rara de la perovskita, si esta contiene bario en su estructura, este reaccionará y formará las fases secundarias antes mencionadas para las condiciones experimentales utilizadas.

Es importante destacar que para la muestra que contiene Pr, no fue posible obtener la perovskita con una pureza adecuada a través de este método de síntesis. Como última observación, los diagramas de las fases preparadas de PBCO muestran que este catión es el que presenta más variabilidad con respecto al número de fases formadas. Esto puede deberse a que el Pr presenta dos estados de oxidación III y IV en lugar de uno solo III como los restantes lantánidos estudiados, aumentando así el espectro de compuestos (óxidos y/o carbonatos) que pueden formarse.

Como durante el proceso de medida se reportaron en la literatura estudios electroquímicos de la fase $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ y derivados (sustituyendo el Ba por Sr) con distinto contenido de oxígeno como potenciales cátodos de SOFC [96,97], se decidió no proseguir con este catión como miembro de la serie en estudio. En la sección siguiente también se muestra que el polvo de PBCO estudiado muestra orientación preferencial de cristales muy marcada en DRX. Esto impide realizar un correcto ajuste de los diagramas de DRX y realizar un refinamiento de los parámetros estructurales del modelo y poderlos compara con los de las demás tierras raras.

La tabla 3.1 resume las composiciones de las fases preparadas para los distintos cationes

Tabla 3.1: Composición de las muestras cristalinas para los distintos lantánidos en función de la relación EDTA: NH_4NO_3 .

A: Amorfo (sin fases cristalinas detectables por DRX) C: Algunas fases cristalinas.

RE (Ln ³⁺)	Relación						Composición de las muestras (C)
	EDTA: NH_4NO_3						
	1:1	1:2	1:4	1:6	1:8	1:10	
La	A	A	A	A	C	C	BaCO ₃ , BaCuO ₂ , CuO, La ₂ O ₃ , LBCO.
Pr	A	A	A	A	C	C	Pr ₂ O ₃ , Pr ₇ O ₁₁ , BaCO ₃ , CuO, Cu, PrO ₂
Nd	A	A	A	C	C	C	BaCuO ₂ , CuO, NBCO, BaCO ₃ , Nd ₂ O ₃ .
Sm	A	A	A	C	C	C	BaCuO ₂ , SBCO
Gd	A	A	A	C	C	C	BaCuO ₂ , GBCO
Y	A	A	A	C	C	C	BaCO ₃ , Y ₂ O ₃ , YBCO, BaCuO ₂

Como conclusión de la sección de síntesis, se lograron ajustar las condiciones para obtener las perovskitas puras a través de 2 etapas. Primero formando un material amorfo y luego realizando un tratamiento térmico sobre el mismo, a 850 ° C durante 6 h.

Seleccionadas las mejores condiciones, se procedió a su caracterización estructural, determinación de parámetros de celda y su evolución en función de la temperatura. La figura 3.4 a) y b) muestran los diagramas de difracción de las muestras de REBCO preparadas según las condiciones optimizadas y la reflexión principal de la perovskita.

Como se puede observar a simple vista las muestras que contienen RE = Y, Gd tienen diagramas de DRX muy diferentes de RE = Sm, Nd y La. Esto podría indicar que presentan estructuras distintas, pero los resultados del ajuste de Rietveld que se muestran en la Tabla 3.2 permiten discutir adecuadamente los diagramas observados.

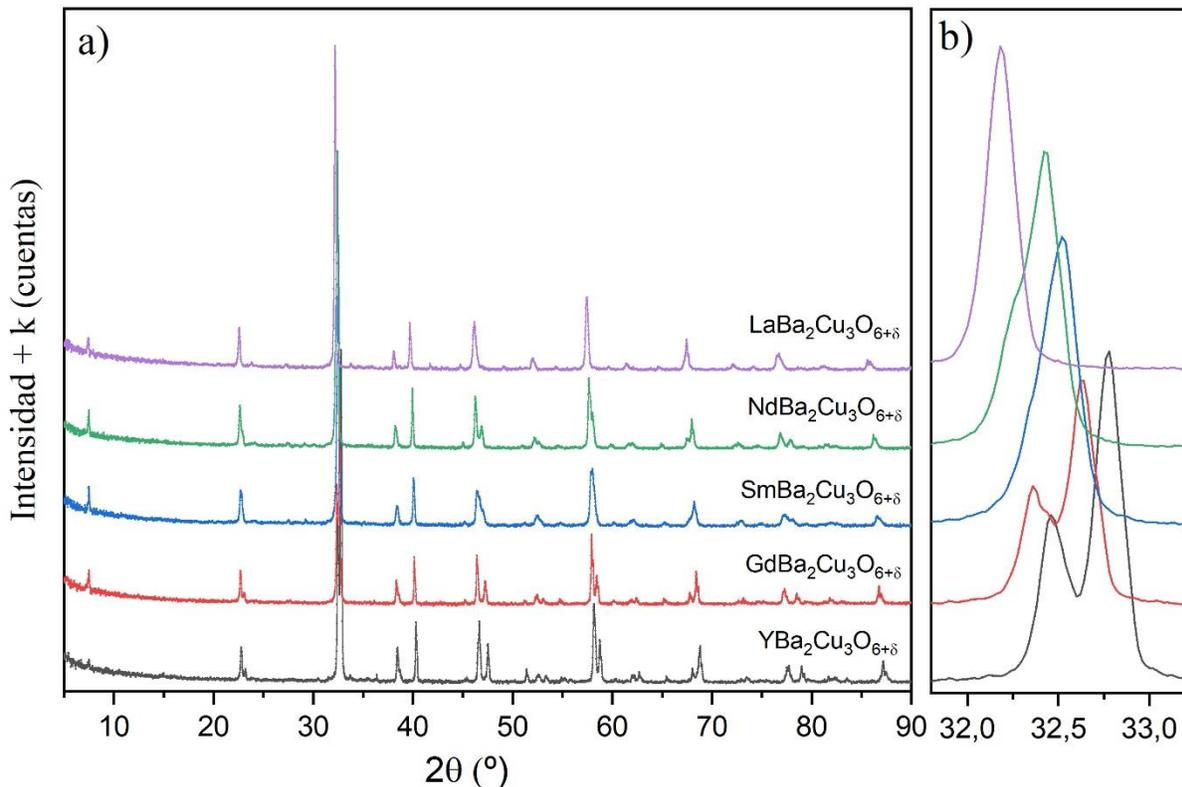


Fig. 3.4. a) DRX de polvo de las fases REBCO luego del proceso de sinterizado a 850 ° C durante 6 h, b) Reflexiones tetragonales 103/110 (RE = La y Nd) y 103/013/110 ortorrómbicas (Y, Gd y Sm).

Estas estructuras REBCO, principalmente la YBCO se encuentran ampliamente reportadas en la literatura [98–103] como sistemas ortorrómbicos que presentan un ordenamiento de vacancias de oxígeno. El sistema REBCO puede ser entendido como una estructura laminar compuesta por una serie de planos a lo largo del eje *c* cristalográfico. Está compuesta específicamente por dos planos CuO_2 separados por la tierra rara (RE). El conjunto se encuentra entre dos planos que contienen el Ba, y en la parte superior e inferior se sitúan las cadenas CuO . La Figura 3.5 muestra una representación de la celda ortorrómbica Pmmm del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

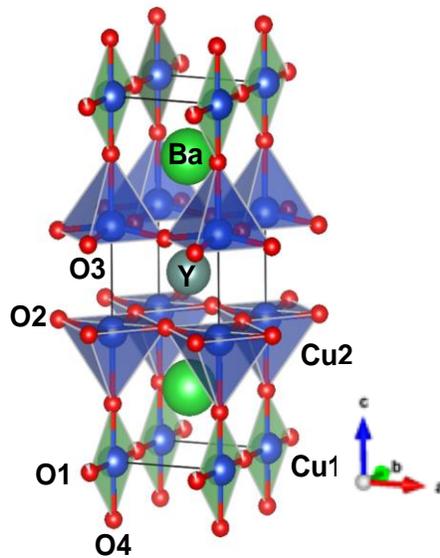


Fig. 3.5: Estructura cristalina ortorrómbica Pmmm de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ indicando la designación de cada una de las posiciones atómicas.

El Cu ocupa en la celda unidad, dos posiciones claramente diferenciadas. El Cu1 representa la posición en el plano basal, formando cadenas de cuadrados con los oxígenos de las posiciones O1 y O4, mientras que el Cu2 se encuentra en un entorno de coordinación 5 piramidal unido en la base de las pirámides a O2 y O3 y en el ápice a O4, constituyendo un sistema de carácter bidimensional, formando una estructura de capas [66].

Es posible diferenciar cinco posiciones de oxígeno diferentes en la celda. El sitio del O1, la posición $(0,1/2,0)$, formando cadenas O-Cu-O en la dirección del eje *b*. La posición O4 se ubica en el ápice de la pirámide y los O2 y O3 forman el plano CuO_2 .

El contenido de oxígeno en la estructura puede variar entre 6 y 7 dependiendo de la presión parcial de O_2 y la temperatura. Específicamente, es el O1 el sitio que puede variar su ocupación dando lugar a estructuras del tipo $REBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, con $0 < \delta < 1$. La figura 3.6 muestra la estructura cristalina de una muestra ortorrómbica de $SmBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ajustada y refinada vista desde tres perspectivas diferentes. Se marcan específicamente los sitios vacantes O1 en las posiciones de la celda.

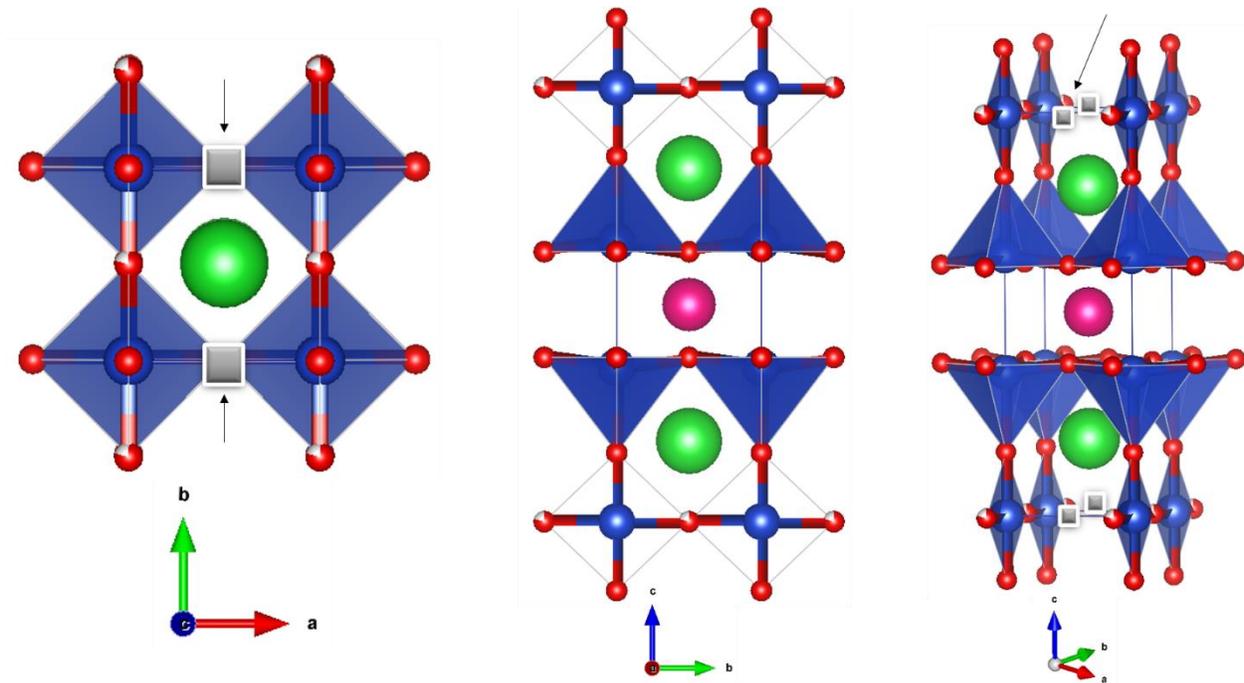


Fig. 3.6 Estructura cristalina de $SmBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ sintetizado.

La literatura también reporta [98,104] que independiente del catión de la tierra rara que ocupa el sitio $(1/2,1/2,1/2)$ de la estructura, todas presentan simetría $Pmmm$, con ocupación parcial en el sitio O1 cuando son tratadas en oxígeno a alta temperatura. Como puede observarse en la figura 3.4 b), esto claramente no ocurre para las muestras sintetizadas por el método de autocombustión. La tabla 3.2 muestra los parámetros obtenidos de los ajustes y refinamiento de los DRX de las muestras sintetizadas luego del tratamiento térmico mencionado.

La obtención de fases tetragonales para las muestras que contienen Nd y La sugiere que el método de síntesis produce muestras con un contenido de oxígeno y una microestructura diferente al que se obtiene cuando se sintetizan estos materiales mediante los métodos clásicos de síntesis.

Tabla 3.2 Parámetros estructurales de las muestras REBa₂Cu₃O_{6+δ} obtenidos utilizando el método de Rietveld.

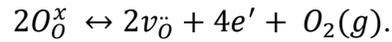
RE	r _{ion}	Grupo	Parámetros de celda			Volumen	d O ₁ -O ₁	R _{wp}	χ ²
(Ln ³⁺)	(Å)	Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	(Å ³)	(Å)		
La	1,360	P4/mmm	3,92746	3,92746	11,79819	181,986	2,776155(3)	10.2	2.56
Nd	1,246	P4/mmm	3,91791	3,91791	11,63412	178,663	2,75922(10)	12.5	2.33
Sm	1,219	Pmmm	3,87379	3,90361	11,71156	177,164	2,74810(4)	9.56	2.06
Gd	1,193	Pmmm	3,84205	3,90466	11,71122	175,710	2,73913(10)	8.64	2.02
Y	1,159	Pmmm	3,83153	3,88659	11,68262	173,973	2,72944(7)	10.13	2.13

Como se observa en la tabla 3.2, a medida que el radio iónico del lantánido aumenta, los parámetros *a* y *b* convergen al mismo valor, aumentando la simetría del sistema. Así para Y y Gd *a* y *b* difieren en 2% mientras que para Sm en menos de 1%. El hecho de que los ejes *a* y *b* sean iguales, supone que, desde un punto de vista energético, sea equivalente generar una vacancia de oxígeno en las posiciones (0,1/2,0) y (1/2,0,0) de la celda tetragonal.

En la estructura ortorrómbica (*a* ≠ *b*), las vacancias se encuentran localizadas exclusivamente en el eje *a*. Si se considera el efecto de la formación de una vacancia de oxígeno en la dirección *b*, en la energía libre del cristal, se concluye que el número de posiciones donde puede situarse el defecto puntual, es mayor para la configuración donde *a*=*b*. Por lo tanto, la entropía configuracional ganada por el sistema ($S = k \ln(w)$) tiende a aumentar, en consecuencia y $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ disminuye para compuestos con *a*~*b*.

Se reporta también [40,97,101,103,105], que las fases REBCO, cuando son calentadas en aire, experimentan una transición de fase del tipo O/T. La temperatura a la cual esta transformación tiene lugar, depende del contenido de oxígeno (δ). La transformación reversible, convierte la celda ortorrómbica con vacancias ordenadas, en una tetragonal con desorden de vacancias en el plano *ab* de la estructura.

Por lo tanto, todas las muestras preparadas que presenten una fase ortorrómbica, evolucionarán hacia la de simetría tetragonal. Esto sucederá por desorden de los sitios ocupados y vacantes de oxígeno y/o por la pérdida de oxígeno en el eje b y aumento de la simetría de las direcciones a y b. La generación de vacancias de oxígeno se puede escribir de la forma:



Este hecho se evidencia en la figura 3.7, cuando se estudia la evolución de masa de las muestras en función de la temperatura mediante TGA.

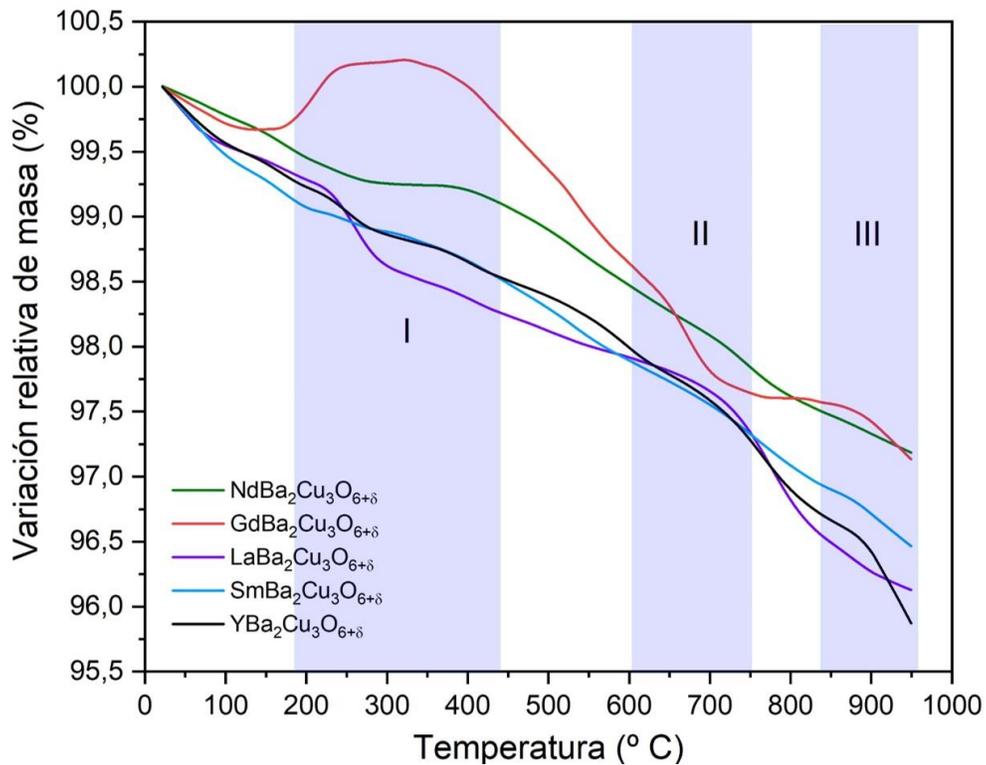
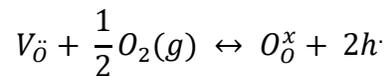


Figura 3.7. TG de las muestras preparadas realizado a una tasa de calentamiento de 2,5 K.min⁻¹ y un flujo de aire de 50 mL.min⁻¹.

Se puede observar que las muestras en todo el intervalo de temperaturas, pierden oxígeno cuando se someten a un aumento de la temperatura en aire, excepto la muestra de GBCO, que presenta una ganancia de masa a temperaturas menores a 200 ° C. Este comportamiento será beneficioso

como se verá en secciones posteriores, ya que un aumento en la concentración de vacancias móviles dentro de la estructura, favorecerá el transporte de portadores de carga (O^{2-}). En la figura pueden identificarse tres eventos:

I. Pérdida de masa asociada a la liberación de O_2 . La temperatura de inicio de los procesos depende del catión lantánido. Se diferencia notoriamente la muestra que contiene Gd, ya que la misma presenta una ganancia de masa en el intervalo de temperatura considerado. Esta ganancia podría ocurrir porque la fase tetragonal presenta una concentración no nula de vacancias, pudiendo el O_2 de la atmósfera ocupar los sitios vacantes de la forma:



Donde $V_{\bar{O}}$, $O_{\bar{O}}^x$ y $2h\cdot$ Corresponden a una vacancia de oxígeno, un sitio ocupado por el oxígeno y un hueco electrónico respectivamente. La ocupación de los sitios produce la oxidación consecuente del Cu^+ (sitio Cu1) a Cu^{+3} con un incremento en la concentración de huecos, favoreciendo los procesos de conductividad tipo-p.

II. Pérdida de masa y desorden de vacancias: Para temperaturas superiores a $400^\circ C$, la pérdida de oxígeno observada provoca la reducción del Cu^{3+} a Cu^+ , fenómeno que produce un cambio en el comportamiento electrónico del material, teniendo un carácter semiconductor y metálico por arriba y por debajo de los $400^\circ C$ respectivamente [106]. Las vacancias de oxígeno formadas se convierten en defectos móviles, se desordenan, lo que sugiere que por encima de los $400^\circ C$ todas las muestras presentan alta movilidad de estos defectos (comparada con temperaturas $< 400^\circ C$) en la estructura cristalina, hecho que se puede corresponder con la transición de fase O/T mencionada anteriormente.

III. Evento endotérmico con pérdida de masa asociada a la descomposición de los cupratos. Para temperaturas superiores a los $875^\circ C$ las muestras comienzan a descomponerse, liberando oxígeno a la atmósfera. La reactividad se estudiará en capítulos siguientes y se corrobora mediante estudios de difracción de rayos X, evidenciando esto con la aparición de reflexiones que corresponden a fases secundarias.

Se puede concluir parcialmente de esta sección, que se lograron sintetizar los miembros de la serie REBCO con una pureza elevada para estudiar la evolución de las estructuras en función de la temperatura. Se observó que las muestras pierden oxígeno generando vacancias y que todas intercambian este gas a un ritmo diferente, lo que sugiere que el radio del catión juega un papel relevante en estos procesos.

3.2. Determinación del comportamiento de la estructura REBCO en condiciones de operación de una IT-SOFC.

Los materiales preparados se caracterizaron en la etapa final de síntesis y en las mismas condiciones de operación de una celda de combustible. Los resultados presentados en esta sección corresponden a los estudios de DRX utilizando rayos X de sincrotrón.

La obtención de los parámetros *a*, *b*, *c* y el *Volumen* de celda, permiten estudiar si el sistema presenta o no, transiciones de fase en las condiciones experimentales de trabajo. La bibliografía reportada para estos materiales a alta temperatura es escasa [99,107]. Hecho que puede ser fundamentado en base a que la aplicabilidad principal de estas estructuras cristalinas es la superconductividad, fenómeno que se observa a muy bajas temperaturas.

Con los parámetros de celda calculados, se determinó el coeficiente de expansión térmica cristalográfico (TEC). El TEC es una magnitud clave en el estudio de celdas de combustible, ya que, comparando los valores obtenidos para electrodo y electrolito, se estima la estabilidad mecánica de los dispositivos resultantes. Teniendo en cuenta que ambos materiales estarán en contacto directo, si existen grandes diferencias en los TEC, la expansión volumétrica en función de la temperatura del electrolito no será acompañada por el electrodo, pudiendo producir fracturas a nivel de la interfase.

Esto evidentemente origina varios problemas de estabilidad de la celda a largo plazo además del posible pasaje de gases y mezclado de las atmósferas anódica y catódica (hidrógeno y oxígeno respectivamente) a altas temperaturas. La figura 3.8 muestra la evolución de los diagramas de difracción en función de la temperatura para la muestra de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

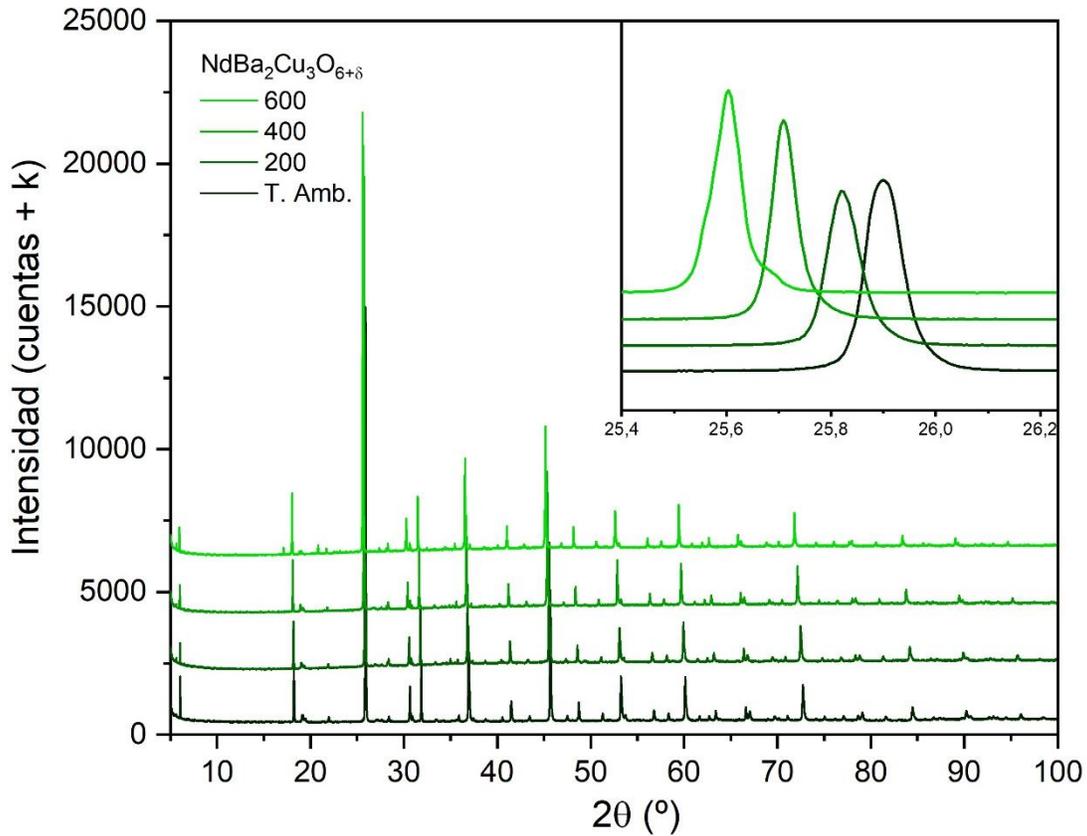


Fig. 3.8. DRX de polvo en función de la temperatura de la muestra NBCO obtenido en la línea D10B-XPD del LNLS.

Como se puede observar en la figura, a medida que la temperatura sube, ocurre el corrimiento característico de los picos de difracción hacia valores de 2θ menores, producto de la expansión de la estructura y aumento en el espaciado interplanar de la celda. Este fenómeno puede apreciarse en la reflexión (001) que aparece a $2\theta \sim 6^\circ$. La misma refleja el valor del eje c . El valor de este parámetro, está directamente relacionado con el contenido de oxígeno de la celda. El inset muestra en forma más detallada el corrimiento, en este caso, del doblete (103), (110) de mayor intensidad, correspondiente a la fase tetragonal.

Para las muestras que contienen La y Nd no se observó transición de fase alguna. Se observa un comportamiento similar para ambas: las 2 aumentan monótonamente el valor de los parámetros de celda al aumentar la temperatura, pero no incurren en ninguna transformación de fase.

La figura 3.9 a) y b) muestran la evolución de algunas de las reflexiones de la muestra de $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ en subida y bajada de temperatura utilizando el mismo programa de calentamiento que la muestra de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

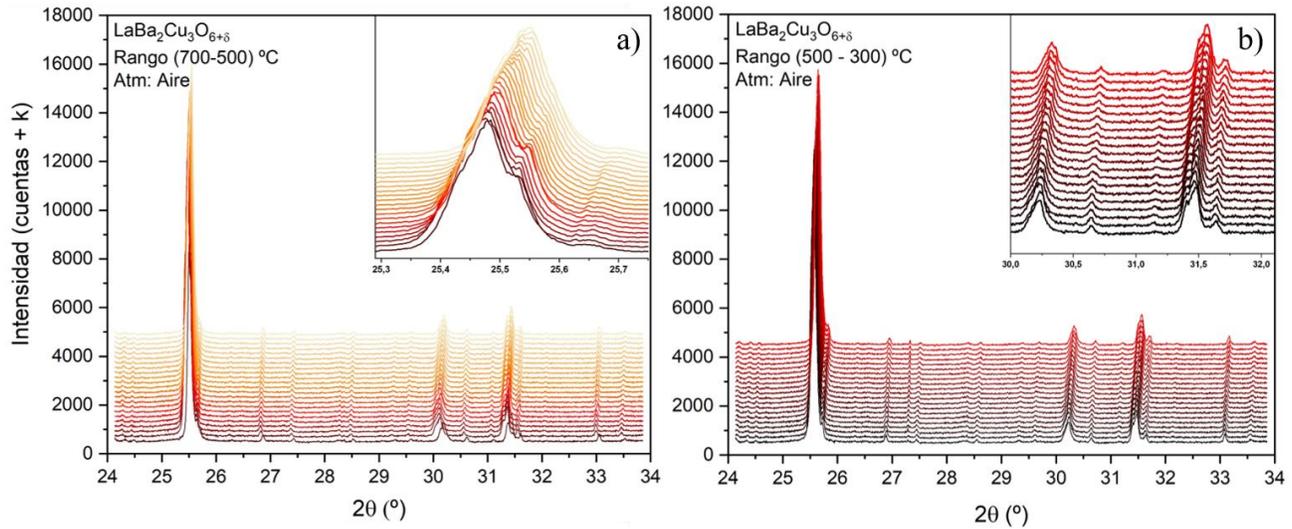


Fig. 3.9. a) Evolución de la reflexión (103) (110) descendiendo en temperatura desde 700 a 500 ° C y b) Evolución de las reflexiones (005), (014) y (113) desde 500 a 300 °C.

Para las muestras que contienen $\text{RE} = \text{Y}, \text{Sm}$ y Gd , se observa una transición de fase O/T como la reportada previamente. Ocurre un cambio concomitante de los parámetros de celda, donde el valor el eje b aumenta mientras que el eje a disminuye en magnitud convergiendo al mismo valor a temperaturas cercanas a los 450 °C. La temperatura a la que tiene lugar la transición de fase, depende del catión lantánido sugiriendo que el contenido de oxígeno de las fases también es diferente para todas las muestras y confirmando que cada muestra intercambia oxígeno con el ambiente en condiciones distintas. La transición de fase origina un desorden de vacancias en la estructura. Los átomos de oxígeno ubicados en la posición O1 (0, 1/2,0) se desordenan sobre las posiciones (1/2,0,0) en el plano ab .

La figura 3.10 a) y b) muestra la evolución de la reflexión correspondiente al triplete ortorrómbico de la fase YBCO al aumentar la temperatura y la medida específica de la evolución de dicha

reflexión cuando se disminuye la temperatura en forma paulatina desde 600 a 300 ° C, colectando diagramas consecutivos.

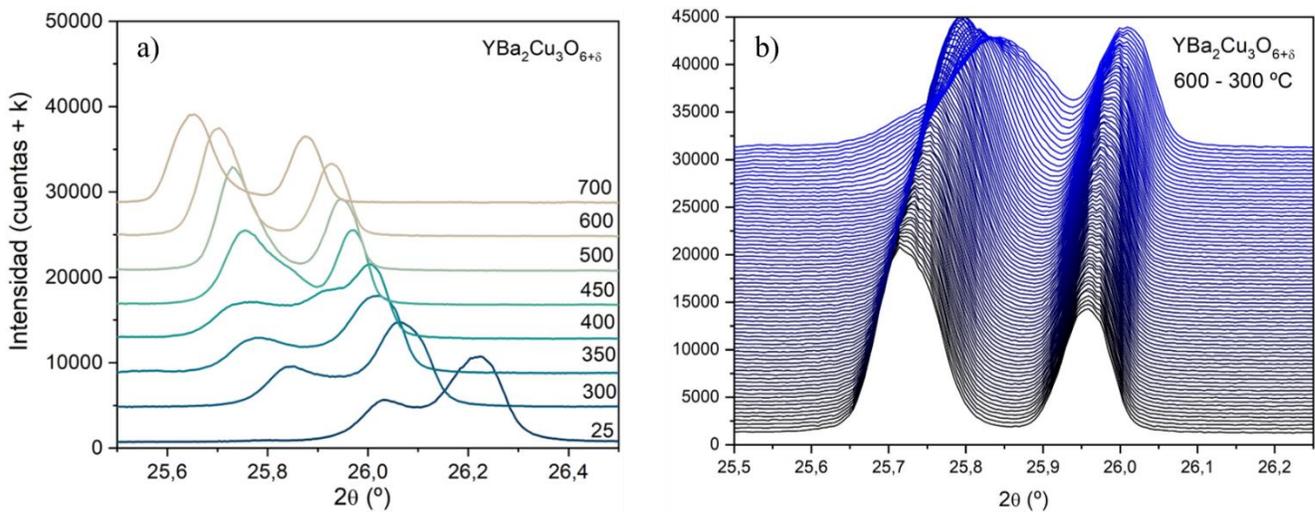


Fig. 3.10. a) Evolución del triplete ortorrómbico (103) (013) (110) para convertirse en el doblete tetragonal (103) (110), b)

Como se puede observar en la figura, a temperaturas comprendidas entre 400 y 450 ° C, el sistema cambia su simetría. Es importante destacar que la temperatura reportada en este trabajo es, en promedio, 100 ° C menor que las reportadas en bibliografía [99–102,108]. Esto puede deberse a que la microestructura del sólido preparado es completamente diferente a los sintetizados por métodos convencionales. Los tamaños de partícula y el contenido de oxígeno de la muestra preparada influyen de manera notoria en la temperatura de transición, ya que determinan como el polvo intercambia el gas con la atmósfera. Los óxidos preparados por métodos convencionales a temperaturas superiores a 900 °C, se encuentran densificados y presentan tamaños de partícula mayores a los preparados por autocombustión.

Los datos se pueden representar en una imagen bidimensional donde cada fila corresponde a un diagrama de difracción y cada una de las temperaturas de trabajo y los colores reflejan la intensidad de las reflexiones. La figura 3.11 muestra el cambio en la reflexión cuando tiene lugar la transición de fase para las muestras YBCO y SBCO y la evolución de la intensidad para la reflexión (103) (110) de las fases NBCO y LBCO en función de la temperatura.

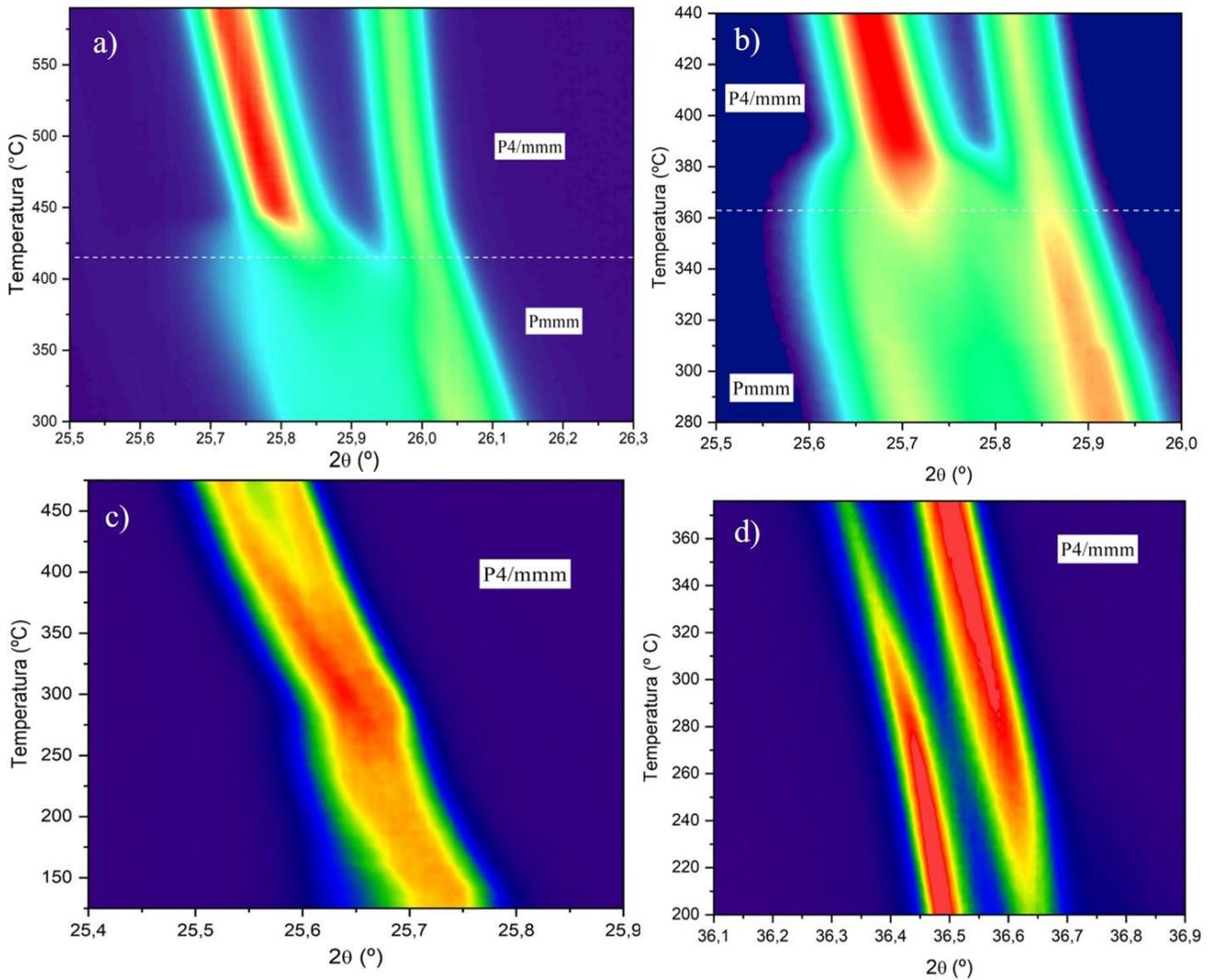


Fig. 3.11. Diagramas bidimensionales que representan la evolución de las reflexiones ortorrómbica (O) y tetragonal (T) de las fases conteniendo Y (a), Sm (b), Nd (c) y La(d). La intensidad del color se correlaciona con la intensidad del pico en ese punto, siendo el azul el menos intenso y el rojo el más intenso.

La muestra GBCO no pudo ser medida en iguales condiciones que las restantes por dificultades técnicas pero al presentar una estructura ortorrómbica a temperatura ambiente debe transformarse a tetragonal al perder oxígeno a alta temperatura presentando la transición de fase O/T como SMCO e YBCO [99,108]. A consecuencia de esto, para el cálculo de los TEC de GBCO se recurrió a la bibliografía.

Los diagramas obtenidos durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento en aire, se ajustaron por el Método de Rietveld y se refinaron las estructuras obteniéndose los valores de los parámetros

de celda y su evolución con la temperatura. Las muestras preparadas presentan numerosas características particulares que hace muy complejo realizar un buen ajuste de Rietveld. Los picos observados son asimétricos para algunas reflexiones, además se observa ensanchamiento anisotrópico de picos y orientación preferencial para algunas fases. La figura 3.12 muestra un diagrama ajustado y refinado para la muestra de SBCO a 25 °C.

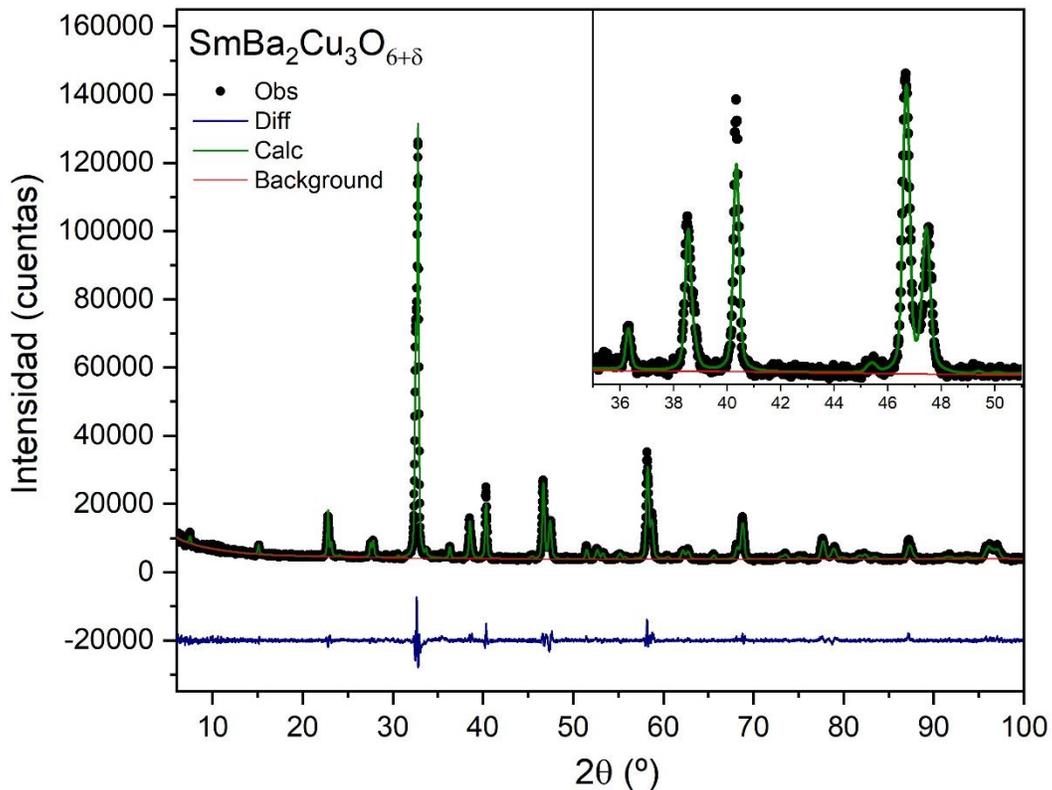


Fig. 3.12: Diagrama ajustado y refinado para la muestra SBCO.

Los parámetros de celda iniciales para los refinamientos consecutivos se obtuvieron de los ajustes a temperatura ambiente. Cuando se aumentó la temperatura, se utilizó como modelo inicial el ajustado y refinado a la temperatura anterior. Se realizó el mismo procedimiento en forma sistemática para todas las muestras obteniéndose así la evolución de los parámetros de celda como se muestran en la figura 3.13.

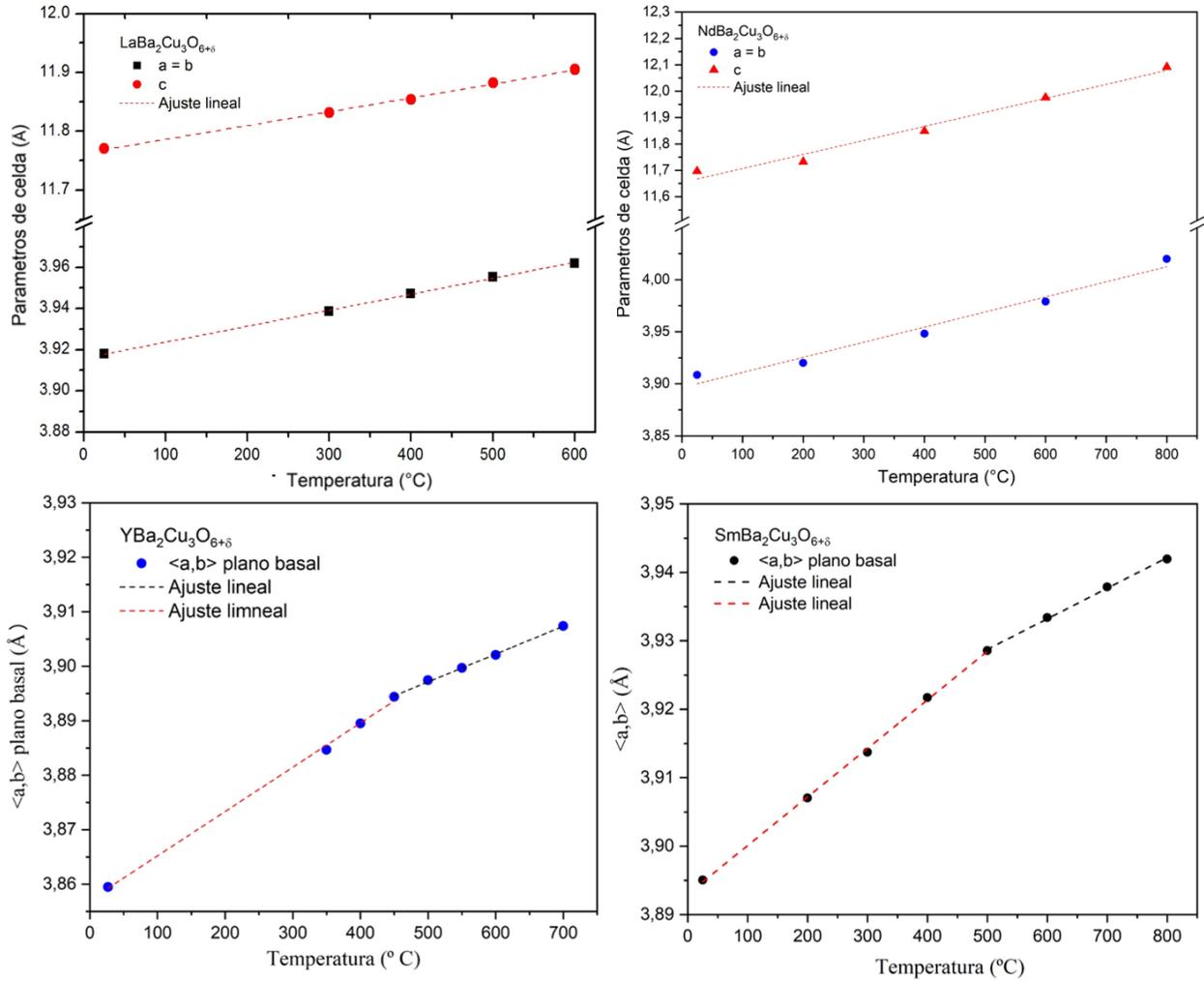


Fig. 3.13: Evolución de los parámetros de celda en función de la temperatura para las muestras a) LBCO, b) NBCO, c) YBCO y d) SBCO.

Como se observa en la figura, para las muestras que presentan transición de fase, ocurre un cambio en el TEC del material. Esta modificación en la expansión térmica puede no ser acompañada a la misma velocidad por el electrolito utilizado.

Tabla 3.3: Comparación entre valores de Coeficiente de expansión térmica cristalográfico de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ y LODP conteniendo cobalto.

Composición	T (° C)	TEC 10 ⁶ , (K ⁻¹)	Ref.
YBa₂Cu₃O_{6+δ}	300 – 723	21.1	[34]
YBa₂Cu₃O_{6+δ}	723 – 873	13.0	[34]
GdBa₂Cu₃O_{6+δ}	300 – 723	22.4	[99]
GdBa₂Cu₃O_{6+δ}	723 – 873	15.3	[99]
SmBa₂Cu₃O_{6+δ}	300 - 723	20.0	Este trabajo
SmBa₂Cu₃O_{6+δ}	723 - 873	17.2	
NdBa₂Cu₃O_{6+δ}	300 - 873	19.0	Este trabajo
LaBa₂Cu₃O_{6+δ}	300 - 873	20.0	
NdBaCoFeO _{5+δ}	300 - 653	16.6	[109]
NdBaCoFeO _{5+δ}	653 - 1100	26.5	
SmBaCoFeO _{5+δ}	300 - 518	13.6	[109]
SmBaCoFeO _{5+δ}	518 - 1100	19.3	
GdBaCoFeO _{5+δ}	300 - 553	12.9	[109]
GdBaCoFeO _{5+δ}	553 - 1100	19.9	
SmBaCoCuO _{5+δ}	293 - 1173	15.0	[110]
NdBaCoCuO _{5+δ}	293 - 1170	16.5	
NdBaCo _{1.4} Fe _{0.6} O _{5+δ}	300 - 530	18.3	[111]
NdBaCo _{1.4} Fe _{0.6} O _{5+δ}	530 – 1300	22.1	
Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{1.95}	25 - 1300	11-13	[112]

La tabla 3.3 refleja que los valores de TEC obtenidos para las muestras preparadas son, en la mayoría de los casos, menores que los reportados para materiales con características similares que se utilizan como cátodos de SOFC. Si bien el hecho de que para algunas muestras haya un cambio en el TEC producto de la transición de fase, es un problema y compromete la estabilidad mecánica del dispositivo si este se somete a ciclos de encendido y apagado (subidas y bajadas de temperatura), se lograron sintetizar fases que conservan una simetría única durante todo el rango de temperatura.

La bibliografía reporta que la transformación O/T tiene lugar para todas las fases independientemente de quien sea la tierra rara. Esta afirmación es correcta si se parte de sólidos sintetizados de tal manera que el contenido de oxígeno en las muestras produce la formación de sistemas ortorrómbicos ($\delta = 1$). Mediante el método de síntesis de autocombustión obtenemos un material cuyo contenido de oxígeno corresponde al de equilibrio para un enfriamiento lento del REBCO una vez que fue pegado al electrolito, en mufla a 900 °C.

Esto permite que cuando se utilice como electrodo de celda de combustible y se someta a un calentamiento, no ocurra un cambio significativo en el TEC, brindando estabilidad mecánica a nivel de la interfase principalmente.

La disminución en los valores del TEC conforme disminuye el radio iónico de la tierra rara puede atribuirse a la disminución en el volumen de celda, como ocurre en compuestos laminares que presentan Co en su estructura [38,113].

De los valores observados en la tabla 3.3 también se concluye que el YBCO, a pesar de presentar la transición de fase, es de los listados, el valor que más se asemeja al del electrolito utilizado (GDC). Si bien las muestras LBCO y NBCO no presentan esa variación en el TEC siguen siendo significativamente diferentes de los valores reportados para los electrolitos convencionales.

3.3. Armado de celdas simétricas y caracterización de los depósitos por SEM.

Caracterizados estructuralmente los materiales se procedió al armado de las celdas para las medidas electroquímicas. En esta sección se detallan los resultados obtenidos en el armado de dispositivos en configuración de celda simétrica REBCO/GDC/REBCO para las medidas de EIS y celda completa Ni-NiO/YSZ/GDC/REBCO para las medidas de potencia.

Las tintas para los depósitos de las celdas simétricas se prepararon y se depositaron formando una capa homogénea sobre el pellet de electrolito densificado previamente. Las microfotografías tomadas en el SEM reflejan que los polvos depositados tienen una microestructura porosa con tamaños de partículas que presentan una distribución en torno a los 150 nm.

La figura 3.14 a), b) y c) muestra la microestructura y porosidad del material a distintas magnificaciones. La d) y e) muestran una sección transversal de la celda simétrica. Se puede observar una correcta adhesión entre las fases y el espesor del cátodo depositado ronda aproximadamente los 250 μm . La f) refleja la sección transversal de la celda completa para las medidas de potencia. Se pueden observar claramente las diferentes regiones de la celda: el cátodo poroso en la parte superior soportada sobre el electrolito denso y el ánodo poroso en la parte inferior.

La secuencia de imágenes contenida en la figura 3.15 a) y b) muestra la distribución de tamaños de partícula para una de las muestras luego de depositada sobre el electrolito y sinterizada a 900 ° C durante 4 h. Como se puede observar en el histograma, los tamaños de partícula se encuentran distribuidos entre 150 y 200 nm.

Obtener estructuras porosas que faciliten la difusión del oxígeno molecular será determinante en una de las etapas de la ORR, mientras que, trabajar con tamaños de partícula nanométricos, aumenta el área electroquímicamente activa del material.

La porosidad de material es un parámetro que puede ser ajustado también modificando la cantidad de materia orgánica utilizada en la síntesis, así como agregando un agente promotor de la porosidad como se verá en secciones posteriores cuando se realiza la discusión de la producción de cintas cerámicas para tape casting.

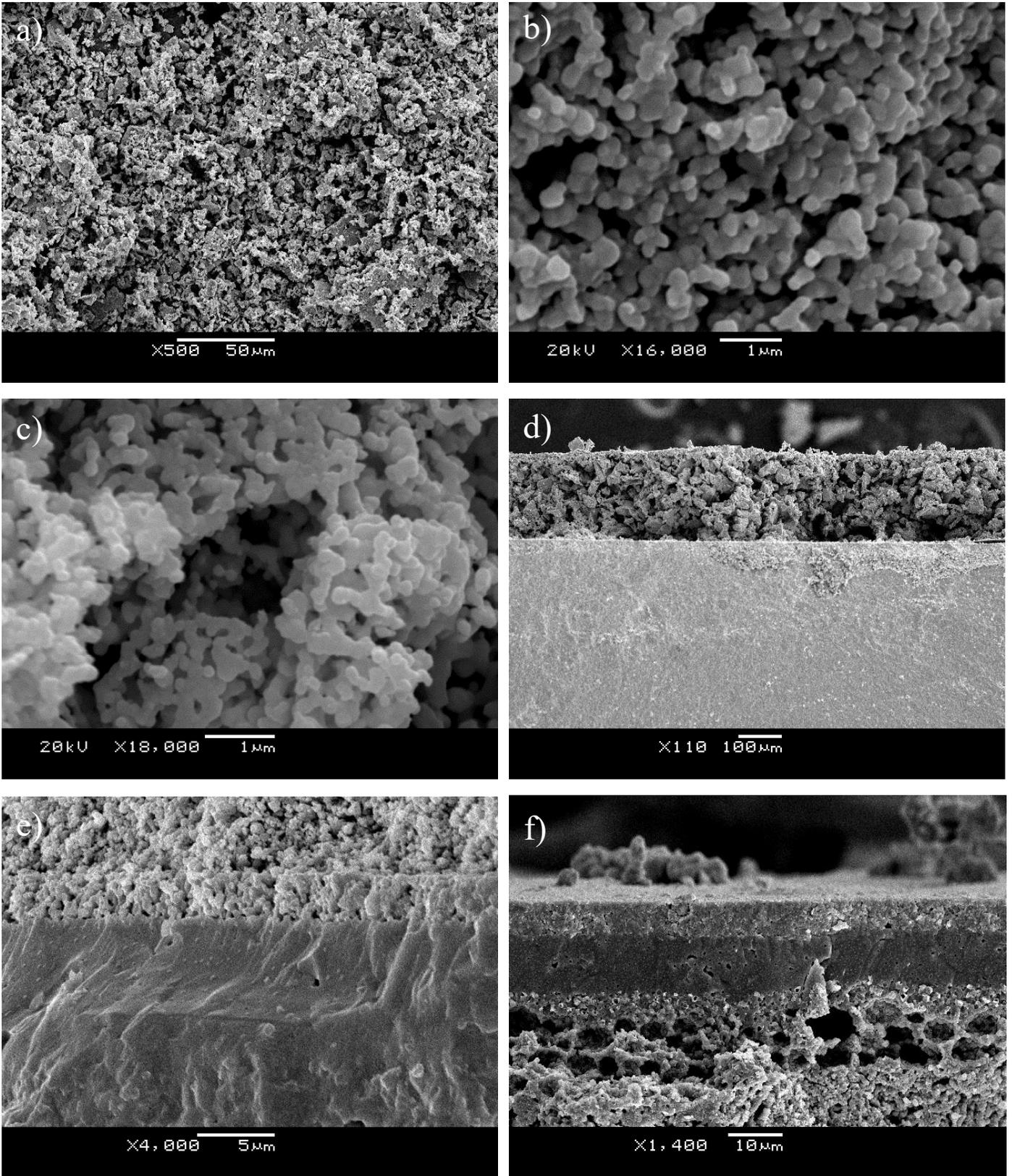


Fig 3.14. Microfotografías tomadas en el SEM de las celdas en configuración simétrica y celda completa.

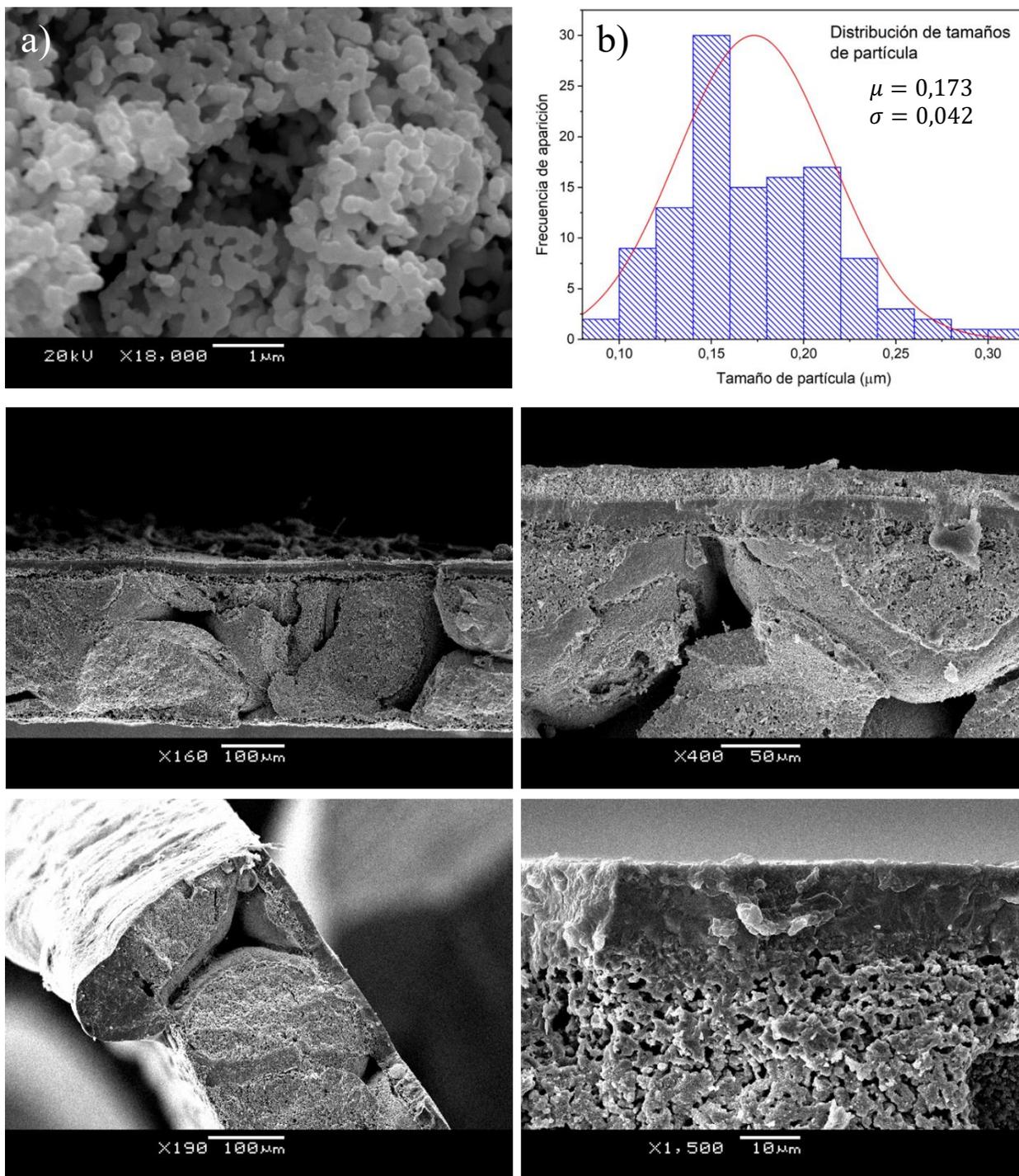


Fig. 3.15. a) Imágenes SEM del electrodo depositado y b) histograma de distribución de tamaños de partícula. Microfotografías de la celda completa vista de distintos ángulos y magnificaciones.

3.4. Confección de cintas cerámicas y procesamiento tecnológico de materiales para SOFC.

Una de las etapas experimentales más complejas realizadas en esta tesis, sin duda, fue el procesamiento tecnológico de materiales cerámicos en forma de cintas. Los materiales cerámicos una vez sinterizados, son duros y frágiles, lo que hace prácticamente inviable, cortar una pieza y darle forma. Es por esta razón que los polvos se convierten en dispersiones plásticas que permiten moldear y cortar los materiales previo a la sinterización. Se utilizaron productos comerciales provistos por FIAXELL SOFC Technologies especializada en manufactura de celdas de combustible de alto rendimiento. El proceso puede resumirse en la formación de una dispersión plástica mezclando el cerámico de interés con un agente plastificante y un binder. Este último componente cumple la función de aglomerante, y se quemará en el horno durante la etapa de sinterizado.

La relación binder: material cerámico es un parámetro clave a ajustar para obtener cintas lo suficientemente plásticas y rígidas luego del sinterizado. La figura 3.16 a) muestra un tape de NiO-YSZ (60:40) obtenida mezclando el material cerámico con el binder en proporciones 80:20 respectivamente. La b) muestra los discos cortados para producir celdas soportadas en el ánodo o en el electrolito (GDC en este caso).

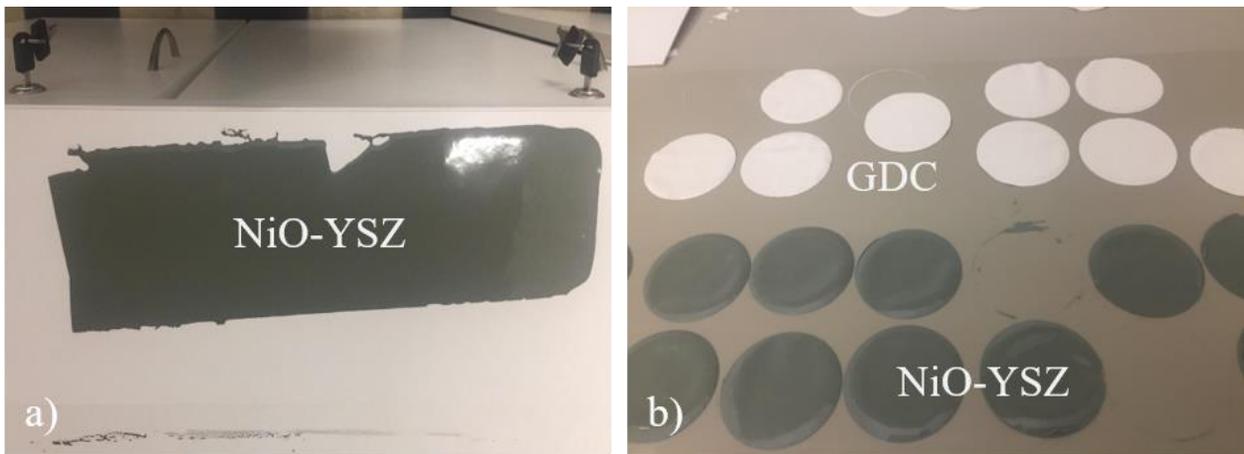


Fig. 3.16: a) Tape de NiO-YSZ, b) discos de 25 mm de diámetros de NiO-YSZ (en gris) y GDC (blanco). Las composiciones ensayadas sugieren que un aumento en la concentración de binder, conduce a una cinta plástica que pierde resistencia mecánica luego del proceso de sinterizado. Un aumento en la carga cerámica del material en la mezcla, disminuye este efecto de forma considerable, pero aumenta los tiempos de secado y la cinta pierde plasticidad. De hecho, para relaciones mayores o iguales al 50:50, binder material cerámico, no se conforma una cinta como tal, se obtiene una

especie de plástico granulada similar a pellets de polietileno de baja densidad. En la figura 3.17 a) y b) se muestran micrografías de NiO/YSZ y CGO sinterizados donde pueden verse claramente la fractura en el cerámico obtenido. Se probaron diferentes composiciones y relaciones de binder:cerámico pero no fue posible obtener un material lo suficientemente rígido y estable capaz de soportar la presión que se requiere en el proceso de screen printing cuando se realizan los depósitos de electrodos.

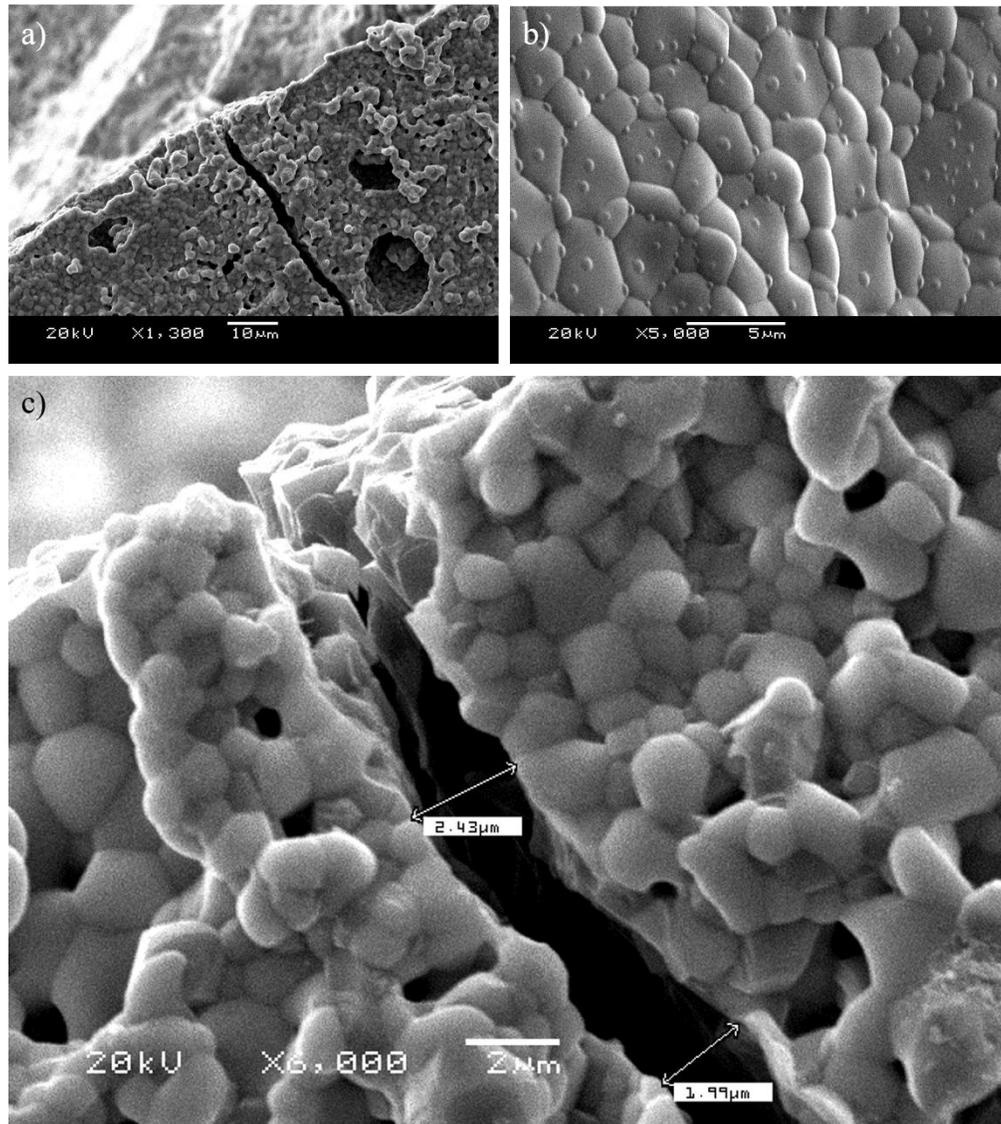


Fig. 3.17: a) Imagen SEM del disco cortado y sinterizado de NiO-YSZ, b) Microfotografía del disco de GDC sinterizado y c) aumento de la región de a).

Los tapes sinterizados de GDC presentaron una mayor resistencia a la compresión, comportamiento esperado debido a la alta densificación del material luego del calentamiento (ver figura 3.16 b). Igualmente se detectó que el material presentó pequeños huecos en la estructura. Esto se debe a que la cinta se deja secar durante 72 hs antes de cortar y el secado se produce por vaporización del solvente a la atmósfera. El líquido forma burbujas a su paso y estas pequeñas cavidades quedan remanentes en la cinta cuando el líquido pasa a la atmósfera. Se ensayaron otras condiciones de secado, pero sin éxito.

En última instancia se procedió a depositar mediante screen-printing los materiales preparados sobre una celda comercial soportada sobre el ánodo. La configuración final de las celdas completas para las medidas de potencias fue: (-) Ni-NiO-YSZ/ GDC /GDC buffer / REBa₂Cu₃O_{6+δ} (+). La figura 3.17 muestra la celda soportada completa de 50 mm de diámetro, con un depósito de electrolito y dos de material catódico:

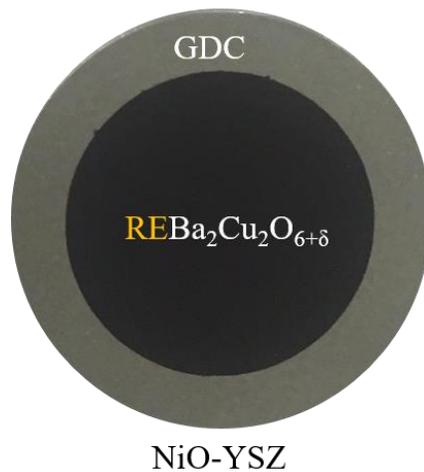


Fig. 3.17: Celda completa soportada sobre el ánodo preparada en el laboratorio.

El color verde característico del NiO puede apreciarse en la imagen ya que el espesor de la capa de electrolito es sumamente pequeño (aprox. 20 micras). En la parte inferior del NiO se colocará la espuma porosa de níquel metálico que actuará como conductor electrónico y colector de los electrones generados en el ánodo, conduciéndolos hacia el otro electrodo por una malla de oro que cumplirá la misma función en el compartimiento catódico.

3.4. Estudio de la reactividad química electrodo – electrolito mediante DRX de polvo.

La zona de contacto directo entre el electrodo y el electrolito es una región donde pueden ocurrir procesos de difusión iónica de especies. Esto puede promover la formación de fases no deseadas que impidan el transporte de oxígeno o de carga y/o afecten la resistencia mecánica y la estabilidad de la celda. La situación ideal será aquella donde entre ambos componentes no ocurre reacción alguna en todo el rango de temperaturas de trabajo, especialmente aquellas más cercanas a las de operación de la celda.

La estrategia, para determinar si esto sucede, consistió en realizar experimentos de DRX luego de calentar la mezcla de polvos (molida previamente en un mortero) y observar si ocurre algún corrimiento, aparición y/o desaparición de alguna de las reflexiones del electrodo y el electrolito, a las temperaturas de sinterización del cátodo. La formación de fases secundarias dependerá de la temperatura de trabajo, siendo esta la variable determinante, no tanto el tiempo que las fases permanezcan a esta temperatura. Si bien las características de la atmósfera (oxidante o reductora) son parámetros a tener en cuenta, el estudio se realizó en una atmósfera similar a la catódica, es decir en aire.

La figura 3.18 a) y b) muestra los difractogramas para las muestras SBCO y GBCO mezcladas en diferentes proporciones, con el electrolito CGO. Después de mantenerse en el horno durante 24 horas a 850 ° C, no se observa formación de ninguna fase secundaria. Se muestran indexados los picos de la fase de electrodo y electrolito. Las diferencias en intensidades se corresponden con la proporción de cada fase en la mezcla.

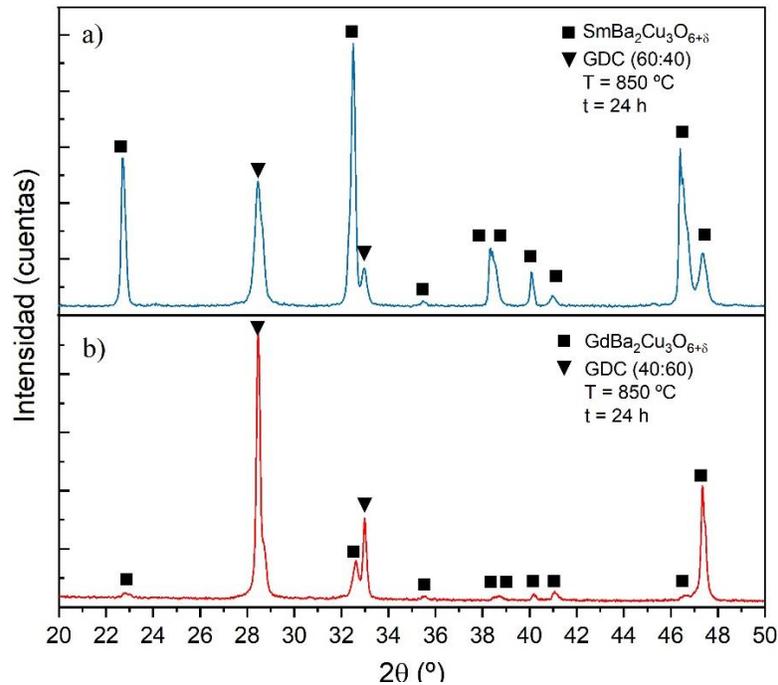


Fig. 3.18: a) Estudio de estabilidad para muestra SBCO y b) GBCO.

Es posible (pero poco probable) que se formen fases secundarias a temperaturas menores a las de operación. Por esta razón se realizaron ensayos subiendo la temperatura de la mezcla y colectando los diagramas in situ. En la figura 3.19 a) y b) se muestra la evolución de los diagramas de difracción en subida de temperatura cada 50 ° C, partiendo desde 650 y alcanzando los 850 ° C para las fases LBCO y NBCO respectivamente.

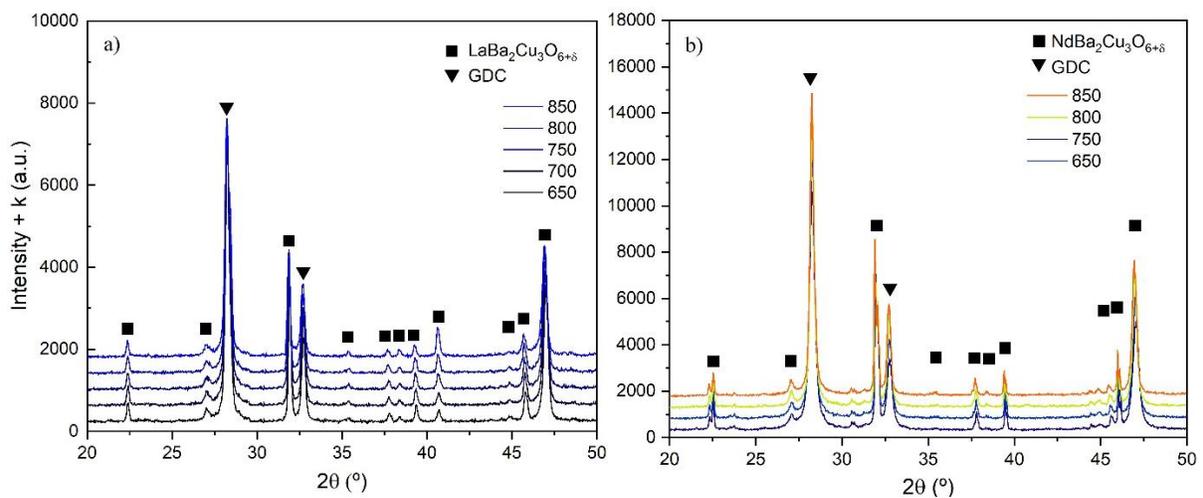


Fig. 3.19: a) Estudio de reactividad química de la muestra LBCO y b) análogo, pero NBCO.

Se concluye entonces que para los cationes La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} y Gd^{3+} no hay reactividad aparente entre el electrolito utilizado y el material que compone el cátodo de la celda. Un caso particular ocurre cuando el catión que ocupa esa posición es el Y.

El sistema YBCO forma fases secundarias cuando se calienta una mezcla de la perovskita con el electrolito. Los mecanismos de difusión iónica se activan a temperaturas superiores a los $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, dando lugar a la formación de estructuras cúbicas de ceratos de bario de fórmula $\text{Ba}(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$. Esta fase comienza a formarse nivel de la interfase electrodo electrolito.

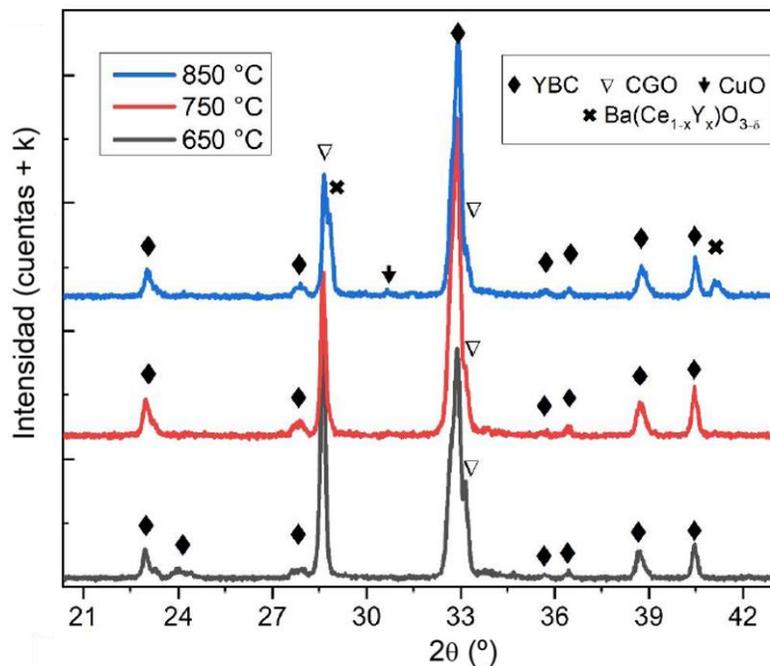


Fig. 3.20: Evolución de los DRX de la muestra YBCO calentada en aire a diferentes temperaturas.

Se observa claramente, que además del cerato de bario, aparecen las reflexiones correspondientes al CuO. El comportamiento observado en las curvas de los análisis termogravimétricos, sugiere que la pérdida de oxígeno por parte de la estructura, aparte de formar vacancias de oxígeno, reduce los cationes Cu^{3+} a Cu^{2+} , especie que forma el óxido de cobre observado. El óxido formado se observa principalmente en la parte expuesta del electrodo a la atmósfera, ya que es la región en donde se da el intercambio de gas principalmente.

Si bien la formación de fases secundarias a altas temperaturas es algo que busca evitarse, la bibliografía [40,114,115] reporta que los compuestos formados son conductores iónicos a las temperaturas de operación de la celda, lo que no sería completamente perjudicial para la performance electroquímica de este material en una celda. De hecho, se sugiere que puede aumentar el rendimiento de la misma, ya que la fase formada puede actuar como capa intermedia reduciendo la diferencia entre los TEC del electrodo y el electrolito.

La estabilidad de los compuestos con este tipo de estructura (REBCO 123) en función del radio iónico del catión RE^{3+} , se encuentra reportada en la literatura [116]. La misma discute que la estabilidad de las fases está relacionada directamente con la distancia de enlace R-O, concluyendo que, a menor radio iónico, menor temperatura de fusión y descomposición, por lo tanto menor energía de cohesión [117]. Si bien las temperaturas a las que ocurren los procesos son diferentes, se observa sistemáticamente el mismo comportamiento reportado, la reactividad aumentaría con la disminución del radio iónico.

Conclusiones parciales

Se sintetizaron las muestras REBCO exitosamente con una microestructura y composición adecuada para estudiar el comportamiento electroquímico de los materiales como cátodos de IT SOFC.

Se logró optimizar el procedimiento de síntesis de los materiales mencionados como sólidos nanoestructurados una vez depositados como electrodos de celdas simétricas y SOFCs.

Se determinó que las estructuras que presentan transición de fase O/T son RE=Sm, Gd e Y, y estas ocurren a temperaturas menores a las de operación de las celdas. La temperatura observada es también menor a las reportadas en literatura para las fases REBa₂Cu₃O₇. Se determinó que las muestras pierden oxígeno cuando son calentadas en aire.

Se concluyó que regulando las condiciones de la síntesis por autocombustión, se pueden preparar materiales REBa₂Cu₃O_{6+δ} con un contenido de oxígeno menor a 7 ($\delta=1$) en equilibrio con la atmósfera de aire similar a la que se usa en una SOFC. Esto permite que las fases REBa₂Cu₃O_{6+δ} con RE=La y Nd presenten la estructura tetragonal de simetría espacial P4/mmm en todo el rango de temperaturas de estudio, no presentando una transición de fase. Esto asegura que el coeficiente de expansión térmica (TEC) sea constante desde temperatura ambiente hasta 850 °C. Esta característica es ventajosa ya que las muestras con transición de fase Pmmm a P4/mmm experimentan también un cambio significativo de TEC que podría ser desventajoso al utilizar el material como electrodo de celda.

Se estudió la reactividad química, compatibilidad electrodo-electrolito y se concluyó que YBCO es la única muestra que presenta reactividad con el electrolito y forma fases secundarias a las temperaturas de trabajo.

Capítulo 4

Discusión de resultados

Caracterización Electroquímica

En este capítulo se realiza una discusión de los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica de los electrodos.

Se discute el comportamiento electroquímico de los materiales en condiciones de operación. Se identifican los procesos electroquímicos que ocurren en el electrodo y sus contribuciones a los sobrepotenciales catódicos.

Con los valores obtenidos se calculan las energías de activación de los procesos limitantes de la actividad catódica en la configuración de celda simétrica y se comparan con los reportados en bibliografía. Se determinan posibles correlaciones estructura – propiedades de transporte para las fases REBCO.

Se resume en las secciones siguientes:

4. Caracterización electroquímica

4.1. Evaluación de las resistencias de polarización (R_p) de los materiales con estructura REBCO en configuración de celda simétrica medidas en aire 4.2. Cálculo de las energías de activación (E_a).

4.3. Modelos obtenidos e interpretación de mecanismos mediante ECE y DRT.

4.1. Evaluación de las resistencias de polarización (R_p) de los materiales con estructura REBCO en configuración de celda simétrica medidas en aire.

Los espectros de impedancia electroquímica colectados en configuración de celda simétrica, medidos en aire, se muestran en la figura 4.1.

En la figura se observa la evolución de los arcos de impedancia en función de la temperatura para los cinco cátodos REBCO estudiados ($RE = La, Nd, Sm, Gd$ e Y). La evolución con la temperatura, de reducción de la impedancia y su variación con la frecuencia en función de la temperatura es la esperada para este tipo de sistemas. Si se comparan los valores de R_p (ver tabla 4.1) en función del radio iónico para una misma temperatura, se observa una tendencia clara: a medida que el radio iónico del catión RE^{3+} disminuye, también lo hace el valor de la resistencia de polarización.

La tabla 4.1 muestra los valores de **ASR** obtenidos mediante el ajuste de los diagramas de Nyquist para las diferentes composiciones en función de la temperatura.

Tabla 4.1: Valores de ASR para las muestras REBCO:

T (°C)	ASR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				
	LBCO	NBCO	SBCO	GBCO	YBCO
600	14.0	6.03	3.55	1.24	1.010
650	8.92	3.16	1.60	0.471	0.443
700	4.36	1.69	0.828	0.149	0.206
750	4.28	0.960	0.511	0.078	0.104
800	3.03	0.388	0.278	0.037	0.028

Observando solamente los diagramas de Nyquist no puede concluirse nada acerca de los procesos individuales que tiene lugar sobre la superficie del electrodo o en el bulk del mismo, pero asumiendo que los fenómenos asociados al transporte de carga con iones como portadores tiene un comportamiento tipo Arrhenius, es posible calcular la energía de activación de la etapa limitante de los procesos electródicos para cada una de las muestras, como la pendiente de la curva log

(ASR) vs $1/T$, con T en K. La pendiente de la curva representa el cociente $-E_a/R$, con E_a la energía de activación y R la constante del gas ideal y el logaritmo natural se convierte en el logaritmo decimal con la propiedad de cambio de base.

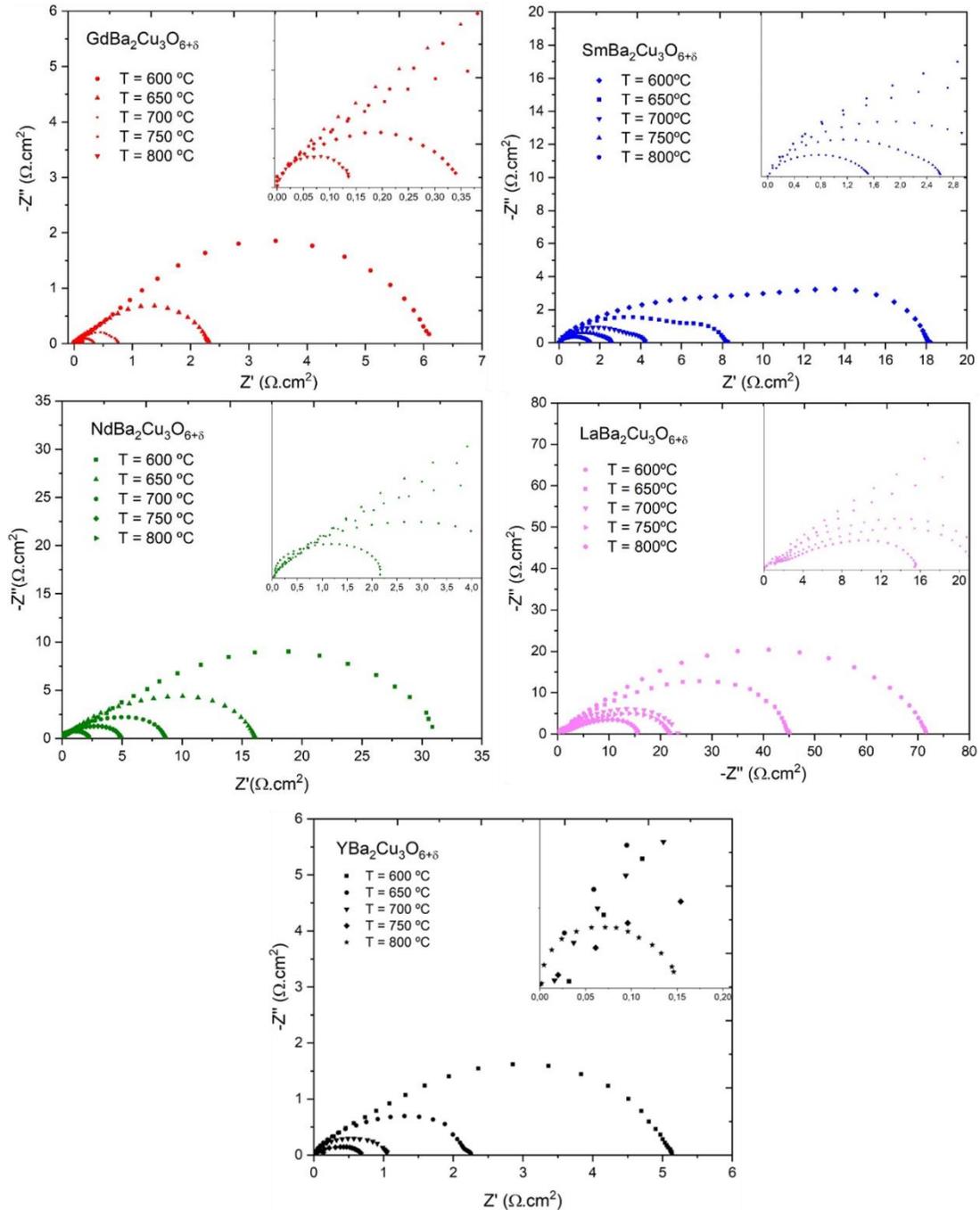


Fig. 4.1: Evolución de la impedancia electroquímica (diagramas de Nyquist) de las muestras REBCO en función de la frecuencia para distintas temperaturas en aire.

4.2. Cálculo de las energías de activación (E_a).

La figura 4.2 muestra la curva de Arrhenius para las diferentes composiciones.

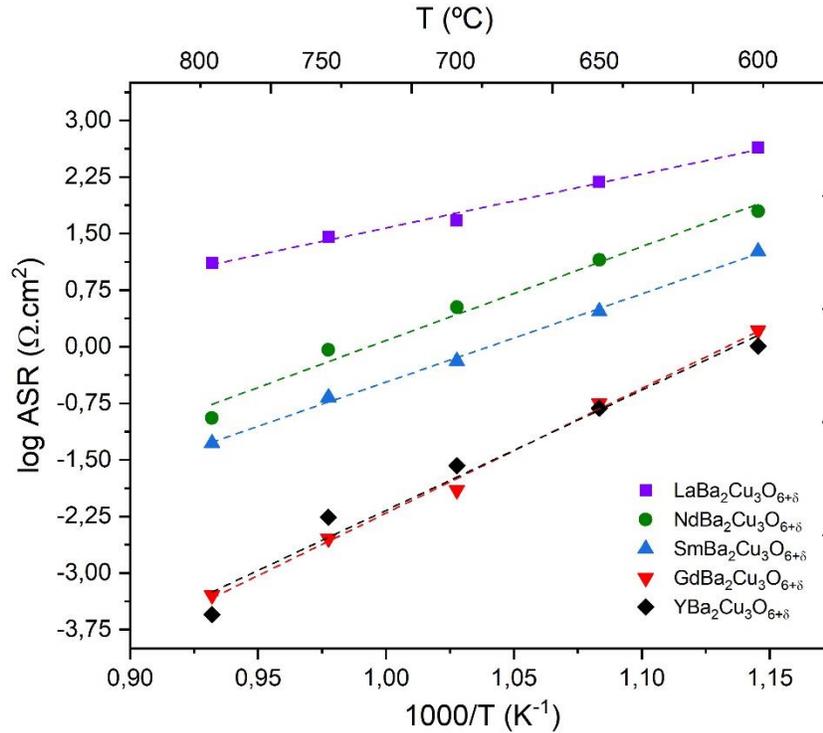


Fig. 4.2: Curvas de Arrhenius para las distintas fases REBCO.

En la gráfica se evidencia lo mismo que se muestra en la Tabla 4.1, que cuanto menor es el catión RE^{3+} , menores son los valores de las ASR para una temperatura determinada. Una leve desviación de la tendencia antes planteada ocurre para los casos donde $RE = Y^{3+}$ y Gd^{3+} donde los valores son muy similares en todas las temperaturas. Los valores de energía de activación se resumen en la tabla 4.2. Estos reflejan un comportamiento inesperado, por lo menos para lo observado en los espectros de impedancia. Sería lógico esperar una relación funcional del tipo lineal entre ASR y E_a para este tipo de estructuras, pero el comportamiento observado en la tabla 4.2 es más complejo. Tampoco se observa esta tendencia esperada si se comparan los radios iónicos de las tierras raras con las energías de activación calculadas.

Tabla 4.2: Energías de activación para las distintas composiciones.

	LBCO	NBCO	SBCO	GBCO	YBCO
Pendiente	$7,14 \pm 0,39$	$12,44 \pm 0,95$	$11,70 \pm 0,31$	$16,55 \pm 0,61$	$15,66 \pm 1,84$
Ea (eV)	0.62	1.07	1.00	1.43	1.35

Para comprender las razones de este comportamiento se procedió a ajustar los espectros de impedancia en función de la temperatura en aire. El uso de circuitos equivalente provee información acerca de los procesos físicos que tienen lugar en el electrodo cuando se mide en configuración de celda simétrica.

4.3. Modelos obtenidos e interpretación de mecanismos mediante ECE y DRT

Independientemente del catión RE^{3+} que se esté estudiando, los diagramas de Nyquist presentan en la región del espectro que corresponde a altas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$), un comportamiento típico de un elemento de Gerischer (**G**). La zona de frecuencia media y baja, se ajustó con un sub circuito compuesto por un paralelo **R||CPE**. Las contribuciones de los cables del circuito se modelaron utilizando una inductancia **L** en serie y la contribución puramente óhmica del electrolito se ajustó con una resistencia en serie, **Relec**. La figura 4.3 muestra a modo de ejemplo uno de los ajustes para la muestra GBCO a 700 ° C.

Los ECE utilizados en el ajuste, sugieren que lo que se está midiendo es una suma de dos procesos que ocurren en diferentes rangos de frecuencia. El primero, a frecuencias bajas ($<10^2$ Hz), representa los fenómenos como la adsorción – desorción del oxígeno, así como la difusión del gas [118] . El segundo, a frecuencias medias –altas (10^2 - 10^5), representa los procesos de transferencia de carga entre electrodo y el electrodo colector, así como entre el electrodo y electrolito [119,120]. Este último incluye los procesos acoplados (co-limitados) de intercambio de oxígeno superficial (reducción del oxígeno sobre la superficie e incorporación difusión iónica en el bulk) y difusión en el sólido de los iones óxido [73].

De los ajustes de los espectros, se calcularon los ECE en función de la temperatura, para cada una de las muestras. Se obtuvo información acerca de la cinética y termodinámica de estos procesos. La comparación de los mismos es útil para elucidar las tendencias observadas anteriormente.

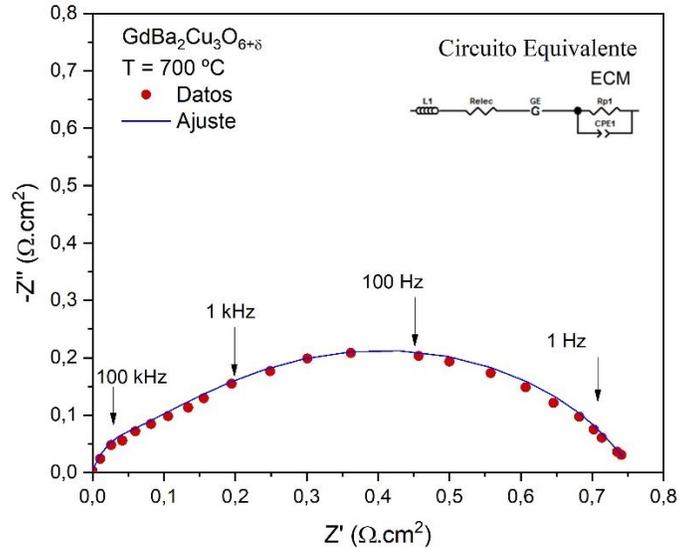


Fig. 4.3 Ajuste y MCE del espectro de impedancia de la muestra GBCO a 700 ° C

La tabla 4.3 resume los valores calculados para los ECE de cada una de las muestras REBCO, para las distintas temperaturas, medidas en aire.

Tabla 4.3: Evolución de los ECE con la temperatura para cada REBCO.

GdBa₂Cu₃O_{6+δ}					
Elemento	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
R_{elec} [$\Omega \cdot cm^{-2}$]	18.14(0.1)	15.18(0.1)	12.38(0.1)	10.81(0.03)	9.66(0.2)
L [Hy]	3.58 E-7(10)	4.93E-7(4)	6.41E-7(14)	6.59E-8(3.1)	3.96E-7(30)
G-T [Ω^{-1}]	0.059(6)	0.103(3.2)	0.265(17)	0.558(9)	-----
G-P [s^{-1}]	15.8(3)	38.1(2)	130.7(9.8)	238(6)	-----
R_p [$\Omega \cdot cm^{-2}$]	2.15(10)	0.89(4)	0.52(7.2)	0.29(2.3)	0.15(2)
CPE-T [F.cm ⁻²]	0.11(29)	0.18(15)	0.13(3.2)	0.10(11)	0.19(19)
CPE-P	0.48(7.2)	0.39(5.6)	0.56(11)	0.59(3.2)	0.62(5)
χ^2	0.00025	0.000054	0.000082	0.0000066	0.00016
Suma Res.	0.016	0.0033	0.0034	0.00025	0.0046

SmBa₂Cu₃O_{6+δ}					
Elemento	600	650	700	750	800
R _{elec} [Ω.cm ⁻²]	33.4(0.1)	22.9(0.1)	16.53(0.1)	13.15(0.1)	10.01(0.1)
L [Hy]	7.31 E-7(2)	7.43E-7(2)	3.17E-7(2.1)	4.16E-9(1.4)	4.73E-7(2.2)
G-T [Ω ⁻¹]	0.023(2)	0.059(4)	0.11(7.6)	0.20(10)	0.12(9)
G-P [s ⁻¹]	43.95(1.5)	88.31(3)	207.1(5)	387.6(7)	1556(8.2)
R _p [Ω.cm ⁻²]	12.9(10)	7.13(1)	4(1.3)	2.6(1.3)	1.56(1.3)
CPE-T [F.cm-2]	0.002(3.4)	0.0013(5)	0.0011(5.7)	0.0013(5.2)	0.041(5)
CPE-P	0.43(7.2)	0.49(1.1)	0.53(11)	0.56(1.1)	0.50(1)
χ^2	0.000035	0.000046	0.000028	0.000025	0.00016
Suma Res.	0.0024	0.0030	0.0015	0.0016	0.0046

NdBa₂Cu₃O_{6+δ}					
Elemento	600	650	700	750	800
R _{elec} [Ω.cm ⁻²]	16.1(1)	12.7(0.6)	10.7(0.4)	9.3(0.2)	7.3(0.3)
L [Hy]	4.75 E-7(7)	5.86E-7(7)	6.5E-7(4)	6.51E-9(2.4)	7.25E-7(4.1)
G-T [Ω ⁻¹]	0.046(4)	0.12(9)	0.23(13)	0.37(10)	0.60(6)
G-P [s ⁻¹]	25.82(6.2)	45.9(8)	71.5.1(8)	100.6(9)	257(10)
R _p [Ω.cm ⁻²]	3.69(19)	2.38(15)	1.5(11)	1(7)	0.82(2)
CPE-T [F.cm-2]	0.024(3.4)	0.032(2)	0.0011(5.7)	0.002(10)	0.036(10)
CPE-P	0.27(17)	0.32(1)	0.36(8)	0.41(5)	0.43(10)
χ^2	0.00010	0.000095	0.000036	0.000022	0.000042
Suma Res.	0.0081	0.0065	0.0012	0.0014	0.0025

LnBa₂Cu₃O_{6+δ}					
Elemento	600	650	700	750	800
R _{elec} [Ω.cm ⁻²]	27(0.1)	20(0.1)	18.2(0.1)	12.7(0.1)	10.12(0.1)
L [Hy]	9.12 E-7(8)	1.1E-6(8)	8.45E-7(5)	4.03E-8(5)	5.1E-7(2.5)
G-T [Ω ⁻¹]	0.039(4)	0.064(1)	0.085(6)	0.11(8)	0.23(9)
G-P [s ⁻¹]	110.9(1)	310.5(1)	954.2(10)	3555(18)	4514(15)
R _p [Ω.cm ⁻²]	1.69(4.3)	0.94(5)	0.88(2)	0.81(7)	0.37(4)
CPE-T [F.cm-2]	0.13(8)	0.15(10)	0.16(10)	0.13(5)	0.19(3.8)
CPE-P	0.29(6.4)	0.31(9)	0.35(8)	0.38(12)	0.41(1.7)
χ^2	0.000028	0.000095	0.000081	0.000047	0.0000098
Suma Res.	0.0017	0.0065	0.00024	0.0029	0.00038

YBa₂Cu₃O_{6+δ}					
Elemento	600	650	700	750	800
R _{elec} [Ω.cm ⁻²]	13.9(0.1)	12.5(0.1)	12.1(0.1)	10.3(1)	8.89(0.1)
L [Hy]	2.14 E-7(2.7)	2.39E-7(9)	2.50E-6(5)	6.43E-6(21)	7.1E-6(5)
G-T [Ω ⁻¹]	0.033(1.5)	0.072(11)	0.25(18)	0.74(10)	0.90(10)
G-P [s ⁻¹]	66.7(1)	143.3(8)	184.3(15)	229.4(5.5)	573(15)
R _p [Ω.cm ⁻²]	1.63(3)	1.19(8)	0.82(7)	0.71(10)	0.18(4)
CPE-T [F.cm-2]	0.06(10)	0.019(20)	0.013(14)	0.010(5)	0.019(3.8)
CPE-P	0.45(2.7)	0.59(4.5)	0.64(3)	0.61(20)	0.74(1.7)
χ^2	0.000021	0.000095	0.000037	0.00071	0.00077
Suma Res.	0.0013	0.0065	0.0014	0.022	0.0018

Nota: Las incertidumbres están expresadas entre paréntesis como porcentaje del valor calculado.

Los parámetros G-P y G-T que se obtienen del modelo, son una estimación de la constante cinética de intercambio de oxígeno a nivel superficial (incorporación de la especie molecular) y el inverso de la impedancia (admitancia) asociada al transporte y difusión de las especies incorporadas.

Ambos componen la expresión del elemento **G**. Se puede resumir como: $G - T: Y_o, Y_o = 1/Z_o = 1/R_{chem}$ y $G - P: K (t_{chem})$. Los parámetros CPE-T y CPE- P se corresponden con los parámetros Y_Q y n_Q mencionados en la sección experimental.

Es importante aclarar por qué en algunas celdas de la tabla no se informan valores. Cuando se realizan los ajustes de los espectros, es posible agregar elementos de circuito, que, de tener significado físico, mejoran la bondad de ajuste. Teniendo esto en cuenta se trató de utilizar la menor cantidad de ECE que hace mínima la suma de cuadrados del algoritmo de ajuste. La desaparición de una contribución asociada a un ECE, puede deberse a un cambio en el mecanismo en la reacción electroquímica, pero de ser así, debería observarse un cambio de pendiente en las curvas de Arrhenius, comportamiento que no es observado en la figura 4.2. Otra alternativa es realizar las medidas variando la presión parcial de oxígeno de la atmósfera en contacto con el electrodo y estudiar las dependencias de los ECE vs pO_2 , discusión que se realiza en el capítulo 5.

Con los valores calculados para cada ECE, se graficó la evolución en función de la temperatura para cada una de las muestras. La figura 4.4 a) y b) muestra una comparación de los valores para las distintas muestras REBCO en función de la temperatura para cada parámetro del elemento **G**.

La figura 4.4 a) muestra que la resistencia asociada al elemento **G**, referida a los procesos de difusión iónica de la especie O^{2-} , sigue en forma aproximada la misma tendencia que la resistencia de polarización catódica. A menor radio iónico, mayor facilidad en el transporte iónico en la estructura.

El comportamiento observado puede explicarse si se tiene en cuenta el mecanismo de transporte de las especies en la estructura cristalina del cátodo. La difusión del portador de carga aniónico, implica el transporte entre el sitio O1 de la celda P4/mmm (ver figura 3.6) hasta otro sitio equivalente en la otra arista de la celda. Esto determina que la distancia de salto, sea, al menos d_{O1-O1} , si se considera que la especie difunde en línea recta.

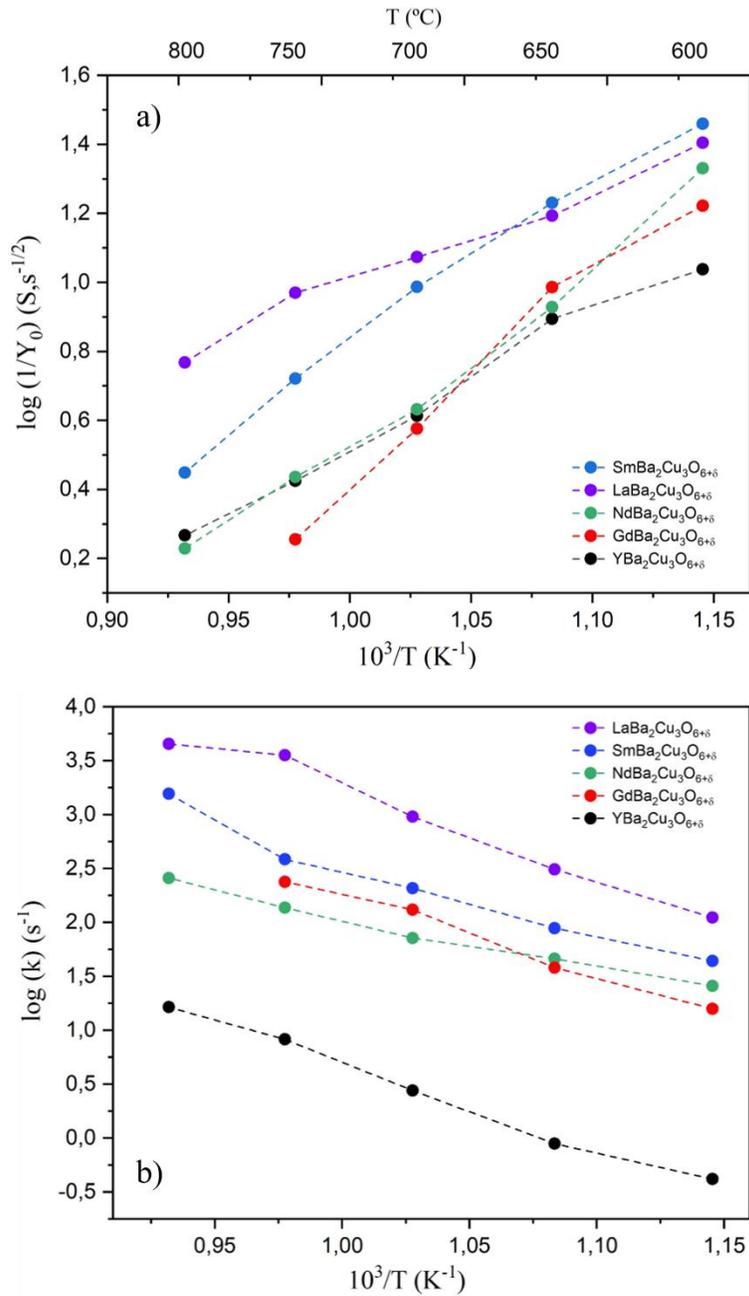


Fig. 4.4: a) Evolución del parámetro G-T vs $1/T$ (K) y b) Evolución G-P vs $1/T$ (K).

Siendo un poco más estrictos, la distancia de salto es equivalente a la longitud del arco de circunferencia que une los extremos del Δ (O1-Cu1-V₀) del plano basal pero la dO1-dO1 es con buen criterio, una buena aproximación a la distancia real, ya que la longitud de ese arco puede estimarse como:

$$\ell = \frac{2\pi d_{Cu1-O1}\gamma}{360} \text{ y } d_{O1-O1} = d_{Cu1-O1}/\sqrt{2}$$

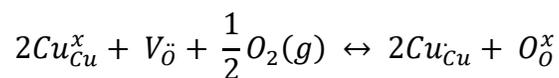
con $\gamma = 90^\circ$ para la celda tetragonal y d_{Cu1-O1} la mitad de la distancia del eje cristalográfico a . La expresión anterior se simplifica:

$$\ell = \pi \frac{a}{2}$$

Se concluye que cuanto menor es el valor del eje a menor es la distancia de recorrida por el portador de carga, favoreciendo el proceso de difusión. Esto justifica, en parte el comportamiento o la tendencia observada si se comparan los datos en función del radio iónico de las tierras raras.

La figura 4.4 b) muestra la evolución del parámetro que modela la constante cinética de intercambio de gas entre la atmósfera catódica y el material del electrodo. No se observa una tendencia marcada, pero si se puede observar que la muestra que contiene el catión de mayor radio iónico tiene una k mayor. Lo observado sugiere que la muestra LBCO es capaz de incorporar, superficialmente, más rápido la especie molecular (O_2) que las muestras con menor radio iónico. El YBCO es el presenta menores valores de k para una temperatura dada.

La incorporación de O_2 implica la ocupación de un sitio vacante en la superficie de la estructura, esto trae en consecuencia un cambio en el estado de oxidación del Cu. La reacción puede esquematizarse en notación de Kröger-Vink como:



Donde Cu_{Cu}^x Y Cu_{Cu} Corresponden a los estados de oxidación más bajo y más alto respectivamente. El equilibrio planteado sugiere que cuanto mayor sea la concentración de defectos puntuales (vacancias de oxígeno) en la superficie, más desplazado se encuentra hacia la formación de productos. Prado et al [104] determinaron que el valor de δ disminuye con el aumento del radio iónico de RE^{3+} a temperaturas mayores a $600^\circ C$ para muestras preparadas por estado sólido a $950^\circ C$.

Los resultados obtenidos reflejan un comportamiento diferente al reportado y este contraste puede deberse como se menciona en secciones anteriores, a la microestructura de los cerámicos obtenidos por este método de síntesis: alta porosidad y tamaños de partículas menores. En la tabla 4.3 se pueden observar los valores de los parámetros CPE-T y CPE-P en función de la temperatura para las muestras REBCO. Dichos valores se encuentran entre ~ 0.1 y 10 F.cm^{-2} representando seguramente la difusión en fase gaseosa dentro de los poros del electrodo [74].

Otros trabajos reportados [38,121] indican que en estructuras tipo cobaltitas laminares, la disminución del radio iónico del lantánido, produce una disminución de la longitud de enlace Ln – O lo que deslocaliza la covalencia del enlace Co – O, disminuyendo la capacidad de reducción (u oxidación) del Co.

El comportamiento observado en las muestras REBCO puede explicarse de manera similar. El incremento del radio iónico de RE^{3+} produce un aumento en el valor de los ejes **a** y **b**, y con esto también se incrementa la distancia de enlace Cu1 – O1. El aumento en la distancia de enlace, disminuye la fuerza del mismo, conduciendo a que el Cu se oxide o reduzca (intercambie oxígeno con la atmósfera) con mayor facilidad, permitiendo que el intercambio a nivel superficial que implica un proceso de oxidación reducción, se vea favorecido para los RE^{3+} de mayor radio, como lo reflejan los valores de E_a reportados en la tabla 4.2.

De todo lo anterior se concluye que los procesos se dan en forma co-limitada, presentando mayor capacidad de intercambio de oxígeno las muestras que contienen RE^{3+} de mayor radio iónico, pero una vez incorporada la especie que difunde, esta lo hace mucho más eficientemente en las estructuras con celdas de menor dimensión basal, radios RE^{3+} menores.

La figura 4.5 refleja los cálculos de las energías de activación de los procesos mencionados, para cada muestra REBCO. La evolución de las resistencias de polarización calculadas, no arrojan información relevante. Las mismas presentan una evolución monótona decreciente para todas las muestras, comportamiento esperado al aumentar la temperatura de los MIEC. Son similares en valores, sugiriendo que el proceso que están modelando no se ve afectado al modificar la tierra rara. Como se menciona en párrafos anteriores, esta modela, en este caso, la difusión del gas y

procesos de adsorción y desorción, que serán estudiados variando la pO_2 sobre el cátodo en el capítulo siguiente.

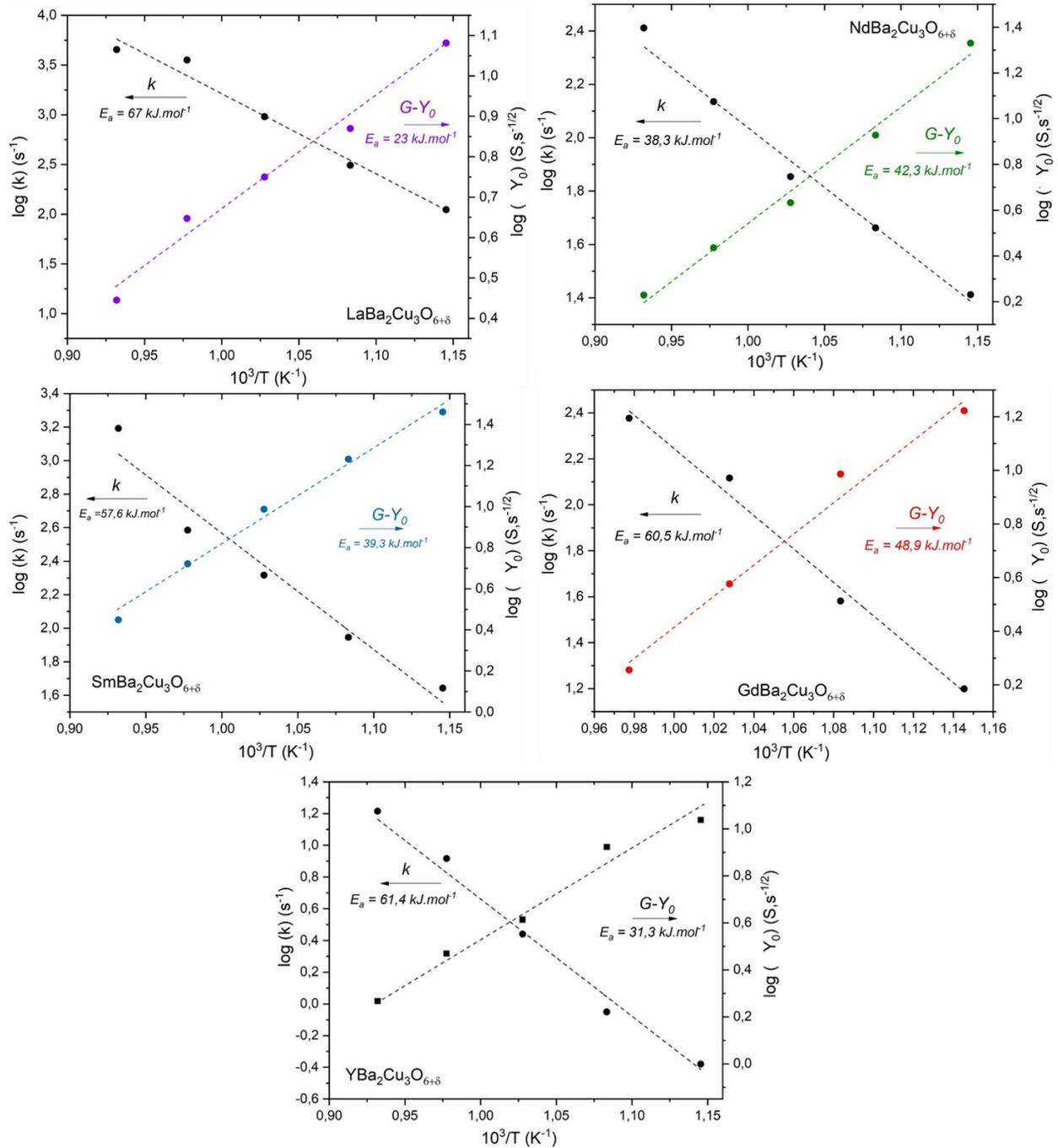


Fig. 4.5: Gráficas de Arrhenius de la evolución de los parámetros de los elementos **G**.

Ya se mencionó en la sección experimental que el uso de determinados ECE puede reproducir en forma precisa el espectro de impedancia de un material que opera en determinadas condiciones, siempre y cuando los elementos tengan significado físico. Pero también existe la posibilidad de encontrar otros ECE que ajusten al mismo espectro, que, en su conjunto, sean completamente diferentes al anterior modelo utilizado. Esta limitación hace necesario otro enfoque para estudiar estos sistemas y encontrar otra justificación para el modelo seleccionado.

Si bien en un diagrama de Bode ($-Z''$ vs frecuencia) pueden identificarse los distintos procesos que tienen lugar en el electrodo (se produce un cambio en el módulo del fasor impedancia a una frecuencia determinada), puede ocurrir solapamiento en la señal, observándose un pico cuando en realidad haya dos, no resueltos.

En este sentido la determinación de las funciones DRT es una herramienta sumamente útil, entendiendo cuáles son sus limitaciones [122–124]. La figura 4.6 muestra una simulación para un elemento de G , variando los parámetros de ajuste del algoritmo.

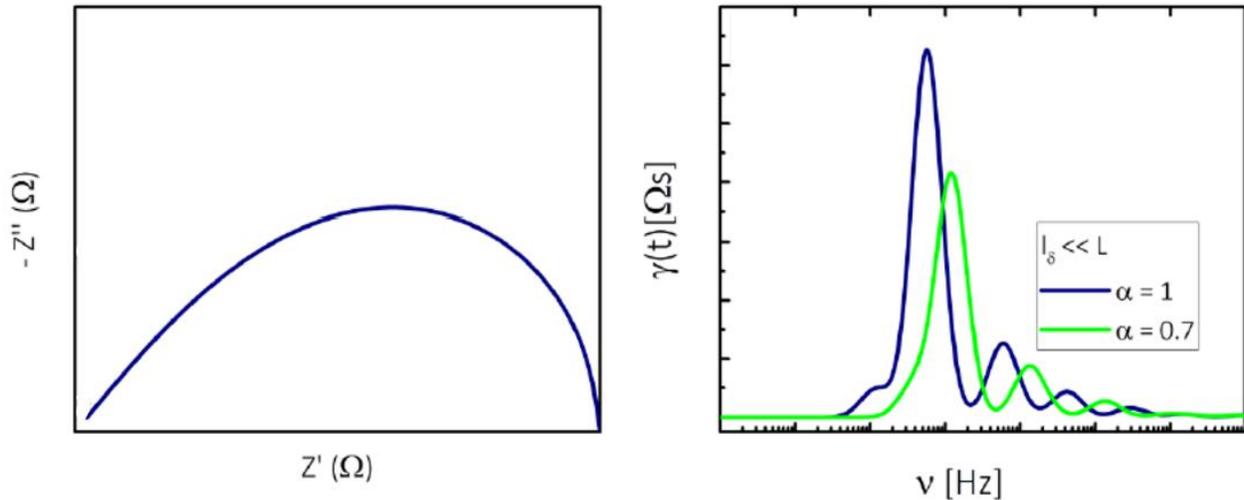


Fig. 4.6: Simulación de DRT de un elemento G .

El parámetro α , hace referencia al exponente en la expresión de la impedancia de un elemento de Gerischer generalizado de la forma:

$$Z_G = R_G \sqrt{\frac{1}{1 + \tau_G(j\omega)^\alpha}}$$

Con τ_G la frecuencia de relajación del elemento de **G**. Cuando $\alpha = 1$, la expresión numérica que se obtiene de la DRT es la que representa al elemento **G**. Este perfil de curva indica la presencia de procesos de difusión uni o bi dimensional en un electrodo poroso macro homogéneo, semi infinito, colimitado con un proceso superficial.

Como se observa en la figura, la función DRT de este elemento se compone de un pico principal y picos menores (satélites) a frecuencias cada vez mayores. En situaciones donde los espectros son un tanto más complejos, estos picos satélites pueden generar confusiones en la interpretación, pero sin duda debe destacarse que esta metodología tiene un mayor poder de resolución que la interpretación de los diagramas de Nyquist y Bode.

Los picos satélites son el resultado de cómo opera el algoritmo (regularización de Tikonov) [87,125]. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, se procedió a convertir todos los espectros obtenidos para todos los REBCO medidos en aire, en los rangos de temperatura antes mencionados. Las señales obtenidas se deconvolucionan en picos Gaussianos individuales para identificar los procesos por separado. La figura 4.7 muestra de manera esquemática el tratamiento para la muestra GBCO a 700 ° C.

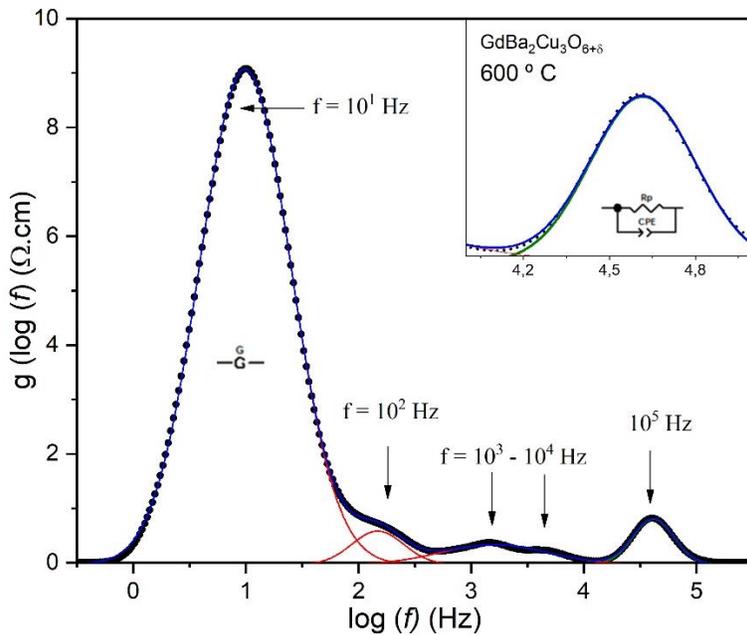


Fig. 4.7: DRT del espectro de impedancia de la muestra GBCO a 700 ° C.

En la figura se observa la señal característica del elemento **G** y una que se corresponde con la señal del sub circuito **R||CPE** (ver figura 2.7 b). El mismo comportamiento se observa para todas las muestras, con algunas diferencias en las frecuencias a la que ocurren los procesos. Esto confirma que las velocidades de las etapas de la ORR son diferentes para cada una de las muestras estudiadas.

Los resultados obtenidos confirman, que el modelo seleccionado utilizando los ECE es válido para estas muestras y en estas condiciones de medida. La figura 4.8 muestra la evolución de las funciones DRT para las muestras REBCO en función de la temperatura. En última instancia se compararon los valores obtenidos de **ASR** con los reportados en bibliografía. Nuevamente se compararon con perovskitas laminares con deficiencias de oxígeno que contienen cobalto. La tabla 4.4 muestra la serie de valores reportados en bibliografía y los obtenidos en esta tesis.

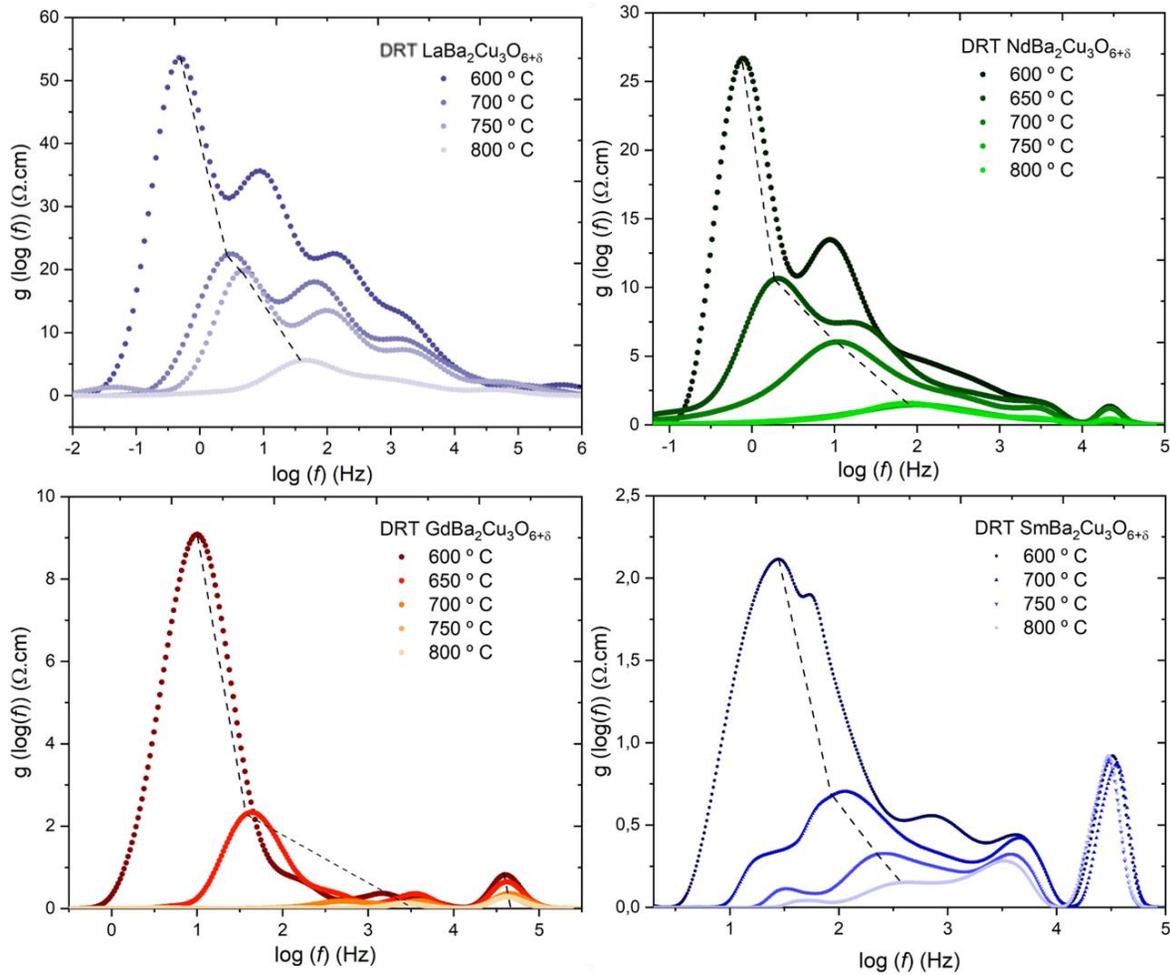


Fig. 4.8: Evolución de las funciones de distribución de los tiempos de relajación al variar la temperatura, para las muestras LBCO, NBCO, SBCO y GBCO.

Como se observa en la tabla, las muestras YBCO y GBCO presentan valores comparables a las cobaltitas reportadas, en los rangos de temperatura de trabajo de las IT-SOFC.

Tabla 4.4: Comparación de la performance electroquímica de los materiales preparados con cobaltitas dobles que presentan RE^{3+} en el sitio A de la perovskita.

Composición	T (° C)	Electrolito	ASR ($\Omega.cm^2$)	Ref.
$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$	800	GDC	0.028	
$GdBa_2Cu_3O_{6+\delta}$	800	GDC	0.037	
$SmBa_2Cu_3O_{6+\delta}$	800	GDC	0.27	Esta tesis
$NdBa_2Cu_3O_{6+\delta}$	800	GDC	0.38	
$LaBa_2Cu_3O_{6+\delta}$	800	GDC	3.0	
$Nd_{0.96}BaCo_2O_{5+\delta}$	700	GDC	0.043	[126]
$Sm_{0.95}BaCo_2O_{5+\delta}$	800	GDC	0.038	[127]
$La_{0.90}BaCo_2O_{5+\delta}$	700	GDC	0.023	[128]
$PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$	600	GDC	0.286	[129]
$GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$	700	GDC	0.15	[130]
$YBa_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}O_{5+\delta}$	700	GDC	0.21	[131]

Conclusiones parciales:

Se caracterizaron electroquímicamente los cátodos basados en las muestras REBCO preparadas en celdas simétricas REBCO/GDC/REBCO. Se realizó una primera aproximación a la elucidación de los mecanismos de la ORR en la superficie del electrodo. Se propusieron modelos de ECE que simulan los procesos electroquímicos individuales que tienen lugar en el cátodo de la celda.

Los datos obtenidos sugieren que el mecanismo de la ORR transcurre a través de procesos co-limitados, donde la incorporación de las especies a la estructura cristalina ocurre con diferentes velocidades para las distintas muestras, mostrando una tendencia con el radio iónico de la RE^{3+} presente en la estructura. Una vez incorporadas las especies O^{2-} el transporte en la estructura mediado por difusión se ve favorecido cuando las distancias de salto son las menores posibles, característica que se encuentra íntimamente relacionada con las dimensiones de la celda unidad tetragonal, en consecuencia, con el radio del catión RE^{3+} .

Los materiales sintetizados mostraron ASR comparables a los reportados en bibliografía. Los mejores desempeños se obtuvieron para las muestras YBCO y GBCO, con valores de ASR: $0.028 \Omega.cm^2$ y $0.037 \Omega.cm^2$ respectivamente a $800^\circ C$, sugiriendo que la elección de los materiales estudiados tiene sentido en busca de alternativas a cobaltitas que presenten buena performance electroquímica, es decir, alta actividad catalítica frente a la reducción de oxígeno.

Capítulo 5

Determinación de las etapas
limitantes de la ORR.

Densidad de Potencia.

En este capítulo se realiza una discusión de los resultados obtenidos en las medidas de EIS en función de la pO_2 , para diferentes temperaturas.

Se describe la evolución de los ECE para diferentes valores de presión parcial de oxígeno, interpretando cómo varía cada uno y determinando las etapas limitantes de la ORR.

Se discuten los resultados obtenidos en las medidas de curvas I-V y densidad de potencia para las celdas en condiciones de operación, en configuración completa y se completa el análisis de correlaciones estructura – propiedades.

Se resume en las secciones siguientes:

5. Determinación de las etapas limitantes y medidas de densidad de potencia

- 5.1. Evolución de ECE vs pO_2 .
- 5.2. Determinación de las etapas limitantes
- 5.3. Curvas I-V y medidas de densidad de potencia.

5.1. Evolución de ECE vs pO_2 .

Con el fin de elucidar las etapas limitantes de la ORR se midieron los espectros de impedancia en rangos de presiones parciales de O_2 , tales que $-3 \leq \log(pO_2) \leq 1$, utilizando una mezcla de argón y oxígeno en la línea. Como se indica en la sección experimental, la presión parcial del gas en la línea se regula modificando la corriente que pasa por una bomba de oxígeno.

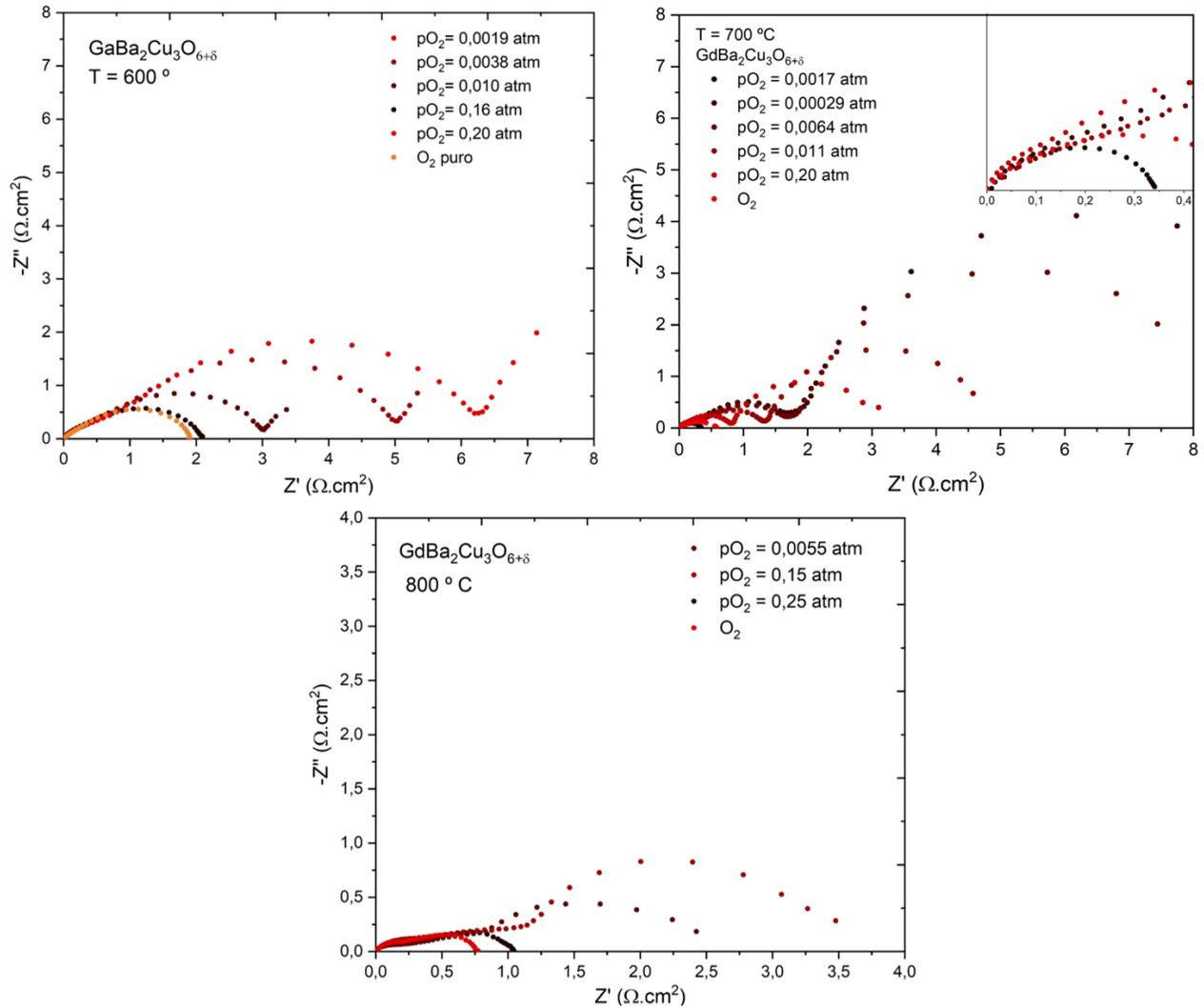


Fig. 5.1: Diagramas de Nyquist correspondientes a la muestra GBCO en función de la temperatura y la presión parcial del oxígeno.

Es importante destacar que algunas muestras no se pudieron medir a 800 ° C, a presiones de oxígeno por debajo de 10^{-3} atm debido a que las muestras en una atmósfera tan reductora, se descomponen en fases más estables que la perovskita. De todas formas, el análisis de la evolución de los sistemas se llevó a cabo de manera exitosa y la información extraída permitió elucidar las etapas limitantes de la ORR. La mayoría de las muestras permanecieron estables a bajas presiones parciales de oxígeno, pero cuando se midieron las muestras GBCO e YBCO, los diagramas de Nyquist revelaron indicios de inestabilidad.

En términos generales, se observa un comportamiento esperado, al aumentar la temperatura, disminuyen los valores de resistencia de polarización para una presión de O_2 dada. Cuando para una temperatura, se modifica la presión parcial del gas, se observa la separación de las componentes de los arcos de alta y baja frecuencia, revelando la diferente dependencia de cada proceso con la presión.

Las figuras 5.1 y 5.2 muestran la evolución de los diagramas de Nyquist en función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno para las muestras GBCO y SBCO. Las mediciones se realizaron en orden creciente en temperatura, comenzando en 600 ° C.

Todas las muestras REBCO presentan un comportamiento similar cuando se varía la presión parcial de oxígeno. Independiente de la muestra que se estudie, el valor de la ASR disminuye con un aumento de la temperatura, indicando la presencia de procesos térmicamente activados.

En términos generales, se observa la aparición de un arco de baja frecuencia en el espectro. El valor de la resistencia de polarización aumenta conforme se disminuye la presión del gas, indicando que este proceso tiene una fuerte dependencia con la misma.

Para estudiar a qué proceso corresponde el arco de baja frecuencia, se ajustaron los espectros y se calcularon los ECE.

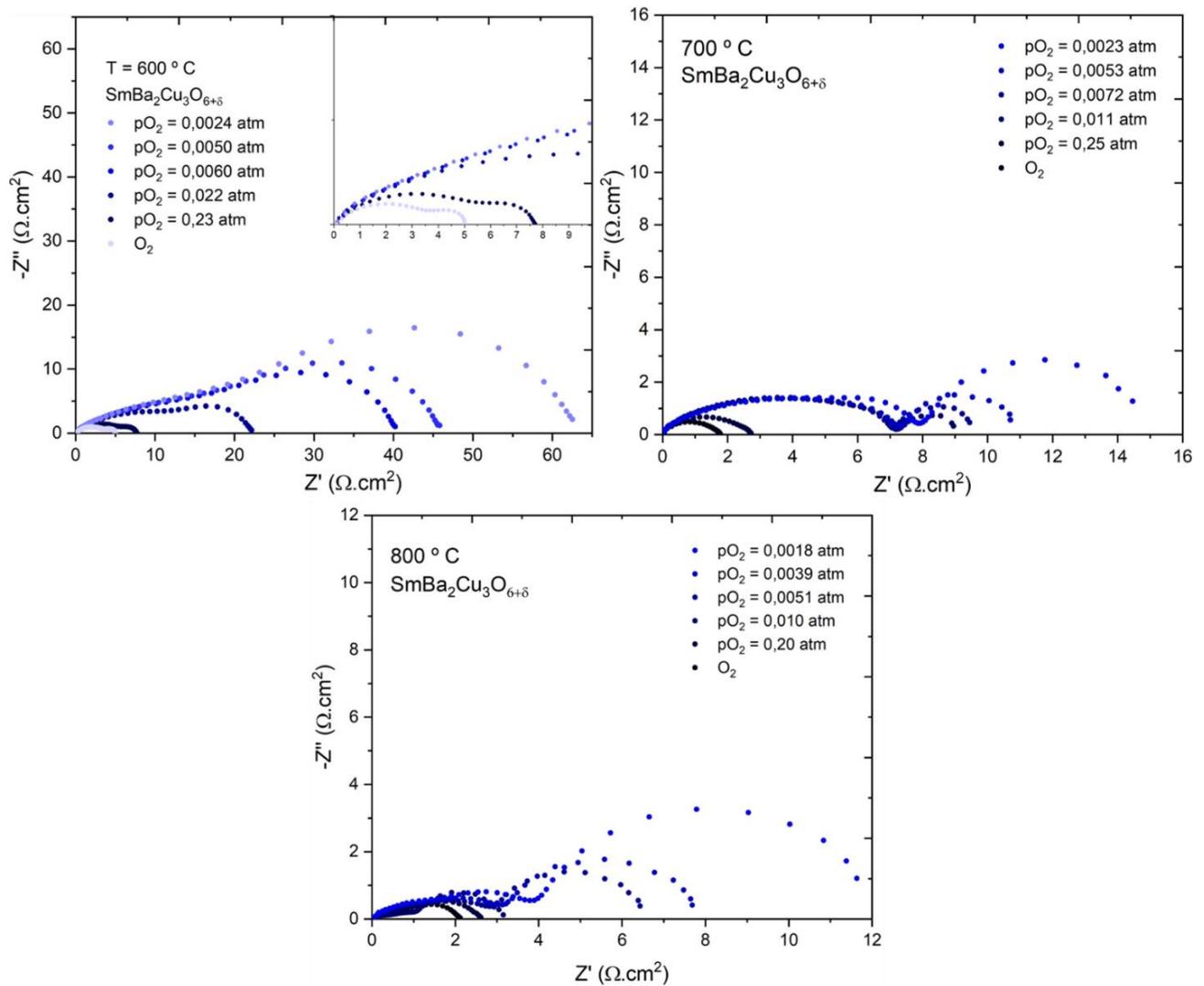


Fig. 5.2: Diagramas de Nyquist correspondientes a la muestra SBCO en función de la temperatura y la presión parcial del oxígeno.

La figura 5.3 muestra el ajuste de los diagramas de Nyquist y Bode, realizado sobre la muestra de LBCO a las distintas presiones parciales y temperaturas.

Las tablas 5.1 a 5.5 muestra los circuitos equivalentes en función de las distintas temperaturas a las diferentes presiones parciales de oxígeno. Los circuitos se componen básicamente de los mismos elementos que los utilizados en el capítulo 4. La resistencia R1 representa la contribución del electrolito. La inductancia L, el cableado del circuito de medida (potenciostato, analizador de frecuencias y computadora), el elemento de Gerischer representa la componente de la difusión

dentro de la estructura cristalina y los sub circuitos $R||CPE$ representan la difusión del gas en los poros del electrodo y procesos de transferencia de carga.

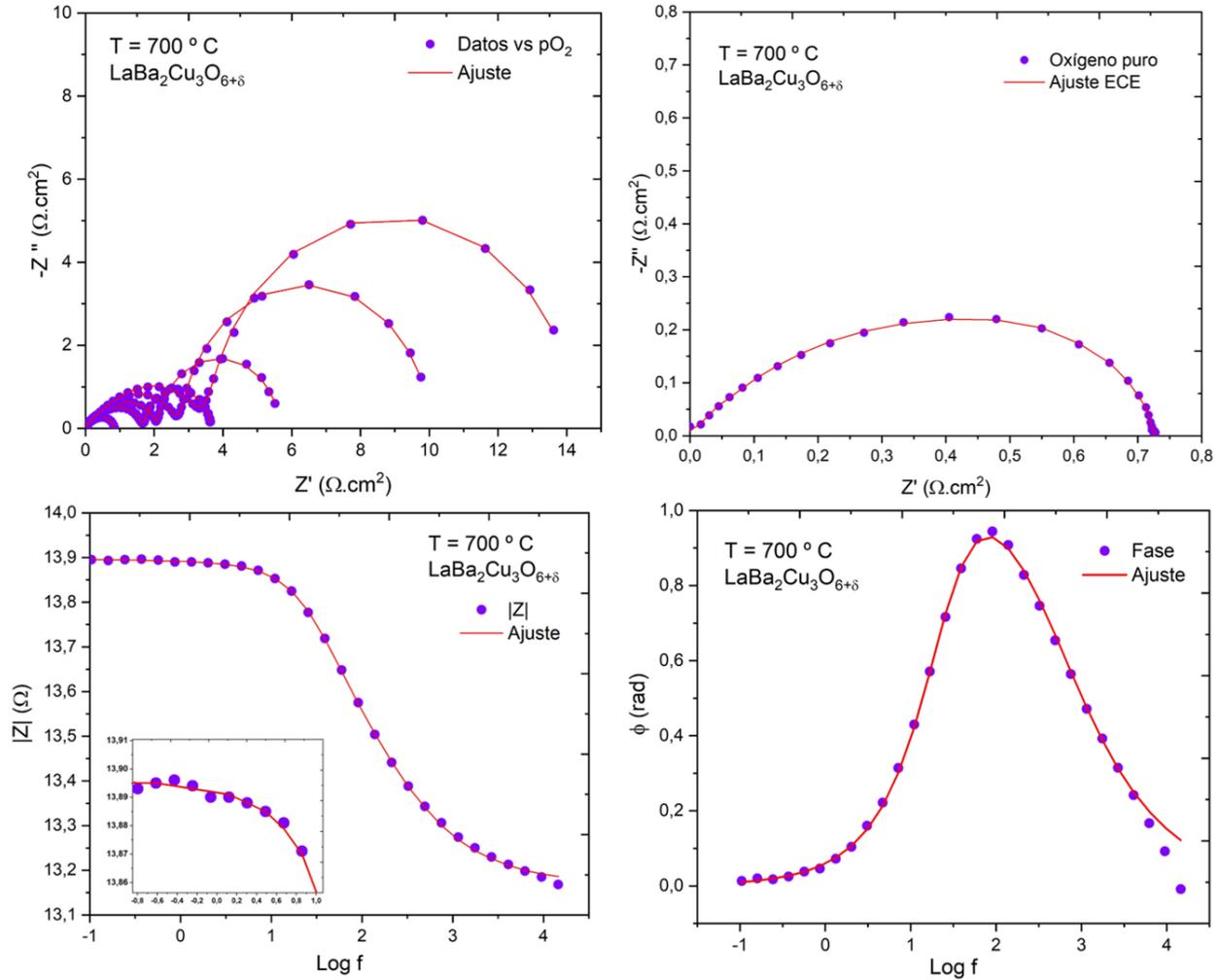


Fig. 5.3: Diagramas de Nyquist y Bode ajustados para la muestra de LBCO medida a 700 °C a distintas presiones parciales de oxígeno.

En todos los cálculos, dependiendo de cuál es el catión RE^{3+} , a bajas presiones parciales de oxígeno, para lograr un buen ajuste es necesario introducir un o dos, elementos $R||CPE$. La aparición de estos elementos se corresponde con lo observado en los espectros de impedancia de los compuestos estudiados. Como se observa en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3, para bajas presiones parciales de O_2 , aparece un arco de baja frecuencia. Este arco observado está en concordancia con el elemento utilizado en el ajuste (ver figura 2.5).

Tabla 5.1: Circuitos equivalentes empleados en el ajuste de los espectros de la muestra $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

Temperatura (°C)	GBCO	Log (pO ₂)					
		O ₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
600							
700							
800							

Tabla 5.2: Circuitos equivalentes empleados en el ajuste de los espectros de la muestra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

Temperatura (°C)	YBCO	Log (pO ₂)					
		O ₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
600							
700							
800							

Tabla 5.3: Circuitos equivalentes empleados en el ajuste de los espectros de la muestra $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

Temperatura (°C)	NBCO	Log (pO ₂)					
		O ₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
600							
700							
800							

Tabla 5.4: Circuitos equivalentes empleados en el ajuste de los espectros de la muestra $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

Temperatura (°C)	LBCO	Log (pO ₂)					
		O ₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
600							
700							
800							

Tabla 5.5: Circuitos equivalentes empleados en el ajuste de los espectros de la muestra SmBa₂Cu₃O_{6+δ}.

Temperatura (°C)	SBCO	Log (pO ₂)					
		O ₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
600							
700							
800							

5.2. Determinación de las etapas limitantes

Se estudió la evolución de los elementos en función de la presión parcial del gas para las distintas temperaturas, y como se menciona en el capítulo 2, los valores de las pendientes de las rectas $\log(ASR_p)$ vs $\log pO_2$ permiten deducir cuáles procesos son determinantes en la ORR. La figura 5.4 a) y b) muestra los valores de la ASR y el $\log(1/R_g = 1/G-T)$ en función de pO_2 para las muestras SBCO a las distintas temperaturas y presiones parciales de oxígeno.

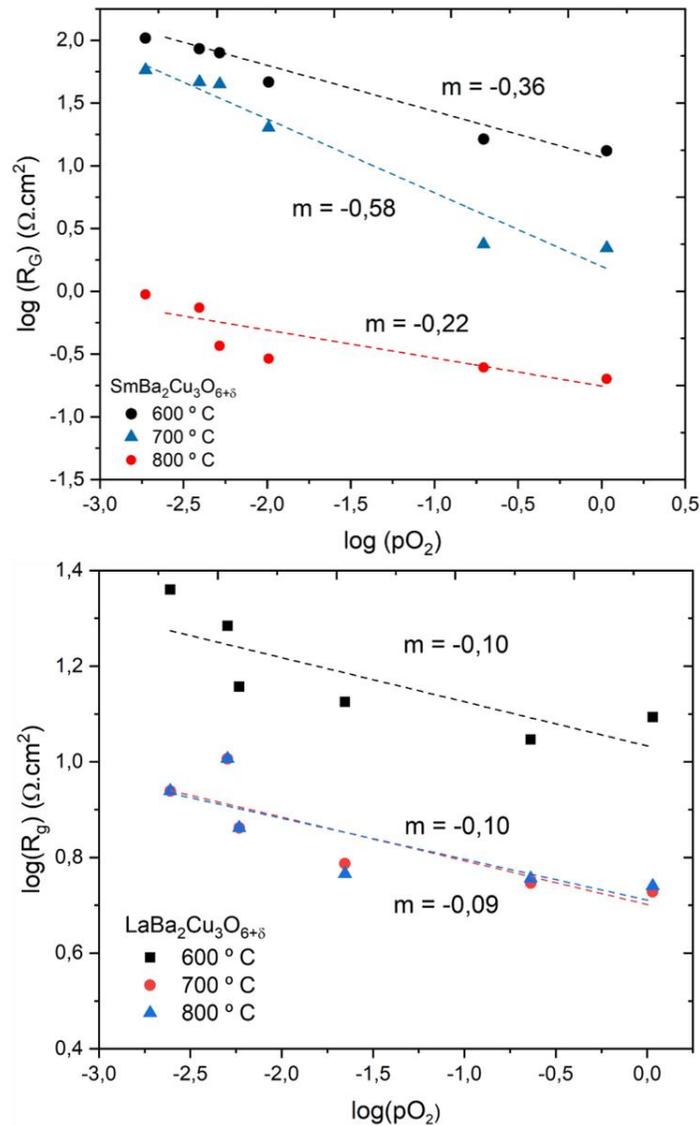


Fig. 5.4: Dependencia de los valores del $\log(R_g)$ vs $\log(p\text{O}_2)$ para las muestras SBCO (arriba) y LBCO (abajo).

Todas las muestras REBCO presentaron un comportamiento similar cuando se evaluó los ECE en función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. Se observó que, al aumentar la temperatura, la ASR disminuye cuando aumenta la presión parcial del gas. Esto es beneficioso ya que el material será utilizado en una atmosfera oxidante.

Las tablas encontradas en el Anexo reflejan los valores de los ECE calculados para el estudio de las etapas limitantes de la ORR de las muestras que aparecen en las figuras 5.4. Los ajustes resultaron un poco más complejos que los realizados en aire debido a las

sucesivas oxidaciones y reducciones que experimenta la muestra cuando se varía la presión parcial de oxígeno.

El comportamiento observado de la resistencia del elemento de (R_G), es el esperado para el modelo ALS. Un aumento en la temperatura del sistema, favorece los mecanismos de transporte iónico y/o vacancias de oxígeno en el electrodo y el electrolito. Si bien para menores valores de presión parcial de oxígeno el parámetro aumenta, esto es consistente con lo que representa en el modelo. Al disminuir la presión de O_2 sobre la superficie del electrodo, menor será la concentración de especies electroactivas sobre la superficie del mismo, limitando la cantidad de iones óxido que difunden por la estructura. Con los datos obtenidos está claro que el proceso de difusión de iones dentro de la estructura no es la etapa limitante de la ORR, dejando claro que en lo que al transporte iónico respecta, estas estructuras (principalmente las de menor radio iónico) tienen buenos desempeños a los valores de temperatura de trabajo.

Los cambios de pendiente observados a mayores temperaturas y bajas pO_2 , para algunas de las muestras pueden ser asociados a la variación en la longitud de utilización, haciendo esta comparable al espesor del electrodo depositado. La longitud de utilización característica (l_s) [132] es un parámetro que refleja la distancia desde la superficie del electrodo expuesta a la atmósfera donde tienen lugar los fenómenos cinéticos de intercambio de especies, hacia la interfase electrodo-electrolito. Esta longitud debe ser mucho menor al espesor del electrodo en cuestión, para que se cumplan las condiciones donde es válido el modelo de ALS [75,77]. El aumento de l_s , producto del aumento del tamaño de partícula debido al incremento en la temperatura justifica este comportamiento.

Cabe destacar, que en lugar de utilizar un elemento de Gerischer, los espectros también pueden ser ajustados utilizando otro ECE: el elemento de Warburg (W) [73,133–135]. El G y el W son completamente indistinguibles a altas frecuencias (ambos presentan una recta a 45° en la región de alta frecuencia del diagrama de Nyquist) pero presentan diferencias a valores medios y bajos. Mientras que el W modela procesos difusivos en una estructura, que generalmente, es un conductor iónico, el G representa procesos colimitados de intercambio superficial (incorporación especies oxo al electrodo) y difusión (conducción de esas especies dentro de los cristales) en la estructura en un MIEC. La información obtenida de la evolución del $\log(R_G)$ vs presión parcial de oxígeno refleja, por un lado, que

la capacidad para incorporar oxígeno a la estructura y transportarlo mediante mecanismos de difusión dentro del cristal, depende de que catión RE^{3+} se encuentra en el sitio A de la perovskita. Esto se deduce también del comportamiento observado cuando se mantiene la presión parcial del gas constante y se varía la temperatura (4.4 b). En la figura 5.5 a), b) y c) pude observarse la evolución de las ASR en función de la presión parcial de oxígeno para las muestras LBCO, SBCO y GBCO respectivamente.

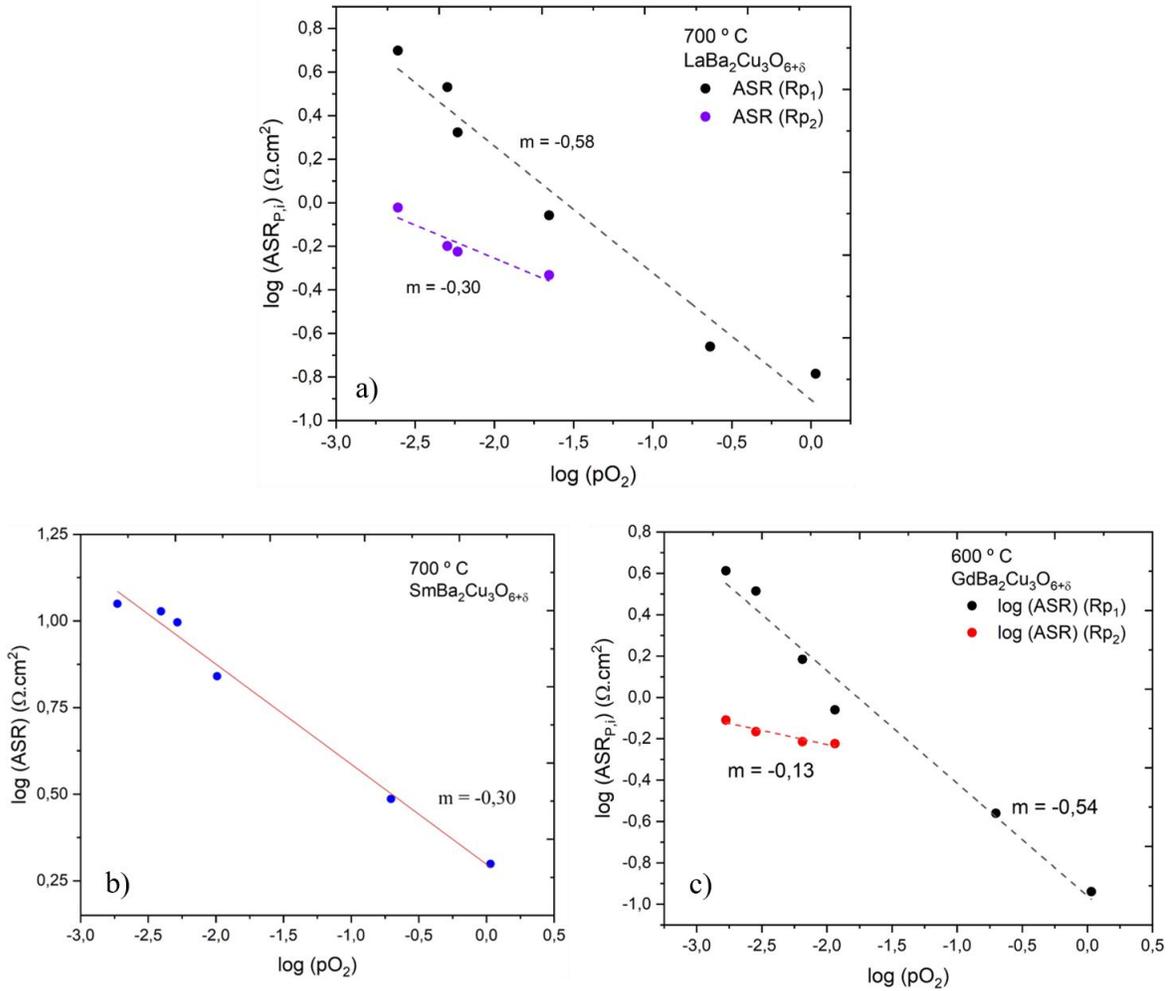


Fig. 5.5: Evolución del $\log(\text{ASR})$ en función de la pO_2 para las muestras LBCO (a), SBCO (b) y GBCO (c). Los valores indicados de las pendientes se obtuvieron de los ajustes por regresión.

En la figura 5.5 y en los valores de la tabla (A1) se observa, en todos los casos, que las resistencias de los sub circuitos $R||CPE$ que aparecen a bajas presiones parciales de oxígeno, siguen una relación del tipo $ASR \propto p_{O_2}^m$, con $-0.5 < m < 1$. Los valores de $m = -1$ corresponden a la difusión en fase gaseosa o a la adsorción no disociativa. Para poder

realizar una diferenciación clara es necesario estudiar la influencia del gas portador y los valores de las capacitancias de los elementos de fase constante ($0.7 - 46 \text{ F/cm}^2$). Estos últimos sugieren que se trata de fenómenos de la difusión de oxígeno en fase gaseosa (ver tabla 5.6).

Cuando $m = -0.5$, la etapa limitante es la adsorción disociativa. Los valores promedio de m obtenidos sugieren que no se trata de un proceso limitante solamente, sino uno relacionado a la difusión en fase gaseosa, colimitado con el de adsorción disociativa. La variabilidad observada en los valores de las pendientes, muestra a muestra, podría ser un indicio de que la microestructura juega un papel en estos procesos y que hay diferencias entre las distintas muestras. Este comportamiento ya fue observado previamente en estructuras del tipo $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [79,135].

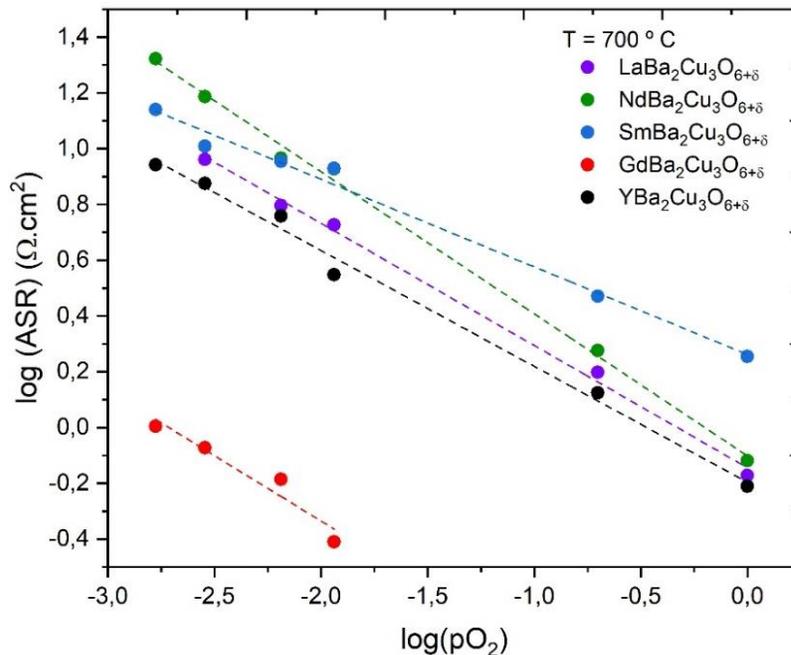


Fig. 5.6: Comparación de valores de ASR en función de la $p\text{O}_2$ para las muestras REBCO.

En la literatura [112] se informa que las dependencias del tipo $m = -1/3$, los procesos limitantes de la ORR corresponden a los fenómenos de intercambio superficial. El comportamiento observado en las figuras 5.2 y 5.3 justifican esta afirmación. La resistencia de polarización del proceso de intercambio de oxígeno con el ambiente disminuye con el aumento de la temperatura y presenta una fuerte dependencia con la presión del gas a bajos valores de $p\text{O}_2$ la cual se hace más evidente a altas temperaturas. Los valores de pendientes

que presentan una dependencia poco significativo ($m \sim 0$) con la presión parcial de oxígeno, están relacionados a procesos de difusión iónica dentro de los materiales, generalmente el pasaje de iones del electrodo al electrolito en la interfase.

La figura 5.6 muestra la comparación de los REBCO a 700 ° C para las distintas presiones parciales. Se puede observar que las muestras siguen prácticamente el mismo comportamiento que presentan en aire, confirmando la suposición de que el radio iónico es una variable determinante en la actividad de la ORR.

5.3. Curvas I-V y medidas de densidad de potencia.

La evaluación final de los materiales preparados consiste en determinar la densidad de potencia que puede extraerse de una celda que opera con ellos en configuración completa.

Con los materiales preparados se armaron las celdas y se testearon utilizando los flujos de hidrógeno y oxígeno que se describen en la sección experimental. La figura 5.6 muestra los resultados de la medida de la muestra GBCO, realizada a tres temperaturas distintas, iniciando en 600 terminando en 800 ° C.

Si bien los valores de potencia medidos no son sumamente elevados, son comparables con los reportados en bibliografía [19] para las cobaltitas laminares, estructuras contra las que se comparó en el capítulo 3 y 4 de esta tesis.

Para todas las muestras REBCO, se determinaron las curvas de corriente potencial y se determinaron las densidades de potencia para todas las temperaturas, observándose un comportamiento esperado para lo observado en las secciones previas. La figura 5.7 a) y b) muestran las curvas I-V y la comparación de las densidades de potencia para las muestras REBCO a 800 ° C.

En la figura 5.7 se puede ver también una tendencia similar (esperada) a la observada en la evolución de las ASR en función de la temperatura (ver tabla 4.1). Notar que los valores de potencia máximo para la muestra GBCO a las distintas temperaturas, son notoriamente diferentes. A 600 ° C puede extraerse una potencia aproximada de $\sim 75 \text{ mW.cm}^{-2}$, mientras que si se trabaja a 700 ° C, la densidad de potencia aumenta a $\sim 230 \text{ mW.cm}^{-2}$. Estos valores

reflejan la diferencia de casi un orden de magnitud en las ASR para las mismas temperaturas: $1.24 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $0.149 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente.

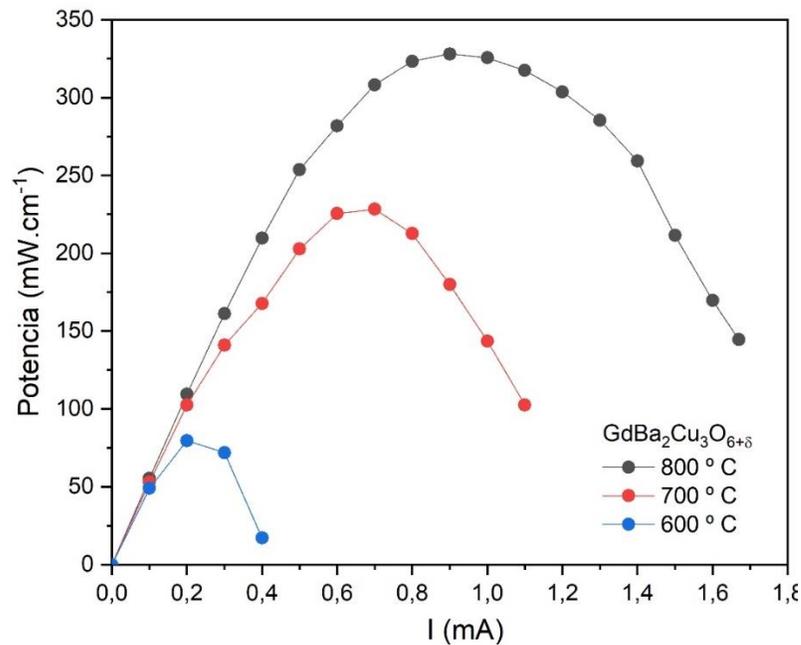


Fig. 5.7: Curva de densidad de potencia para la muestra GBCO a diferentes temperaturas.

En la figura 5.8 a) pueden observarse las curvas I-V para las distintas muestras REBCO. Lo primero que destaca en la misma, es la tendencia observada para los distintos cationes en la estructura. La disminución del potencial a bajas corrientes se relaciona con pérdidas parásitas en la celda, por ejemplo, pequeños agujeros en el electrolito que permitan el pasaje de gas del compartimiento catódico al anódico, produciendo que parte del combustible en el ánodo no se utilice. Como el perfil de las curvas a bajas corrientes es diferente muestra a muestra, puede descartarse que el electrolito tenga la clase de defectos antes mencionados ya que todas las celdas completas son exactamente iguales salvo por la composición del cátodo. Esto sugiere que las pérdidas por activación son diferentes entre los distintos cátodos, es decir entre las diferentes composiciones.

Las pérdidas óhmicas observadas a valores de corriente intermedias, entre 0.5 y 1.5 A, deberían ser un tanto similares muestra a muestra, pero este no es el perfil que se observa. El comportamiento observado puede justificarse si se considera que las pérdidas no lineales a bajas y altas corrientes presenta diferencias significativas para cada una de las muestras.

Las dependencias no lineales al inicio y al final de la curva, corresponden a las pérdidas por activación catódica y fenómenos de difusión.

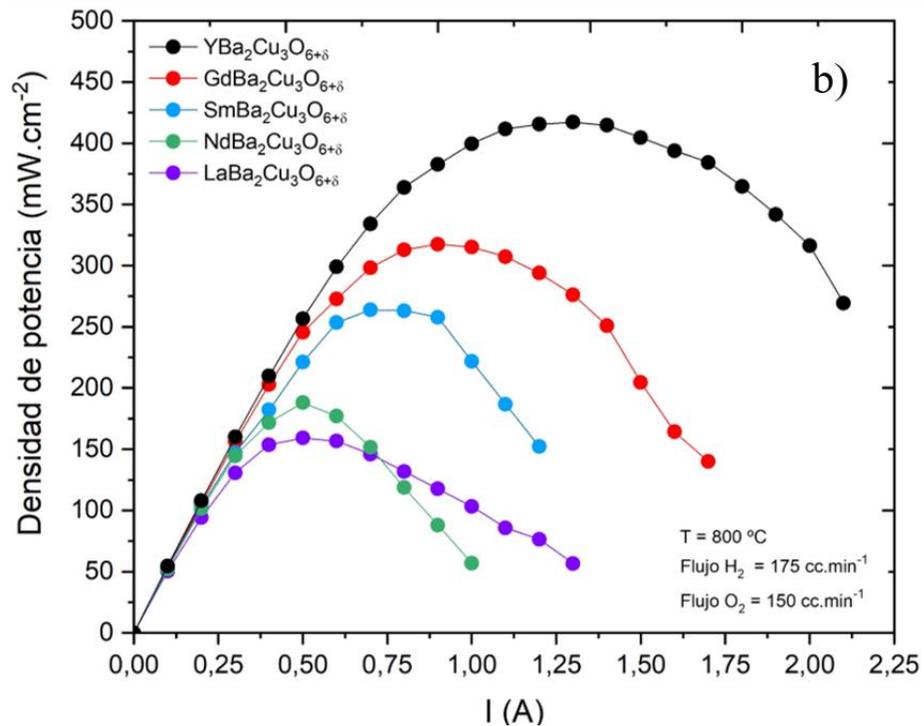
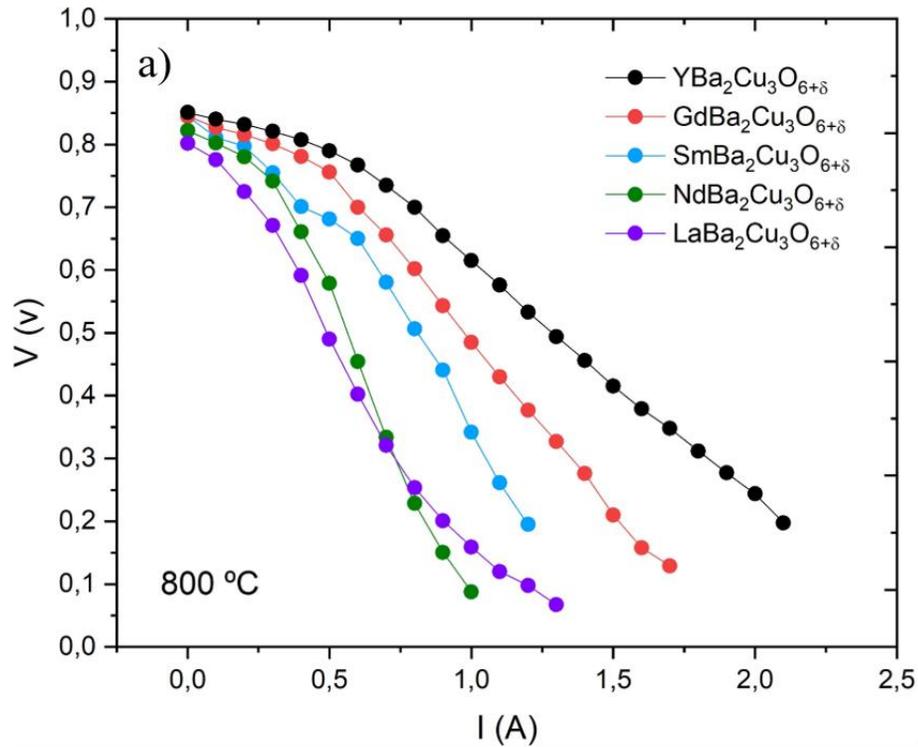


Fig. 5.8: a) Curvas corriente potencial, b) Densidad de potencia comparada para las muestras REBCO medidas a 800 ° C.

Para valores de corriente comprendidos entre 0 y 0.5 A, la disminución observada en el potencial de salida es mucho mayor para las muestras cuyo RE^{3+} es mayor. Esto sugiere que tanto los procesos de incorporación de O_2 y difusión de las especies reducidas para cerrar el circuito presenta un sobrepotencial más alto en tanto aumenta el radio iónico de la tierra rara.

El aumento en la corriente resulta en un mayor consumo de combustible en el compartimiento anódico, reduciendo la presión del H_2 y aumentando la concentración de H_2O (producto de la reacción global de la celda). De la misma forma, la presión del O_2 en el cátodo disminuye, esto trae como consecuencia un aumento de la resistencia de polarización catódica como se discute en la sección 5.2, debido a la aparición de procesos limitantes co – limitados.

La figura muestra claramente el comportamiento sistemático observado hasta el momento: a menor radio iónico de la tierra rara (RE^{3+}) mayor performance electroquímica. Los valores potencia máxima obtenida para el YBCO fueron de 432 mW.cm^{-2} .

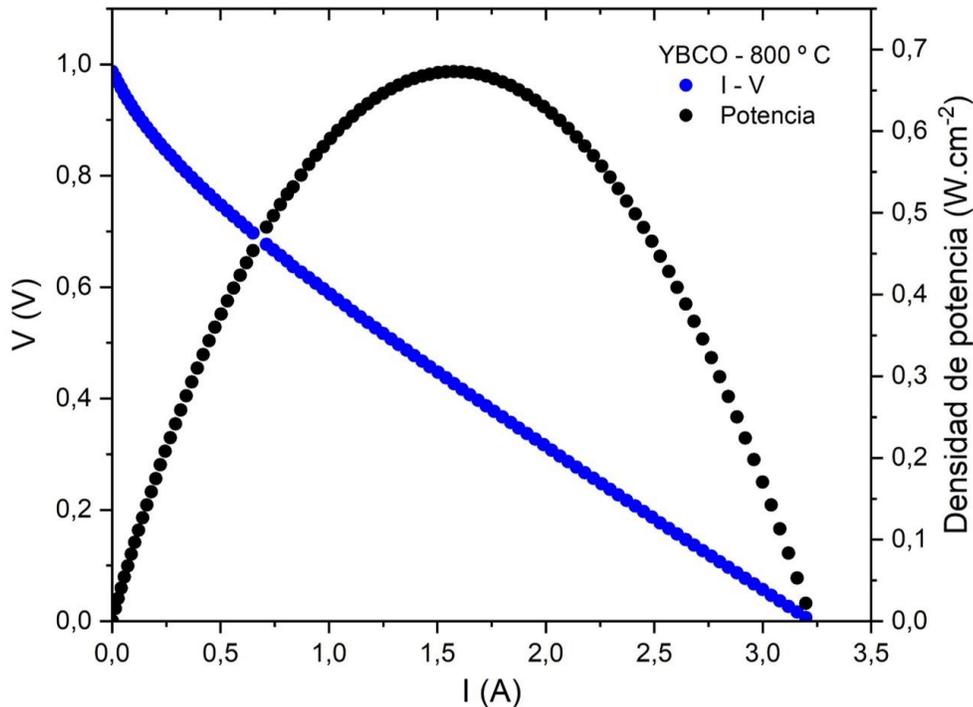


Fig. 5.9: Potencia máxima obtenida de la celda YBCO.

Al encontrar que el YBCO es el mejor material catódico, se preparó una celda adicional, donde se logró un depósito catódico más homogéneo, modificando los tiempos de mezclado y aplicación de la tinta preparada. Aumentando además el flujo de oxígeno en el cátodo e hidrógeno en el compartimiento anódico, se pudo extraer de la nueva celda una potencia aproximadamente 50 % mayor a la antes mencionada.

La figura 5.8 muestra la mejor curva de potencia obtenida en el laboratorio con el que probó ser el mejor material para cátodo de IT-SOFC de la serie ensayada: el YBCO.

En la figura se observa claramente que además de una mayor potencia se introdujeron corrientes elevadas para una celda botón. A estos valores de corriente, la potencia disipada es lo suficientemente alta como para hacer que la malla del colector de corriente sufra procesos de fusión. Cabe destacar que el ensayo se realizó sabiendo cuales eran las consecuencias del mismo, pero registrando así el máximo valor de potencia que puede extraerse de esos sistemas en estas condiciones.

Conclusiones parciales

Mediante EIS en función de la presión parcial de oxígeno, para 3 temperaturas distintas, se determinaron cuáles son las etapas limitantes de la ORR para las muestras REBCO.

Los espectros se ajustaron empleando ECE y se estudió la evolución de los mismos modificando la pO_2 , observándose prácticamente en todos los casos que el modelo que mejor ajusta a los datos está compuesto nuevamente por: Una resistencia (**Relec**) en serie con una inductancia (**L**), representando la resistencia óhmica del electrolito y el cableado del equipo de medida respectivamente. En serie a los elementos anteriores: un elemento de **G** en serie con uno o más sub circuitos paralelos **Rp||CPE**. El elemento de Gerischer, como se comentó en secciones anteriores sigue representando la incorporación del oxígeno a la estructura y la difusión de las especies reducidas dentro del bulk y los bordes de grano del material.

La aparición de nuevos elementos, sub circuitos paralelos **Rp||CPE**, modelan los fenómenos de difusión en fase gaseosa y adsorción disociativa, procesos que se convierten en limitantes cuando la presión parcial de oxígeno disminuye. Para las condiciones en las que se realizaron las medidas, no se observó para ninguna muestra que el proceso de difusión dentro de la estructura fuera la etapa limitante de la ORR. Este hecho sugiere que el transporte iónico en este tipo de perovskitas, aunque limitado a la región del plano *ab* (bidimensional) ocurre, en todos los casos, de manera más rápida que las etapas de intercambio de oxígeno superficial.

Se concluye que los procesos que determinan la velocidad (y la mayor parte de la resistencia de polarización catódica) en este tipo de electrodos son los asociados al intercambio superficial de especies. También se evidencia la importancia de la microestructura de los materiales en la performance electroquímica de los cátodos.

Se midieron las densidades de potencia para las muestras REBCO preparadas. Las curvas obtenidas, una vez más, sugieren una posible correlación estructura - propiedades. El valor de potencia máximo obtenido de la celda YBCO fue de 685 mW.cm^{-2} , ajustando parámetros operativos como el flujo de combustible y oxígeno máximos tolerados por la celda. Los valores de potencia obtenidos son comparables con aquellos reportados para las cobaltitas laminares con deficiencia de oxígeno.

Capítulo 6

Conclusiones Generales

6.1 Discusión final, conclusiones del trabajo

En esta tesis se estudió la existencia de posibles correlaciones estructura – propiedades en materiales con potenciales aplicaciones como cátodos de celda de combustible de temperatura intermedia.

La selección de los materiales a estudiar se basó en el uso de perovskitas con estructura laminar, con elevada concentración de vacancias de oxígeno que no contengan cobalto en su composición. Se seleccionó en primera instancia el material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (YBCO) para realizar estudios preliminares y se continuó el estudio sistemático sustituyendo el catión Y^{3+} por una serie de tierras raras, $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (REBCO) con RE = La, Nd, Pr, Sm y Gd.

Los materiales se prepararon con éxito utilizando el método de autocombustión. Este procedimiento de síntesis ya se había mostrado sumamente versátil en la preparación de cerámicos de tipo perovskita con aplicaciones en catálisis y conversión de energía. La metodología se optimizó para obtener cerámicos con la microestructura requerida para actuar como electrodos de SOFC. En una primera instancia se ajustaron los parámetros más relevantes de la síntesis: la relación materia orgánica, agente oxidante y la temperatura final de calentamiento. Se determinó que las fases REBCO no pueden ser obtenidas en un solo paso de reacción ya que el sistema evoluciona hacia la formación de fases de menor energía libre que requieren un tratamiento térmico a alta temperatura para formar la fase perovskitas deseada. Este proceso de calentamiento implica un crecimiento en el tamaño de partícula que trae como consecuencia la pérdida de área electroquímicamente activa. Se estableció una relación de compromiso entre el tamaño de partícula (microestructura) y el contenido de fases secundarias en la muestra. En base a los resultados de DRX de las muestras obtenidas se determinó que las fases deseadas debían ser obtenidas primero formando un material amorfo que luego sería calentado a 850 °C durante 6 h para obtener finalmente la fase final buscada.

Las fases obtenidas se caracterizaron estructuralmente por DRX y el Método de Rietveld obteniendo modelos estructurales de los cuales se extrajeron las magnitudes estructurales más importantes: los parámetros de celda, la simetría del sistema cristalino, distancias de enlace relevantes para el transporte de portadores de carga en la estructura, etc. Se observó un resultado interesante: algunas de las fases preparadas por el método de autocombustión, conducen a la

formación de estructuras de más alta simetría que las reportadas por métodos convencionales. Este hecho justifica que la microestructura es completamente distinta en los cerámicos preparados por el método utilizado en comparación a los métodos convencionales (síntesis al estado sólido o sol gel).

Las muestras LBCO y NBCO obtenidas cristalizaron en sistemas tetragonales y esto comprende una observación inesperada. Este comportamiento se adjudica a la microestructura de los materiales preparados con este método de síntesis. Las muestras PBCO, SBCO, GBCO e YBCO, formaron sistemas ortorrómbicos. Este hecho sugiere que el contenido de vacancias de oxígeno en las muestras de cationes de mayor tamaño difiere de las muestras de menor tamaño, indicando la posible relación radio iónico – contenido de vacancias de oxígeno en perovskitas triple tipo YBCO con diferentes tierras raras ocupando la posición del Y.

Los materiales se caracterizaron en función de la temperatura utilizando difracción de rayos X de sincrotrón in-situ. Otro resultado interesante obtenido fue que las temperaturas observadas para las transiciones de fase ortorrómbico-tetragonal en YBCO y SBCO resultaron notoriamente menores de las reportadas en la literatura. Nuevamente sugiriendo que la diferencia significativa en la microestructura obtenida por el método de síntesis tiene un efecto importante en el comportamiento de las fases al variar la temperatura.

La transición de fase observada no interferiría con la performance electroquímica, ya que la misma implica la desaparición de un estado con orden de vacancias y la aparición de uno desordenado en el plano *ab* de la estructura a las temperaturas relevantes para la operación de la celda. De la comparación de los valores de los TEC obtenidos para los REBCO respecto a las cobaltitas reportadas, se concluye que los cupratos, especialmente los de radios iónicos menores (Y y Gd en este estudio) presentan una expansión térmica más cercana a las fluoritas utilizadas como electrolitos convencionales (GDC).

Con los materiales caracterizados previamente se armaron celdas en configuración de celda simétrica y celda completa para las medidas de EIS y potencia respectivamente. Las tintas de electrodos depositadas sobre los electrolitos se caracterizaron por SEM. Se determinó el grado de adhesión y la homogeneidad de las películas, así como una estimación a la distribución de los tamaños de partícula obtenidos luego de las etapas de calentamiento sucesivas. Se concluyó que

se depositaron con éxito materiales nanoestructurados, porosos sin fracturas apreciables y con un espesor adecuado para las medidas electroquímicas.

Como parte complementaria del estudio del procesamiento de materiales, se ensayaron condiciones de procesamiento por screen-printing y tape-casting. Se ensayaron distintas formulaciones para la fabricación de cintas plásticas precursoras de electrodos cerámicos. Si bien se obtuvieron tapes aptos para cortes, no se logró optimizar los programas de calentamiento ni las formulaciones para obtener al final discos cerámicos densos resistentes a la compresión (requerida para el proceso de screen-printing). Debido a las dificultades de esta etapa de preparación de los electrolitos, se dio por terminado este estudio y se depositaron los electrodos preparados sobre celdas comerciales para las medidas de densidad de potencia.

Se midieron por EIS las celdas simétricas preparadas y se calcularon las ASR de las muestras REBCO. De este estudio se concluyó que el RE tiene una correlación directa en el valor de la resistencia de polarización, con mayor Rp para mayor radio iónico RE³⁺. Se obtuvieron valores de ASR de 0.037 Ω.cm² y 0.028 Ω.cm² a 800 ° C para las muestras de GBCO y YBCO respectivamente. Nuevamente se comparó con los obtenidos para las cobaltitas de alta performance encontrándose que están dentro de los valores reportados.

Los espectros de impedancia obtenidos se ajustaron mediante ECE para obtener un ECM que represente el conjunto de procesos electroquímicos que tienen lugar sobre la superficie del electrodo. Se determinó el comportamiento de los electrodos en función de la temperatura manteniendo la atmósfera de oxígeno constante y se concluyó que las etapas limitantes que tienen lugar en las estructuras REBCO son la incorporación de oxígeno a la estructura y la posterior difusión del mismo dentro la misma.

Se calcularon las energías de activación para los procesos limitantes de la ORR en el cátodo para las diferentes muestras, revelando que el transporte parece verse facilitado en aquellas muestras donde la distancia de salto de los portadores de carga es menor, es decir, cuando la celda unidad del sistema cristalino tetragonal es la menor posible. Esto se cumple cuando el catión RE³⁺ es el de menor radio, en este caso: Y³⁺. Un comportamiento particular se observó cuando se compararon las energías de activación con las resistencias de polarización de los electrodos. Si bien el resultado esperado debería ser que existiera una relación de proporcionalidad directa entre la ASR obtenida a determinada temperatura y la energía de activación obtenida de la curva de

Arrhenius, este no fue el caso observado. Para contestar esta interrogante sería necesario asegurarse que los efectos en la diferencia de microestructura no están afectando las E_a observadas, y que sólo logrando un perfecto control de la misma se podría verificar si hay un comportamiento anómalo o simplemente el comportamiento observado es meramente casual.

Para identificar cuáles son las etapas determinantes de la velocidad en la ORR se realizaron medidas variando la presión parcial de oxígeno, para todas las muestras, a 3 temperaturas diferentes. Los espectros para las distintas presiones parciales de oxígeno se ajustaron utilizando nuevamente ECE y proponiendo un ECM para cada muestra a cada temperatura y presión. Se concluyó que, a bajas presiones parciales de oxígeno, la etapa limitante es un proceso co-limitado entre la difusión en fase gaseosa y la adsorción disociativa de las especies.

Esta conclusión está en concordancia con los resultados obtenidos en las medidas realizadas en aire subiendo la temperatura. Los espectros para las distintas presiones parciales de oxígeno se ajustaron utilizando nuevamente ECE y proponiendo un ECM para cada muestra a cada temperatura y presión. Se observó la misma tendencia en las medidas variando la presión parcial del oxígeno que las observadas en aire variando la temperatura, nuevamente el comportamiento sistemático asociado a magnitudes referidas a las dimensiones de la celda unidad.

Como última etapa se determinaron las densidades de potencia de las celdas completas para los distintos REBCO. En esta etapa se concluye nuevamente que la mayor densidad de potencia se obtiene cuando el catión RE^{3+} es el de menor tamaño posible. Se registró $\sim 685 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$ de potencia máxima para la celda YBCO a 800°C . Los valores obtenidos son nuevamente comparados con las cobaltitas siendo en algunas ocasiones mayores a los reportados para la misma temperatura.

Como conclusión final y planteando perspectivas a futuro, se muestra en la figura 7.1 la comparación de los máximos de potencia obtenidos para los distintos cationes RE^{3+} .

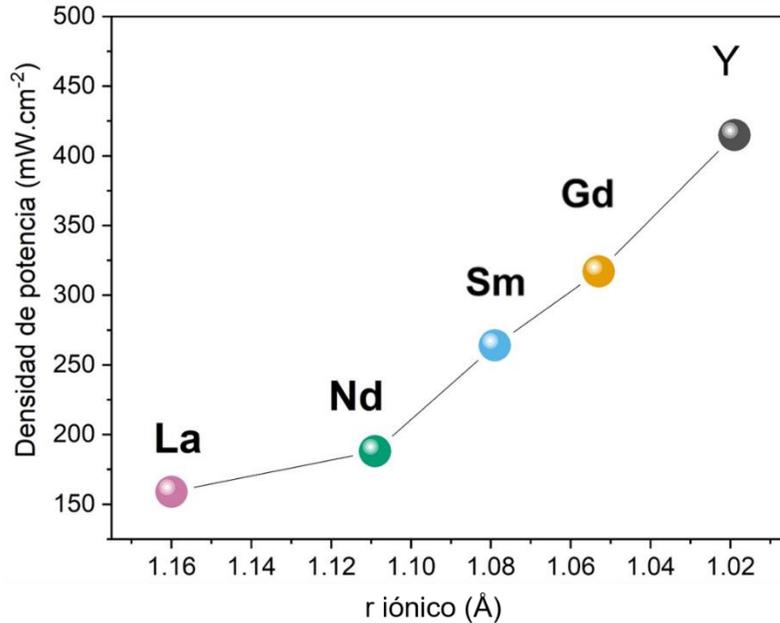


Fig. 6.1: Evolución de la densidad de potencial para los distintos cationes RE^{3+} en función del r_{ion} .

En la figura parece observarse una tendencia: La disminución del radio iónico en las estructuras REBCO conduce a la obtención de potencias más elevadas cuando estos cerámicos actúan como cátodos de IT – SOFC. Como perspectiva a futuro, observando el comportamiento de la figura 7.1, surge la motivación de la caracterización fases $REBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ de iones de menor radio iónico, a saber: $RE = Dy^{3+}, Yb^{3+}$ y Lu^{3+} y determinar la posible existencia de alguna expresión que vincule la potencia medida con el tamaño del catión. Entendiendo que existen una inmensidad de variables que tienen su efecto sobre los resultados finales y no son tenidas en cuenta (solamente un cambio en la microestructura del cerámico puede alterar todas las tendencias en los valores obtenidos) la aparente correlación de seguro motivará el estudio completo de quien suscribe o quien continúe trabajando en esta línea de investigación.

Otra perspectiva a plantear es el trabajo a futuro utilizando toda la metodología detallada en esta tesis, pero para otro tipo de dispositivos, los electrolizadores de óxido sólido de alta temperatura. A diferencia de las SOFC, éstos últimos se utilizan para la producción de hidrógeno verde por electrólisis de agua. Nuevamente se plantean desafíos en el desarrollo de materiales cerámicos que cumplan los requisitos adecuados para producir este combustible, que de seguro revolucionará aspectos de la vida cotidiana en el mundo entero.

Bibliografía

[1]enerdata, Datos CO₂, (n.d.). <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>.

[2]World Meteorological Organization, UN Environment, Global Carbon Project, IPCC, Futureearth, The Earth League, GFCS, United In Science - synthesis report of latest climate science information, UN Clim. Action Summit. (2019) 28.

[3]P. Friedlingstein, M.W. Jones, M. O’Sullivan, R.M. Andrew, J. Hauck, G.P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, S. Sitch, C. Le Quéré, D.C.E. Bakker, J.G. Canadell, P. Ciais, R.B. Jackson, P. Anthoni, L. Barbero, A. Bastos, V. Bastrikov, M. Becker, L. Bopp, E. Buitenhuis, N. Chandra, F. Chevallier, L.P. Chini, K.I. Currie, R.A. Feely, M. Gehlen, D. Gilfillan, T. Gkritzalis, D.S. Goll, N. Gruber, S. Gutekunst, I. Harris, V. Haverd, R.A. Houghton, G. Hurtt, T. Ilyina, A.K. Jain, E. Joetzjer, J.O. Kaplan, E. Kato, K. Klein Goldewijk, J.I. Korsbakken, P. Landschützer, S.K. Lauvset, N. Lefèvre, A. Lenton, S. Lienert, D. Lombardozzi, G. Marland, P.C. McGuire, J.R. Melton, N. Metzl, D.R. Munro, J.E.M.S. Nabel, S.-I. Nakaoka, C. Neill, A.M. Omar, T. Ono, A. Peregón, D. Pierrot, B. Poulter, G. Rehder, L. Resplandy, E. Robertson, C. Rödenbeck, R. Séférian, J. Schwinger, N. Smith, P.P. Tans, H. Tian, B. Tilbrook, F.N. Tubiello, G.R. van der Werf, A.J. Wiltshire, S. Zaehle, Global Carbon Budget 2019, *Earth Syst. Sci. Data*. 11 (2019) 1783–1838. <https://doi.org/10.5194/essd-11-1783-2019>.

[4]Balance energético nacional 2021, (n.d.).

[5]J.L. Hall, Cell components, *Phytochemistry*. 26 (1987) 1235–1236. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)82398-5](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(00)82398-5).

[6]A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 6 (2002) 433–455. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(02\)00014-X](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(02)00014-X).

[7]S.P. Filippov, A.B. Yaroslavtsev, Водородная Энергетика: Перспективы Развития И Материалы, *Russ. Chem. Rev.* 90 (2021) 627–643. <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/RCR5014>.

[8]L. Baqué, Preparación y Caracterización de Cátodos de alto rendimiento para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia., Instituto Balseiro, 2011.

[9]skinner.pdf, (n.d.).

[10] Z. Shao, S.M. Halle, A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, *Nature*. 431 (2004) 170–173. <https://doi.org/10.1038/nature02863>.

[11] R.O. Fuentes, R.T. Baker, Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 3480–3484. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.026>.

[12] M. Shen, P. Zhang, Progress and challenges of cathode contact layer for solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 33876–33894. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.147>.

[13] M.Z. Khan, R.H. Song, M.T. Mehran, S.B. Lee, T.H. Lim, Controlling cation migration and inter-diffusion across cathode/interlayer/electrolyte interfaces of solid oxide fuel cells: A review, *Ceram. Int.* 47 (2021) 5839–5869. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.002>.

[14] N.N.M. Tahir, N.A. Baharuddin, A.A. Samat, N. Osman, M.R. Somalu, A review on cathode materials for conventional and proton-conducting solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.* 894 (2022) 162458. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162458>.

[15] P. Qiu, X. Yang, T. Zhu, S. Sun, L. Jia, J. Li, Review on core-shell structured cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 23160–23173. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.034>.

[16] A.J. Abd Aziz, N.A. Baharuddin, M.R. Somalu, A. Muchtar, Review of composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications, *Ceram. Int.* 46 (2020) 23314–23325. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.176>.

[17] M.S. Khan, X. Xu, R. Knibbe, Z. Zhu, Air electrodes and related degradation mechanisms in solid oxide electrolysis and reversible solid oxide cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 143 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110918>.

[18] C. Mendonça, A. Ferreira, D.M.F. Santos, Towards the Commercialization of Solid Oxide Fuel Cells: Recent Advances in Materials and Integration Strategies, *Fuels*. 2 (2021) 393–419. <https://doi.org/10.3390/fuels2040023>.

- [19] A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova, D.S. Kharytonau, D.A. Medvedev, Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells, *Materials* (Basel). 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15010141>.
- [20] M. Bilal Hanif, M. Motola, S. Qayyum, S. Rauf, A. Khalid, C.-J. Li, C.-X. Li, Recent advancements, doping strategies and the future perspective of perovskite-based solid oxide fuel cells for energy conversion, *Chem. Eng. J.* 428 (2022) 132603. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132603>.
- [21] M.A. Yattoo, S.S. Kawale, S.J. Skinner, Perovskite and layered oxide materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells, INC, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817445-6.00010-7>.
- [22] A.J. Jacobson, Materials for Solid Oxide Fuel Cells †, *Chem. Mater.* 22 (2010) 660–674. <https://doi.org/10.1021/cm902640j>.
- [23] F.S. da Silva, T.M. de Souza, Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 26020–26036. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.105>.
- [24] S. Hussain, L. Yangping, Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte, *Energy Transitions.* 4 (2020) 113–126. <https://doi.org/10.1007/s41825-020-00029-8>.
- [25] Z. Shao, S.M. Haile, A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, *Nature.* 431 (2004) 170–173. <https://doi.org/10.1038/nature02863>.
- [26] P. Kaur, K. Singh, Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 46 (2020) 5521–5535. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.066>.
- [27] El Pais, No Title, (2020). https://elpais.com/elpais/2020/06/18/planeta_futuro/1592483206_404289.html.
- [28] Y. Ling, L. Zhao, B. Lin, Y. Dong, X. Zhang, G. Meng, X. Liu, Investigation of cobalt-free cathode material $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 6905–6910.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.021>.

[29] S. Vázquez, J. Basbus, A.L. Soldati, F. Napolitano, A. Serquis, L. Suescun, Effect of the symmetric cell preparation temperature on the activity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells, *J. Power Sources*. 274 (2015) 318–323. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.064>.

[30] Q. Zhou, L. Xu, Y. Guo, D. Jia, Y. Li, W.C.J. Wei, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide as cathode for IT-SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 11963–11968. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.114>.

[31] S. Vázquez, S. Davyt, J.F. Basbus, A.L. Soldati, A. Amaya, A. Serquis, R. Faccio, L. Suescun, Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxide as cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *J. Solid State Chem*. 228 (2015) 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.044>.

[32] H.-C. Yu, K.-Z. Fung, Electrode properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs, *J. Power Sources*. 133 (2004) 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.02.002>.

[33] M.A. Macias, M. V. Sandoval, N.G. Martinez, S. Vázquez-Cuadriello, L. Suescun, P. Roussel, K. Świerczek, G.H. Gauthier, Synthesis and preliminary study of $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ and $\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20\pm\delta}$ ordered perovskites as SOFC/PCFC electrode materials, *Solid State Ionics*. 288 (2016) 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.010>.

[34] J. Grassi, M.A. Macías, J.F. Basbus, J. Castiglioni, G.H. Gauthier, A.C. Serquis, L. Suescun, Synthesis and Characterization of High Temperature Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ Superconductor as Potential Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *J. Mater. Sci. Technol. Res*. 8 (2021) 82–91. <https://doi.org/10.31875/2410-4701.2021.08.10>.

[35] R. Saravanan, *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Materials*, 2018.

[36] M. Kakihana, “Sol-Gel” preparation of high temperature superconducting oxides, *J. Sol-Gel Sci. Technol*. 6 (1996) 7–55. <https://doi.org/10.1007/BF00402588>.

[37] A. Galenda, M.M. Natile, V. Krishnan, H. Bertagnolli, A. Glisenti, LaSrCoFeO and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaSrCoFeO}$ powders: Synthesis and characterization, *Chem. Mater*. 19 (2007) 2796–

2808. <https://doi.org/10.1021/cm062742i>.

[38] N. Li, Z. Lü, B. Wei, X. Huang, K. Chen, Y. Zhang, W. Su, Characterization of GdBaCo₂O_{5+δ} cathode for IT-SOFCs, *J. Alloys Compd.* 454 (2008) 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.017>.

[39] M.A. Macias, M. V. Sandoval, N.G. Martinez, S. Vázquez-Cuadriello, L. Suescun, P. Roussel, K. Świerczek, G.H. Gauthier, Synthesis and preliminary study of La₄BaCu₅O_{13+δ} and La_{6.4}Sr_{1.6}Cu₈O_{20±δ} ordered perovskites as SOFC/PCFC electrode materials, *Solid State Ionics*. 288 (2016) 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.010>.

[40] J.F. Basbus, M.D. Arce, F. Prado, L. Suescun, A. Caneiro, L. V. Mogni, A High Temperature Study on the Structure, Linear Expansion, Thermodynamic Stability and Electrical Properties of the BaCe_{0.8}Pr_{0.2}O_{3-δ} Perovskite, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F516–F522. <https://doi.org/10.1149/2.0911606jes>.

[41] R.W. Schwartz, Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2325–2340. <https://doi.org/10.1021/cm970286f>.

[42] G. Cordaro, A. Flura, A. Donazzi, R. Pelosato, F. Mauvy, C. Cristiani, G. Dotelli, J.C. Grenier, Electrochemical characterization of PrBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{6+δ} layered oxides as innovative and efficient oxygen electrode for IT-SOFCs, *Solid State Ionics*. 348 (2020) 115286. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115286>.

[43] L. Ge, W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, S. Liu, Facile autocombustion synthesis of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) perovskite via a modified complexing sol-gel process with NH₄NO₃ as combustion aid, *J. Alloys Compd.* 450 (2008) 338–347. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.142>.

[44] D.A. Serquis, 'Y CHARACTERIZACION INTERMEDIA Mg. Ing. Laura Baqué Co-Director, (2011).

[45] L. Baqué, A. Serquis, Microstructural characterization of La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} films deposited by dip coating, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.033>.

[46] A. Niemczyk, Z. Du, A. Olszewska, M. Marzec, M. Gajewska, K. Świerczek, H.

Zhao, B. Poudel, B. Dabrowski, Effective oxygen reduction on A-site substituted $\text{LaCuO}_{3-\delta}$: Toward air electrodes for SOFCs based on perovskite-type copper oxides, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 27403–27416. <https://doi.org/10.1039/c9ta09244g>.

[47] A. Rolle, H.A.A. Mohamed, D. Huo, E. Capoen, O. Mentré, R.N. Vannier, S. Daviero-Minaud, B.A. Boukamp, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$, a growing potential SOFC cathode material: Impact of the layer composition and thickness on the electrochemical properties, *Solid State Ionics.* 294 (2016) 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.06.001>.

[48] D. Hotza, P. Greil, Review: aqueous tape casting of ceramic powders, *Mater. Sci. Eng. A.* 202 (1995) 206–217. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09785-6](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09785-6).

[49] R.K. Nishihora, P.L. Rachadel, M.G.N. Quadri, D. Hotza, Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 988–1001. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.047>.

[50] M. Jabbari, R. Bulatova, A.I.Y. Tok, C.R.H. Bahl, E. Mitsoulis, J.H. Hattel, Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 212 (2016) 39–61. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.07.011>.

[51] F. Prado, N. Grunbaum, A. Caneiro, A. Manthiram, Effect of La^{3+} doping on the perovskite-to-brownmillerite transformation in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), *Solid State Ionics.* 167 (2004) 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.12.006>.

[52] H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, R.H.E. v. Doorn, A.J. Burggraaf, Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides, *Solid State Ionics.* 63–65 (1993) 816–822. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90202-E](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90202-E).

[53] A. Albinati, B.T.M. Willis, The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction, *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 361–374. <https://doi.org/10.1107/s0021889882012187>.

[54] A. Albinati, B.T.M. Willis, The Rietveld method, *Int. Tables Crystallogr. C* (2006) 710–712. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000614>.

- [55] A. Garg, 2. The Rietveld method, Rietveld Refinement. (2018) 16–88. <https://doi.org/10.1515/9783110461381-002>.
- [56] K. Stahl, Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method, Powder Diffr. (2008) 224. http://struktur.kemi.dtu.dk/kenny/Rietveld_Compndium.pdf.
- [57] L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, J. Appl. Crystallogr. 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [58] J.L.F. A. Le Bail , H. Duroy, Dat , a analysis, Mat. Res. Bull. 23 (1988) 447–452.
- [59] B.H. Toby, R.B. Von Dreele, GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, J. Appl. Crystallogr. 46 (2013) 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.
- [60] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? , Powder Diffr. 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [61] a I. Gutiérrez, J.Á. Martín-Gago, S. Ferrer, La luz sincrotrón: una herramienta extraordinaria para la ciencia, Apunt. Cienc. y Tecnol. 12 (2004) 12–37. http://www.icmm.csic.es/grupos/wp-content/uploads/2009/02/reprint_sr_ale.pdf.
- [62] F.F. Ferreira, E. Granado, W. Carvalho, S.W. Kycia, D. Bruno, R. Droppa, X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: Application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite, J. Synchrotron Radiat. 13 (2006) 46–53. <https://doi.org/10.1107/S0909049505039208>.
- [63] L.E. MURR, Electron and Ion Microscopy and Microanalysis, CRC Press, 2018. <https://doi.org/10.1201/9781315214405>.
- [64] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, Nat. Methods. 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [65] P.J. Haines, 2 Thermogravimetry, (1995).
- [66] P.M. Woodward, P. Karen, J.S.O. Evans, T. Vogt, Solid State Materials Chemistry, Cambridge University Press, 2021. <https://doi.org/10.1017/9781139025348>.
- [67] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, in: Mod.

Asp. Electrochem., Kluwer Academic Publishers, Boston, n.d.: pp. 143–248.
https://doi.org/10.1007/0-306-46916-2_2.

[68] T. Nakamura, K. Homma, K. Tachibana, Impedance spectroscopy of manganite films prepared by metalorganic chemical vapor deposition, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 8408–8411. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5092>.

[69] D. Klotz, Characterization and modeling of electrochemical energy conversion systems by impedance techniques, 2014.

[70] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, O. Yamamoto, Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2656–2661. <https://doi.org/10.1149/1.2100267>.

[71] F.S. Baumann, J. Maier, J. Fleig, The polarization resistance of mixed conducting SOFC cathodes: A comparative study using thin film model electrodes, *Solid State Ionics.* 179 (2008) 1198–1204. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.059>.

[72] J. Fleig, Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Polarization Mechanisms and Modeling of the Electrochemical Performance, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 361–382. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.093258>.

[73] A. Leonide, Y. Apel, E. Ivers-Tiffée, SOFC Modeling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy, *ECS Meet. Abstr.* MA2009-01 (2009) 1439–1439. <https://doi.org/10.1149/ma2009-01/42/1439>.

[74] S.B. Adler, Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes †, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4791–4844. <https://doi.org/10.1021/cr020724o>.

[75] S.B. Adler, Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} electrodes, *Solid State Ionics.* 111 (1998) 125–134. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00179-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00179-9).

[76] Y. Lu, C. Kreller, S.B. Adler, Measurement and Modeling of the Impedance Characteristics of Porous La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B513. <https://doi.org/10.1149/1.3079337>.

[77] S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele, Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting

Oxygen Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3554–3564.
<https://doi.org/10.1149/1.1837252>.

[78] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, eds., *Impedance Spectroscopy*, Wiley, 2005.
<https://doi.org/10.1002/0471716243>.

[79] N. Grunbaun, *Estudios estructurales y fisicoquímicos de cátodos para celdas de combustible de alta temperatura*, Universidad Nacional del Cuyo - Insituto Balseiro, 2006.

[80] L. Mogni, *Estudio de nuevos conductores mixtos para aplicaciones electroquímicas de alta temperatura*, Instituto Balseiro - Universidad Nacional del Cuyo, 2007.

[81] A. Ringuedé, Oxygen reaction on strontium-doped lanthanum cobaltite dense electrodes at intermediate temperatures, *Solid State Ionics*. 139 (2001) 167–177.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00692-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00692-0).

[82] B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics, *Solid State Ionics*. 157 (2003) 29–33. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00185-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00185-6).

[83] S.B. Adler, Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes, *Solid State Ionics*. 135 (2000) 603–612. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00423-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00423-9).

[84] (n.d.) I.D.J. Scribner Associates, Zview, No Title, (n.d.).

[85] M.E. Orazem, P. Agarwal, A.N. Jansen, P.T. Wojcik, L.H. Garcia-Rubio, Development of physico-chemical models for electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*. 38 (1993) 1903–1911. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80313-O](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80313-O).

[86] V. Sonn, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni₈YSZ Cermet Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B675. <https://doi.org/10.1149/1.2908860>.

[87] M. Saccoccio, T.H. Wan, C. Chen, F. Ciucci, Optimal Regularization in Distribution of Relaxation Times applied to Electrochemical Impedance Spectroscopy: Ridge and Lasso Regression Methods - A Theoretical and Experimental Study, *Electrochim. Acta*. 147 (2014) 470–482. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.058>.

- [88] F. Ciucci, C. Chen, Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy Data Using the Distribution of Relaxation Times: A Bayesian and Hierarchical Bayesian Approach, *Electrochim. Acta.* 167 (2015) 439–454. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.123>.
- [89] T.J. vanderNoot, Maximum entropy deconvolution of dielectric and impedance data, *J. Electroanal. Chem.* 386 (1995) 57–63. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03801-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03801-9).
- [90] T.H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen, F. Ciucci, Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools, *Electrochim. Acta.* 184 (2015) 483–499. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.097>.
- [91] J. Ascolani, TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA DECORACIÓN DE CÁTODOS DE La 0.6 Sr 0.4 Co, (2021).
- [92] A. Serquis, Contenido de Oxígeno, estabilidad termodinámica y superconductividad en los compuestos Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{1+d}O_y y (Hg,Re)Ba₂CuO_{4+d}, 2000.
- [93] X.. Xu, J.. Guo, Y.. Wang, A. Sozzi, Synthesis of nanoscale superconducting YBCO by a novel technique, *Phys. C Supercond.* 371 (2002) 129–132. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(01\)01073-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(01)01073-5).
- [94] U. Anselmi-Tamburini, P. Ghigna, G. Spinolo, G. Flor, Solid state synthesis of YBa₂Cu₃O_{7-x}: Mechanisms of BaCuO₂ formation, *J. Phys. Chem. Solids.* 52 (1991) 715–721. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90173-W](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90173-W).
- [95] H. Sözeri, H. Özkan, N. Ghazanfari, Properties of YBCO superconductors prepared by ammonium nitrate melt and solid-state reaction methods, *J. Alloys Compd.* 428 (2007) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.038>.
- [96] G. Cordaro, A. Flura, A. Donazzi, R. Pelosato, F. Mauvy, C. Cristiani, G. Dotelli, J.-C. Grenier, Electrochemical characterization of PrBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{6+δ} layered oxides as innovative and efficient oxygen electrode for IT-SOFCs, *Solid State Ionics.* 348 (2020) 115286. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115286>.
- [97] G. Cordaro, A. Flura, A. Donazzi, R. Pelosato, F. Mauvy, C. Cristiani, G. Dotelli, J.-C. Grenier, Synthesis and Characterization of Praseodymium Cuprates Compounds as

Innovative and Efficient Oxygen Electrode for IT-SOFCs, ECS Trans. 91 (2019) 1279–1289. <https://doi.org/10.1149/09101.1279ecst>.

[98] S. Favre, SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA: FABRICACIÓN Y ESTUDIO DE CERÁMICAS DE PrY-123, (n.d.) 264.

[99] F. Prado, A. Caneiro, A. Serquis, High temperature thermodynamic properties, orthorhombic/tetragonal transition and phase stability of GdBa₂Cu₃O_y and related R123 compounds, Phys. C Supercond. 295 (1998) 235–246. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(97\)01797-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(97)01797-8).

[100] J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang, M.S. Kleefisch, Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Phys. Rev. B. 36 (1987) 3608–3616. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.3608>.

[101] Y. Kubo, Y. Nakabayashi, J. Tabuchi, T. Yoshitake, T. Manako, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi, M. Yonezawa, Effect of Oxygen Pressure on the Phase Transformation in the Y-Ba-Cu-O and Related Superconducting Oxides, MRS Proc. 99 (1987) 89. <https://doi.org/10.1557/PROC-99-89>.

[102] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Hayakawa, K. Hirano, Thermal Expansion of YBa₂Cu₃O_{7-x} as Determined by High-Temperature X-ray Diffraction under Controlled Oxygen Partial Pressures, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 1781–1786. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08889.x>.

[103] M. Kogachi, K. Nakahigashi, S. Minamigawa, S. Nakanishi, Orthorhombic-Tetragonal Phase Boundary in the LnBa₂Cu₃O_y Compound Systems (Ln=Tm, Gd, Sm), Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L911–L914. <https://doi.org/10.1143/JJAP.29.L911>.

[104] F. Prado, A. Caneiro, A. Serquis, High temperature thermodynamic properties, orthorhombic/tetragonal transition and phase stability of GdBa₂Cu₃O_y and related R123 compounds, Phys. C Supercond. Its Appl. 295 (1998) 235–246. <https://doi.org/10.1016/S0921->

4534(97)01797-8.

[105] Y. Kubo, Y. Nakabayashi, J. Tabuchi, T. Yoshitake, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi, M. Yonezawa, Determination of the orthorhombic-tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ phase boundary in the δ -T diagrama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) L1888–L1891. <https://doi.org/10.1143/JJAP.26.L1888>.

[106] L. Baqué, A. Caneiro, M.S. Moreno, A. Serquis, High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by novel chemical method, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1905–1908. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.10.010>.

[107] E.B. Mitberg, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, A.A. Lakhtin, V.L. Kozhevnikov, K.R. Poeppelmeier, High-temperature thermodynamics of oxygen equilibrium of solid solutions $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6+\delta}$ with gas phase, *J. Alloys Compd.* 274 (1998) 98–102. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00577-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00577-5).

[108] M. Kogachi, K. Nakahigashi, S. Minamigawa, S. Nakanishi, Orthorhombic-Tetragonal Phase Boundary in the $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Compound Systems ($\text{Ln}=\text{Tm}, \text{Gd}, \text{Sm}$), *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L911–L914. <https://doi.org/10.1143/JJAP.29.L911>.

[109] A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova, Synthesis and properties of $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), *Inorg. Mater.* 49 (2013) 319–324. <https://doi.org/10.1134/S0020168513030084>.

[110] T.A. Zhuravleva, Electrophysical properties of layered perovskites $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$) for solid oxide fuel cells, *Russ. J. Electrochem.* 47 (2011) 676–680. <https://doi.org/10.1134/S1023193511060164>.

[111] V.A. Cherepanov, T. V. Aksenova, L.Y. Gavrilova, K.N. Mikhaleva, Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the $\text{NdBa}(\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite, *Solid State Ionics.* 188 (2011) 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.021>.

[112] V. V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review, *Solid State Ionics.* 174 (2004) 135–149. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.015>.

[113] J. Kim, A. Manthiram, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ Oxides as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, (2008) 385–390. <https://doi.org/10.1149/1.2839028>.

- [114] W. SUKSAMAI, I. METCALFE, Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO₃ SOFC, *Solid State Ionics*. 178 (2007) 627–634. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.02.003>.
- [115] T. Sakai, S. Matsushita, J. Hyodo, Y. Okuyama, M. Matsuka, T. Ishihara, H. Matsumoto, Effect of doped ceria interlayer on cathode performance of the electrochemical cell using proton conducting oxide, *Electrochim. Acta*. 75 (2012) 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.102>.
- [116] K. Osamura, W. Zhang, Phase Diagrams of Ln-Ba-Cu-O Systems (Ln = Lanthanide), *Int. J. Mater. Res.* 84 (1993) 522–528. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1993-840802>.
- [117] J. Tateno, An empirical relation on the melting temperature of some ionic crystals, *Solid State Commun.* 10 (1972) 61–62. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(72\)90348-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90348-1).
- [118] J. Yin, Y. Yin, J. Lu, C. Zhang, N.Q. Minh, Z. Ma, Structure and Properties of Novel Cobalt-Free Oxides Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 13357–13368.
- [119] M.J. Jørgensen, M. Mogensen, Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSZ Composite Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A433. <https://doi.org/10.1149/1.1360203>.
- [120] W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, W. Zhuang, J. Jia, H. Gu, W. Jin, N. Xu, Barium- and strontium-enriched (Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1+x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxides as high-performance cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, *Acta Mater.* 56 (2008) 2687–2698. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.02.002>.
- [121] S. Wang, J. Zan, W. Qiu, D. Zheng, F. Li, W. Chen, Q. Pei, Evaluation of perovskite oxides LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln = La, Pr, Nd and Sm) as cathode materials for IT-SOFC, *J. Electroanal. Chem.* 886 (2021) 115144. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115144>.
- [122] S. Dierickx, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells, *Electrochim. Acta*. 355 (2020) 136764. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136764>.
- [123] T. Paul, P.W. Chi, P.M. Wu, M.K. Wu, Computation of distribution of relaxation times by Tikhonov regularization for Li ion batteries: usage of L-curve method, *Sci. Rep.* 11

(2021) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91871-3>.

[124] B.A. Boukamp, Fourier transform distribution function of relaxation times; application and limitations, *Electrochim. Acta.* 154 (2015) 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.059>.

[125] B.A. Boukamp, Distribution (function) of relaxation times, successor to complex nonlinear least squares analysis of electrochemical impedance spectroscopy?, *JPhys Energy.* 2 (2020). <https://doi.org/10.1088/2515-7655/aba9e0>.

[126] K. Yi, L. Sun, Q. Li, T. Xia, L. Huo, H. Zhao, J. Li, Z. Lü, J.M. Bassat, A. Rougier, S. Fourcade, J.C. Grenier, Effect of Nd-deficiency on electrochemical properties of NdBaCo₂O_{6-δ} cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 10228–10238. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.248>.

[127] X. Jiang, Q. Xu, Y. Shi, X. Li, W. Zhou, H. Xu, Q. Zhang, Synthesis and properties of Sm³⁺-deficient Sm_{1-x}BaCo₂O_{5+δ} perovskite oxides as cathode materials, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 10817–10823. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.203>.

[128] S.L. Pang, X.N. Jiang, X.N. Li, H.X. Xu, L. Jiang, Q.L. Xu, Y.C. Shi, Q.Y. Zhang, Structure and properties of layered-perovskite LaBa_{1-x}Co₂O_{5+δ} (x = 0–0.15) as intermediate-temperature cathode material, *J. Power Sources.* 240 (2013) 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.005>.

[129] A.K. Azad, J.H. Kim, J.T.S. Irvine, Structure–property relationship in layered perovskite cathode LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} (Ln=Pr, Nd) for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 196 (2011) 7333–7337. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.063>.

[130] X. Zhang, M. Jin, J. Sheng, Layered GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells with stable BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-δ} electrolyte, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 241–243. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.136>.

[131] J. Xue, Y. Shen, T. He, Performance of double-perovskite YBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 6894–6898. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.090>.

- [132] Y. Li, K. Gerdes, T. Horita, X. Liu, Surface Exchange and Bulk Diffusivity of LSCF as SOFC Cathode: Electrical Conductivity Relaxation and Isotope Exchange Characterizations, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F343–F350. <https://doi.org/10.1149/2.044304jes>.
- [133] T. Jacobsen, P.V. Hendriksen, S. Koch, Diffusion and conversion impedance in solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 7500–7508. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.019>.
- [134] Y. Zhang, Y. Chen, M. Yan, F. Chen, Reconstruction of relaxation time distribution from linear electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources.* 283 (2015) 464–477. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.107>.
- [135] N. Grunbaum, L. Dessemond, J. Fouletier, F. Prado, L. Mogni, A. Caneiro, Rate limiting steps of the porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrode material, *Solid State Ionics.* 180 (2009) 1448–1452. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.09.005>.

ANEXO

A.1 Capítulo 3

Se detallan a continuación las imágenes anexas del capítulo 3, referente a la discusión de resultados referida a la Caracterización de materiales REBCO.

La figura A1.1 muestra la evolución del diagrama de difracción de polvo, en función de la temperatura para la muestra de $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ medida en el LNLS.

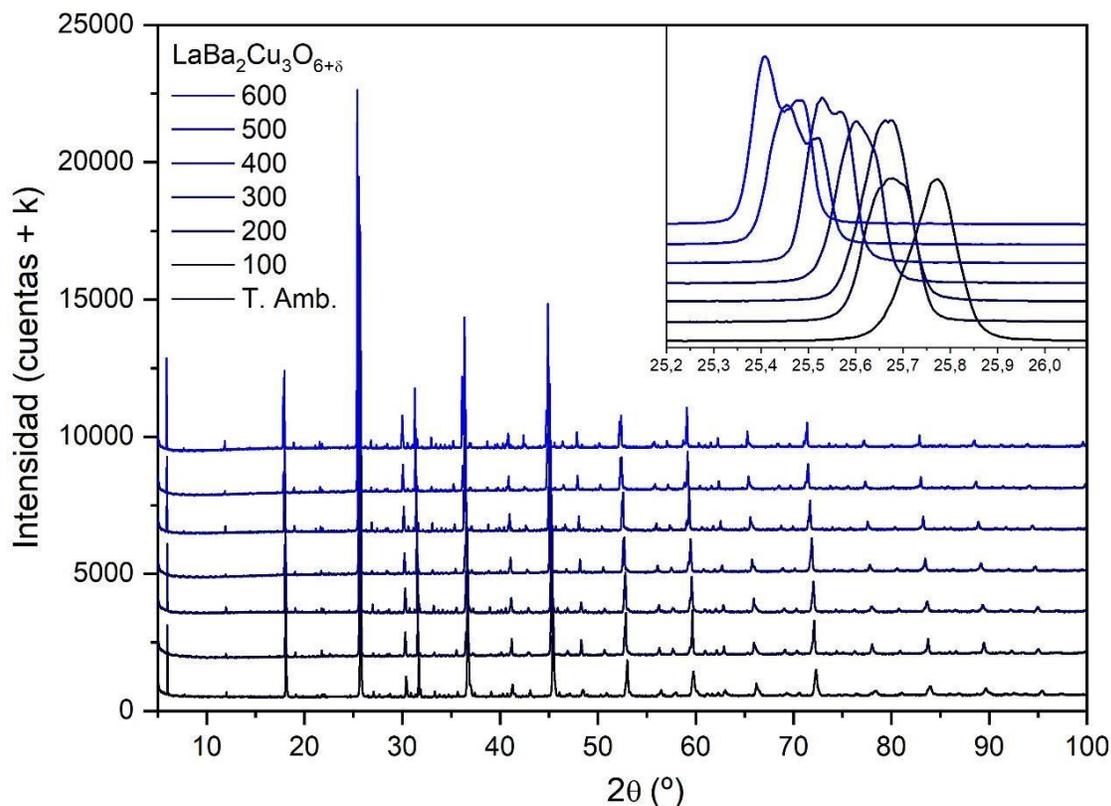


Fig. A1.1: Evolución de los DRX en función de la temperatura para la muestra LBCO medida en aire en el LNLS. Inset: evolución del doblete tetragonal (103) (110).

Como se menciona en la sección experimental y discusión de resultados, no se incluyó el estudio de las características de la muestra $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, ya que cuando se midió en el LNLS, presentó una fuerte orientación preferencial. Este fenómeno dificultó notoriamente el ajuste no solamente de la posición de los picos principales, sino los parámetros de ancho de pico entre otros. La figura A1.2 muestra la evolución de los diagramas de difracción para la muestra PBCO.

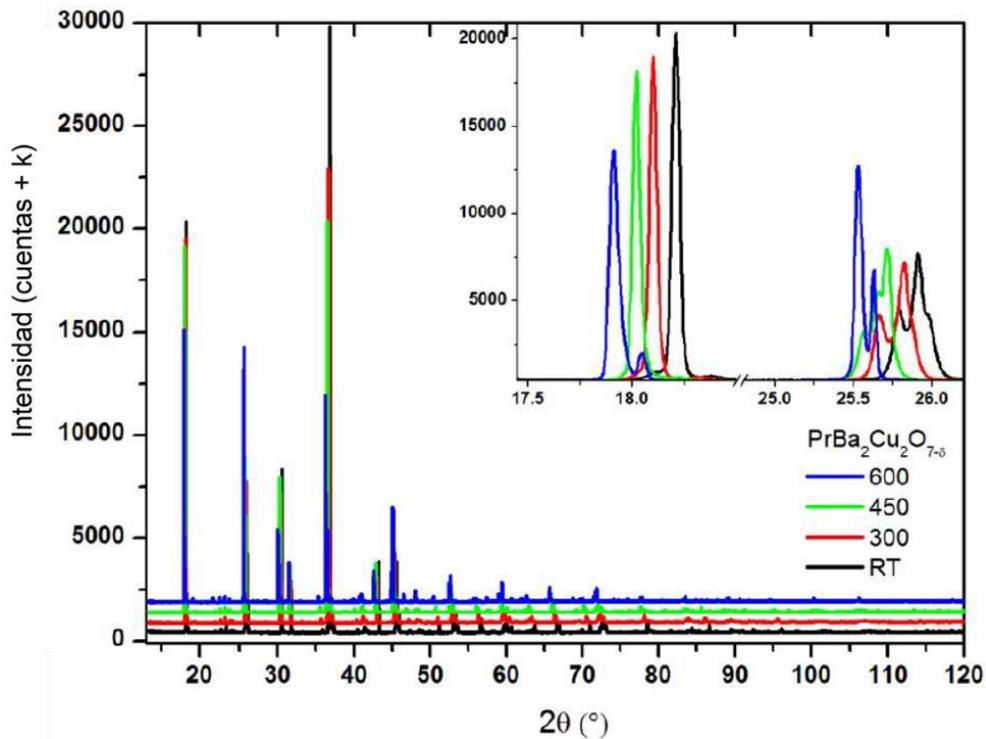


Fig. A1.2: Diagramas de difracción de rayos X de la muestra PBCO y su evolución con la temperatura medida en aire.

Los refinamientos de Rietveld realizados sobre las muestras YBCO, NBCO, GBCO y LBCO se muestran en la figura A1.3 a), b), c) y d) respectivamente.

Es posible observar que todas las muestras obtenidas por el método de síntesis, son polvos que presentan una anisotropía marcada. Los anchos de pico y la evolución de estos con el ángulo theta, no sigue una variación monótona muestra a muestra. Si bien los resultados de los ajustes son suficientemente buenos como para calcular un modelo y estudiar su evolución con la temperatura, el refinamiento de algunos parámetros de interés (distancias y ángulos de enlace, ocupaciones atómicas en la celda unidad etc.) arroja valores con incertidumbre significativa.

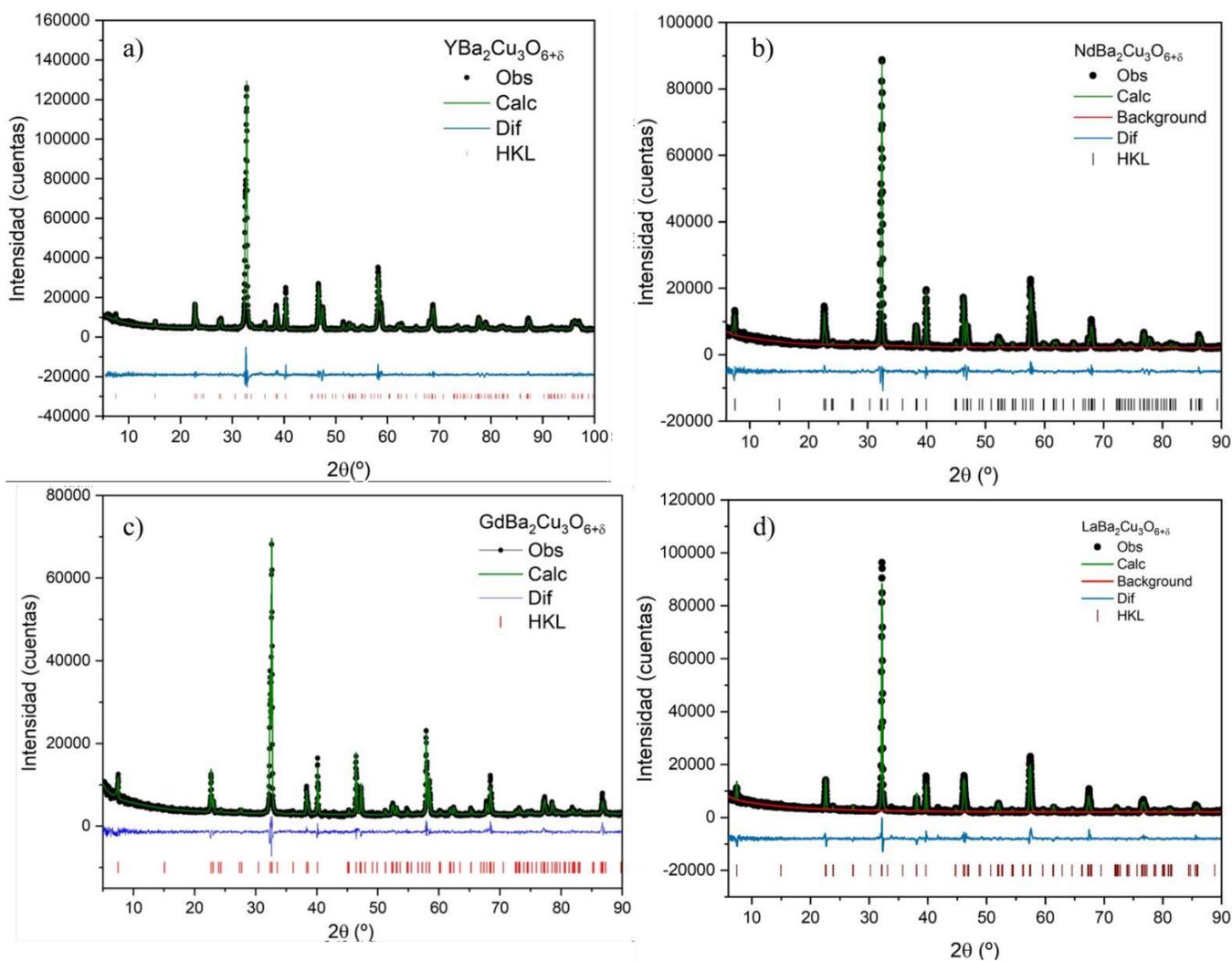


Fig. A1.3: Diagramas ajustados para las muestras YBCO, NBCO, GBCO y LBCO.

A.2 Capítulo 5

Se detallan a continuación las imágenes y tablas de parámetros ajustados referidos al capítulo 5, Determinación de las etapas limitantes de la ORR.

La figura A2.1, A2.2 y A2.3 muestra la evolución de los diagramas de Nyquist de las muestras LBCO, NBCO e YBCO respectivamente para las distintas temperaturas y presiones parciales de oxígeno medidas.

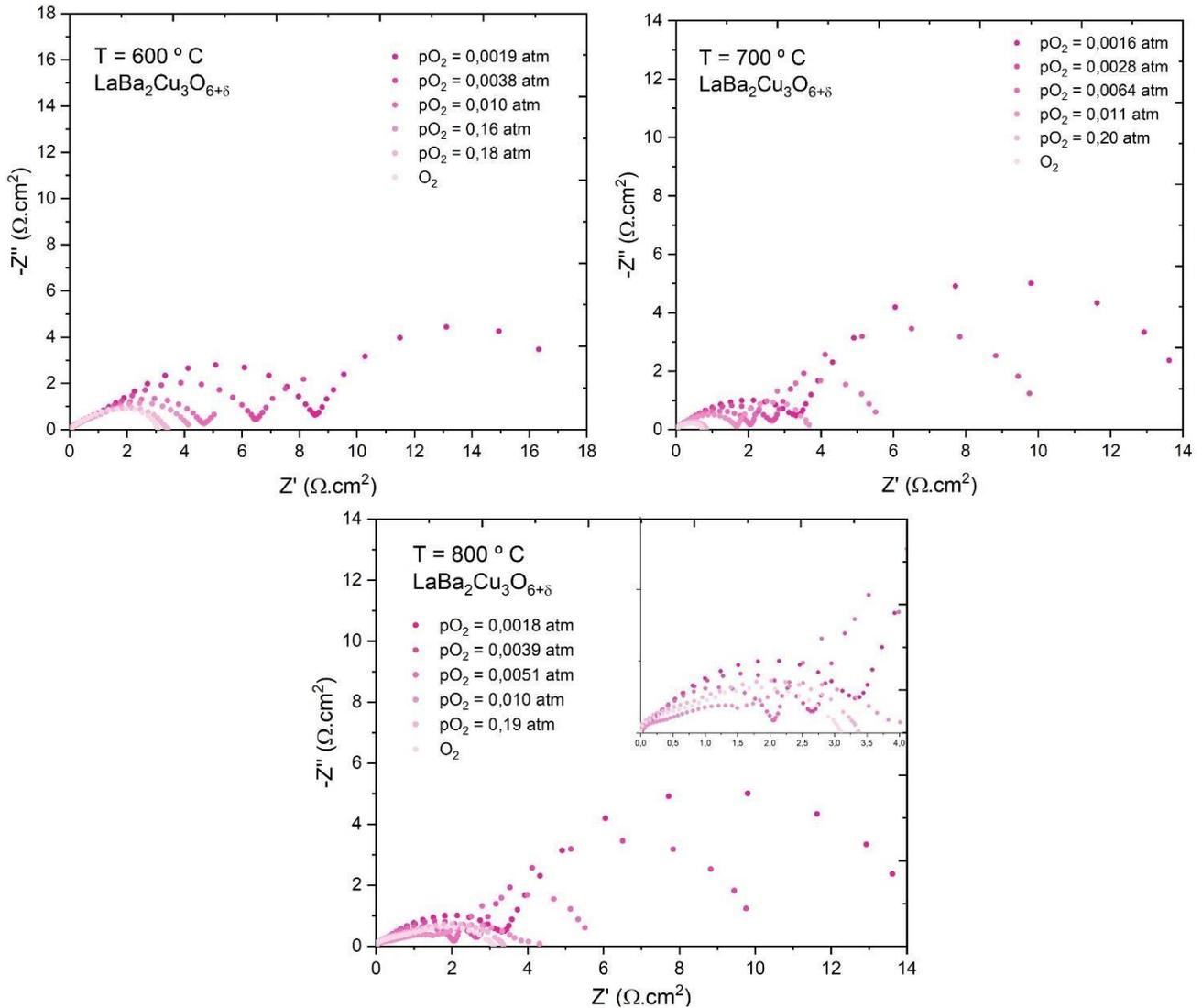


Fig. A2.1: Evolución de los espectros de impedancia en función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno para la muestra LBCO.

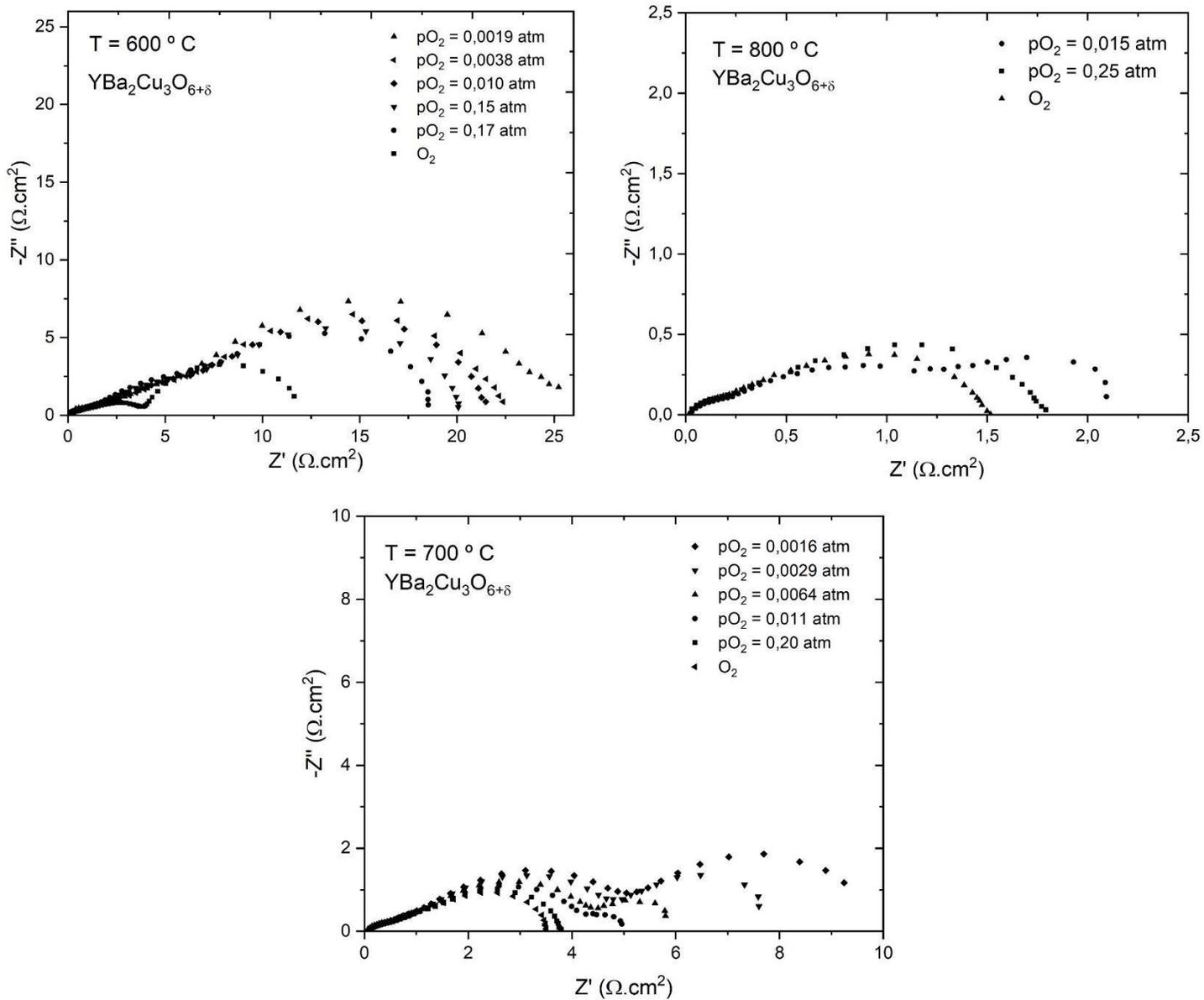


Fig. A2.2: Evolución de los espectros de impedancia en función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno para la muestra YBCO.

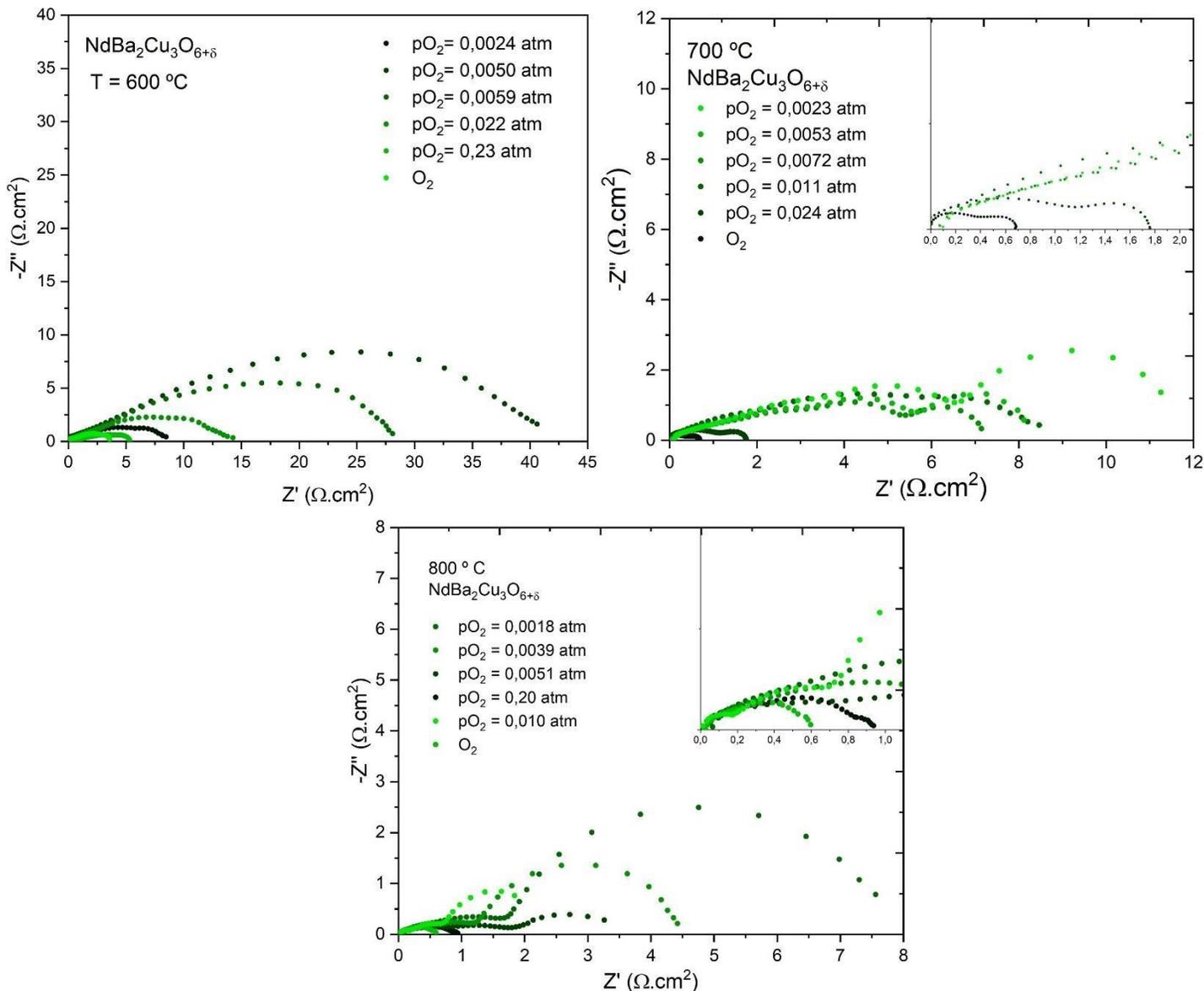


Fig. A2.1: Evolución de los espectros de impedancia en función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno para la muestra NBCO.

Las colecciones de tablas siguientes, contiene los elementos de circuito equivalentes, los valores calculados y los parámetros de ajuste para todas las muestras REBCO. Los mismos se obtuvieron ajustando los espectros presentados en esta misma sección utilizando el software Z-View donde las unidades son las mismas que las presentadas en las tablas que se muestran en el capítulo 4.

Tablas A3: Valores de los ECE calculados para todas las muestras REBCO, a las distintas temperaturas y presión parcial de O₂.

GdBa₂Cu₃O_{6+δ}						
600 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	17.67(5)	18.84(6)	21.06(1)	22.95(1)	26.23(1)	28.11(1)
G-T	0.157(10)	0.138(5)	0.131(2)	0.108(12)	0.072(3)	0.026(15)
G-P	43.82(4)	51.85(12)	52.50(2)	28.19(5)	13.91(6)	8.56(7)
R _{p1}	0.96(2)	1.01(5)	1.09(6)	1.13(2)	1.20(3)	1.98(1)
CPE-T1	0.043(10)	0.066(8)	0.074(2)	24.62(7)	45.13(4)	49.11(4)
CPE-P1	0.585(7)	0.478(6)	0.458(7)	1.07(2)	1.27(9)	1.56(9)
R _{p2}	-----	-----	-----	1.54(7)	2.33(2)	3.16(8)
CPE-T2	-----	-----	-----	0.085(12)	0.0956(1)	0.356(4)
CPE-P2	-----	-----	-----	0.411(2)	0.406(5)	0.158(9)
χ^2	0.000068	0.000045	0.000091	0.000026	0.000019	0.00048
Suma Res.	0.0097	0.0061	0.0016	0.0089	0.0014	0.0087

GdBa₂Cu₃O_{6+δ}						
700 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	17.7(1)	12.2(1)	15.3(1)	16.4(1)	17.7(1)	17.6(1)
G-T	0.601(2)	0.231(7)	0.245(6)	0.189(1)	0.104(2)	0.121(3)
G-P	196.6(10)	291(1)	65(5)	54.1(11)	38.8(9)	21.1(6)
R _{p1}	0.24(2)	0.57(4)	1.83(3)	3.12(7)	6.87(1)	8.62(6)
CPE-T1	0.601(6)	0.231(8)	0.245(9)	0.189(1)	0.104(8)	0.120(9)
CPE-P1	196.6(9)	291(1)	65(8)	54(11)	38.8(7)	27.11(9)
R _{p2}	-----	1.02(3)	1.26(5)	1.29(2)	1.43(4)	1.63(12)
CPE-T2	-----	2.79(6)	0.68(8)	0.22(7)	0.35(3)	0.41(9)
CPE-P2	-----	2.00(13)	0.27(5)	0.19(3)	0.25(2)	0.27(2)
χ^2	0.000098	0.000015	0.000061	0.000066	0.000049	0.00078
Suma Res.	0.0107	0.0011	0.0036	0.0039	0.0064	0.0089

GdBa₂Cu₃O_{6+δ}						
800 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	8.48(1)	8.81(1)	8.60(1)	10.30(1)	-----	-----
G-T	1.622(3)	2.145(7)	1.028(9)	0.789(2)	-----	-----
G-P	7.76(10)	6.82(10)	3175(12)	4515(12)	-----	-----
R _{p1}	0.26(1)	0.68(2)	0.91(2)	1.51(4)	-----	-----
CPE-T1	0.359(6)	0.220(4)	18.12(10)	17.59(13)	-----	-----
CPE-P1	0.612(8)	0.457(10)	1.06(8)	1.046(15)	-----	-----
R _{p2}	0.363(7)	0.203(3)	1.10(5)	1.667(2)	-----	-----
CPE-T2	0.045(6)	0.0036(7)	0.578(9)	0.359(7)	-----	-----
CPE-P2	0.460(6)	0.805(9)	0.390(6)	0.303(10)	-----	-----
χ^2	0.000078	0.000082	0.000021	0.000086	-----	-----
Suma Res.	0.0091	0.0031	0.0076	0.019	-----	-----

SmBa₂Cu₃O_{6+δ}						
600 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	31.3(1)	31.8(1)	33.4(1)	34.2(1)	34.6(1)	35.2(1)
G-T	0.075(2)	0.061(7)	0.021(6)	0.012(1)	0.011(2)	0.009(3)
G-P	97.06(1)	81.21(1)	29.16(5)	14.06(1)	11.4(9)	6.34(6)
R _{p1}	4.18(1)	6.44(4)	14.57(7)	20.87(7)	22.44(1)	23.06(5)
CPE-T1	0.601(6)	0.231(8)	0.245(9)	0.189(1)	0.104(8)	0.120(9)
CPE-P1	196.6(9)	291(1)	65(8)	54(11)	38.8(7)	27.11(9)
χ^2	0.000078	0.000016	0.000031	0.000061	0.000079	0.00048
Suma Res.	0.0017	0.0021	0.0026	0.0029	0.0014	0.0099

SmBa₂Cu₃O_{6+δ}						
700 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	10.07(1)	10.62(1)	10.63(1)	10.69(1)	10.5(1)	10.1(1)
G-T	0.451(3)	0.421(2)	0.048(2)	0.022(1)	0.021(4)	0.017(8)
G-P	8.73(1)	6.23(10)	12850(5)	20971(3)	10132(9)	7546(6)
R _{p1}	1.52(2)	1.89(4)	1.79(4)	3.36(3)	4.35(1)	7.86(5)
CPE-T1	0.097(2)	0.100(4)	0.220(9)	0.032(1)	0.031(8)	0.029(5)
CPE-P1	0.3509(6)	0.32(1)	0.35(8)	0.44(1)	0.47(7)	0.49(3)
R _{p2}	-----	-----	1.21(7)	2.97(3)	3.06(5)	3.63(1)
CPE-T2	-----	-----	3.33(7)	2.16(3)	2.05(5)	1.90(1)
CPE-P2	-----	-----	0.87(3)	0.87(6)	0.86(1)	0.88(4)
χ^2	0.000078	0.000016	0.000031	0.000061	0.000079	0.00048
Suma Res.	0.0017	0.0021	0.0026	0.0029	0.0014	0.0099

SmBa₂Cu₃O_{6+δ}						
800 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	15.04(1)	15.36(1)	15.45(1)	17.26(1)	17.19(1)	17.42(1)
G-T	0.200(3)	0.241(2)	0.291(2)	0.367(1)	0.74(4)	0.94(8)
G-P	2433(1)	671.3(10)	115.9(5)	107.4(3)	77.31(9)	43.71(6)
R _{p1}	1.80(2)	2.95(4)	6.67(4)	6.75(3)	6.89(1)	7.23(5)
CPE-T1	0.00074(20)	0.0011(4)	0.0029(9)	0.0037(1)	0.0046(8)	0.0068(5)
CPE-P1	0.60(7)	0.53(1)	0.46(8)	0.50(1)	0.49(7)	0.49(8)
R _{p2}	-----	-----	1.87(7)	2.25(7)	3.32(3)	6.64(5)
CPE-T2	-----	-----	3.33(7)	2.16(3)	2.05(5)	1.90(1)
CPE-P2	-----	-----	0.87(3)	0.87(6)	0.86(1)	0.88(4)
χ^2	0.000078	0.000016	0.000031	0.000061	0.000079	0.00048
Suma Res.	0.0017	0.0021	0.0026	0.0029	0.0014	0.0099

YBa₂Cu₃O_{6+δ}						
600 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	109(1)	113.2(1)	121.4(1)	111.5(1)	133.6(1)	140.1(1)
G-T	0.075(3)	0.074(2)	0.076(2)	0.082(1)	0.086(4)	0.097(8)
G-P	0.88(1)	0.755(10)	0.613(5)	0.542(3)	0.446(9)	0.225(6)
R _{p1}	2.70(2)	2.83(4)	4.14(4)	5.25(3)	5.80(1)	7.94(5)
CPE-T1	0.015(1)	0.010(4)	0.023(2)	0.015(10)	0.128(8)	0.010(5)
CPE-P1	0.36(7)	0.38(1)	0.25(8)	0.01(1)	0.07(7)	0.06(8)
R _{p2}	2.37(8)	2.84(7)	4.14(7)	5.25(7)	5.80(3)	7.94(5)
CPE-T2	0.011(12)	0.009(19)	0.012(7)	0.013(3)	0.019(5)	0.014(1)
CPE-P2	0.83(1)	0.85(9)	0.83(3)	0.80(6)	0.80(6)	0.079(4)
χ^2	0.000098	0.000036	0.000030	0.000011	0.000029	0.00076
Suma Res.	0.0087	0.0029	0.0022	0.0029	0.0014	0.0099

YBa₂Cu₃O_{6+δ}						
700 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	51.54(1)	56.91(1)	57.73(1)	57.4(1)	57.4(1)	56.63(1)
G-T	0.151(3)	0.189(3)	0.231(2)	0.204(2)	0.188(1)	0.180(4)
G-P	0.88(1)	4.508(10)	3.868(5)	3.358(3)	2.995(9)	2.616(6)
R _{p1}	0.92(1)	1.52(2)	4.71(4)	4.53(4)	4.28(3)	4.92(1)
CPE-T1	0.156(2)	0.086(2)	0.26(4)	0.23(2)	0.28(10)	0.32(8)
CPE-P1	0.36(7)	0.32(5)	0.19(5)	0.19(7)	0.16(8)	0.16(8)
R _{p2}	-----	-----	1.87(7)	2.25(7)	3.32(3)	6.64(5)
CPE-T2	-----	-----	19.86(3)	16.73(3)	8.60(5)	5.89(1)
CPE-P2	-----	-----	1.98(3)	1.03(6)	0.91(6)	0.95(4)
χ^2	0.000018	0.000032	0.000010	0.000014	0.000079	0.00026
Suma Res.	0.0083	0.0022	0.0021	0.0026	0.0012	0.0033

YBa₂Cu₃O_{6+δ}						
800 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	30.13(1)	32(1)	33.62(1)	-----	-----	-----
G-T	0.433(3)	0.370(3)	1.12(2)	-----	-----	-----
G-P	76.6(1)	7.42(1)	1.12(2)	-----	-----	-----
R _{p1}	0.85(12)	0.95(7)	1.62(3)	-----	-----	-----
CPE-T1	0.139(2)	0.248(2)	0.341(4)	-----	-----	-----
CPE-P1	0.81(7)	0.31(5)	0.28(5)	-----	-----	-----
R _{p2}	0.515(10)	0.50(9)	0.48(3)	-----	-----	-----
CPE-T2	0.14(3)	0.13(6)	0.93(3)	-----	-----	-----
CPE-P2	0.33(5)	2.25(4)	11.2(4)	-----	-----	-----
χ^2	0.00059	0.000094	0.000091	-----	-----	-----
Suma Res.	0.094	0.0022	0.0028	-----	-----	-----

NdBa₂Cu₃O_{6+δ}						
600 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	10.1(1)	10.6(1)	10.7(1)	10.5(1)	10.6(1)	10.1(1)
G-T	0.45(3)	0.42(2)	0.049(2)	0.022(1)	0.021(4)	0.017(8)
G-P	8.73(10)	6.23(1)	12850(8)	20971(3)	10132(9)	7546(7)
R _{p1}	1.15(2)	1.90(4)	1.79(4)	3.36(3)	4.35(1)	7.86(5)
CPE-T1	0.097(1)	0.10(4)	0.22(2)	0.032(10)	0.031(8)	0.029(5)
CPE-P1	0.35(7)	0.32(1)	0.35(8)	0.44(1)	0.47(7)	0.48(8)
R _{p2}	-----	-----	4.14(7)	5.25(7)	5.80(3)	7.94(5)
CPE-T2	-----	-----	3.33(7)	2.16(3)	2.05(5)	1.91(1)
CPE-P2	-----	-----	0.87(3)	0.87(6)	0.86(6)	0.88(4)
χ^2	0.000048	0.000032	0.000050	0.000011	0.000039	0.00081
Suma Res.	0.0096	0.0039	0.0022	0.0029	0.0010	0.0039

NdBa₂Cu₃O_{6+δ}						
700 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	9.22(1)	10.1(1)	30.22(1)	13.43(1)	13.56(1)	13.54(1)
G-T	0.97(1)	0.86(1)	0.49(8)	0.28(9)	0.23(13)	0.17(18)
G-P	2.11(12)	4.14(12)	30.35(10)	28.33(8)	30.53(7)	22.47(4)
R _{p1}	0.47(2)	1.33(4)	5.33(4)	8.63(3)	9.21(1)	20.47(5)
CPE-T1	0.97(1)	0.86(1)	0.49(8)	0.28(9)	0.23(13)	0.17(18)
CPE-P1	0.35(7)	0.32(1)	0.35(8)	0.44(1)	0.47(7)	0.48(8)
R _{p2}	-----	-----	-----	-----	0.96(3)	1.414(5)
CPE-T2	-----	-----	-----	-----	0.11(9)	0.18(6)
CPE-P2	-----	-----	-----	-----	0.19(6)	0.15(4)
χ^2	0.000038	0.000066	0.000046	0.000089	0.000035	0.00071
Suma Res.	0.0095	0.0019	0.0020	0.0036	0.0090	0.0019

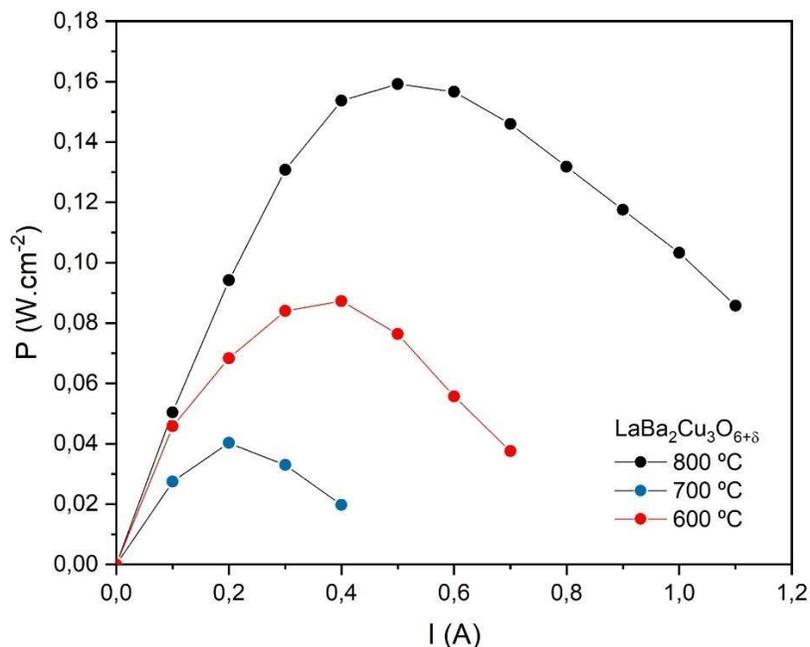
NdBa₂Cu₃O_{6+δ}						
800 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	14.7(1)	15.1(1)	19.8(1)	22.02(1)	24.2(1)	26.1(1)
G-T	1.56(1)	0.97(1)	0.66(8)	0.47(9)	0.20(3)	0.24(18)
G-P	20.82(12)	2.65(12)	0.80(1)	0.84(8)	0.39(7)	0.35(4)
R _{p1}	4.77(2)	4.49(4)	6.70(4)	12.29(3)	14.04(1)	16(5)
CPE-T1	0.094(1)	0.028(1)	0.037(8)	0.036(9)	0.036(1)	0.045(2)
CPE-P1	0.25(7)	0.33(1)	0.30(8)	0.31(1)	0.28(7)	0.22(8)
R _{p2}	-----	0.80(7)	0.98(6)	3.14(7)	8.58(9)	22.41(3)
CPE-T2	-----	0.06(8)	0.038(7)	0.030(2)	0.011(9)	0.018(6)
CPE-P2	-----	0.98(6)	0.65(7)	0.53(9)	0.59(16)	0.95(6)
χ^2	0.000018	0.000063	0.000046	0.000089	0.000035	0.00071
Suma Res.	0.0095	0.0055	0.0020	0.0086	0.0090	0.0089

LaBa₂Cu₃O_{6+δ}						
600 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	24.7(1)	26.5(1)	30.1(1)	32.3(1)	37.7(1)	43.3(1)
G-T	0.081(1)	0.089(1)	0.075(9)	0.070(9)	0.052(3)	0.044(1)
G-P	38.52(2)	38.91(1)	31.81(1)	25.17(8)	15(5)	10.16(2)
R _{p1}	1.145(2)	1.696(4)	2.115(4)	2.154(3)	2(8)	3.187(3)
CPE-T1	0.048(1)	0.044(1)	0.062(8)	0.070(9)	0.135(1)	0.279(2)
CPE-P1	0.53(6)	0.49(1)	0.40(8)	0.39(1)	0.32(7)	0.18(5)
R _{p2}	-----	-----	-----	3.14(7)	8.58(9)	22.41(3)
CPE-T2	-----	-----	-----	13.11(2)	8.159(5)	7.345(3)
CPE-P2	-----	-----	-----	1(9)	0.96(1)	0.97(5)
χ^2	0.000018	0.000063	0.000046	0.000089	0.000035	0.00071
Suma Res.	0.0095	0.0055	0.0020	0.0086	0.0090	0.0089

LaBa₂Cu₃O_{6+δ}						
700 °C						
Log (pO₂)						
Elemento	O₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	13.16(1)	15.72(1)	23.7(1)	26.5(1)	28(1)	28.8(1)
G-T	0.187(1)	0.180(1)	0.165(9)	0.137(9)	0.099(3)	0.115(12)
G-P	189.8(3)	176.4(10)	60.6(6)	50.7(9)	39.5(15)	22.8(2)
R _{p1}	0.345(2)	0.460(4)	1.84(4)	4.42(3)	7.14(8)	10.5(9)
CPE-T1	0.023(10)	0.038(10)	0.046(8)	0.045(9)	0.115(1)	0.120(2)
CPE-P1	0.67(6)	0.122(1)	0.57(8)	0.57(1)	0.47(7)	0.46(5)
R _{p2}	-----	-----	0.98(7)	1.26(7)	1.33(9)	2(3)
CPE-T2	-----	-----	6.05(2)	4.68(5)	3.68(10)	3.24(6)
CPE-P2	-----	-----	0.98(5)	0.97(1)	0.97(1)	0.97(5)
χ^2	0.000058	0.000022	0.000056	0.000079	0.000015	0.00071
Suma Res.	0.0015	0.0012	0.0020	0.0086	0.0090	0.0089

LaBa ₂ Cu ₃ O _{6+δ}						
800 °C						
Log (pO ₂)						
Elemento	O ₂	-0.70	-2	-2.28	-2.40	-2.72
R _{elec}	47.7(1)	52.4(1)	23.9(1)	26.5(1)	27.8(1)	28.8(1)
G-T	0.182(1)	0.175(1)	0.172(9)	0.137(9)	0.099(3)	0.115(1)
G-P	23.29(2)	21.87(1)	30.81(1)	50.71(8)	39.6(5)	22.75(2)
R _{p1}	2.38(2)	2.51(4)	2.1(4)	3.52(3)	7.14(8)	10.5(3)
CPE-T1	0.050(1)	0.044(5)	0.012(5)	0.046(4)	0.12(3)	0.12(6)
CPE-P1	0.34(6)	0.36(1)	0.34(8)	0.57(1)	0.48(7)	0.46(5)
R _{p2}	-----	-----	-----	1.55(7)	1.33(5)	2(5)
CPE-T2	-----	-----	-----	4.69(2)	3.68(5)	3.24(3)
CPE-P2	-----	-----	-----	0.97(1)	0.96(1)	0.97(1)
χ^2	0.000018	0.000063	0.000036	0.000089	0.000035	0.00061
Suma Res.	0.0098	0.0035	0.0010	0.0076	0.0091	0.0049

A continuación, se detallan las curvas de potencia para los REBCO a diferentes temperaturas de trabajo. La figura A.2.2 muestra las curvas de potencia para las muestras LBCO, SBCO e YBCOa 600, 700 y 800 °C medidas en las mismas condiciones detalladas en la sección experimental.



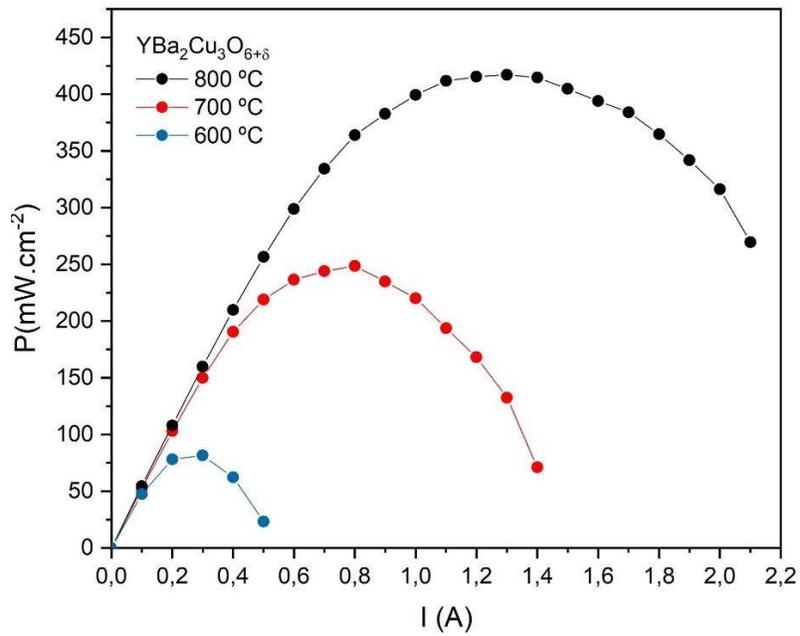
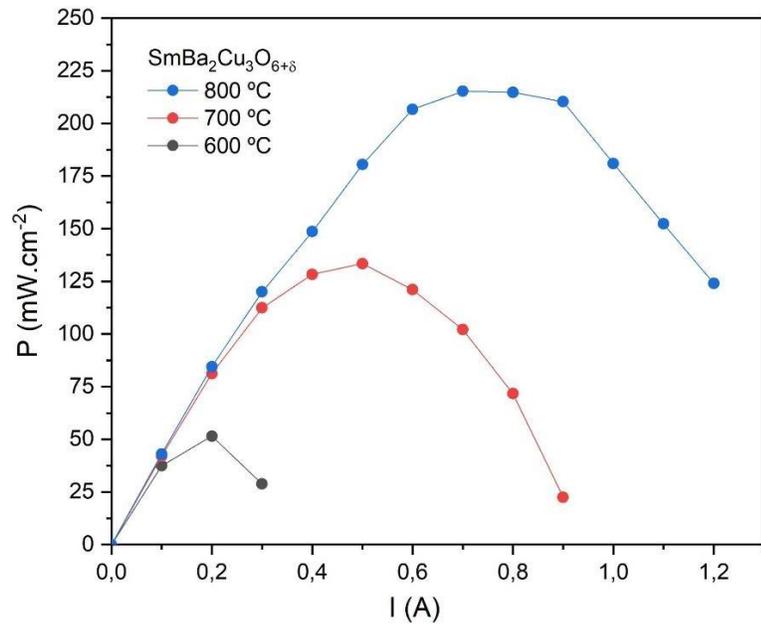


Fig. A.2.2: Curvas de potencia para las muestras LBCO, SBCO e YBCO para distintas temperaturas.

