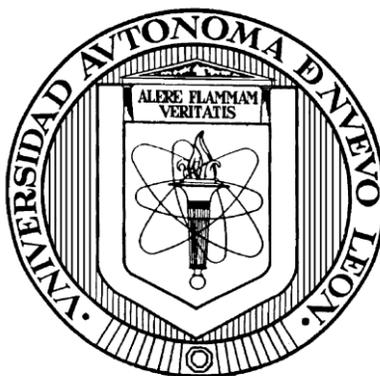


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**MATERIALES TIPO PEROVSKITA  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO CÁTODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.**

**Por**

**ISAEN BERENICE DZUL BAUTISTA**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS  
con orientación en  
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

**Julio, 2012**

MATERIALES TIPO PEROVSKITA  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN  
COMO CÁTODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.

Aprobación de la tesis:

---

*Director de Tesis*

Dr. Tomás C. Hernández García

---

*Presidente*

Dr. Tomás C. Hernández García

---

*Secretario*

Dra. Lorena L. Garza Tovar

---

*Vocal*

Dra. Salomé M. de la Parra Arciniega

---

*Subdirector de Estudios de Posgrado*

Dra. Ma. Teresa Garza González

## RESUMEN

Isaen Berenice Dzul Bautista

Fecha de Graduación: Julio, 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **MATERIALES TIPO PEROVSKITA  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO CÁTODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.**

Número de páginas: **113**

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.

Área de Estudio: Materiales para almacenamiento y conversión de energía

*Propósito y Método del Estudio:* Como respuesta a la creciente demanda y el deseo de mejorar nuestra calidad de vida, se ha recurrido a implementar nuevas estrategias que ayuden a reducir el consumo de combustibles y aminorar los daños al medio ambiente que hemos provocado con el uso excesivo de los recursos no renovables. Entre las alternativas con que se cuentan para satisfacer las necesidades energéticas se encuentran las celdas de combustible de óxido sólido. En el presente trabajo se sintetizó un material con estructura tipo perovskita  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) con el objetivo de evaluar sus propiedades de conducción eléctrica y su compatibilidad con un electrolito de Ceria (SDC-Ceria dopada con Samaria) y de esta manera proponerlo como cátodo para celdas de combustible de óxido sólido. Se utilizó Difracción de Rayos X como análisis principal para determinar la formación de las fases deseadas, análisis DSC/TG para obtener la temperatura de formación y conocer los diferentes eventos térmicos que ocurren durante la obtención del producto final, otras técnicas empleadas en el trabajo para la caracterización estructural y morfológica están la espectroscopía IR, Distribución de Tamaño de Partícula y Microscopía Electrónica de Barrido. Para estudiar la compatibilidad de cada una de las fases con el electrolito SDC se determinaron los coeficientes de expansión térmica y el análisis por DRX. Se determinó la conductividad eléctrica por medio del método de las Cuatro Puntas y mediante Espectroscopía de Impedancia Compleja se obtuvo los valores de resistencia de área específica (ASR).

*Contribuciones y Conclusiones:* Se realizó la síntesis de la serie compuestos tipo perovskita  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) los cuales son materiales que no habían sido propuestos como cátodos en celdas de Óxido Sólido. Cuando hay un contenido de Calcio en el sistema igual o mayor a  $x=0.5$  se obtiene otra fase de estructura tipo Brownmillerita la cual se caracteriza por poseer conducción iónica. De acuerdo a las medidas de cuatro puntas realizadas para la serie de compuestos se obtuvo un valor de conductividad máximo de  $318 \text{ Scm}^{-1}$  para la fase con  $x=0.4$  de Calcio ( $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ), mientras que la menor resistencia de área específica (ASR) se obtuvo para la fase con  $x=0.80$  de Ca. Los resultados de compatibilidad indicaron que estos compuestos son estables hasta una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  frente al electrolito SDC. Se sugiere ampliar el estudio de esta serie de compuestos ya que resultados obtenidos de este trabajo indicaron que estos materiales son prometedores para su posible aplicación como cátodos SOFC.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Facultad de Ciencias Químicas quien me acogió durante estos años tan importantes de mi vida como lo son mi formación de Licenciatura y Maestría; por la preparación que me ha dado y los retos que me ha puesto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

Un agradecimiento especial para el asesor de este proyecto el Doctor Tomás C. Hernández García, por guiarme académicamente y por todas sus pláticas amenas y sus consejos.

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Idalia Gómez, la Dra. Salomé de la Parra y a la Dra. Lorena Garza, por formar parte del Comité de Tesis, por sus valiosas sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.

A mis amigos y compañeros del Laboratorio de Materiales; en especial a la M.C. Shadai Lugo por su valiosa amistad y compañía, asimismo a mis compañeros de generación de maestría, Saúl, Israel, Eduardo y Netza.

A mi gran amigo M.C. Miguel Velasco por su sincera amistad, por toda su ayuda y los buenos ratos que hemos pasado, por cada aventura vivida y por las que vendrán, yo sé que siempre contaré contigo.

A la M.C Blanca Esthela Neri Segura por permitirme trabajar en el Departamento de Química Analítica, lugar donde aprendí muchas cosas y sobretodo encontré a mis mejores amigos. Gracias maestra por su gran amabilidad, amor y tranquilidad que nos transmite. Sabe que para los que la conocemos forma parte importante en nuestra formación académica y personal.

Agradezco a la Universidad del País Vasco, por el recibimiento durante la estancia de investigación. En especial al Dr. Teófilo Rojo, por la aceptación a su grupo de Química Inorgánica por permitirme el uso de su equipo y su invaluable ayuda en el desarrollo de este proyecto; de igual manera quiero agradecer a la Dra. Idoia Ruiz de Larramendi, por todo el apoyo brindado en el proyecto de investigación y todo su conocimiento en las celdas de combustible.

Un agradecimiento muy especial a Ricardo Pinedo Sánchez de quien aprendí mucho durante mi estancia de investigación tanto académica como personalmente, gracias por tu valiosa amistad y compañía, por tu apoyo incondicional y disponibilidad.

## DEDICATORIA

Esta tesis va dedicada a mis Padres Enrique e Isabel por su apoyo incondicional, y por enseñarme que la familia debe estar junta por sobre todas las cosas, gracias por todo su esfuerzo para darnos a mis hermanos y a mí la posibilidad de ser mejor.

A mis hermanos Jennifer y Enrique por hacerme reír y por compartir buenos momentos.

A mis abuelitos María del Socorro y Marcelino quien son parte importante en mi vida, por enseñarme a luchar por lo que quiero y demostrarme que todo se puede lograr. También a mi abuelita María y mi abuelito Pedro, un gran hombre de quien me hubiera gustado recibir un último abrazo pero a veces las circunstancias no lo permiten.

A Netza Hernández quiero dedicarte esta tesis por ser parte importante en mi vida, por siempre desear lo mejor para mí, por todo tu apoyo en las buenas y en las malas, por ayudarme a levantar e incluso saltar conmigo cada obstáculo. Gracias por tu compañía pues sin tí, mi vida no sería tan divertida.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
RESUMEN .....	i
AGRADECIMIENTOS .....	iii
DEDICATORIA .....	v
TABLA DE CONTENIDO .....	vi
LISTA DE TABLAS .....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	x
NOMENCLATURA .....	xiv
CAPÍTULO I .....	1
1. Introducción.....	1
1.1 Impacto Energético Mundial.....	1
1.2 Situación Energética Actual. ....	3
1.3 Nuevas Alternativas Energéticas.....	7
1.4 Celdas de Combustible.....	10
1.4.1 Funcionamiento de las Celdas de Combustible .....	12
1.4.2 Clasificación de las Celdas de Combustible.....	14
1.4.3 Celdas de Combustible de Óxido Sólido. ....	16
1.4.4 Componentes para SOFC. Requisitos de los Materiales y los Problemas Relacionados.....	18
1.5 Métodos de Síntesis.....	25
1.5.1 Método Sol-Gel .....	25
CAPÍTULO II .....	27
2. Antecedentes .....	27
2.1 Revisión de la literatura .....	27
2.2 Hipótesis.....	32
2.3 Objetivo General .....	32
2.4 Objetivos Particulares .....	32

2.5	Metas Académicas: .....	33
2.6	Metas Científicas:.....	33
CAPÍTULO III .....		34
3.	Metodología.....	34
3.1	Síntesis de perovskitas $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ por el método Sol-gel. ....	34
3.2	Caracterización estructural de los compuestos obtenidos.....	36
3.2.1	Difracción de Rayos X en Polvo .....	36
3.2.2	Análisis DSC/TG .....	37
3.2.3	Espectroscopía de FTIR .....	38
3.2.4	Microscopía Electrónica de Barrido. ....	39
3.2.5	Distribución de Tamaño de Partícula.....	40
3.3	Compatibilidad de los materiales con electrolitos usados en SOFC .....	41
3.3.1	Compatibilidad Química.....	41
3.3.2	Compatibilidad Mecánica. ....	43
3.4	Construcción de semicelda .....	44
3.5	Medición de las propiedades de conducción eléctrica.....	46
3.5.1	Cuatro Puntas.....	46
3.5.2	Espectroscopía de Impedancia compleja.....	48
3.6	Disposición de Residuos.....	51
CAPÍTULO IV .....		52
4.	Resultados y Discusión.....	52
4.1	Caracterización Estructural .....	52
4.1.1	Análisis Térmico .....	52
4.1.2	Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) .....	54
4.1.3	Determinación del Factor de Tolerancia de Goldschmidt .....	55
4.1.4	Difracción de Rayos X en Polvos .....	58
4.1.5	Microscopía Electrónica de Barrido. ....	68
4.2	Compatibilidad de los materiales con los electrolitos .....	71
4.2.1	Compatibilidad Química.....	71
4.2.2	Compatibilidad Mecánica .....	74
4.3	Medición de las propiedades de conducción eléctrica.....	78
4.3.1	Medidas de Cuatro Puntas.....	78

4.3.2 Espectroscopía de Impedancia Compleja .....	81
CAPÍTULO V .....	87
5. Conclusiones .....	87
CAPÍTULO VI .....	89
6. Bibliografía .....	89
CAPÍTULO VII .....	94
ANEXOS .....	94
Anexo A. Difracción de Rayos X .....	95
Anexo B. Distribución de Tamaño de Partícula.....	98
Anexo C. Compatibilidad Química con electrolito SDC (Electrolito de Ceria dopado con Samaria) .....	99
Anexo D. Compatibilidad Química con electrolito YSZ (Electrolito de Zirconia estabilizada con Itria).....	103
Anexo E. Compatibilidad Química con electrolito GDC (Electrolito de Ceria dopada con Gadolinia).....	108
CAPÍTULO VIII .....	113
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO .....	113

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Semi-reacciones de los diferentes tipos de celdas <sup>[22]</sup> .....	15
Tabla 2. Radios de los iones utilizados para la síntesis de las perovskitas <sup>[75]</sup> .....	55
Tabla 3. Factores de Tolerancia calculados para las muestras .....	57
Tabla 4. Parámetros de celda, porcentajes de fases y aproximación de tamaño de cristal para los sistemas ortorrómbicos sintetizados. ....	65
Tabla 5. Comparación de los valores de CET de los materiales sintetizados vs electrolitos comunes usados en SOFC. ....	77
Tabla 6. Valores de conductividad de perovskitas $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ( $0 < x < 1$ ) a diferentes temperaturas. ....	80
Tabla 7. Valores de ASR de calentamiento y enfriamiento. ....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Consumo per cápita de Energía Primaria <sup>[1]</sup> .....	1
Figura 2. Distribución de reservas de petróleo a nivel mundial. En miles de millones de barriles <sup>[1]</sup> .....	2
Figura 3. Consumo Mundial de recurso primarios por año. Expresado en (Tep). Distribución energética en función de las fuentes de producción <sup>[1]</sup> .....	3
Figura 4. Curva de Hubbert <sup>[6]</sup> .....	5
Figura 5. Ciclo de Carnot .....	10
Figura 6. Esquema de las reacciones que ocurren en una celda <sup>[22]</sup> .....	12
Figura 7. Clasificación de las celdas de combustible.....	14
Figura 8. Clasificación de las SOFC de acuerdo a la temperatura de operación.....	16
Figura 9. Esquema básico de una celda de combustible utilizando un electrolito conductor de iones óxido <sup>[22]</sup> .....	18
Figura 10. Estructura cristalina de un óxido (ABO <sub>3</sub> ) tipo perovskita <sup>[40]</sup> .....	21
Figura 11. Transporte de oxígeno en perovskitas ABO <sub>3-δ</sub> conductoras mixtas <sup>[43]</sup> .....	21
Figura 12. Efecto del tamaño de ion de los cationes A y B en la estructura perovskita <sup>[23]</sup> .....	22
Figura 13. Estructura cristalina de la brownmillerita (Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), con la correspondiente celda unidad mostrada en blanco <sup>[44]</sup> .....	23
Figura 14. Diagrama de la síntesis vía Sol-Gel <sup>[47]</sup> .....	26
Figura 15. Esquema del proceso de síntesis de los compuestos Pr <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
Figura 16. Esquema de la preparación de las pastillas para compatibilidad química .....	42
Figura 17. Procedimiento para las medidas de compatibilidad mecánica, en dilatómetro. ....	43
Figura 18. Procedimiento para construir la semicelda Pr <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub> /SDC/Pr <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub> .....	45
Figura 19. Pastilla después de medir por el método de 4 puntas- .....	47
Figura 20. Equipo utilizado para medición por cuatro puntas.....	47
Figura 21. Equipo para medición de espectroscopía de impedancia compleja.....	48
Figura 22. Diagrama de Nyquist para diferentes contribuciones a la impedancia en materiales policristalinos <sup>[22]</sup> .....	49
Figura 23. Esquema de los procesos más significativos que influyen a la conductividad mixta iónica y electrónica para un material catódico.....	50
Figura 24. Termograma de la resina de Pr <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> .....	53
Figura 25. Espectro de infrarrojo de la muestra Pr <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> .....	54
Figura 26. Difractograma para Pr <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> con diferentes temperaturas de síntesis... 58	58
Figura 27. Difractogramas de las muestras Pr <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> (0 < x < 1).....	60

Figura 28. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .....	61
Figura 29. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para las fases $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ y $\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .....	62
Figura 30. Parámetros de celda y el volumen de la celda unidad en función del contenido de Ca. ....	63
Figura 31. Gráfica porcentajes de fases presentes en el sistema. ....	64
Figura 32. Espacio Perovskita, introducido por D.M. Smyth <sup>[77]</sup> . ....	66
Figura 33. Diagrama de fases correspondiente al sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ <sup>[79]</sup> .....	66
Figura 34. Microscopía Electrónica de Barrido de $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .....	68
Figura 35. Micrografías del comportamiento estructural con el incremento en Calcio.....	69
Figura 36. Distribución de tamaño de partícula de la composición $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .....	70
Figura 37. Difractograma de la fase $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ con el electrolito SDC a diferentes temperaturas. ....	72
Figura 38. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ con el electrolito SDC a 1100°C.....	73
Figura 39. Variación de Coeficientes de Expansión Térmica de la serie $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ con respecto a la temperatura. ....	75
Figura 40. Comportamiento del CET vs el incremento en Calcio a 800° C.....	76
Figura 41. Gráficas de Arrhenius para las fases $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ . ....	78
Figura 42. Gráficas Nyquist de los sistemas medidas a 850° C.....	81
Figura 43. Diagrama de Nyquist donde se observa el circuito equivalente usado para el ajuste del espectro. ....	82
Figura 44. Valores de ASR de la serie $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ obtenidos tras 2 horas a 850° C. ....	83
Figura 45. Gráfica de Arrhenius de los valores de ASR obtenidos para la fase $\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ . ....	84
Figura 46. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .....	95
Figura 47. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .....	95
Figura 48. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .....	96
Figura 49. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .....	96
Figura 50. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase $\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .....	97
Figura 51. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para las fases $\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ . ....	97
Figura 52. Distribución de Tamaño de partícula. a) $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , b) $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , c) $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , d) $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , e) $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , f) $\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , g) $\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , h) $\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .....	98



Figura 74. Difractograma de la fase $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ con el electrolito CGO a diferentes temperaturas. ....	110
Figura 75. Difractograma de la fase $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ con el electrolito CGO a diferentes temperaturas. ....	110
Figura 76. Difractograma de la fase $\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ con el electrolito CGO a diferentes temperaturas. ....	111
Figura 77. Difractograma de la fase $\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ con el electrolito CGO a diferentes temperaturas. ....	111
Figura 78. Difractograma de la fase $\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ con el electrolito CGO a diferentes temperaturas. ....	112

## NOMENCLATURA

Tep	Toneladas Equivalentes de Petróleo
PEMFC	Celda de Combustible de Membrana Polimérica
AFC	Celda de Combustible Alcalina
PAFC	Celda de Combustible de Ácido Fosfórico
MCFC	Celda de Combustible de Carbonato Fundido
SOFC	Celda de Combustible de Óxido Sólido
YSZ	Electrolito de Zirconia estabilizada con Itria
SDC	Electrolito de Ceria dopado con Samaria
GDC	Electrolito de Ceria dopado con Gadolinia
LSM	Manganita de Lantano dopada con Estroncio
CET	Coficiente de Expansi3n Térmica
Rp	Resistencia de Polarizaci3n
ASR	Resistencia de 3rea Específica
MIEC	Conductor Mixto I3nico Electr3nico
PCFC	3xidos perovskita $Pr_{1-x}Ca_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$
JCPDS	Joint Committee on Power Diffraction Standards- Comit3 de est3ndares de difracci3n de polvos.
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
TG	Análisis Termogravimétrico
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
DRX	Difracci3n de Rayos X

# CAPÍTULO I

## 1. Introducción

### 1.1 Impacto Energético Mundial

El calentamiento global inducido por el hombre es sólo una de las múltiples y graves consecuencias ambientales causadas por las exigencias de la sociedad actual. La única solución a largo plazo es reducir significativamente nuestro consumo de energía. Esto no sólo significa usar lámparas de bajo consumo o tomar el autobús al trabajo. La única respuesta para mejorar es que estemos dispuestos a rediseñar todos los aspectos de nuestras vidas. En la Figura 1 se muestra el consumo per cápita por regiones en el año 2010.

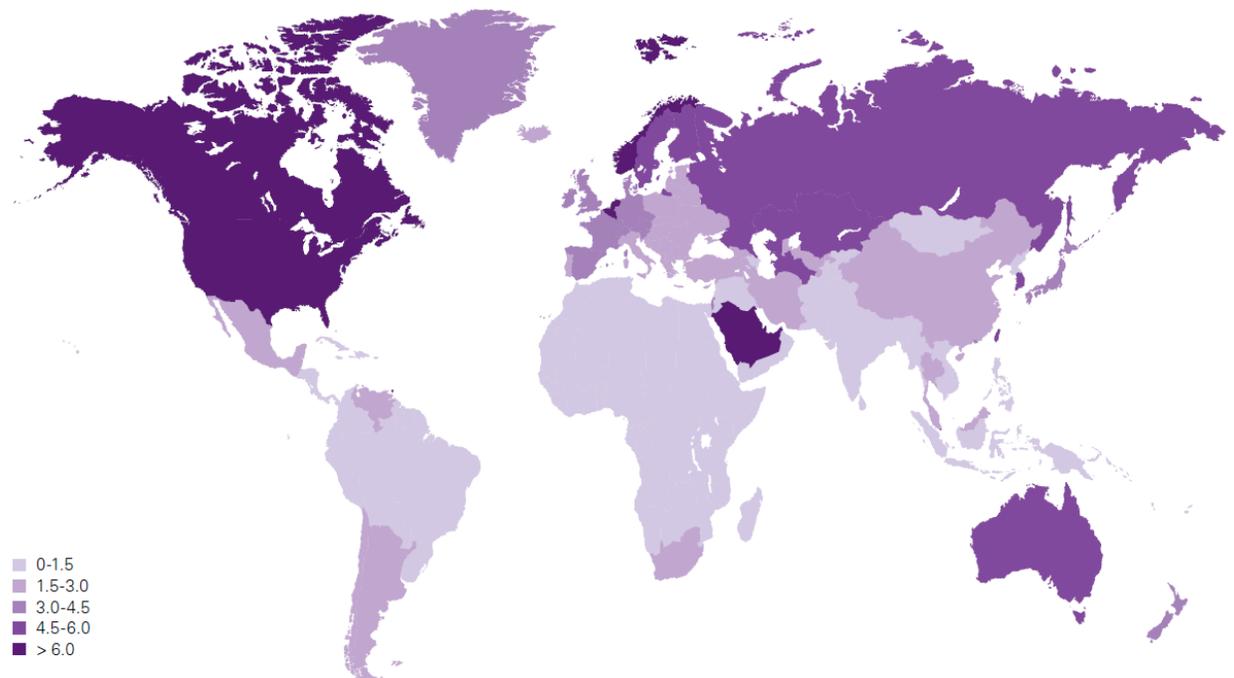
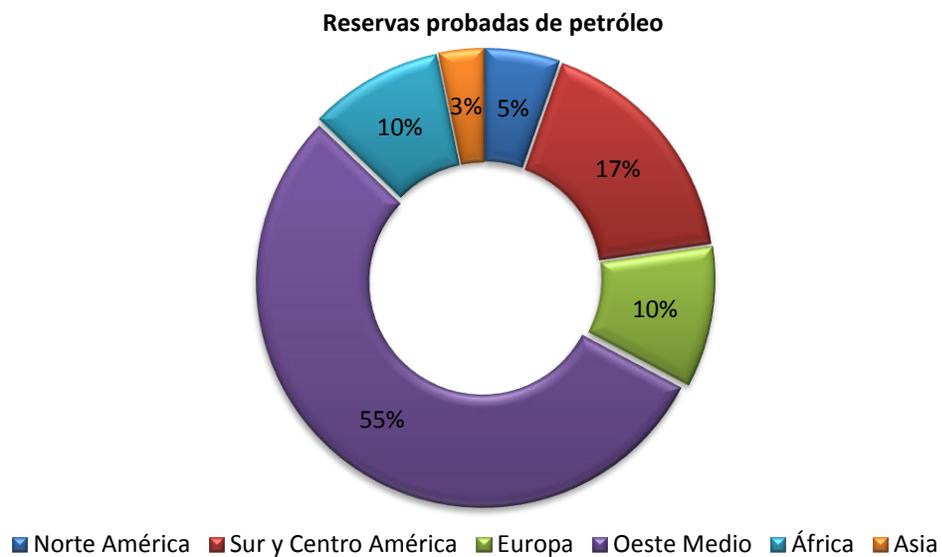


Figura 1. Consumo per cápita de Energía Primaria<sup>[1]</sup>.

Actualmente, el uso de los recursos naturales y no renovables por la sociedad, es desmedido, esto plantea varios tipos de preocupaciones, por un lado los impactos ambientales asociados ya que en el caso de los combustibles fósiles, todos los procesos energéticos que se requieren para su transformación producen una liberación descontrolada de enormes cantidades de gases contaminantes siendo el más importante la emisión de CO<sub>2</sub>, además de otros compuestos que son responsables de la lluvia ácida y otros efectos dañinos al medio ambiente; por otra parte, la limitación de recursos traerá problemas sociales, políticos y económicos; es por esa razón que estamos en la constante búsqueda por avanzar en una etapa en donde las fuentes alternativas para proveer energía sean fuentes renovables, y que sus subproductos sean compuestos amigables al ambiente<sup>[2]</sup>. En la Figura 2 se muestra la distribución mundial de las reservas de petróleo.



**Figura 2. Distribución de reservas de petróleo a nivel mundial. En miles de millones de barriles<sup>[1]</sup>.**

El sistema económico de hoy exige que los recursos de la naturaleza se transformen en los productos básicos en una tasa cada vez mayor; dependiendo así la estabilidad del orden

económico de la extracción incremental de los recursos naturales, a favor de la producción de comodidades<sup>[1]</sup>. Hasta ahora, los suministros energéticos más valiosos y minerales se extraen y se consumen a un ritmo vertiginoso, tal como se muestra en la Figura 3, en la cual se pueden apreciar las clases de recursos naturales empleados para la producción de energía a nivel mundial.

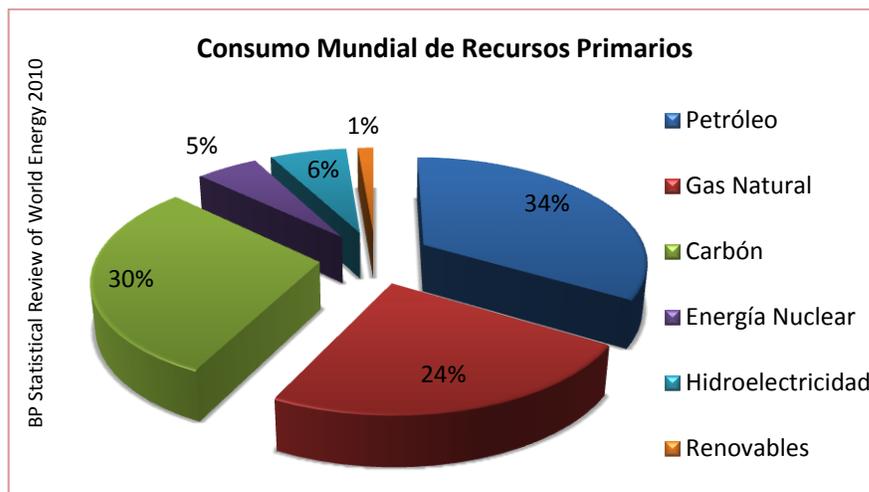


Figura 3. Consumo Mundial de recurso primarios por año. Expresado en (Tep). Distribución energética en función de las fuentes de producción<sup>[1]</sup>.

## 1.2 Situación Energética Actual.

En las últimas décadas se ha utilizado más petróleo, carbón y gas natural que en cualquier tiempo en la historia; a tal grado que se ha llegado al punto de provocar situaciones catastróficas como la aceleración del calentamiento global; trayendo como consecuencia un sinfín de cambios climáticos a lo largo del planeta.

El petróleo es la materia prima más estratégica en nuestra sociedad industrial moderna y por lo tanto el producto más comercializado en el mundo, sus múltiples usos tanto en el transporte así como en la producción de energía han facilitado la vida del hombre. Proporciona alrededor

del 95 por ciento de todos los combustibles para el transporte y el 40 por ciento de la energía mundial. La calidad de vida de nuestra sociedad ha mejorado a expensas de este recurso energético indispensable, cuyo uso excesivo en la actualidad es causa de preocupaciones a nivel mundial.

A inicios se creía que este recurso y los minerales como oro, plata y otros de origen vegetal volvían a producirse. La idea era parcialmente correcta para el caso del carbón e hidrocarburos, ya que son restos de organismos antiguos; sin embargo, estos procesos geológicos toman millones de años para transformar la materia orgánica en carbón, gas natural y petróleo. Por lo tanto, para efectos prácticos, estos combustibles son finitos, es decir, son fuentes de energía no renovables<sup>[3]</sup>.

Al igual que cualquier recurso no renovable, el petróleo es limitado. Llegará un punto en el que su consumo rebasará a su producción y la cantidad de petróleo empezará a disminuir irreversiblemente. Existen algunas estimaciones como las de Hubbert<sup>[4-6]</sup> para la predicción de la disminución de las reservas de petróleo, cuyos datos se ajustan a la realidad. Independientemente de esto en algún punto de la línea del tiempo surgirá un verdadero problema a causa de la limitación de esta y otras fuentes naturales.

En la Figura 4 se muestra la curva de Hubbert la cual muestra la producción de petróleo como una tendencia de una curva gaussiana. La parte ascendente de la curva que se encuentra más próxima al máximo (color verde) se le llama "petróleo barato" o "petróleo fácil". El valor máximo de la curva es el cenit de producción; es decir, cuando la mitad del petróleo se extrae. Llegado a este punto la producción disminuirá inevitablemente, llegando al "petróleo difícil".

Por lo tanto, una vez que la producción de petróleo alcanza su punto máximo, la demanda mundial es más probable que exceda la capacidad de producirlo y los precios se incrementarán, mientras que las economías dependientes del petróleo se enfrentarán a graves problemas. Un creciente cuerpo de evidencia sugiere que la era del "petróleo fácil" se ha acabado y que hemos entrado en un nuevo período de "petróleo difícil"<sup>[5, 7]</sup>.

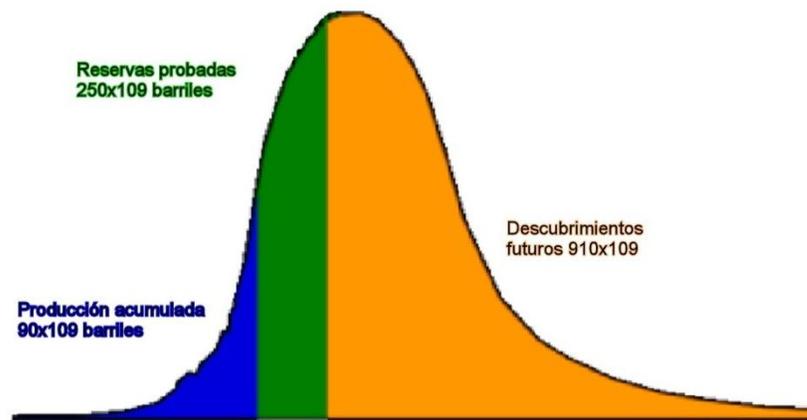


Figura 4. Curva de Hubbert<sup>[6]</sup>.

Hoy en día el tema del petróleo está alarmando a la sociedad ya que el tema de la producción de energía, es de carácter global y con el paso del tiempo es menos factible extraer mayores cantidades de éste. Existen momentos en que los precios del petróleo caen temporalmente debido a la fuerte caída de la demanda, sobre todo en los tiempos de crisis económica, pero la tendencia a largo plazo es, sin duda el alza en el precio del crudo<sup>[3]</sup>.

Los expertos sostienen que nos encontramos en la antesala de una verdadera crisis petrolera y cuando ésta llegue será permanente. Si la producción mundial de petróleo tocara fondo en algún momento de ésta o la próxima década, seguido por el gas natural, ello provocaría una serie de efectos en cadena que podrían comprometer nuestro estilo de vida industrial. En

particular, hay dos cambios que probablemente destacarían dentro del nuevo equilibrio derivado de la crisis del petróleo. En primer lugar, los expertos discrepan en cuanto al momento en que la producción global de petróleo tocará fondo, pero todos están de acuerdo en que la totalidad de las reservas sin explotar se hallarán en los países de Oriente Medio, lo cual podría cambiar el actual equilibrio de poder en el mundo. En segundo lugar, si el descenso de la producción mundial de petróleo y gas natural sorprende al mundo, es probable que los países y las compañías energéticas busquen sustitutos entre los combustibles fósiles más sucios, como el carbón, los crudos pesados y las arenas asfálticas. Si en la actualidad se prevé un aumento de la temperatura de la Tierra, la utilización de combustibles más sucios significaría un aumento en las emisiones de CO<sub>2</sub> y habría que prever un incremento aún más importante de la temperatura, con efectos todavía más devastadores sobre la biosfera terrestre de los que se habrían previsto hasta ahora<sup>[8-11]</sup>.

La sustitución de combustibles fósiles por fuentes de energía alterna como la solar, eólica, geotérmica, biomasa, hidrógeno y la energía nuclear de fisión no parece ser una alternativa viable. México cuenta con un potencial muy importante de recursos energéticos renovables, cuyo desarrollo permitirá al país contar con una mayor diversificación de fuentes de energía<sup>[12]</sup>. Hasta ahora, las alternativas energéticas disponibles no son tan eficientes como una fuente de combustible de petróleo.

### 1.3 Nuevas Alternativas Energéticas

La energía es un elemento clave en la interacción entre naturaleza y sociedad y es considerado requisito fundamental para el desarrollo económico. Muchos problemas ambientales se relacionan con la producción, conversión o uso de la energía. Es por ello que la necesidad de encontrar una alternativa al consumo masivo de los combustibles fósiles se hace cada vez más indispensable, esto debido a que el precio del crudo se encuentra en máximos históricos, además de los efectos del calentamiento global que cada vez son más palpables<sup>[13]</sup>.

Existen investigaciones en todo el mundo en los que se trata de implementar nuevas formas para obtención de energía, principalmente mediante el uso del hidrógeno como combustible, sin embargo, aún existen ciertas barreras tecnológicas, económicas y culturales para su aplicación a nivel mundial<sup>[14]</sup>.

Estas fuentes de energía se pueden aprovechar mediante los vectores energéticos, estos son dispositivos que almacenan la energía, de manera que ésta puede liberarse posteriormente de forma controlada<sup>[14]</sup>. Entre los típicos vectores energéticos se encuentran las baterías, las celdas, los condensadores, el hidrógeno.

El hidrógeno es el vector energético que más atención tiene actualmente ya que será posiblemente el sustituto al petróleo y por consecuencia nuestra principal fuente de energía en un futuro no muy distante<sup>[14]</sup>. El hidrógeno producido a partir de recursos renovables, podría utilizarse en celdas de hidrógeno, para proveer energía de manera sustentable a vehículos eléctricos u otros dispositivos.

Las razones por las que el hidrógeno es uno de los más prometedores portadores de energía del futuro son que se puede utilizar de manera eficiente y que es poco contaminante. Cuando el hidrógeno se utiliza en una celda de combustible para generar electricidad o cuando se quema con el aire, los únicos productos son agua y una pequeña cantidad de NOx. El hidrógeno puede ser generado renovablemente y se encuentra en muchos compuestos tales como agua, combustibles fósiles, y la biomasa<sup>[15]</sup>.

El sistema total de hidrógeno, incluyendo la distribución y abastecimiento, puede ser superior a baterías que se recargan con la red eléctrica. Un vehículo eléctrico de propulsión de hidrógeno puede ofrecer una entrada en el mercado para el hidrógeno y los recursos renovables en el transporte. Atractivas aplicaciones de transición de hidrógeno incluyen su uso en vehículos con motor de combustión. Las consecuencias de la política medioambiental y la energía son mucho menos perjudiciales con el hidrógeno que con el uso continuo de combustibles fósiles. Las celdas de combustible, que emplean hidrógeno para producir electricidad, se puede utilizar para una amplia variedad de aplicaciones que van desde computadoras portátiles a centrales eléctricas<sup>[15, 16]</sup>.

Todo este creciente interés para la protección del medio ambiente y la reducción en el consumo de energía como respuesta para mejorar nuestra calidad de vida, han dado lugar a un aumento en el interés de la generación de energía renovable y limpia. Algunos estudios predicen que aún se cuenta con un tiempo para que llegue el momento en el que las reservas de petróleo se agoten este es un tiempo suficiente para empezar a implementar fuentes alternativas de energía. Se espera que tecnologías como la generación de energía mediante las celdas de combustible desempeñen un papel importante en la superación de los desafíos que

se enfrentan en el mercado para satisfacer las necesidades energéticas que cada vez son más<sup>[17]</sup>.

Las celdas o pilas de combustible<sup>[18, 19]</sup> son sistemas en los que se produce electricidad a partir de una mezcla de hidrógeno y oxígeno. Son conocidas como celdas de combustible debido a su similitud con las baterías convencionales, ya que en ambas existen electrolitos y electrodos. La diferencia fundamental es que las baterías convencionales son dispositivos de almacenamiento de energía, en donde el máximo de energía disponible se determina por la cantidad de reactivos químicos almacenados dentro de la propia batería, la cual cesará de producir energía cuando éstos se consuman. Por el contrario, en las celdas de combustible no se agota ni requiere recarga, producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de combustible; en la mayoría de ellas se obtiene agua como subproducto de reacción, por lo que el sistema no resulta contaminante. Se están comercializando celdas de combustible alimentadas con hidrógeno capaces de generar potencia, luz y calor y preparadas para ser instaladas en industrias, oficinas, edificios comerciales, hogares y vehículos<sup>[20]</sup>.

## 1.4 Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son una de las tecnologías más prometedoras para la conversión de energía química de los combustibles de hidrocarburos a electricidad sin formación de sustancias contaminantes al aire.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química proveniente de los combustibles en energía eléctrica sin necesidad de que ocurra una combustión y por ende las pérdidas que se derivan del ciclo de Carnot, Figura 5.

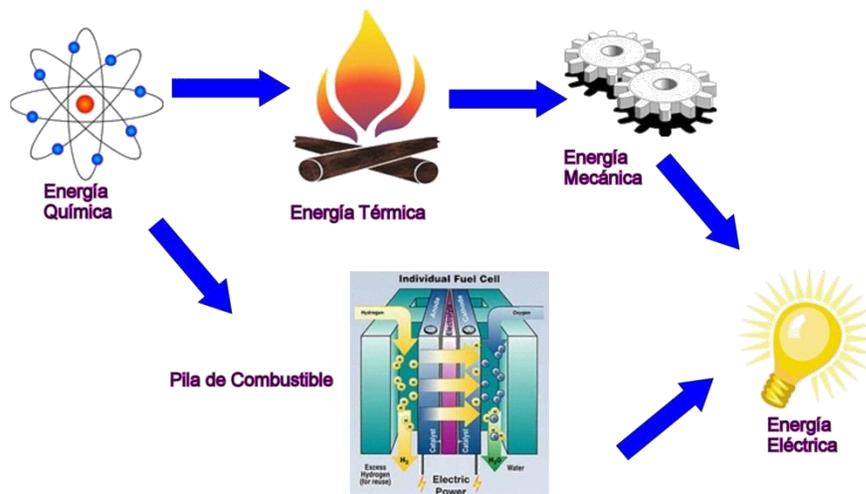


Figura 5. Ciclo de Carnot

Una de las principales ventajas de estos dispositivos es su versatilidad en la elección de combustibles, que pueden ser tanto hidrocarburos como hidrógeno o compuestos hidrogenados fácilmente oxidables electroquímicamente como los alcoholes; y lo más importante con el uso de alguno de estos combustibles se genera únicamente agua como subproducto del proceso.

A finales del siglo XIX, las celdas de combustible eran caras, poco eficientes y no podían competir con la tremenda cantidad de energía generada por las plantas hidroeléctricas o con el diseño simple y reutilizable de las baterías. Por lo que su uso quedó restringido a nivel laboratorio. Pero durante el último siglo, el desarrollo de las celdas de combustible ha sido un medio atractivo para la generación de energía gracias a las preocupaciones sobre los recursos energéticos y el elevado interés en el medio ambiente.

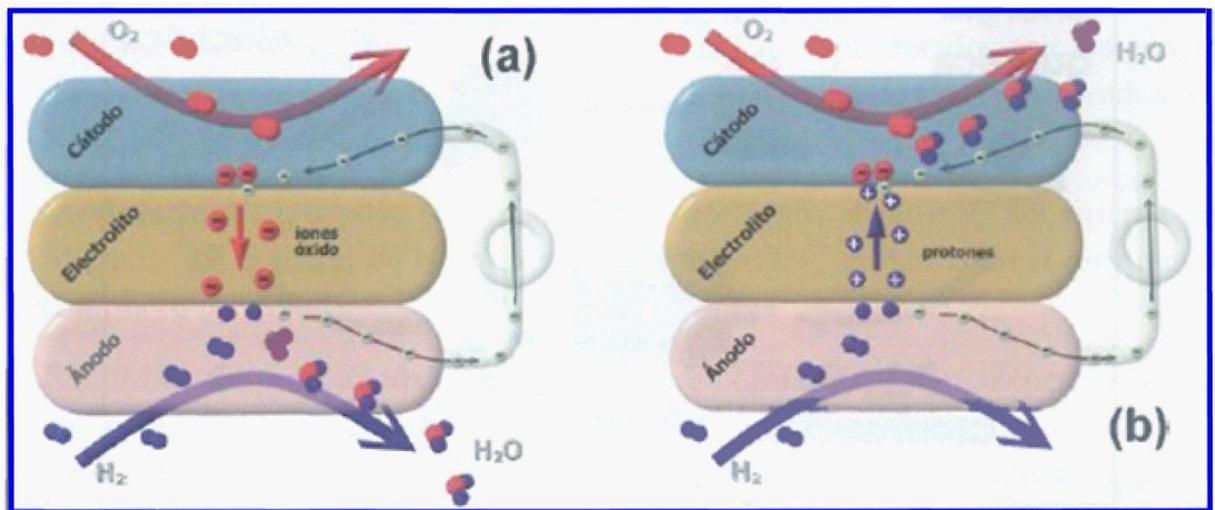
El renovado interés en las celdas de combustible está fundamentado en la investigación sobre la cinética y los mecanismos de la reducción catódica del oxígeno. Debido a que la mayor parte de las pérdidas de rendimiento en una celda de combustible  $H_2$ /aire se deben a la polarización en el cátodo<sup>[21]</sup>. Por lo tanto, la clave para el buen desempeño de una celda de combustible es la construcción de una interfase estable y amplia entre las tres fases requeridas: sólida (electrodos), líquida (electrolito) y gas (reactivo). En el caso de un electrolito sólido, tal como en SOFC, sólo se requiere de dos fases.

En la interfase gas-electrodo, tres especies deben ser transportados hacia o desde el sitio electrocatalizador para que las reacciones electroquímicas heterogéneas se produzcan en forma continua. Estas especies son: i) los electrones en la matriz sólida, (ii) los iones en el electrolito, y (iii) los gases disueltos en el electrolito, así como en la fase gaseosa. Dado que cada una de estas especies deben ser transportadas hacia o desde el sitio catalizador, el transporte de masa puede controlar la velocidad de la reacción; además de la cinética de reacción, y por lo tanto, las velocidades de reacción a través de la difusión gas-electrodos tienden a ser no uniformes, especialmente a altas densidades de corriente<sup>[21]</sup>.

### 1.4.1 Funcionamiento de las Celdas de Combustible

Cada celda consta de dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito. El combustible se suministra al ánodo, donde ocurre la reacción de oxidación y libera electrones al circuito externo. El oxidante se suministra al cátodo donde llegan los electrones del circuito externo y ocurre la reacción de reducción. El flujo de electrones, desde el ánodo al cátodo produce corriente eléctrica.

El electrolito es un aislante electrónico que permite el transporte de iones óxido o protones u otras especies iónicas entre los dos electrodos, Figura 6.



Esquema básico de las reacciones que ocurren en una pila, (a) cuando el electrolito es un conductor iónico y (b) cuando es un conductor protónico.

**Figura 6. Esquema de las reacciones que ocurren en una celda<sup>[22]</sup>.**

El hidrógeno es el combustible empleado normalmente debido a su alta reactividad electroquímica y su relativa facilidad de obtención a partir de hidrocarburos, alcoholes e incluso de la electrólisis del agua; el uso de este combustible genera únicamente agua como

subproducto en la interfase electrodo-electrolito. El oxígeno es el oxidante más utilizado debido a que se encuentra en el aire.

Una celda que opere a 900° C con hidrógeno y oxígeno como combustible y oxidante, respectivamente, produce un potencial alrededor de 1 V. Para alcanzar las altas potencias necesarias para su aplicación práctica, se deben combinar varias celdas en serie dando lugar a apilamientos y para estos casos es necesaria la presencia de otro componente que facilite las conexiones entre el cátodo de una celda con el ánodo de la siguiente, estos son los interconectores o placas bipolares<sup>[22]</sup>.

Aspectos destacables de las celdas de combustible son:

- Alta eficiencia- Debido a la conversión directa de la energía química a eléctrica sin las pérdidas del ciclo de Carnot. Además para el caso de las celdas que operan a altas temperaturas se aprovecha el calor desprendido de la reacción para producir vapor de agua que puede ser aprovechado, estos sistemas se llaman sistemas de cogeneración.
- Compatibilidad medioambiental- Por su versatilidad en el uso de combustibles y por la reducción en las emisiones de gases contaminantes.
- Modularidad- El tamaño del sistema puede adaptarse en función de las necesidades.

### 1.4.2 Clasificación de las Celdas de Combustible

Existen varios tipos de celdas que son clasificadas principalmente de acuerdo al intervalo de temperatura de trabajo y la naturaleza del electrolito. Éstas son: de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) y las de óxidos sólidos (SOFC)<sup>[23]</sup>.

En la Figura 7 se muestra la clasificación más común de las celdas de combustible, en base al tipo de electrolito usado y la temperatura de trabajo.

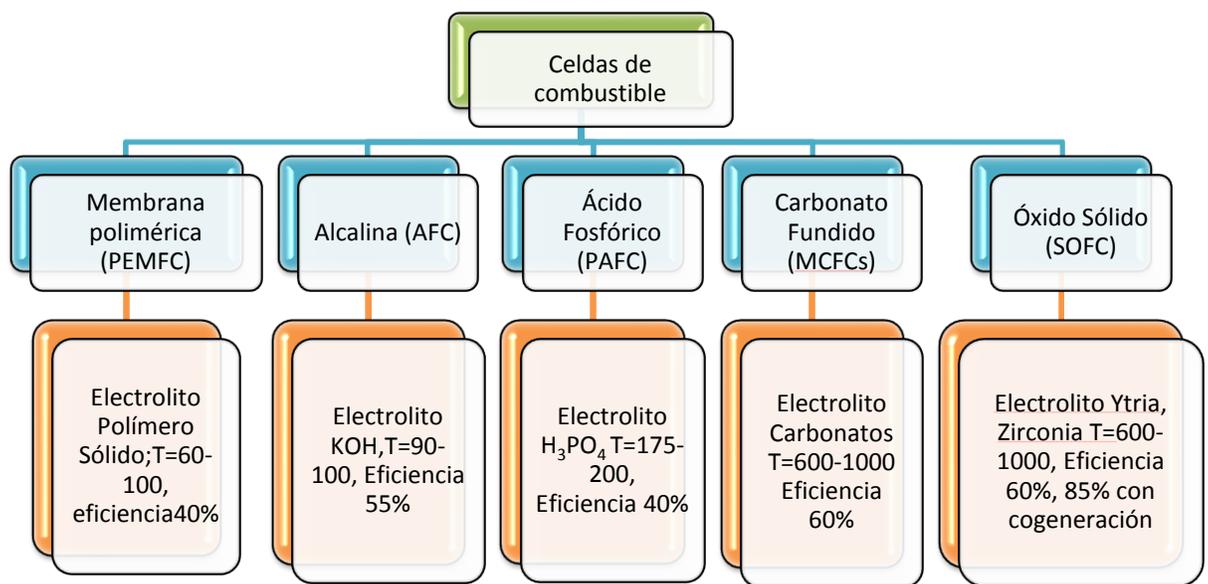


Figura 7. Clasificación de las celdas de combustible.

Las PAFC fueron las primeras en ser comerciales, seguidas por las MCFC y las AFC. En las pilas PEMFC, AFC, y PAFC las cuales operan a bajas temperaturas los portadores de carga son los

protones o iones hidroxilos, mientras que en las MCFC y SOFC, que son de alta temperatura son los iones carbonato y los iones óxido los portadores de carga, Tabla 1.

Tipo	Reacción en el ánodo	Reacción en el cátodo
PEMFC y PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

**Tabla 1. Semi-reacciones de los diferentes tipos de celdas<sup>[22]</sup>.**

Entre estos tipos las SOFC son las más eficientes y tienen varias ventajas tal como la versatilidad de combustible.

Desde los comienzos del desarrollo de las celdas tipo SOFC, se han usado diversos tipos de materiales con estructura tipo perovskita para los diferentes componentes, por ejemplo, LaMnO<sub>3</sub> usado para cátodo o LaCrO<sub>3</sub> usado como interconector.

Este tipo de pilas tiene la particularidad de soportar temperaturas de operación alrededor de los 1000°C; sin embargo, uno de los objetivos de las investigaciones basadas en SOFC, está enfocado a lograr mejores eficiencias a menores temperaturas de operación.

### 1.4.3 Celdas de Combustible de Óxido Sólido.

Las SOFC son dispositivos electroquímicos que se caracterizan por su alta eficiencia de conversión de energía, baja contaminación y la flexibilidad del combustible. Hoy en día están atrayendo la atención por la combinación de un sistema generador de electricidad y calor<sup>[24]</sup>. Este tipo de pilas se basan en la capacidad que presentan ciertos óxidos para permitir el transporte de iones óxido a temperaturas moderadamente altas. Un esquema de la clasificación en base a la temperatura en las que operan se muestra en la Figura 8. Pueden alcanzar eficiencias del 60% como las MCFC y de hasta 85% con cogeneración, además no necesitan combustibles de alta pureza debido a las altas temperaturas con que trabajan.

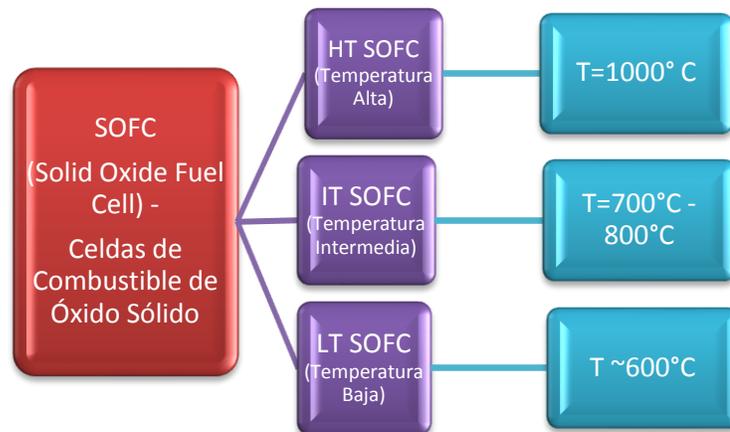


Figura 8. Clasificación de las SOFC de acuerdo a la temperatura de operación.

El inconveniente de su funcionamiento a altas temperaturas es la limitación de su tiempo de vida efectiva lo que dificulta la elección de materiales como el acero inoxidable, incrementando el precio de estos dispositivos, además estas temperaturas introducen otros problemas como la alta reactividad de los componentes. Por estas razones, existe un interés en la investigación de las SOFC para lograr que las temperaturas de funcionamiento sean menores a 1000°C.

Lo antes mencionado, conlleva a que los estudios de este tipo de pilas estén centrados básicamente en el desarrollo de cátodos, ya que es ahí donde ocurre la reducción de los iones oxígeno y es donde el proceso depende casi por completo de ese mecanismo de reducción para lograr altas eficiencias. Además, se debe procurar el buen rendimiento de todos los componentes, ya que como problema adicional el electrolito de mayor uso en estos tipos de celdas es el de zirconia estabilizada con itria (YSZ). Este electrolito hace que la elección de los materiales para cátodo sea aún más exigente, ya que a pesar de ser el YSZ un muy buen conductor iónico a altas temperaturas, en la mayoría de las ocasiones presenta incompatibilidad con los materiales catódicos, provocando que la eficiencia de los dispositivos disminuya. Estos bajos rendimientos están asociados con los altos valores en los coeficientes de expansión térmica, que dependen de las compatibilidades mecánicas entre los componentes.

El platino es el material que se ha usado por muchos años como cátodo, pero al tratarse de un material de alto costo, no es rentable para su uso en SOFC en el ámbito industrial. Debido a esto se han estado desarrollando alternativas en busca de nuevos materiales que tengan un costo menor que el uso de platino.

#### 1.4.4 Componentes para SOFC. Requisitos de los Materiales y los Problemas Relacionados.

Cada celda independientemente del tipo que sea, consta de dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito. Para que estas reacciones electroquímicas puedan ocurrir, es necesario que exista movimiento y una determinada concentración de especies electrónicas y/o iónicas a través de los electrodos y electrolito. En la Figura 9 se muestra el esquema de una celda de combustible de óxido sólido. Por lo tanto, los procesos de conducción eléctrica y la interacción de los gases reaccionantes con los electrodos serán los dos fenómenos que controlarán la respuesta de una celda<sup>[22]</sup>.

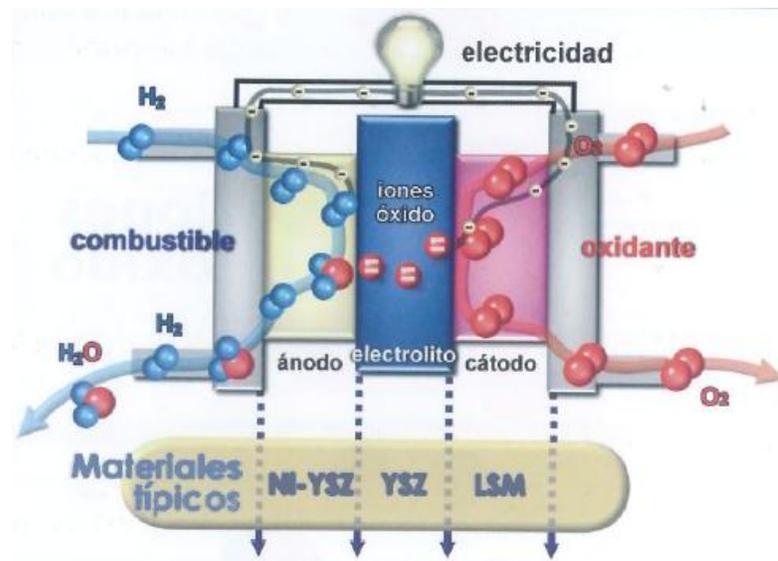


Figura 9. Esquema básico de una celda de combustible utilizando un electrolito conductor de iones óxido<sup>[22]</sup>.

Las altas temperaturas de funcionamiento hacen que los diferentes componentes de una SOFC tengan que cumplir una serie de requisitos para poder ser utilizable.

- Los componentes no deben reaccionar entre sí en las condiciones de fabricación y trabajo (temperatura y presión parcial de oxígeno), para evitar la posible formación de fases secundarias en las interfaces, que pueden producir bajos rendimientos.
- La microestructura no debe cambiar con el tiempo a la temperatura de trabajo.
- Los materiales deben presentar coeficientes de expansión térmica semejantes con el fin de minimizar fracturas por fatiga mecánica.
- Es deseable que los componentes sean baratos y que su procesado sea sencillo para su producción a gran escala.

Una reducción en las temperaturas de operación de las SOFC trae como consecuencia una disminución en la movilidad de los iones en los electrodos, sobre todo en el cátodo, lo que resulta en un significativo incremento en la resistividad y pérdidas por polarización en el electrolito y los electrodos. Un atractivo más en las investigaciones de los cátodos que sean aplicables en las SOFC, es la buena elección de los materiales que presenten un funcionamiento óptimo, tanto como la compatibilidad química y sobretodo una alta conductividad electrónica a bajas temperaturas. Esta limitación por pérdidas como el sobrepotencial está formada por cuatro componentes (1)- *“polarización por concentración o difusión”*- que se debe a la lenta difusión del reactivo gaseoso, en este caso es  $O_2$  en el cátodo, dentro de los poros; (2)- *“polarización por activación”*- se relaciona con las energías de activación para la reducción de  $O_2$  a dos iones  $O^{2-}$  en el cátodo y su transferencia al electrolito; (3)- *“polarización por reacción”*- aparece cuando la velocidad de reacción para suministrar reactivos o eliminar productos es lenta; (4)- *“polarización óhmica”*- es causada por la resistencia a la conducción de iones a través del electrolito y de electrones a través de los electrodos<sup>[25, 26]</sup>.

Anteriormente se mencionó que el interés en este tipo de celdas estaba fundamentado principalmente en mejorar los procesos de cátodo, ya que tiene como función principal la reducción electroquímica del oxígeno para generar iones óxido. La bibliografía existente relacionada con las propiedades de las perovskitas de metales de transición se remonta a más de 50 años, estudiando no sólo las propiedades conductoras de este tipo de materiales<sup>[27]</sup> para su uso en SOFC<sup>[23, 28]</sup>, sino también sus propiedades magnéticas<sup>[29-31]</sup>, ópticas<sup>[32, 33]</sup>, eléctricas<sup>[34]</sup>, catalizadoras<sup>[35, 36]</sup>, etc, esto los convierte en materiales muy versátiles y con alto interés tecnológico.

Estas estructuras tipo perovskita<sup>[37, 38]</sup> cuya fórmula es  $ABO_3$  donde A es ocupada por metales alcalinotérreos o de tierras raras como,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ , etc. y B representa un metal de transición como  $Mn^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , etc.

La Figura 10 ilustra la estructura cristalina de una perovskita tipo cúbica  $ABO_3$ . Una celda unidad está constituida de octaedros  $BO_6$  con el catión B en el centro, unidos por los vértices y los cationes A rodean a estos octaedros<sup>[39]</sup>. En la estructura perovskita ideal, el catión A tiene el mismo radio que el ion óxido, constituyendo una estructura muy compacta. Los huecos octaédricos rodeados sólo de oxígenos, están ocupados por los cationes B de menor tamaño.

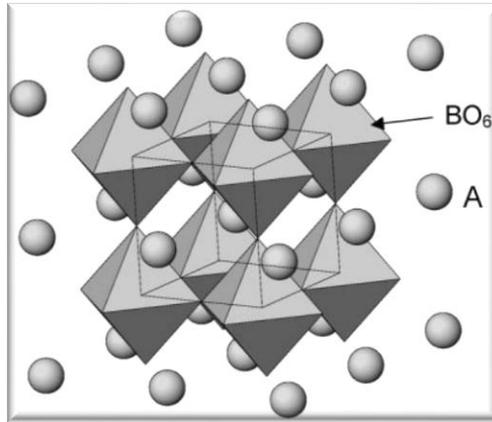


Figura 10. Estructura cristalina de un óxido ( $ABO_3$ ) tipo perovskita<sup>[40]</sup>.

Todos los materiales que se presentan en este trabajo, pertenecen al grupo de los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita<sup>[41]</sup>. En este caso, el catión de la posición B es un metal de transición como el Co o el Fe (o la mezcla de ambos) y el catión de la posición A es una mezcla de tierras raras y alcalinotérreos (como Pr y Ca).

La estructura perovskita presenta la ventaja de que puede acomodar cationes de una gran variedad de radios iónicos y estados de oxidación, lo que puede producir una elevada concentración de vacantes de oxígeno, lo que implica la aparición de la conducción iónica. La Figura 11 muestra la relación de la estructura con las propiedades de transporte electrónicas e iónicas de algunos óxidos de metales de transición<sup>[42, 43]</sup>.

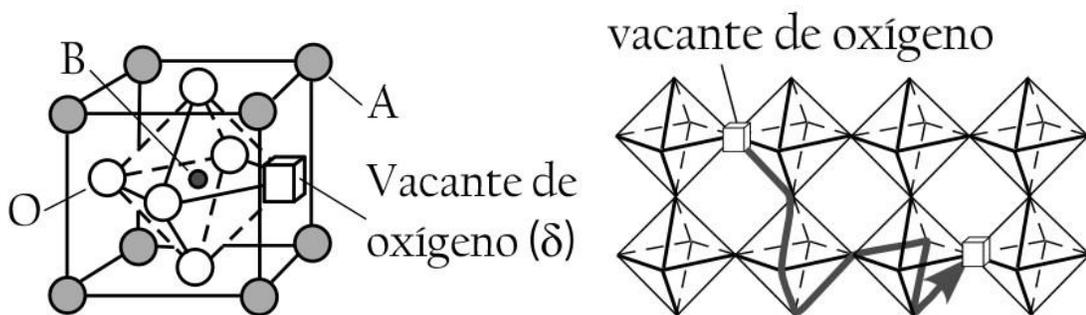


Figura 11. Transporte de oxígeno en perovskitas  $ABO_{3-\delta}$  conductoras mixtas<sup>[43]</sup>.

La simetría octaédrica alrededor del metal de transición a menudo promueve una estructura de bandas metálica o semiconductor a alta temperatura, produciendo una elevada conducción electrónica. Esta estructura es bastante estable en relación con otras fases cristalinas, y con una correcta elección de cationes tanto para la posición A como para la B, se puede generar un gran número de vacantes de oxígeno ( $\delta$ ) en las condiciones de funcionamiento del dispositivo SOFC, facilitando significativamente el transporte de iones de oxígeno a través del bulto .

Por otra parte, a pesar de que algunos compuestos tienen una estructura cúbica ideal, muchos óxidos tienen ligeras distorsiones con simetrías menores, como hexagonal u ortorrómbica.

En este tipo de estructuras, el radio iónico del ion A es mayor que el radio del ion B y la presencia de dos iones diferentes permiten una multitud de compuestos para los óxidos de estructura perovskita y dependiendo de las valencias de los cationes, las combinaciones  $A^{1+}B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$  y  $A^{3+}B^{3+}O_3$  son posibles.

En la Figura 12 se muestran los grupos cristalinos para las combinaciones  $A^{2+}B^{4+}O_3$  y  $A^{3+}B^{3+}O_3$ , los cuales están relacionados con la desviación de la estructura ideal de la perovskita.

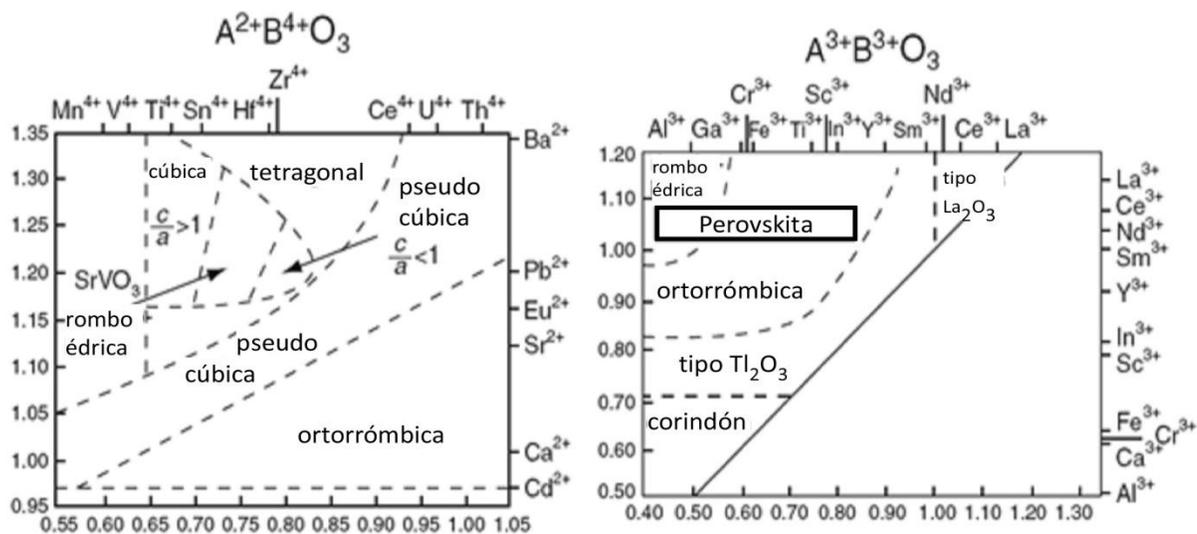


Figura 12. Efecto del tamaño de ion de los cationes A y B en la estructura perovskita<sup>[23]</sup>.

Existen polimorfos de la estructura perovskita como las estructuras Rudlesdden-Popper y las Brownmilleritas.

La fórmula general de la estructura brownmillerita es  $A_2B_2O_5$  (donde A = átomos alcalinotérreos y B = grupo III A o átomos de metal de transición).

Esta estructura se deriva de la fuerte reducción de la estructura tipo perovskita en donde la mitad de los aniones han sido removidos de capas alternas  $BO_2$  y las vacantes de oxígeno ordenadas a lo largo de las filas alternas dan lugar a un doble valor del parámetro c con respecto a la estructura de partida.

Esto da la secuencia de apilamiento AO- $BO_2$ -AO-BO-AO- con capas alternas ligadas a octaedros  $BO_6$  y tetraedros  $BO_4$  (Figura 13).

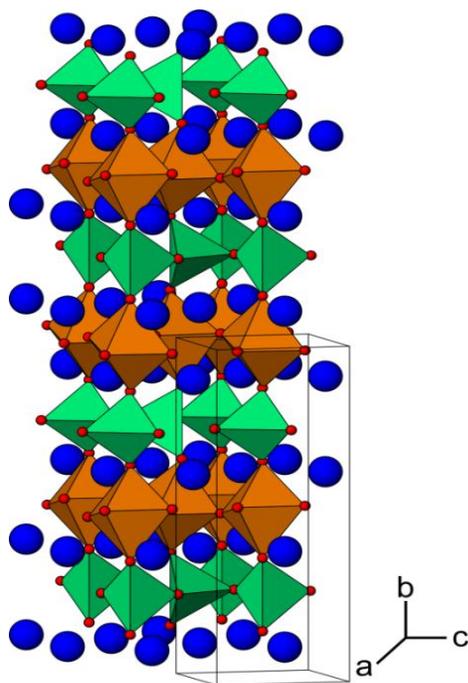


Figura 13. Estructura cristalina de la brownmillerita ( $Ca_2Fe_2O_5$ ), con la correspondiente celda unidad mostrada en blanco<sup>[44]</sup>.

Las vacantes de oxígeno se ordenan a lo largo de los planos (010) y pueden contribuir a la formación de transporte iónico por difusión unidimensional para la migración de iones oxígeno en las capas tetraédricas. La estructura cristalina de brownmillerita exhibe una matriz adecuada para acomodar los cationes Jahn-Teller favoreciendo un entorno octaédrico distorsionado. Puede ser considerada como una perovskita con un sexto de los iones de óxido de removidos. A temperatura ambiente, las vacantes de iones óxido están ordenadas con el fin de generar una estructura con capas alternas de octaedros  $\text{BO}_6$  y tetraedros  $\text{BO}_4$ . A altas temperaturas las vacantes de iones de óxido puede ser desordenada, de una manera similar a algunos pirocloros. Se supone que las vacantes de oxígeno que contribuyen al transporte de iones, forman una vía unidimensional para la migración de iones oxígeno en las capas tetraédricas. Estas estructuras pueden tener aplicaciones como conductores iónicos en pilas de combustible y como catalizadores<sup>[45, 46]</sup>.

En virtud de la importancia del sitio A en la estructura tipo perovskita y del papel que juegan los iones divalentes, es de gran interés llevar a cabo un estudio sistemático sobre compuestos del tipo  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  y como un efecto de la sustitución del ion divalente, se presentará una distorsión estructural, la generación de vacancias catiónicas/aniónicas y el cambio de estado de oxidación del Fe y Pr, lo cual originará que el sistema presente un abanico de propiedades físicas y químicas haciendo interesante el planteamiento del presente proyecto de investigación.

En resumen, los cátodos para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) deben cumplir con una serie de propiedades como: conductividad electrónica, compatibilidad química con el electrolito, compatibilidad mecánica (coeficiente de expansión térmica compatible), elevada actividad electroquímica para la reducción del oxígeno y alta porosidad.

En cuanto a la síntesis de las perovskitas, existen muchos métodos que han resultado ser muy prometedores y de mayor interés que el método por estado sólido. Entre estos métodos de síntesis se encuentran: combustión, mecano-síntesis, liofilización, sol-gel, entre otras. En el presente trabajo se ha seleccionado una variante del método sol-gel; la cual es el método Pechini modificado, ya que permite obtener materiales estequiométricos y estables, además de la posibilidad de obtener partículas pequeñas y con alta porosidad.

## **1.5 Métodos de Síntesis**

El método convencional de síntesis de estado sólido para la producción de polvos cerámicos implica la calcinación de óxidos metálicos mezclados a altas temperaturas para obtener una sola fase y una acción mecánica sobre el producto para obtener el tamaño de partícula deseado. Sin embargo, la alta temperatura de calcinación promueve el crecimiento de cristales resultando en una aglomeración del material y por lo tanto, grandes áreas superficiales alrededor de los  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Es por eso, que se han desarrollado métodos de síntesis de química suave para la obtención de polvos finos. Estos métodos incluyen el método sol-gel, hidrotermal, co-precipitación, microemulsión, entre otros.

### **1.5.1 Método Sol-Gel**

Este método ofrece grandes ventajas sobre los métodos convencionales para la preparación de polvos. El método sol-gel, Figura 14, consiste en la conversión de una solución de precursores moleculares por una reacción química en un sol o un gel, que posteriormente se transforma en un material cristalino en el proceso de secado, densificación, o calcinación.

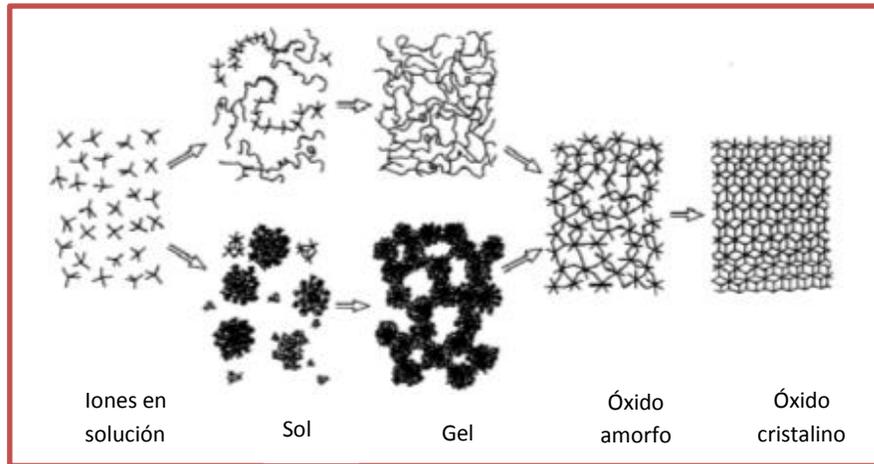


Figura 14. Diagrama de la síntesis vía Sol-Gel<sup>[47]</sup>.

La modificación de precursores en el líquido ha sido reconocida como un aspecto importante en este método y también en el cerámico. Las condiciones bajo las cuales toma lugar tanto la hidrólisis y la condensación de las especies precursoras así como el mecanismo de crecimiento y la agregación coloidal de las partículas, influyen para determinar la temperatura de cristalización y los tiempos de reacción<sup>[48]</sup>.

El método sol-gel permite la obtención de materiales estequiométricos y estables, con propiedades fisicoquímicas reguladas. A diferencia del método cerámico necesita una menor temperatura para la formación de los óxidos deseados<sup>[49]</sup>.

## CAPÍTULO II

### 2. Antecedentes

#### 2.1 Revisión de la literatura

En la búsqueda bibliográfica de compuestos alternativos útiles como cátodos en celdas de combustible de óxido sólido; se encuentra que los cátodos más tradicionales son los que presentan estructura tipo perovskita. El material utilizado con mayor frecuencia es la manganita de lantano<sup>[50]</sup> ( $\text{LaMnO}_3$ ) con sustituciones de estroncio o calcio en el sitio A; entre estos óxidos el que se distinguió rápidamente fue la manganita de lantano dopada con estroncio,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM), ya que es posible lograr una buena compatibilidad con el electrolito YSZ mediante la elección correcta del contenido de Sr.

Jiang *et al.*<sup>[51]</sup> determinaron la conductividad electrónica de LSM, reportando que la conductividad se incrementa linealmente con el aumento en la concentración de Sr hasta un máximo de 50% molar.

Sun *et al.*<sup>[52]</sup> estudiaron la perovskita LSM a altas temperaturas, reportando que la combinación de LSM con el electrolito YSZ conduce a la formación de fases pirocloro de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , pero si se agregan pequeñas cantidades de Sr la reactividad con este electrolito disminuye. Sin embargo, cuando el Sr se encuentra en una concentración por encima de 30% molar se forma la fase  $\text{SrZrO}_3$ .

Generalmente, las propiedades eléctricas de las manganitas no son suficientes para operar a temperaturas por debajo de 800°C ya que algunos estudios indican que su conductividad electrónica es pobre ( $83 \text{ S/cm}^{-1}$  a 800°C)<sup>[53]</sup>. Una limitación que tiene la manganita de lantano es la ausencia de las vacancias de oxígeno que restringe la reducción en algunas fases<sup>[54]</sup>; para evitar este efecto se puede modificar la sustitución del sitio que ocupa el La con algún otro elemento de tierras raras como Pr, Nd, Dy, etc, o también variar los sitios B de la estructura con elementos como Co, Fe o Ni; para promover la formación de vacantes de oxígeno y así, incrementar la conductividad de este material. Para tratar de reducir la reactividad con el electrolito YSZ, se ha optado por la sustitución de Ca por La, ya que se suprime la migración del manganeso, reduciendo la reactividad con YSZ<sup>[55]</sup>.

Una disminución en la temperatura de trabajo tiene como consecuencia sobrepotenciales catódicos, éstos se pueden modificar en gran parte mediante la sustitución de diferentes cationes de tierras raras en el sitio A. Ishihara *et al.*<sup>[56]</sup> realizaron un estudio sistemático de los sobrepotenciales catódicos de  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb e Y). Reportaron que los mayores valores de conductividad eléctrica se presentaron para el compuesto  $\text{PrMnO}_3$  y que también presentaba bajos sobrepotenciales cuando se disminuía la temperatura; también observaron que exhibía coeficientes de expansión térmica compatibles con YSZ, por consecuencia no formaba fases pirocloro, como tampoco lo formó la fase que contenía Sm.

Una gran cantidad de investigaciones realizadas en materiales en base a manganitas, se han centrado en la sustitución con Sr en el sitio A. Sin embargo, los materiales sintetizados utilizando Ca, han resultado ser más prometedores en cuanto a la compatibilidad química y conductividad eléctrica. Rim *et al.*<sup>[57]</sup> sintetizaron  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , este material presentó alta

estabilidad química, además de ser térmicamente compatible con YSZ; al hacer una comparación entre el compuesto  $\text{PrMnO}_3$  que contiene Sr y el que contiene Ca, resulta que el material dopado con Ca presenta una mejor conductividad eléctrica que el de Sr, bajos sobrepotenciales y coeficientes de expansión térmica cercanos a YSZ. La determinación de la conductividad la realizaron mediante el método de las cuatro puntas, haciendo énfasis en que la propiedad más importante para saber si un material es potencialmente aplicable como cátodo es mediante la evaluación de su conductividad eléctrica y que este método es muy útil.

En otro estudio hecho por Hyodo *et al.*<sup>[58]</sup> donde sintetizaron  $\text{PrMnO}_3$  con sustituciones de Ca, Sr y Ba, concluyen que la mayor conductividad del electrodo fue para el sustituido con Ca, mejorando la conductividad del  $\text{PrMnO}_3$  sin sustituir en un 40%.

De acuerdo a las demandas en las propiedades como: el coeficiente de expansión térmica, conductividad electrónica y la interacción química con el electrolito, han surgido muchos trabajos con el objetivo de mejorar el rendimiento de los compuestos basados en manganeso.

Por otro lado, los materiales tipo perovskita basados en Cobalto<sup>[59, 60]</sup> presentan conductividad iónica y electrónica, además de tener buena actividad electroquímica para la reducción del oxígeno comparado con otros materiales usados para cátodos. Desafortunadamente, tienen coeficientes de expansión térmica muy elevados ( $<20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y reacciona con YSZ a bajas temperaturas (700°C) dando la formación de fases aislantes, por lo que el empleo de otro tipo de electrolito como los de Ceria ( $\text{CeO}_2$ ), o también el uso de otros compuestos sirve para mitigar los efectos de expansión térmica<sup>[61, 62]</sup>.

Cátodos con gran contenido en Fe a diferencia de los de alto contenido en Co, presentan baja reactividad con el electrolito YSZ y sus coeficientes de expansión térmica son más cercanos a éstos y a los basados en Ceria. Vogt *et al.*<sup>[63]</sup> realizaron un estudio utilizando  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  encontrando que los valores máximos de conductividad se obtienen a 800°C lo que hace prometedores a estos materiales para SOFC a temperaturas intermedias.

Diversos investigadores han sintetizado compuestos basados en combinaciones de Co y Fe para incrementar sus propiedades individuales, dando como resultado materiales como  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ <sup>[64-66]</sup> los cuales han demostrado tener buena conductividad eléctrica a temperaturas entre 600 y 800°C. Magnone *et al.*<sup>[67]</sup> sintetizaron  $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , el motivo por el que ellos eligieron utilizar Pr en lugar de La, fue debido a sus peculiares estados de valencia que presenta (+3,+4) lo que permite inducir interesantes propiedades eléctricas.

Rojo *et al.*<sup>[68, 69]</sup>, han sintetizado compuestos tipo perovskita  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  para su uso como cátodo mediante técnicas de síntesis derivadas del método sol-gel, obteniendo partículas de tamaño de alrededor de 20 nm y mejores propiedades que los mismos materiales sintetizados por estado sólido.

Xigang Luo *et al.*<sup>[70]</sup> sintetizaron las fases  $\text{Pr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $y=0.3$ ,  $x=0-0.15$ ;  $y=0.45$ ,  $x=0-0.3$ ) por el método convencional de estado sólido. En este trabajo hacen el estudio en relación a las propiedades magnéticas y de transporte de estos compuestos. En otro trabajo reportado por el mismo grupo de investigación, reportaron la síntesis de fases similares en donde solamente hacen variación en el contenido del sitio B, manteniendo constante una concentración de calcio de  $y=0.5$ ; el objetivo de ese trabajo fue el estudio de sus propiedades magnéticas<sup>[71]</sup>.

Hasta hoy, este compuesto no ha sido aplicado en cátodos para celdas de combustible, por lo que abre un campo de estudio con este enfoque, debido a que la presencia de Co y Fe en su estructura beneficia sus propiedades eléctricas, mejorando su conductividad. La incorporación de Ca a este tipo de materiales evita la deformación estructural y produce un incremento en las conductividades eléctricas, disminuye las temperaturas de operación hasta 800°C y aumenta la compatibilidad con el electrolito YSZ. Otro beneficio de la introducción de Ca es la reducción del costo de producción de este compuesto de interés por ser un reactivo más barato.

En el presente trabajo de investigación, se plantea la obtención de la perovskita  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  mediante una variación del método sol gel, probar sus propiedades de conductividad eléctrica y estudiar su potencial aplicación en celdas de combustible de óxido sólido.

## 2.2 Hipótesis

La perovskita  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  posee conductividad eléctrica y es compatible con el electrolito basado en Ceria, que la hace aplicable como cátodo en celdas de combustible de óxido sólido.

## 2.3 Objetivo General

Sintetizar, caracterizar, evaluar las propiedades de conducción de las perovskitas

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) y probar su compatibilidad con un electrolito basado en Ceria.

## 2.4 Objetivos Particulares

- Obtener mediante el método sol-gel las perovskitas  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ )
- Caracterizar estructuralmente las perovskitas obtenidas, mediante Difracción de Rayos X, DSC/TG, MEB e FTIR.
- Probar la compatibilidad química y mecánica con el electrolito basado en Ceria mediante DRX y Dilatometría.
- Construir una semicelda de composición  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3/\text{SDC}/\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  usando Pt como colector de corriente.
- Determinar la dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura para cada composición.
- Realizar pruebas mediante Espectroscopia de Impedancia.

## **2.5 Metas Académicas:**

- Obtener el Grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.
- Publicar 1 artículo científico en una revista indexada.
- Asistencia a congreso

## **2.6 Metas Científicas:**

- Avanzar en el estudio de materiales con estructura tipo perovskita que presenten conductividad eléctrica para su uso como cátodo en SOFC.
- Capacitarse a nivel de estado del arte en la preparación de óxidos mixtos para su aplicación en SOFC.

## CAPÍTULO III

### 3. Metodología

La metodología empleada para llevar a cabo el desarrollo del presente proyecto se esquematiza en los siguientes apartados:

#### 3.1 Síntesis de perovskitas $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ por el método Sol-gel.

Las fases  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  se prepararon por vía húmeda mediante el método sol-gel. Este método conlleva numerosas etapas (químicas y físicas) como hidrólisis, polimerización, secado, densificación.

La síntesis se llevó a cabo disolviendo cantidades estequiométricas de los siguientes reactivos:  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99.9%),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.997%)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99.99%) y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%) en agua desionizada (10 mL por cada gramo que se desea preparar), posteriormente se añadió ácido cítrico en proporción de 5:1 con respecto a los gramos que se desean, por último se añadió 2.5% de etilenglicol del volumen total de la disolución, se agitó hasta disolver todo y se calentó en una plancha a 150° C manteniendo la agitación hasta la formación de una resina. La resina obtenida se calentó en una estufa por 12 h a 200° para eliminar la mayor cantidad posible de vapores y luego se trató térmicamente en una mufla con control de temperatura con una rampa de 1°C/min durante 12 horas a 650° C en atmósfera de aire en donde se eliminó toda la materia orgánica hasta llegar a la formación de los óxidos con estructura perovskita. Por último se molió cada compuesto preparado y se almacenó en viales Eppendorf para posteriores caracterizaciones. Es importante mencionar que para determinar la temperatura adecuada de

síntesis de las fases cristalinas de las perovskitas se llevaron a cabo 4 diferentes tratamientos térmicos para la síntesis; las temperaturas elegidas para este estudio fueron 600° C, 650° C, 700° C y 800° C con rampa de 1°C/min con duración de 12 h, en horno con atmósfera de aire, posteriormente se determinó su cristalinidad de acuerdo a los ajustes de los parámetros de celda comparándolos con la ficha JCPDS 047-0065 de la Perovskita  $\text{PrFeO}_3$ . En la Figura 15 se muestra el esquema del método de síntesis empleado.



Figura 15. Esquema del proceso de síntesis de los compuestos  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

## 3.2 Caracterización estructural de los compuestos obtenidos.

### 3.2.1 Difracción de Rayos X en Polvo

La técnica de la difracción es un método de caracterización de materiales bastante utilizado en la actualidad por su efectividad, debido a que cada material se encuentra caracterizado por un patrón único e intrínseco. La técnica consiste en hacer incidir un haz de Rayos X colimado (una longitud de onda definida) sobre la muestra, la cual se encuentra en estado polvoriento. A la muestra en rotación se le hace incidir un haz de rayos X produciendo la difracción del haz a diferentes ángulos, las cuales son recogidas por un detector, y posteriormente presentadas en un gráfico (ángulo de difracción/intensidad de haces difractados). Dichas reflexiones van variando según el ángulo de incidencia, y dichas intensidades son intrínsecas para cada tipo de material, de tal manera que el gráfico conseguido es único para ese material<sup>[72]</sup>.

La caracterización estructural de las perovskitas obtenidas se realizó mediante análisis por difracción de Rayos X en polvo como técnica principal para identificar los materiales cristalinos, estas medidas se realizaron con un equipo PHILIPS X'Pert Powder operado a 40 kV y 40 mA con ánodo de Cu con una longitud de onda de la radiación de 1.54059 Å y Si como estándar interno. Las mediciones se realizaron en un intervalo de  $2\theta$  de 20 a 70° con un tamaño de paso de 0.026°/s. Para identificar las fases presentes en las muestras se usó el software del equipo PANanalytical X'Pert HighScore con base de datos PDF-2 2009 del *International Centre for Diffraction Data*. Con la ayuda del programa FullProf se pudieron determinar los parámetros estructurales de los materiales utilizando los parámetros del compuesto PrFeO<sub>3</sub> (JCPDS 047-0065) como base de comparación.

### 3.2.2 Análisis DSC/TG

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) mide las temperaturas y los flujos de calor asociados con las transiciones en los materiales como una función del tiempo y la temperatura en una atmósfera controlada. Estas mediciones proporcionan información cuantitativa y cualitativa sobre los cambios físicos y químicos que implican procesos endotérmicos o exotérmicos, o cambios en la capacidad de calor. La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada, esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios sobre la muestra nos da información de procesos de descomposición o reacción con otros componentes. Esta técnica puede utilizarse en conjunto con ATD o DSC, ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra<sup>[73]</sup>.

Se realizaron los Análisis DSC/TG usando las diferentes muestras antes de ser tratadas térmicamente (resina), con el fin de obtener la temperatura de formación de los óxidos perovskita. El equipo utilizado fue de la marca Netzsch STA 449C en atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 800°C.

### 3.2.3 Espectroscopía de FTIR

Esta técnica consiste en medir la respuesta de un compuesto cuando se le hace incidir radiación electromagnética, esta región del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12 800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ . La absorción de radiación en el infrarrojo se limita, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos<sup>[72]</sup>.

Se utilizó el análisis por espectroscopía de FTIR para la cual se hicieron pastillas de los materiales con tratamiento térmico y se mezclaron con KBr en relación masa de 1:1000; con el objetivo de comprobar la eliminación de materia orgánica del producto final y sólo tener los óxidos deseados, se utilizó un espectrofotómetro con transformada de Fourier modelo Shimadzu 8400S.

#### **3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido.**

La Microscopía Electrónica de Barrido consiste en hacer incidir unos haces de electrones (los cuales han sido creados mediante un aislador, que es el generador de electrones) sobre una muestra, los cuales son rebotados en su superficie, siendo posteriormente captados por un detector o sensor, el cual transforma la señal recibida en señales que son captadas por un monitor en forma de imágenes, dándonos información de la superficie de la muestra, pero con unos aumentos muy superiores que los de un microscopio convencional<sup>[72]</sup>.

En la Microscopía Electrónica de Barrido se necesita una cierta preparación para algunas muestras, a fin de obtener unos resultados aceptables, como puede ser la formación de una fina película metálica mediante tratamiento superficial, a fin de aumentar el número de electrones rebotados, mostrando una mejor imagen. Ello se hace necesario sobre todo para muestras que presentan átomos con bajo peso atómico, por lo que el haz de electrones traspasa la muestra sin rebotar sobre ella, con lo que el sensor no capta ninguna señal, y no dando por tanto ninguna imagen.

Se realizó microscopía electrónica de barrido (MEB) con el equipo Jeol JSM6510, con la cual se pudo observar la morfología y estimación de tamaño de partícula. La muestra se preparó dispersando los polvos en acetona y depositándolos sobre una placa de vidrio, se dejó evaporar la acetona y finalmente se recubrió la placa de vidrio con una delgada capa de oro.

### **3.2.5 Distribución de Tamaño de Partícula.**

Los instrumentos para la determinación del tamaño de partícula basados en la difracción láser utilizan el principio físico de la dispersión de las ondas electromagnéticas. Las partículas expuestas a un rayo láser paralelo desvían la luz con un ángulo sólido fijo que depende del diámetro de las partículas. Una lente enfoca la luz dispersada en los anillos de un sensor montado en el plano focal de la lente. La luz no difractada converge en el punto focal del eje óptico. Con la ayuda de matemáticas complejas, la distribución de la intensidad de la luz dispersada puede utilizarse para calcular la distribución del tamaño de partícula del colectivo de las partículas. Se obtiene como resultado, un diámetro de partícula que corresponde a la difracción láser de una partícula esférica con un diámetro equivalente. Se mide el promedio volumétrico de diámetros y la distribución del tamaño de partícula resultante es una distribución en función del volumen.

Se utilizó el equipo Mastersizer 2000, para comprobar los resultados estimados mediante las ecuaciones de Scherrer. Para realizar las mediciones se usaron 0.1 g de muestra dispersada en 20 mL de agua y pirofosfato de sodio, con una velocidad de 300 rpm y 10 % de potencia de ultrasonido.

### **3.3 Compatibilidad de los materiales con electrolitos usados en SOFC**

Uno de los inconvenientes a la hora de utilizar un material como cátodo es que estos materiales pueden reaccionar con los electrolitos ocasionando problemas en la eficiencia de las celdas. Por este motivo fue necesario hacer un estudio de la compatibilidad química del material sintetizado y el electrolito con el que se desea probar electroquímicamente, y de igual manera realizar el estudio de compatibilidad mecánica solo de los materiales sintetizados y hacer una comparación con los resultados reportados en bibliografía para diferentes electrolitos usados en SOFC.

#### **3.3.1 Compatibilidad Química.**

Para realizar el estudio de compatibilidad química se hicieron pastillas de los materiales sintetizados (cátodo) con el electrolito de interés. Para preparar pastillas de 13 mm de diámetro, se mezclaron los polvos sintetizados (cátodo) con el electrolito SDC en relación masa 1:1, posteriormente se adicionó 20% de cuarzo como estándar para el análisis DRX; todos los materiales se molieron en un mortero de ágata hasta la completa homogenización de los materiales y se prensaron hasta 10 toneladas con una prensa hidráulica manual de la marca Specac con una carga máxima de 15 Toneladas, posteriormente se dividió la pastilla en 4 partes, se hicieron diferentes tratamientos térmicos con temperaturas de 800, 900, 1000 y 1100°C, cada tratamiento se realizó durante una semana (170 horas); al finalizar los tratamientos térmicos, se molieron las pastillas y los productos de reacción se analizaron por DRX en un intervalo de  $2\theta$  de 20-50°; esto se hizo con el fin de observar la formación de una segunda fase o de una fase nueva en el sistema. Este procedimiento se realizó para cada una de las composiciones y con tres electrolitos diferentes, SDC, CGO y YSZ. Para el caso del electrolito

SDC y YSZ se utilizaron materiales comerciales de la marca NexTech. Para el electrolito CGO se realizó la síntesis mediante el método sol gel, siguiendo el mismo proceso que se empleó para la síntesis de los materiales, en la que se usó como sales de partida  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99%) y  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99.9%), al obtener la resina ésta se trató térmicamente hasta  $700^\circ\text{C}$  por 12 horas. Al finalizar el tratamiento se obtuvo un material color blanco que fue caracterizado por DRX, se obtuvo un compuesto de composición  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ . En la Figura 16 se muestra el procedimiento para la obtención de las pastillas para determinar la compatibilidad química.



Figura 16. Esquema de la preparación de las pastillas para compatibilidad química

### 3.3.2 Compatibilidad Mecánica.

La determinación de la compatibilidad mecánica se hizo por medio de Dilatometría, con la cual se obtuvo el coeficiente de expansión térmica de cada material.

La técnica consiste en medir el cambio dimensional de una sustancia como una función de la temperatura mientras que la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada. Los dilatómetros son ampliamente usados para determinar la expansión térmica lineal de los materiales, cambios de fase, temperaturas de sinterización y cambios de volumen, entre otros.

En estas mediciones se empleó una pastilla de 5 mm la cual se hizo aplicando una presión de 2 toneladas a 0.2 g de material, cada pastilla se densificó a 1100°C por 10 horas. La medida se realizó colocando cuidadosamente la pastilla a medir en el portamuestra y se programó con las mismas condiciones de medición para cada muestra, la cual fue de duración de 180 min hasta 900°C, usando como material de referencia  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en atmósfera de aire. El equipo empleado fue un dilatómetro vertical de la marca LINSEIS, L75 Platinum Series. La Figura 17 muestra el esquema del procedimiento realizado.



Figura 17. Procedimiento para las medidas de compatibilidad mecánica, en dilatómetro.

### 3.4 Construcción de semicelda

Para el diseño de la semicelda primero se prepararon pastillas de electrolito mediante una prensa de manera uniaxial, para esto se pesó 0.20 g de electrolito SDC y se aplicó una presión de 5 toneladas para obtener pastillas de 5 mm de diámetro, estas pastillas se sometieron a 2 tratamientos térmicos con el fin de obtener la máxima densificación; el primer tratamiento se hizo a 1100°C por 4 horas, posteriormente se lijó para luego dar el segundo y último tratamiento a 1500° C por 10 horas; después se lijó de nuevo tratando de obtener una superficie lisa para tener una buena área de pintado. Por otro lado, se preparó una pasta del material sintetizado, mezclando el polvo obtenido con un vehículo comercial orgánico de la marca *fuelcellmaterials* para lograr una mezcla de consistencia pastosa, la cual se pintó de 3 a 4 capas sobre ambas caras de una pastilla del electrolito seleccionado. Posteriormente se hizo un tratamiento térmico a 1050° C por 90 min para lograr una buena adhesión sobre la pastilla y al terminar el tratamiento se procuró que la capa que se pintó estuviera muy bien adherida al electrolito, de lo contrario se empieza con una nueva pastilla de electrolito; por último, sobre ambas caras de la pastilla se pintó de 2 a 3 capas de Pt usado como colector de corriente. Finalmente toda la pastilla se sometió de nuevo a un proceso de adhesión final a 900° C por 1 hora procurando en todo momento una buena adhesión y uniformidad, de no ser así se empieza de nuevo con una nueva pastilla de electrolito. Se obtuvo una semicelda de la siguiente composición  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3/\text{SDC}/\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ . En la Figura 18 se muestra el esquema del procedimiento empleado para la construcción de las semiceldas.



Figura 18. Procedimiento para construir la semicelda  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3/\text{SDC}/\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ .

## 3.5 Medición de las propiedades de conducción eléctrica

### 3.5.1 Cuatro Puntas

Se determinó la dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura para cada composición por el método de las cuatro puntas.

El método de Van der Pauw es el método más común de cuatro puntas para la determinación de la conductividad en continua (dc) de materiales semiconductores, aunque también se puede aplicar para determinar la conductividad de capas delgadas y materiales muy conductores. La ventaja de este método es que los contactos no tienen que ser puntuales. Pueden tener dimensión finita, siempre y cuando sean más pequeños que el diámetro de la muestra, lo que hace que la resistencia de los contactos sea despreciable. Para poder aplicar este método, los materiales a medir deben ser láminas delgadas, de espesor uniforme y libres de huecos<sup>[22]</sup>.

Para realizar las medidas de cuatro puntas fue necesario hacer pastillas de cada uno de los compuestos obtenidos para lo cual se pesó 0.7 g del material y se prensó a 10 toneladas para obtener una pastilla de 13 mm de diámetro y por último fueron tratadas térmicamente a 1100°C por 10 horas, este tratamiento se realizó para obtener las pastillas densificadas.

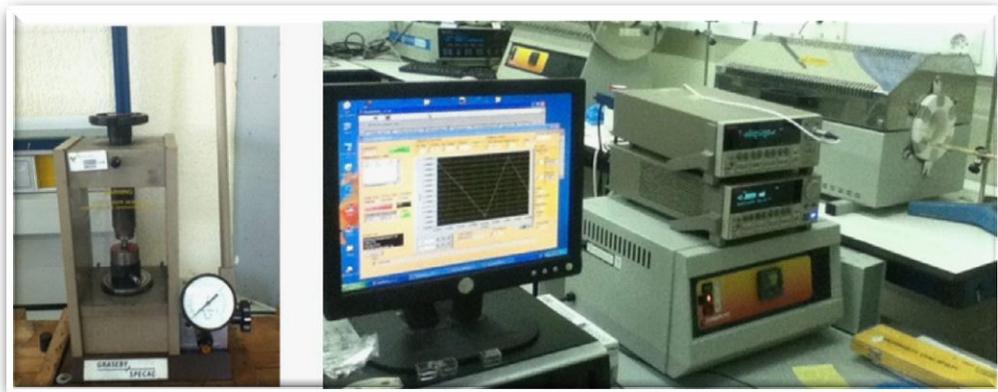
Las medidas se hicieron colocando la pastilla dentro de un horno tubular, la pastilla se conectó a 4 alambres de platino sujetos por un material inerte (alúmina) 2 alambres van hacia una fuente de voltaje y los otros 2 reciben la señal mediante un software especializado. En la Figura 19 se ilustra una muestra después de realizar la medición por cuatro puntas. Para la medición

es necesario determinar el diámetro, grosor de cada pastilla y la distancia que hay entre los contactos que se colocan.



**Figura 19. Pastilla después de medir por el método de 4 puntas-**

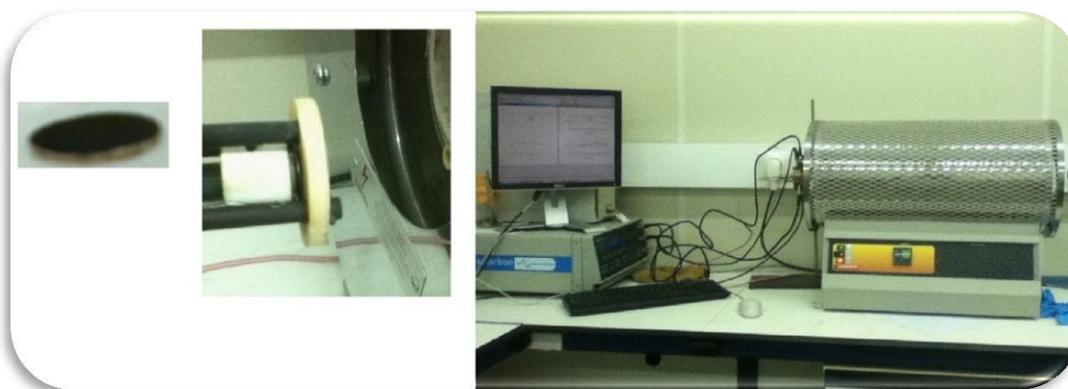
Las mediciones se realizaron con una amplitud de 10 a 50 mA con un Keithley 6221 DC y una fuente de corriente alterna las medidas se hicieron en atmósfera de aire de 500°C hasta 850°C con un incremento de temperatura de 50°C de subida y bajada. El voltaje se recolectó con un nanovoltímetro 2182A. La Figura 20 muestra el equipo utilizado para estas mediciones



**Figura 20. Equipo utilizado para medición por cuatro puntas.**

### 3.5.2 Espectroscopía de Impedancia compleja

Mediante espectroscopía de impedancia compleja se analizaron las semiceldas simétricas preparadas por el método de pintado. Se utilizó un analizador de respuesta a la frecuencia Solartron 1260, con un intervalo de frecuencia de  $10^{-2}$  a  $10^6$  Hz, con una señal de amplitud de 50 mV. Todas las mediciones se realizaron desde temperatura ambiente hasta  $850^{\circ}$  C y de  $850^{\circ}$  C hasta temperatura ambiente, en atmósfera de aire. La Figura 21 muestra el esquema del equipo para estas mediciones, en la imagen de la izquierda se muestra la semicelda empleada.



**Figura 21. Equipo para medición de espectroscopía de impedancia compleja**

Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial de corriente alterna a un electrodo y la consecuente medición cuando la corriente pasa a través de la celda electroquímica. La representación gráfica de la parte imaginaria de la impedancia  $Z''(\omega)$  frente a la parte real  $Z'(\omega)$  en el plano complejo de impedancia, se conoce como diagrama de Nyquist.

En espectroscopía de Impedancia el semicírculo que se ilustra en la Figura 22 que se encuentra a altas frecuencias (primero a la izquierda) es el correspondiente al volumen del material (bulto del electrolito). Siempre parte de cero y es una propiedad intrínseca del material (composición

química – dopantes -, estructura cristalina – vacantes -). El siguiente semicírculo, a frecuencias más bajas (derecha) es el referido al borde de grano y, generalmente, es de mayor tamaño que el de volumen. A bajas temperaturas se observan los procesos de los fenómenos asociados al electrolito, mientras que a altas temperaturas aparecen los fenómenos asociados al cátodo (procesos de interfase, reacciones de electrodo)<sup>[22]</sup>. Dentro de los semicírculos de resistencias referidas al electrolito se encuentra incluida la resistencia de los alambres de los contactos. Esta resistencia se ha estimado alrededor de 0.5  $\Omega$ .

Los procesos de borde de grano están relacionados con la facilidad de salto de los iones de grano a grano del electrolito y está muy influenciado por la existencia de impurezas que, normalmente, se instalan en dicha región. Según nos acercamos al borde de grano desde el volumen de grano del compuesto, el ordenamiento de las vacantes cambian y la distancia que han de migrar los iones se ve influenciada por este cambio, dificultando el movimiento de las especies iónicas. El semicírculo referido a los procesos del borde de grano ha de ser lo más pequeño posible, por lo que se debe controlar el tamaño de partícula, las impurezas presentes en la muestra y la densidad de la misma

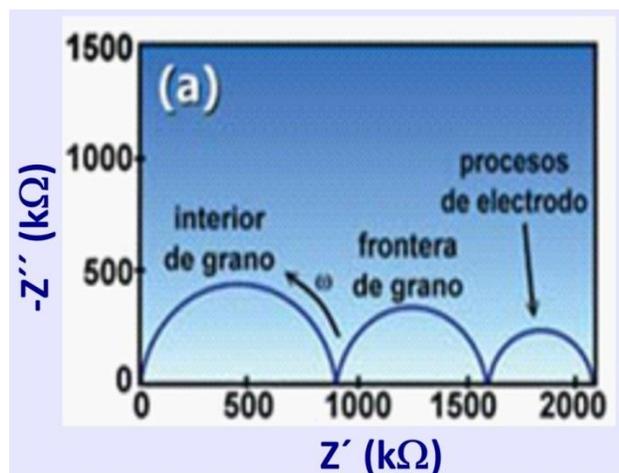


Figura 22. Diagrama de Nyquist para diferentes contribuciones a la impedancia en materiales policristalinos<sup>[22]</sup>.

Para poder estudiar las reacciones que se producen en el material electródico, es necesario llevar a cabo las mediciones a temperaturas más elevadas, teniendo en cuenta la actividad del electrolito seleccionado (SDC funciona de manera óptima a temperaturas intermedias, mientras que en el caso del YSZ es necesario elevar la temperatura) y el comportamiento del colector de corriente. Al estudiar los procesos electródicos hay que tener en cuenta las siguientes reacciones, que se muestran en la Figura 23:

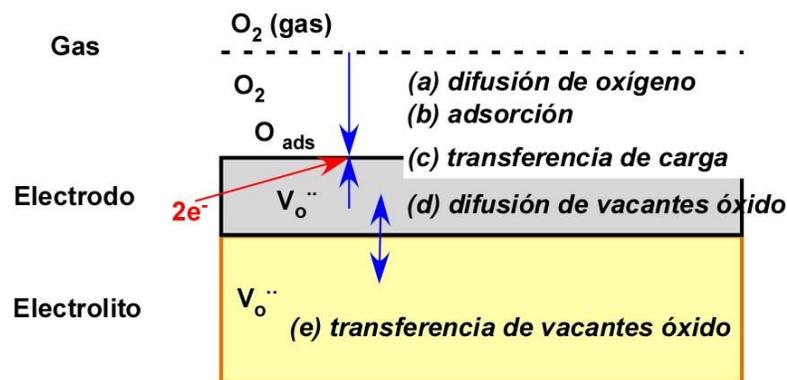


Figura 23. Esquema de los procesos más significativos que influyen a la conductividad mixta iónica y electrónica para un material catódico.

Existe un mecanismo de reacción en el cual el oxígeno se reduce químicamente en la superficie del conductor mixto, seguido por la difusión del ion óxido a través del material catódico hacia el electrolito. Estos dos procesos son los que se observan al estudiar el espectro de impedancia a alta temperatura, siendo el debido a la reducción de oxígeno el de mayores frecuencias. El semicírculo de mayor tamaño que aparece a menores frecuencias se debe a la transferencia de oxígeno. También es habitual que exista cierta difusión, asociada a elementos Warburg.

La resistencia del material está influenciada por el área pintada de la pastilla (la resistencia es menor cuanto mayor sea el área), por lo que es necesario normalizarla a  $1 \text{ cm}^2$  (se multiplica la

resistencia por el área de la pastilla; se debe dividir este valor por un factor de 2 porque la pastilla que se ha medido pintada de forma simétrica – pintada por ambas caras – y suponemos que las dos caras son iguales). Así se obtendría la resistencia de área específica (ASR) o resistencia de polarización ( $R_p$ ), Ecuación 1.

$$ASR = \frac{R_{electrodo} \times Superficie}{2} \quad (1)$$

### 3.6 Disposición de Residuos.

Los residuos generados se dispusieron de acuerdo a las normativas del Departamento de Manejo y Control de Residuos de Laboratorio, que se disponen temporalmente en el Almacén de Residuos Peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas.

Residuo	Contenedor
Sólidos inorgánicos y sales inorgánicas	B
Residuos orgánicos sólidos	G
Sales metálicas	B
Soluciones de metales	(N)→E
Residuos orgánicos líquidos	(N)→A
Mezcla de polvos orgánicos y metálicos	G

## CAPÍTULO IV

### 4. Resultados y Discusión

#### 4.1 Caracterización Estructural

##### 4.1.1 Análisis Térmico

A fin de establecer la temperatura más baja a la que es posible obtener las fases se llevó a cabo un análisis térmico de los compuestos mediante termogravimetría en conjunto con DSC. El estudio térmico se realizó en atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta 800° C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y 6.415 mg de muestra. En el Termograma se pueden apreciar procesos característicos de la síntesis sol gel como deshidratación, liberación de gases NO<sub>x</sub> y CO<sub>x</sub>, volatilización de moléculas orgánicas y cristalización del compuesto, estos procesos se ven reflejados en pérdidas de peso que a su vez se acompañan de eventos endotérmicos o exotérmicos según sea el caso.

En la figura 24 se muestra el termograma para la composición Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> en el cual se pueden observar varios eventos térmicos hasta llegar a la formación del compuesto. El primer evento del termograma DSC, es un evento endotérmico debido a la evaporación del agua la cual se refleja en la curva TG con una ligera pérdida de peso del 10%; cuando se va aumentando la temperatura la evaporación del agua continúa hasta perder un porcentaje del 14% donde se incluye la eliminación de los solventes orgánicos; el evento 3 (numerado en el termograma) corresponde a un evento exotérmico aproximado a 230°C que se debe a la

eliminación de los gases  $\text{NO}_x$ , este proceso tiene una pérdida de peso que continua hasta los  $340^\circ\text{C}$  con un total de 20% en peso perdido. Alrededor de los  $400^\circ\text{C}$  se da la mayor reacción exotérmica ya que es en esta parte se elimina toda la materia orgánica y  $\text{CO}_2$ , en esta etapa se pierde 40% en peso, simultáneamente se obtiene un óxido amorfo. Se observó una última pérdida de peso del 2% con un débil pico exotérmico que se puede deber a un acomodo en la estructura del compuesto, en este punto es donde se consideró la formación del óxido deseado y es a la temperatura de  $630^\circ\text{C}$ . En total el sistema pierde un 76% de masa. En base a este análisis se decidió establecer la temperatura de síntesis de los compuestos de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  a  $650^\circ\text{C}$  asegurando la obtención de éstos con una estructura bien cristalizada.

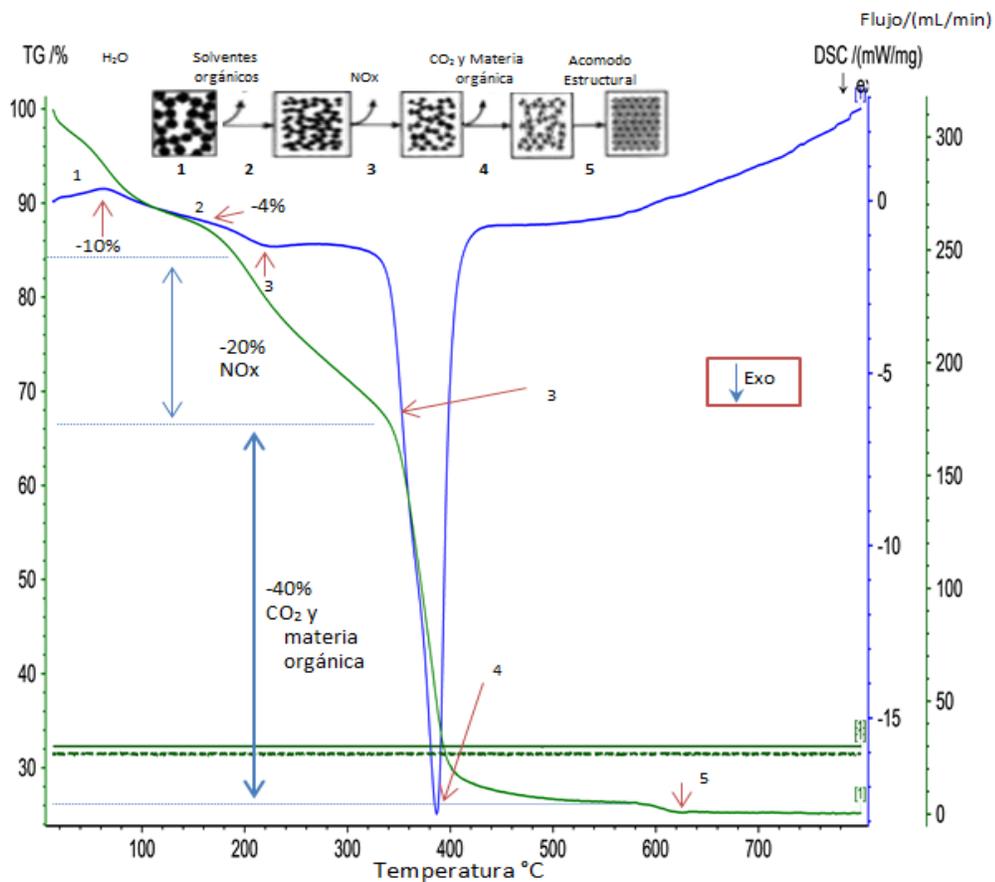


Figura 24. Termograma de la resina de  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

#### 4.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 25 se presenta el espectro FTIR para el compuesto  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  (PCFC  $x=0.1$ ) tras la calcinación a la temperatura de  $650^\circ\text{C}$  por 12 horas.

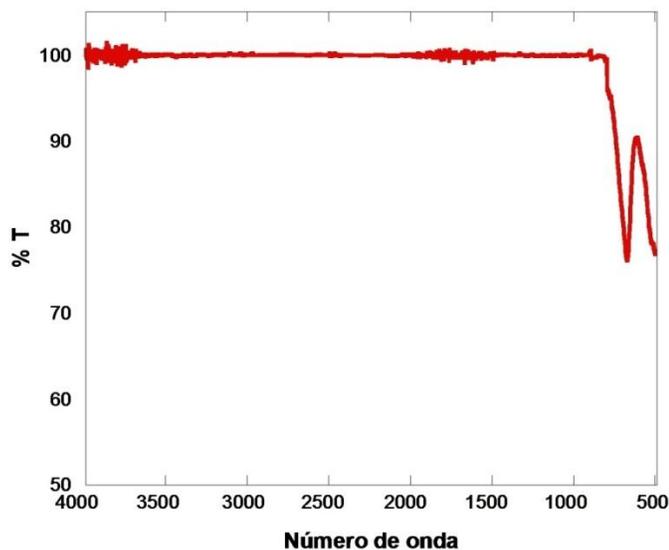


Figura 25. Espectro de infrarrojo de la muestra  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

De los espectros de FTIR obtenidos para cada compuesto se pudo observar que no presentan bandas características de compuestos orgánicos, lo que significa que la temperatura a la que se sintetizaron los óxidos ( $650^\circ\text{C}$ ) es suficiente para eliminar la materia orgánica proveniente de la síntesis de los compuestos. En los espectros se observan las bandas correspondientes a vibraciones de tensión ( $582$  y  $551\text{ cm}^{-1}$ ) y de deformación ( $458\text{ cm}^{-1}$ ) de los enlaces Fe-O del octaedro  $\text{FeO}_6$  para una perovskita tipo  $\text{ABO}_3$ . En el espectro no hay bandas que indiquen vibraciones de grupos carboxilatos (O-C-O), la aparición de esta banda sería la correspondiente a la fase  $\text{CaCO}_3$ , por lo que su ausencia indica que no existe segregación de Ca ( $\text{CaCO}_3$ ). De esta manera se puede confirmar que la temperatura de  $650^\circ\text{C}$  utilizada como tratamiento final para la obtención de fases deseadas es suficiente para la eliminación total de la materia orgánica que pudiera estar presente en las fases sintetizadas.

#### 4.1.3 Determinación del Factor de Tolerancia de Goldschmidt

Antes de analizar las estructuras de las fases, se ha calculado el valor del factor de tolerancia<sup>[74]</sup> ( $\tau$ ), con objeto de conocer el grado de distorsión que presentan las estructuras respecto a la perovskita cúbica ideal. El factor de tolerancia se obtiene como la relación de los radios de los iones que componen la molécula, según la ecuación 2:

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

Donde:

$r_A$ : radio iónico del catión A

$r_B$ : radio iónico del catión B

$r_O$ : radio iónico del anión  $O^{2-}$

Para realizar los cálculos se han utilizado los radios iónicos efectivos tomando como base los calculados por R.D. Shannon<sup>[75]</sup> ya que éstos radios toman en cuenta el número de coordinación, los estados de oxidación y los estados de espín electrónico; los datos se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2. Radios de los iones utilizados para la síntesis de las perovskitas<sup>[75]</sup>.**

Ion	$Pr^{3+}$	$Ca^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Fe^{4+}$	$Co^{3+}$	$O^{2-}$
<b>Radio Iónico (Å)</b>	1.179	1.34	0.645	0.585	0.61	1.35

Este factor de tolerancia fue introducido por Goldschmidt en 1926 como un primer indicador para poder elucidar si un compuesto de fórmula  $ABO_3$  podría poseer una estructura tipo perovskita<sup>[76]</sup>. Este factor es un parámetro geométrico que describe la relación entre los cationes A y B del compuesto. Cuando los radios de los cationes que ocupan las posiciones A y

B de la estructura cumplen los requerimientos especificados por Goldschmidt (factor de tolerancia  $\tau = 1$ ), la perovskita será estable y presentará una simetría cúbica. Si el factor es mayor a 1 los cationes A son muy grandes para ajustarse en los intersticios provocando una estructura hexagonal; de lo contrario, cuando el factor es menor a 1 es debido a que los cationes A son del mismo tamaño que los cationes B y forman estructuras del tipo corindón o ilmenita.

A continuación se muestran los cálculos realizados para determinar el factor de tolerancia del sistema  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

**Para  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$**

	Pr	Ca	Fe	Fe	Co	O
Valencia	3	2	3	4	3	2
Porcentaje	0.9	0.1	0.8	0.8	0.2	3
Radios	1.179	1.34	0.645	0.585	0.61	1.35

1. Valencia de Fe en el sistema

$$\begin{aligned}
 (+3)0.9 + (+2)0.1 + (\text{Fe})0.8 + (+3)0.2 &= +6 \\
 2.9 + 0.8\text{Fe} + 0.6 &= 6 \\
 3.5 + 0.8\text{Fe} &= 6 \\
 \text{Fe} = 6 - 3.5 / 0.8 &= 3.125
 \end{aligned}$$

2. Cantidad de Fe III y Fe IV

$$\begin{aligned}
 (+3)(X) + (+4)(1-X) &= X = \text{Fe}^{\text{III}} \\
 3X + 4 - 4X &= 3.125
 \end{aligned}$$

3. Determinar los radios  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$

$$\begin{aligned}
 r_A &= (0.9)(1.179) + (0.1)(1.34) \\
 r_B &= (0.8)(0.645)(0.875) + (0.8)(0.585)(0.125) + (0.2)(0.610) \\
 r_B &= 0.632 \\
 r_O &= 1.35
 \end{aligned}$$

4. Determinar el factor de Tolerancia

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = \frac{1.1951 + 1.35}{\sqrt{2}(0.632 + 1.35)}$$

$\tau = 0.9080$
-----------------

En la Tabla 3 se presentan los valores calculados del factor  $\tau$  de las ecuaciones antes descritas.

**Tabla 3. Factores de Tolerancia calculados para las muestras**

<b>(X<sub>Ca</sub>)</b>	<b>Composición</b>	<b><math>\tau</math></b>
<b>0.1</b>	<b>Pr<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.90800</b>
<b>0.2</b>	<b>Pr<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.91652</b>
<b>0.3</b>	<b>Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.92509</b>
<b>0.4</b>	<b>Pr<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.93371</b>
<b>0.5</b>	<b>Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.94239</b>
<b>0.6</b>	<b>Pr<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.95112</b>
<b>0.7</b>	<b>Pr<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.95989</b>
<b>0.8</b>	<b>Pr<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.96874</b>
<b>0.9</b>	<b>Pr<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.97763</b>

De los resultados se observó que a medida que se incrementa la concentración de Calcio el valor del factor de tolerancia también aumenta aproximándose más a la unidad; esto implica una disminución de la distorsión de la estructura respecto de la perovskita cúbica ideal, causado por la sustitución del lantánido (Praseodimio) por un alcalinotérreo (Ca) de mayor tamaño que dará lugar a una estabilización de la estructura. De acuerdo con los factores de tolerancia obtenidos el sistema Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado en este trabajo presenta una estructura perovskita tipo ortorrómbica<sup>[37]</sup>.

#### 4.1.4 Difracción de Rayos X en Polvos

A continuación se presentan los resultados para la composición  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  como ejemplo de los tratamientos térmicos realizados para determinar las condiciones experimentales de la síntesis de la serie de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ . En la Figura 26 se muestran los difractogramas obtenidos de los diferentes tratamientos realizados por 12 horas.

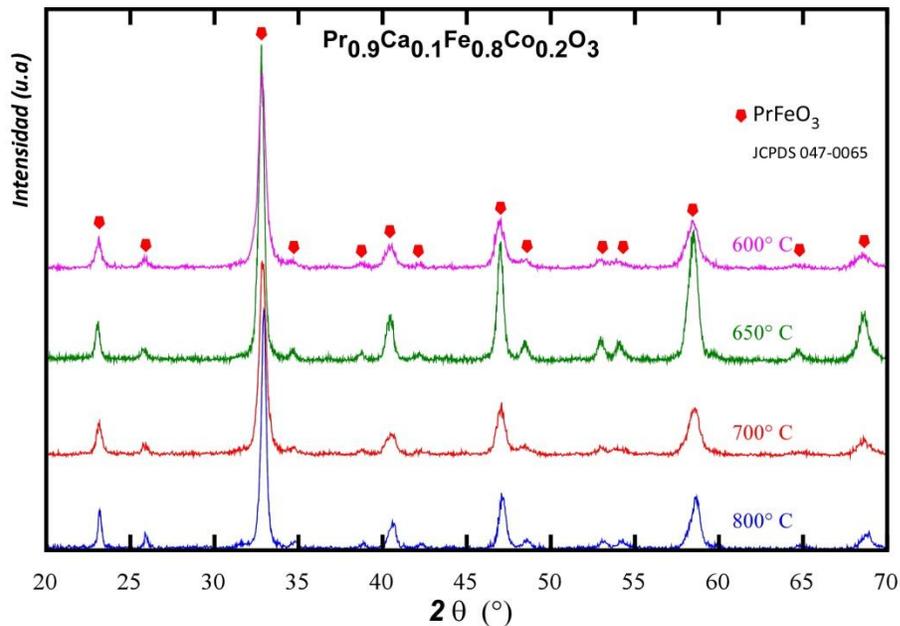


Figura 26. Difractograma para  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con diferentes temperaturas de síntesis.

Es importante destacar que la temperatura de síntesis de 650° C que se propuso a partir de los análisis DSC-TG es la óptima para la obtención de los compuestos. Esto se pudo confirmar en base a pruebas realizadas variando el tratamiento térmico de las muestras. Los difractogramas obtenidos de los compuestos sintetizados a la temperatura de 600° C presentan picos que no corresponden con las reflexiones características de la estructura perovskita y pertenecen a una transición de la fase brownmillerita, estos picos sugieren aumentar la temperatura de calcinación para lograr la completa reacción de los componentes. Cuando se hicieron los

tratamientos a 700° C y 800° C en ambos casos se obtuvo la fase perovskita; sin embargo, se sabe que temperaturas elevadas propician un aumento en el tamaño de partícula que no es óptimo para su utilización como material para cátodo. Cuando las muestras fueron tratadas térmicamente a 650° C se obtuvieron todos los picos bien definidos y con altas intensidades, además que todos pertenecen a la estructura cristalina tipo perovskita.

En base a los resultados del análisis por DRX se decidió utilizar un tratamiento térmico a temperaturas bajas y que a la vez permitiera la obtención de los compuestos; ya que no sólo es importante obtener un compuesto puro sino también obtener partículas más pequeñas, ya que la disminución del tamaño de la partícula influye sobre las propiedades conductoras de la muestra y debe ser reducido a fin de obtener un mejor comportamiento del material como cátodo.

El análisis estructural a temperatura ambiente de los compuestos  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) sintetizados mediante el método sol gel se realizó mediante difracción de rayos X en muestra policristalina. En la Figura 27 se muestran los difractogramas obtenidos para todas las composiciones.

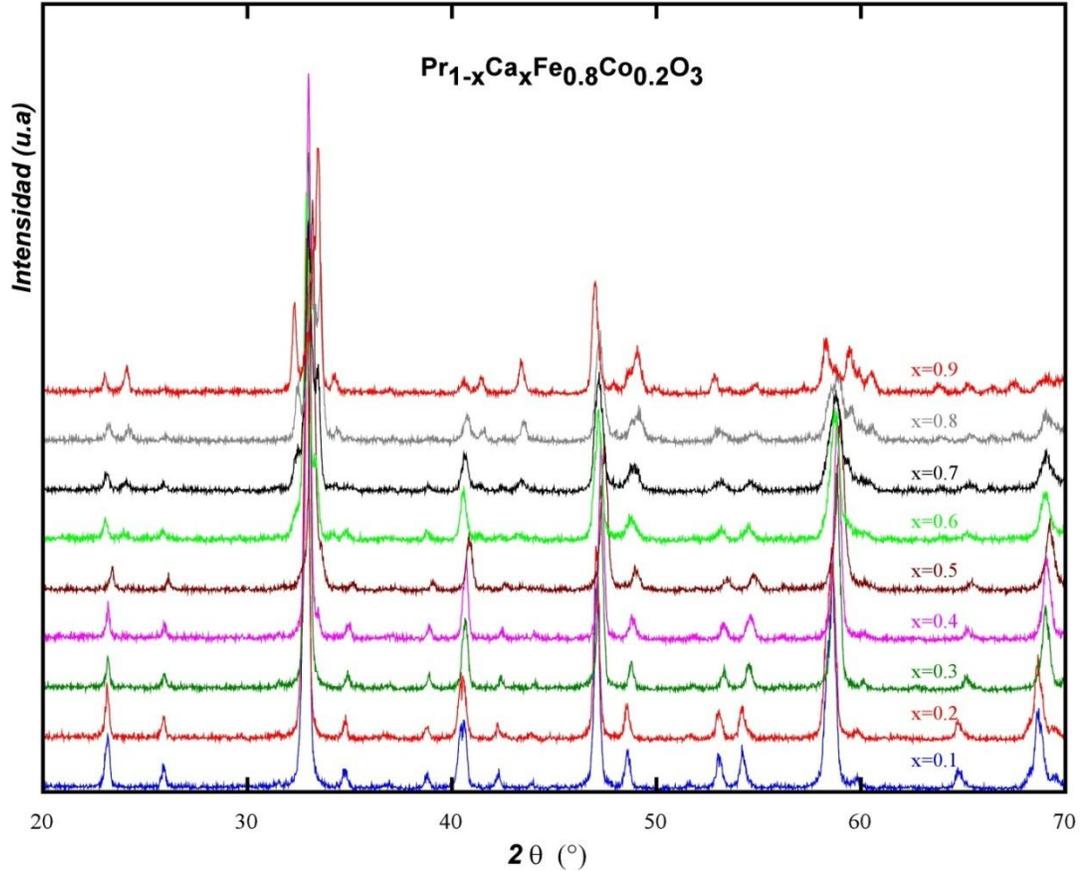


Figura 27. Difractogramas de las muestras  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ).

Las fases  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) presentan una solución sólida para las composiciones  $x=0.1-0.4$ ; cuando el contenido de Calcio se incrementa hasta  $x=0.5$  empieza a observarse una segregación de una segunda fase ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , brownmillerita), que se aprecia con la aparición de picos característicos en las posiciones  $31^\circ$  y  $34^\circ$  y otros más alrededor de  $60^\circ$  con respecto a  $2\theta$ ; además se observa un desplazamiento de reflexiones a ángulos  $2\theta$  mayores y la disminución de reflexiones a ángulos menores. Para realizar un análisis más profundo de qué fases son las que están formándose se hizo un afinamiento estructural para cada una de las composiciones.

El ajuste de los parámetros estructurales se realizó utilizando el programa FullProf. Los compuestos que se presentan en este trabajo fueron indexados en base al compuesto  $\text{PrFeO}_3$

con ficha JCPDS 47-0065 (Parámetros de celda: a: 5.4860Å, b: 5.5910Å, c: 7.7830Å;  $\alpha$ : 90°,  $\beta$ : 90°,  $\gamma$ : 90°; sistema ortorrómbico; grupo espacial Pbnm). Para las muestras  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $x=0.5-0.9$ ) la estructura corresponde a una mezcla de fases perovskita y brownmillerita con ficha JCPDS 19-0222 (Parámetros de celda: a: 5.5980, b: 14.7540, c: 5.4270;  $\alpha$ : 90°,  $\beta$ : 90°,  $\gamma$ : 90°; sistema ortorrómbico; grupo espacial Pnma), Figura 28.

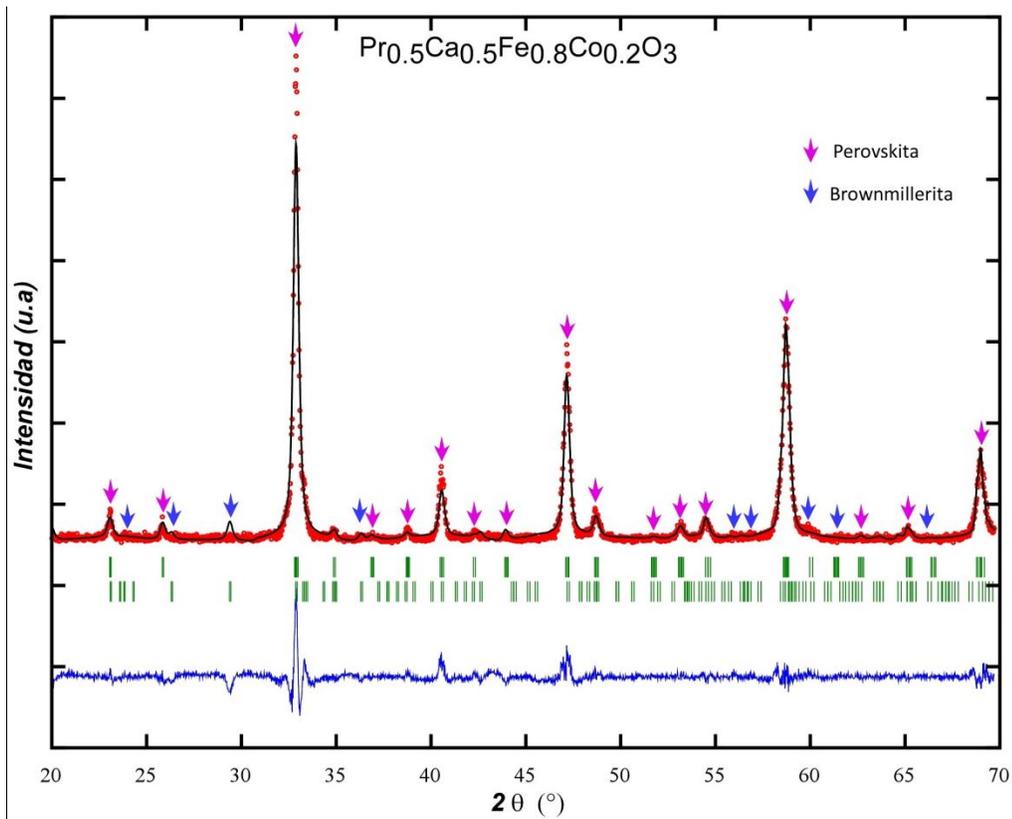


Figura 28. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

De los difractogramas obtenidos se puede apreciar que conforme se incrementa el contenido de calcio en el sistema se da la formación de una fase secundaria cuyos patrones corresponden a una estructura tipo brownmillerita ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ) la cual es un polimorfo de la perovskita; esta fase aparece cuando la cantidad de calcio es mayor a  $x=0.4$ .

En la Figura 29 se muestran los refinamientos de las composiciones  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  y  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  en donde se pudo observar con mayor claridad que cuando la proporción de Calcio es de  $x=0.10$  corresponde a una única fase, mientras que para  $x=0.9$  se obtiene un mejor ajuste cuando se involucran dos fases al sistema. Los refinamientos de toda la serie  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) se encuentran en la parte de Anexo I, presentando sistemas con una sola fase perovskita para un rango de contenido de Calcio de  $x=0.1$  a  $x=0.4$  y 2 fases, perovskita-brownmillerita para contenidos desde  $x=0.5$  hasta  $x=0.9$  de Calcio.

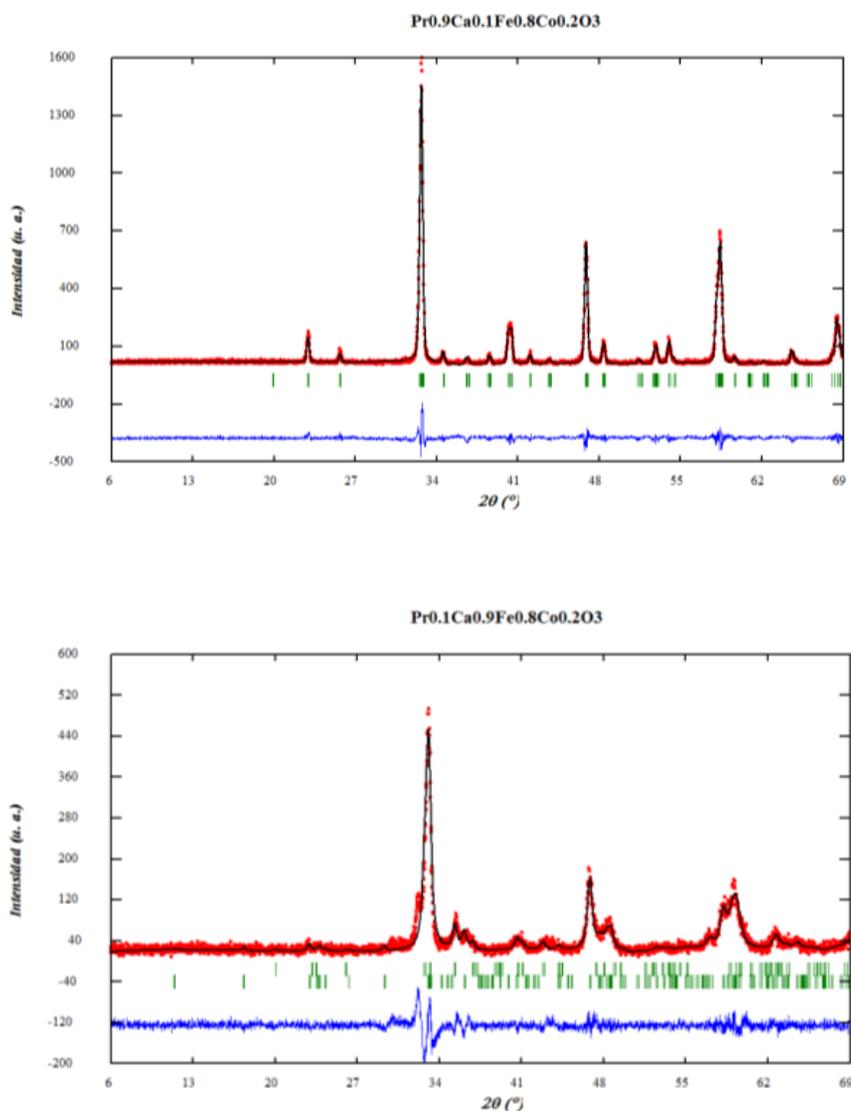


Figura 29. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para las fases  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  y  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

En la Figura 30 se muestran los parámetros de celda y el volumen de la celda unidad en función del contenido de Ca en los sistemas  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ).

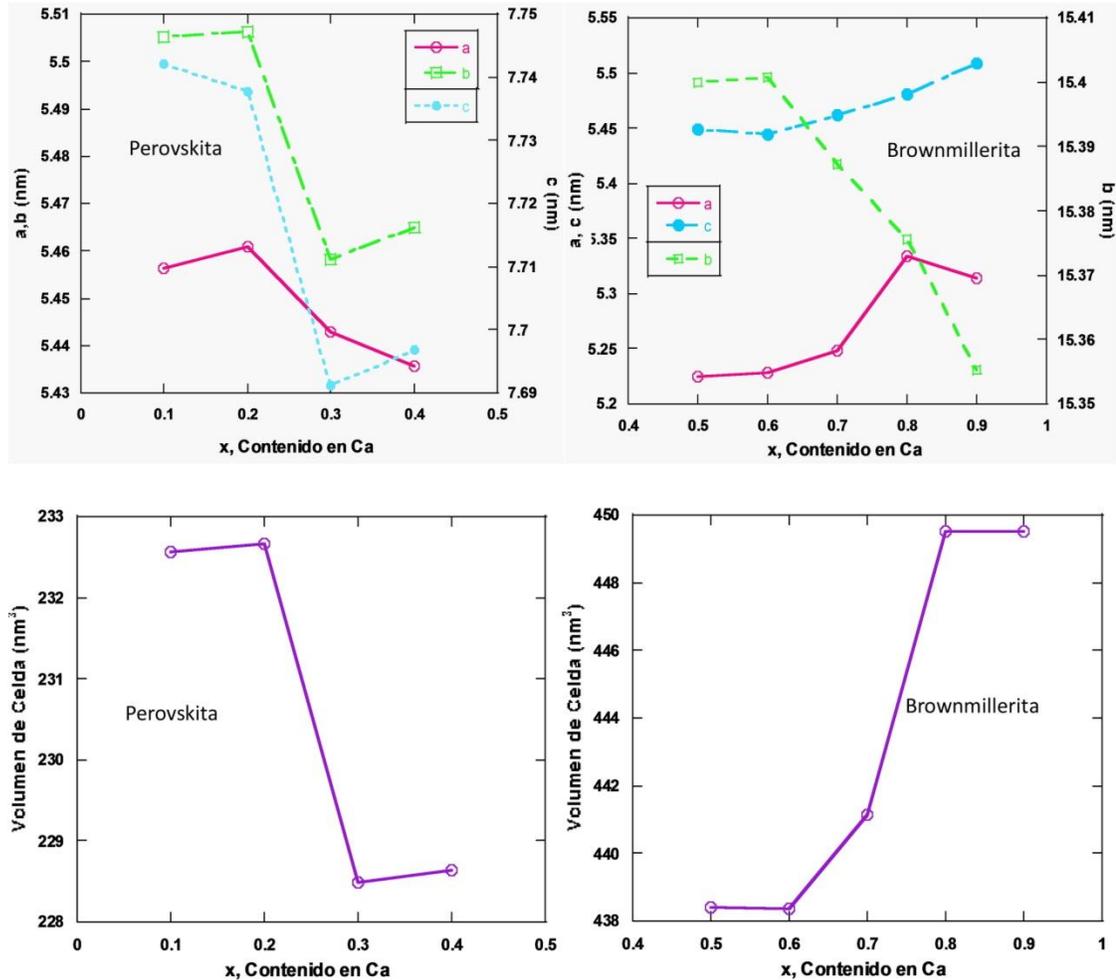


Figura 30. Parámetros de celda y el volumen de la celda unidad en función del contenido de Ca.

En la gráfica se aprecia un incremento considerable en el volumen de la celda, lo que manifiesta que la estructura sufre una expansión con la introducción de Ca. De igual manera se observa que el parámetro que tiene la mayor influencia con respecto al incremento del volumen es el parámetro b en donde con el incremento de calcio a  $x = 0.5$  se da el abrupto cambio de la estructura.

Al introducir Ca ( $r=1.34$ ) en la posición del Pr ( $r=1.179$ ) se está sustituyendo con un catión de mayor tamaño en la posición del lantánido, lo que explica que se produzca una expansión en la celda. Otra razón que contribuye al aumento en el volumen de la celda son las sustituciones de un catión  $\text{Pr}^{3+}$  por otro catión  $\text{Ca}^{2+}$  de menor carga, ya que se produce una oxidación del  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r=0.645$ ) a  $\text{Fe}^{4+}$  ( $r=0.585$ ) para poder compensar la neutralidad de cargas.

De acuerdo a los difractogramas un porcentaje mayor o igual a  $x=0.1$  y menor o igual a  $x=0.4$  da como resultado una única fase con estructura tipo perovskita. Los porcentajes de perovskita y brownmillerita se ilustran en la Figura 31 y en la Tabla 4 se muestran los valores de los porcentajes de las fases y tamaño de cristal obtenido mediante las ecuaciones de Scherrer calculado con el software XRD (Materials Data, Inc.) Jade 5.0, este programa calcula el tamaño de cristal promedio a partir de la fórmula de Scherrer para cada pico de difracción.

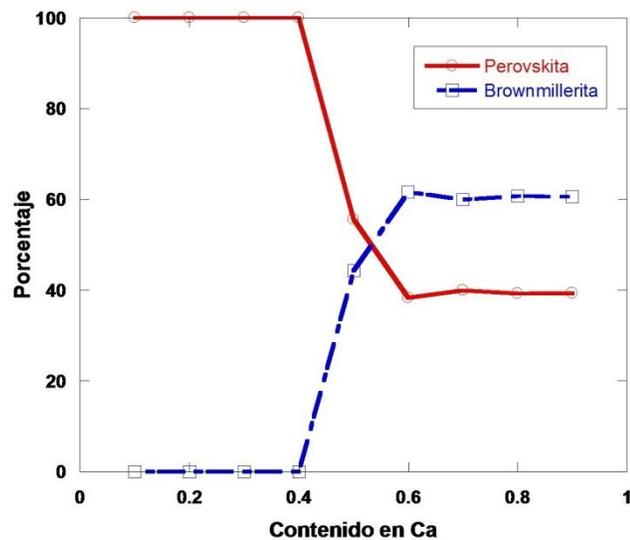


Figura 31. Gráfica porcentajes de fases presentes en el sistema.

**Tabla 4. Parámetros de celda, porcentajes de fases y aproximación de tamaño de cristal para los sistemas ortorrómbicos sintetizados.**

Material	a (nm)	b (nm)	c (nm)	% Fases		Tamaño de cristal (nm)
				Perovskita	Brownmillerita	
$Pr_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	5.45979	5.50461	7.73610	100	0	57.36
$Pr_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	5.46713	5.50986	7.74305	100	0	55.19
$Pr_{0.7}Ca_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	5.43859	5.46383	7.69501	100	0	66.07
$Pr_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	5.43572	5.46512	7.69499	100	0	59.16
$Pr_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	5.43128	5.43981	7.68572	55.66	44.34	64.79
$Pr_{0.4}Ca_{0.6}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	5.43512	5.44085	7.68237	38.37	61.63	65.46
$Pr_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	5.42309	5.40849	7.66910	39.98	60.02	58.90
$Pr_{0.2}Ca_{0.8}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	5.42324	5.40418	7.66430	39.29	60.71	61.06
$Pr_{0.1}Ca_{0.9}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	5.47096	5.39404	7.57663	39.34	60.66	62.58

Pese a los factores de tolerancia calculados, la estructura perovskita se mantiene estable en todo el intervalo de solución sólida; se aprecia que con contenidos superiores a  $x = 0.4$  en calcio, aparece una segunda fase de estructura brownmillerita. Es común que aparezca este polimorfo el cual se puede considerar como una estructura perovskita pero con un sexto de los iones óxido removidos, ya que como se mencionó anteriormente cuando se introduce el calcio en el sistema hay un cambio en las valencia del Fe para mantener la neutralidad del compuesto, provocando a su vez deficiencias de oxígeno que promueven la formación de la brownmillerita. Este tipo de comportamiento ya se había observado para sistemas similares, como el caso de  $Sr_2Fe_2O_5$ , en el que entre la estructura perovskita y brownmillerita pueden existir varios sistemas cristalinos, para entender mejor este cambio estructural Smyth<sup>[77, 78]</sup> introdujo el concepto “Espacio Perovskita” para describir la versatilidad de la familia, es decir del cambio de estructura perovskita ( $A^{2+}B^{4+}O_3$ ) a brownmillerita ( $A^{2+}_2B^{3+}_2O_5$ ). En la Figura 32 se muestran una imagen donde Smyth representa este concepto. En algunas ocasiones la obtención del intervalo completo de las soluciones sólidas no es posible dado que los extremos no presentan

la misma estructura, debido al cambio en la estequiometría de oxígeno del sistema, este ejemplo se muestra en la Figura 33 para el sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  [79].

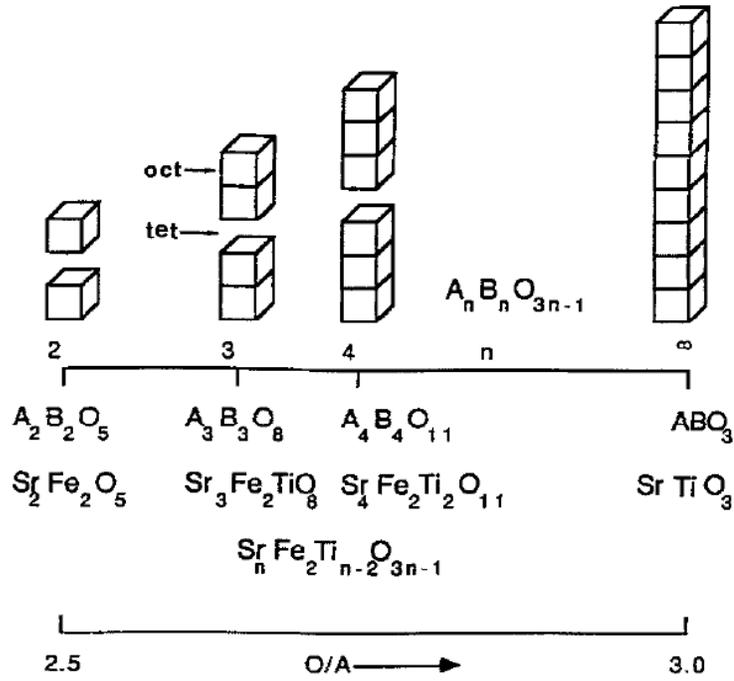


Figura 32. Espacio Perovskita, introducido por D.M. Smyth [77].

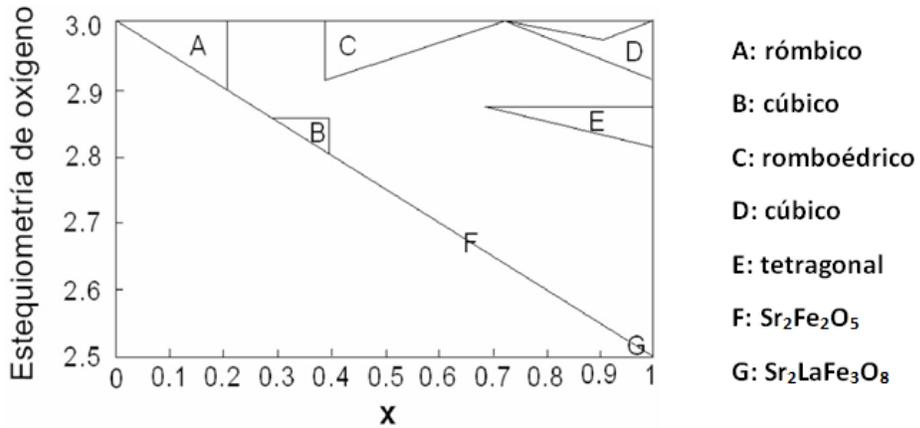


Figura 33. Diagrama de fases correspondiente al sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  [79].

Cuando la proporción de calcio es de  $x = 0.3$  y  $x = 0.4$  no se puede concluir que ya existan trazas de brownmillerita ya que hay una alta cristalinidad en estos materiales; sin embargo, la

presencia de esta fase no se descarta ya que puede existir en una cantidad menor que no puede ser detectable mediante DRX.

La formación de la fase brownmillerita no es del todo un problema, ya que al ser un conductor iónico este favorece el proceso de difusión de los iones óxido a través del material catódico hacia el electrolito. Sin embargo, una alta cantidad de brownmillerita limita los procesos de conducción del cátodo, las investigaciones en este tipo de materiales utilizados como cátodos deben cumplir con ciertas condiciones, entre ellas la conducción electrónica que como mínimo deben ser  $100 \text{ S/cm}^{[23]}$ , y al estar presente un conductor iónico se limita la conducción electrónica por lo que se debe encontrar una combinación adecuada entre estos dos procesos de conducción para lograr un material adecuado.

A partir de una cierta sustitución de calcio, la cantidad de brownmillerita que se forma hasta llegar a  $x=0.9$  se mantiene casi constante dentro de ese intervalo, debido a una disminución de las vacancias de oxígeno.

#### 4.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido.

El tamaño de las partículas es un factor importante que influye en las propiedades electroquímicas de los materiales, mientras menor sea el tamaño de partícula en conjunto con una buena porosidad el material presentará mejores propiedades de conducción; de acuerdo con esto y con el propósito de observar el comportamiento microestructural de las partículas obtenidas se realizó el análisis por microscopía electrónica de barrido, la Figura 34 muestra las micrográficas obtenidas para la composición  $x=0.1$  de Ca.

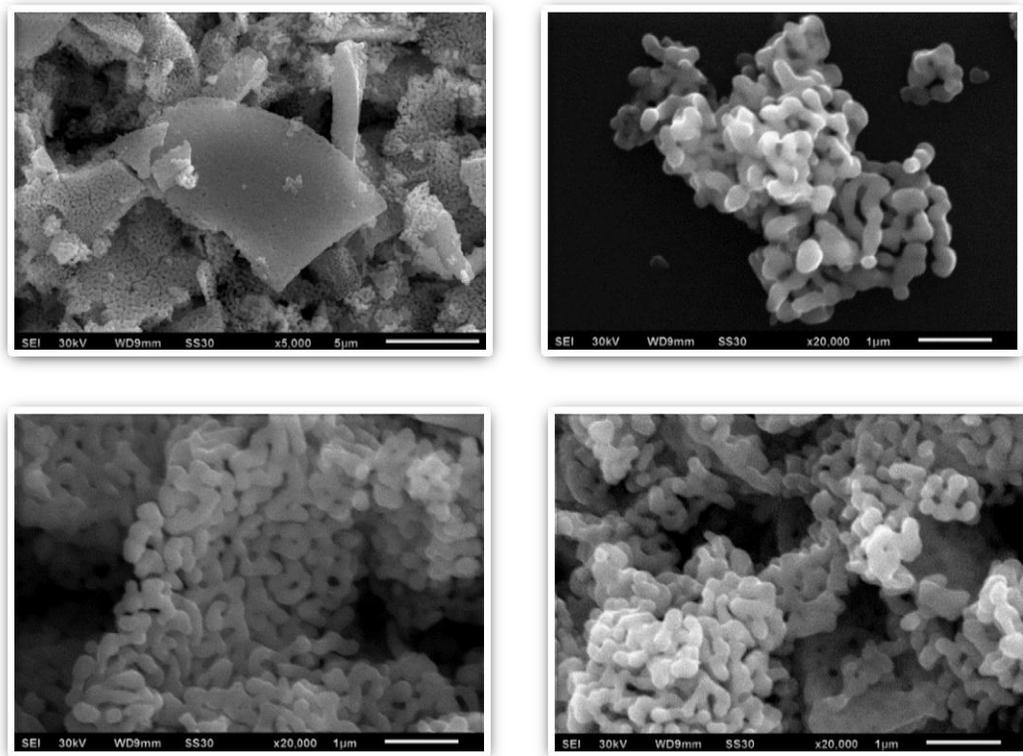


Figura 34. Microscopía Electrónica de Barrido de  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

Las imágenes presentadas en este apartado corresponden a la composición  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  en donde se observa que los polvos obtenidos presentan un tamaño de grano que tienen una morfología irregular obteniéndose tamaños de 200 nanómetros hasta 1

micra; las partículas tienen forma irregular que tienden a la aglomeración debido a los tratamientos térmicos. Anteriormente se mencionó que tamaños de partícula pequeña tienen un efecto positivo sobre las propiedades conductoras. En este caso al tener aglomerados de partículas es de esperar una conductividad más baja.

La Figura 35 corresponde a las micrografías que muestran el comportamiento microestructural de los materiales a medida que se incrementa la concentración de Calcio. En las micrografías obtenidas de los incisos del a) al c), se observa que la porosidad de los materiales disminuye a medida que el contenido de calcio es mayor a  $x=0.5$  (inciso c), además del incremento en la formación de aglomerados. Esto se debe probablemente a que a mayores cantidades de Ca, el sistema adquiere una menor temperatura de sinterización, provocando la aglomeración de las partículas. En el caso de este trabajo, todas las muestras recibieron la misma temperatura y tiempo de tratamiento. Trabajos realizados por Ortiz-Vitoriano *et al.*<sup>[80]</sup> de sistemas similares con calcio ( $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ), reportaron que con el aumento de la cantidad de calcio, las partículas tienden a la formación de conglomerados, y que bajas concentraciones de calcio tienden a la formación de partículas pequeñas con tamaños entre 30 y 40 nm con gran porosidad, lo cual concuerda con lo encontrado en este trabajo.

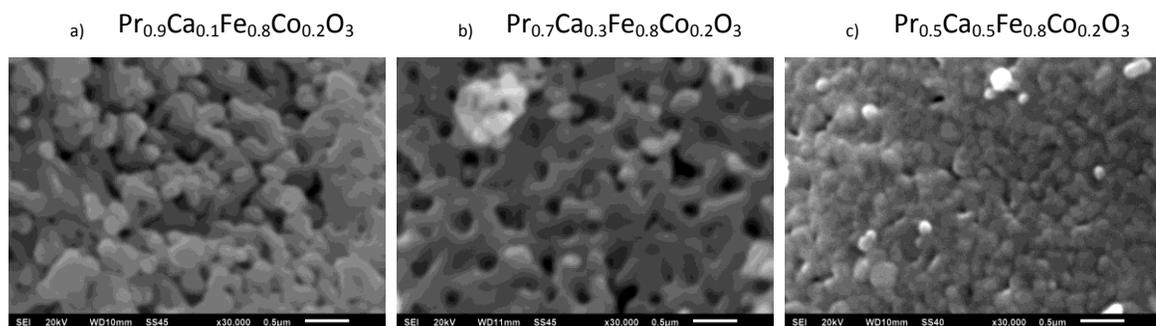


Figura 35. Micrografías del comportamiento estructural con el incremento en Calcio.

Otra forma de determinar los tamaños de partículas de las muestras fue mediante el análisis de distribución del tamaño de partícula para todas las composiciones utilizando el equipo Mastersizer. Los resultados indican una relación de tamaños de acuerdo a lo calculado mediante las ecuaciones de Scherrer, a pesar de que los porcentajes son pequeños se puede observar la presencia de partículas de tamaños que oscilan alrededor de los 20 a 100 nm, aunque en las gráficas se muestran tamaños mayores a 1 micra estas no corresponden a los tamaños de partícula sino de aglomeraciones presentes en el medio debido a problemas asociados en la disgregación de la muestra. El tamaño de grano promedio se encuentra alrededor de 60 nm, en la Figura 36 se esquematizan los tamaños de grano promedio para la composición  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , se obtuvieron resultados similares para todas las composiciones de la serie, estos gráficos se incluyen en el Anexo II.

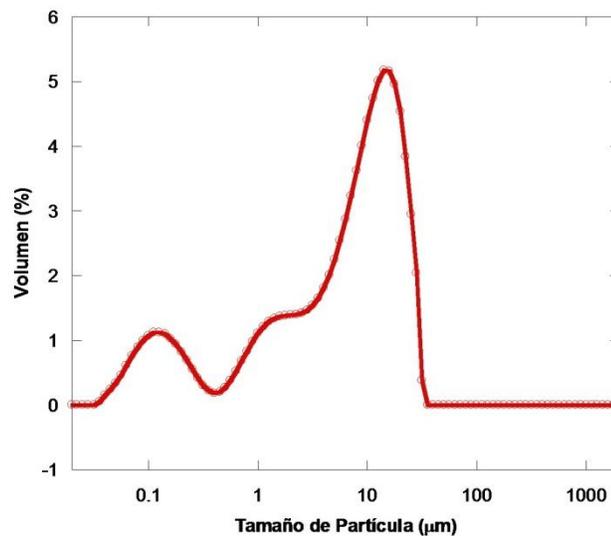


Figura 36. Distribución de tamaño de partícula de la composición  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

## **4.2 Compatibilidad de los materiales con los electrolitos**

Otro de los aspectos importantes fue el estudio de compatibilidad de los compuestos sintetizados en contacto con un material de electrolito, con el objetivo de determinar la posible formación de otros compuestos en las interfases de los materiales que pudieran perjudicar la conducción eléctrica, haciendo que el material no sea óptimo para su utilización como cátodo en una SOFC.

### **4.2.1 Compatibilidad Química**

Se realizó el estudio de compatibilidad química de los compuestos sintetizados con el electrolito SDC - Ceria Dopada con Samaria (electrolito empleado a temperaturas intermedias).

Para poder identificar la posible formación de otras fases cristalinas, posterior a cada tratamiento se realizó un análisis por difracción de rayos X de una parte de las pastillas. Las fases que pueden presentarse en este sistema se pueden clasificar en dos tipos:

- a) Nuevas fases de estructura y composición diferente a la de los materiales en estudio que implican la aparición de nuevos picos en el difractograma,
- b) Formación de soluciones sólidas.- Nuevas fases de composición diferente, pero con la misma estructura que las fases en estudio debido al intercambio de cationes entre ellas, que se aprecian como desplazamientos de los picos.

Por este motivo fue necesario emplear un material de referencia para poder distinguir la posible formación de fases de solución sólida, por lo que se adicionó un 20% en masa de cuarzo a la muestra objeto de estudio para ser analizada por difracción de rayos X.

El difractograma de la Figura 37 muestra la evolución del comportamiento del compuesto  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  a diferentes temperaturas de tratamiento térmico pero con los mismos tiempos de reacción de una semana, en donde se puede observar que este material es estable frente al electrolito SDC hasta una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  debido a que no presenta picos de otras fases; sin embargo, con la adición de cuarzo hubo reactividad entre los materiales y este material referencia, ya que algunos picos corresponden a fases silicato de los diferentes metales, pero no fueron agregadas en este estudio. La serie completa utilizando este electrolito de SDC y el estudio con los electrolitos CGO y YSZ se muestran en el Anexo III.

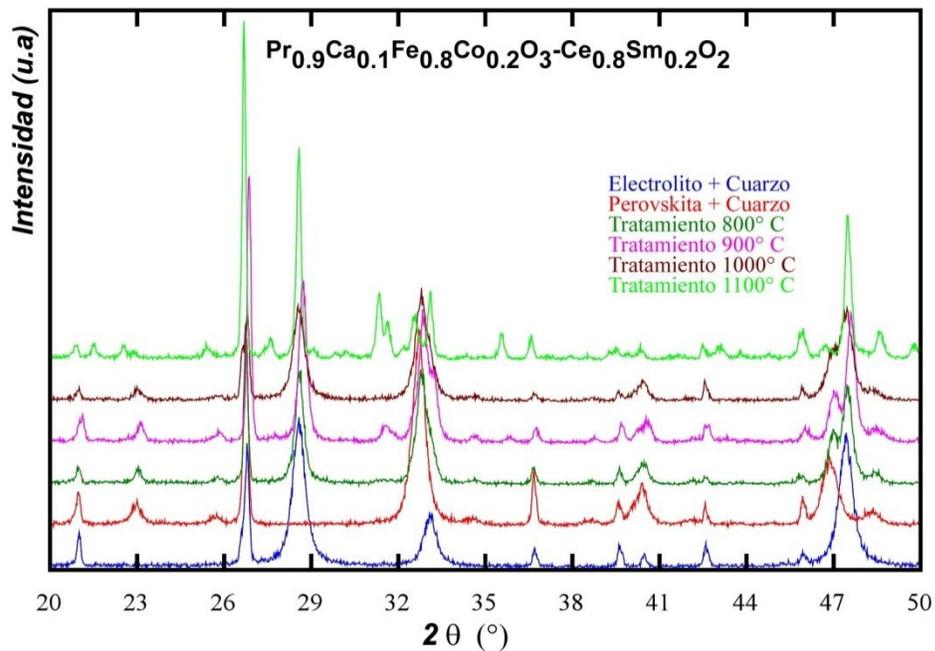
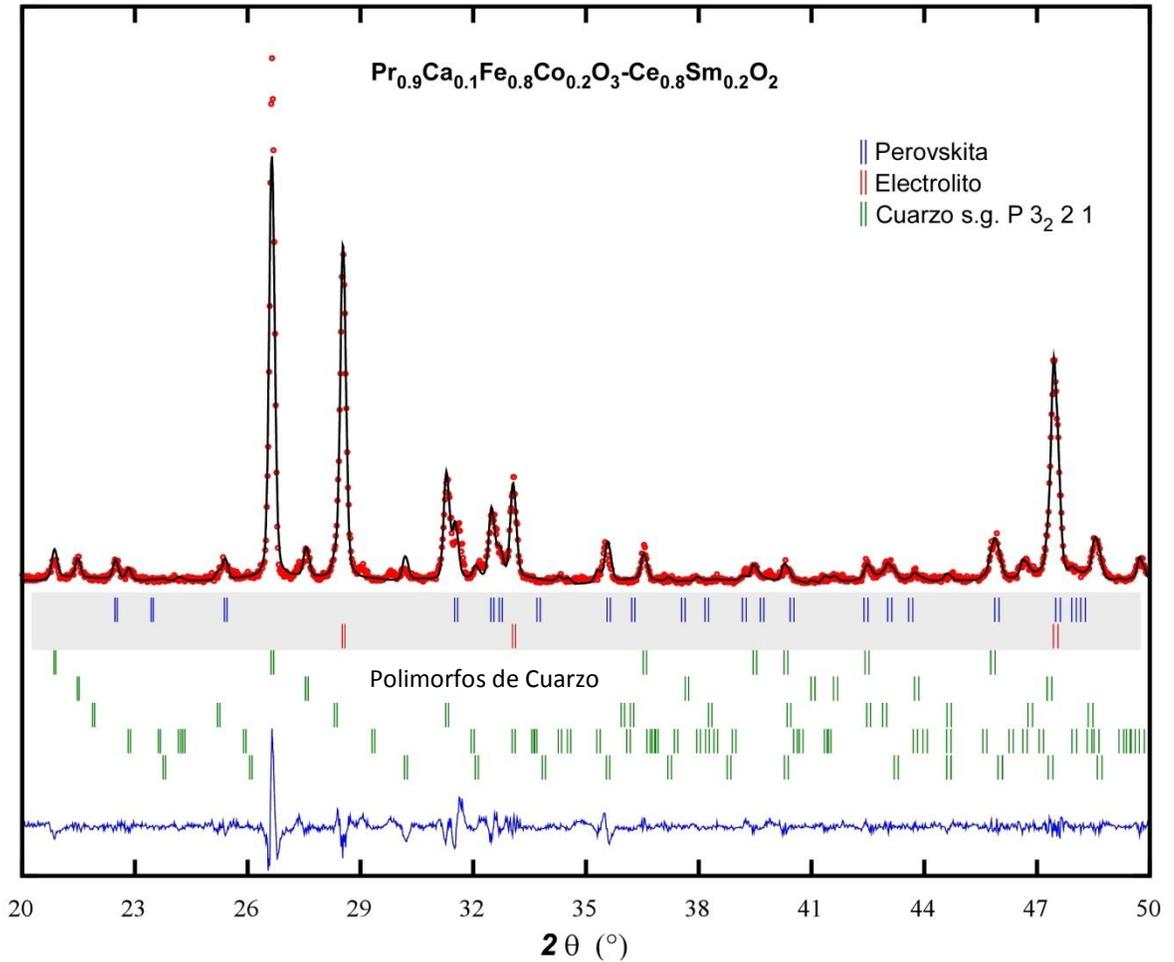


Figura 37. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito SDC a diferentes temperaturas.

En el difractograma de la Figura 38 se muestra el ajuste de la composición  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  frente al electrolito SDC cuando se trató a una temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  durante una semana.

Los picos que se observan son resultado de la adición de cuarzo, lo que en realidad en una celda no ocurriría.



**Figura 38.** Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito SDC a 1100°C.

En este difractograma se puede observar la formación de fases secundarias que contienen Silicio como  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  y otros Silicatos de los metales utilizados, esto debido a la adición de cuarzo como estándar en el sistema; sin embargo estas fases no aparecerían en una celda real ya que el cuarzo se agregó como referencia con el fin de poder observar algún desplazamiento

en las reflexiones debidas a nuevas soluciones sólidas que pudieran estar presentes en nuestro sistema en estudio.

De estos resultados de compatibilidad química se puede apreciar que los compuestos son químicamente estables frente al electrolito SDC hasta una temperatura de trabajo de 1000° C, ya que no se observan cambios en las posiciones de los picos característicos; sin embargo esta estabilidad depende de la concentración de Calcio con la que se trabaje. Esta nula o poca reactividad de los materiales sintetizados con el electrolito SDC contribuye a la disminución de posibles pérdidas de rendimiento de la celda, ya que las medidas de impedancia se realizaron a temperaturas de 850° C y a temperaturas menores descartando la segregación de fases a la hora de realizar los análisis.

#### **4.2.2 Compatibilidad Mecánica**

Las temperaturas utilizadas durante la fabricación y fijación de los componentes de la celda pueden dar lugar a reacciones químicas entre ellos ya que generalmente estas temperaturas son muy elevadas. Las difusiones de las especies pueden modificar las propiedades eléctricas y/o estructurales de los componentes de la celda. El comportamiento de expansión térmica es otra propiedad importante para la aplicación de los materiales para su uso en SOFC. Los valores de CET de las perovskitas se reduce cuando disminuye el radio iónico del ion lantánido. Las pequeñas variaciones que se producen con contenidos de Sr o Co pueden ser compensados con la introducción adecuada de ion lantánido. Pero una cantidad grande de Sr o Co produce altos CET que no son aplicables para SOFC. Una disminución en el CET se puede observar en las

sustituciones de La con Pr o Nd, mientras que otros lantánidos no tienen cambios significativos en el CET<sup>[81]</sup>.

Se ha realizado el análisis de compatibilidad mecánica de todos los compuestos sintetizados puros mediante dilatometría obteniendo los valores que se representan en la Figura 39.

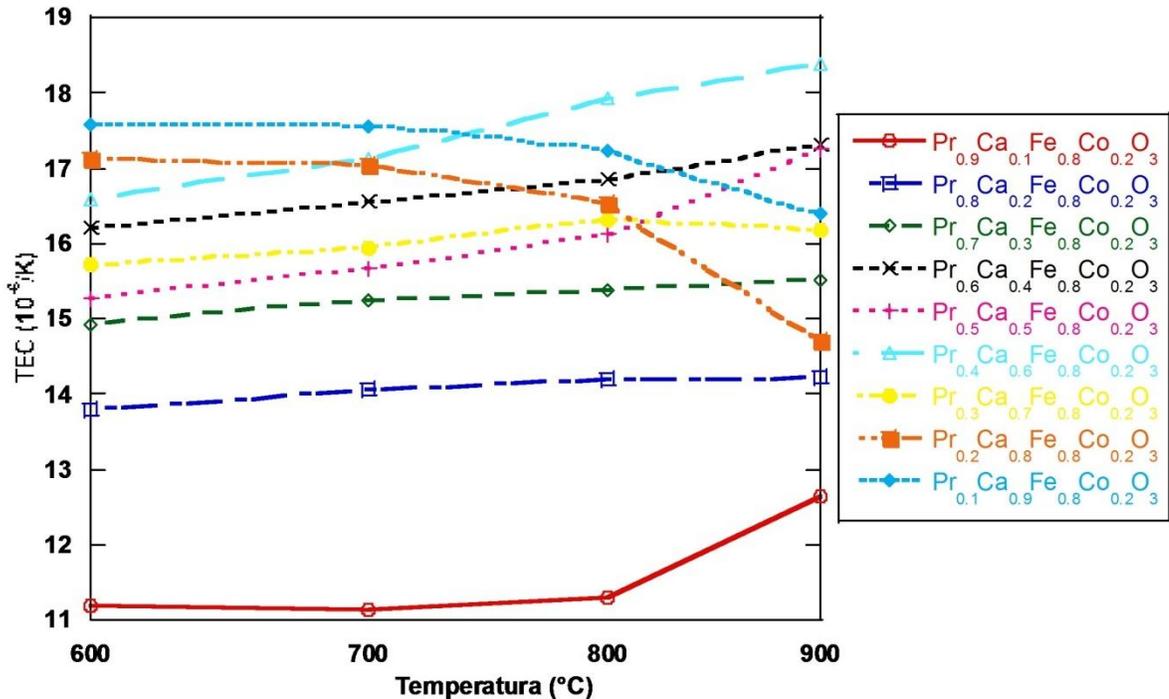


Figura 39. Variación de Coeficientes de Expansión Térmica de la serie  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con respecto a la temperatura.

Los valores de CET de las composiciones  $x=0.2$  y  $x=0.3$  no tienen variación en todo el intervalo de temperatura medida, mientras que para las composiciones restantes hay variaciones en el CET para algunos casos desde  $700^\circ\text{C}$  y para otros en  $800^\circ\text{C}$ , sin embargo no son cambios considerables ya que los valores permanecen en el mismo orden de magnitud. Del análisis realizado se cree que este comportamiento ocurre cuando una segunda fase se presenta, en este caso, cuando la brownmillerita está presente en los sistemas; otra razón de estas variaciones está relacionada con la realización de las pastillas debido a la dificultad que implica

obtener una muestra de un tamaño tan pequeño (menor a 5 mm). De acuerdo a lo obtenido, los valores para la mezcla de fases son aceptables para un material para cátodo usando el electrolito SDC.

En la Figura 40, se muestra el comportamiento del coeficiente de expansión térmica a 800° C con respecto al incremento de la concentración de Calcio en el sistema. A medida que aumenta el contenido en Calcio el valor de CET aumenta desde  $11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  para la fase con  $x=0.1$  hasta  $15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  para  $x=0.3$ . Entre  $x=0.4$  y  $x=0.9$  el CET fluctúa entre  $16$  y  $17 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Esto es debido a que a partir de  $x=0.5$  tenemos además de la estructura perovskita la aparición de la fase de brownmillerita que favorece esta estabilización del CET, aunque para  $x=0.4$  de Calcio no se alcanza a detectar la presencia de esta segunda fase.

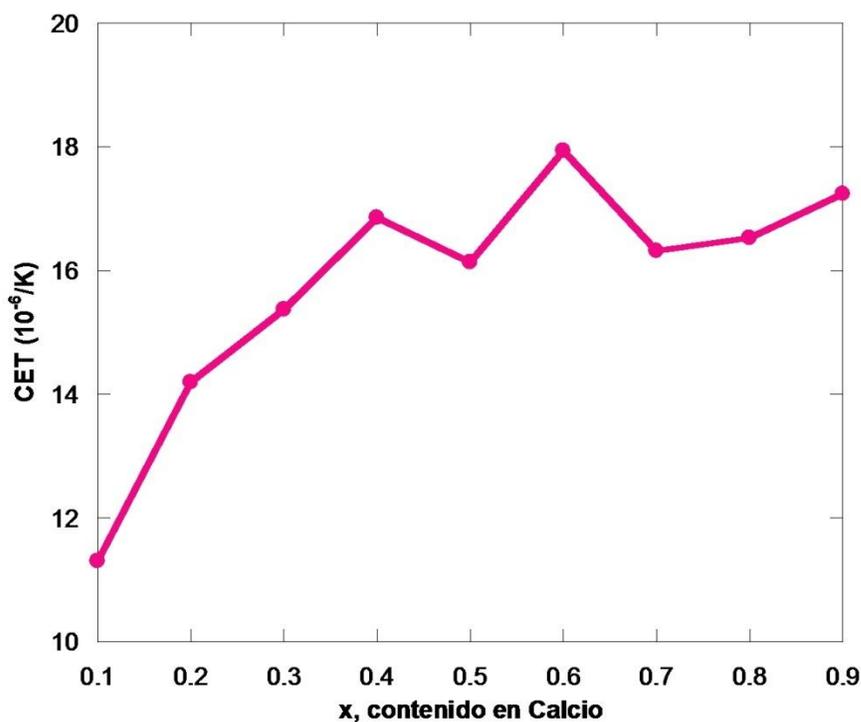


Figura 40. Comportamiento del CET vs el incremento en Calcio a 800° C.

Los coeficientes de expansión térmica (CET) de los materiales catódicos deben estar lo más próximo posible a los CET del interconector, aunque hoy en día hay una gran variedad de aleaciones que pretenden cumplir con los requisitos para materiales utilizables en SOFC<sup>[82]</sup>, además de los interconectores es muy importante encontrar un electrolito óptimo para los electrodos que se desean utilizar a fin de minimizar el estrés térmico durante la fabricación de la celda y la operación del sistema. Si estos CET son muy diferentes, la adherencia entre los materiales sería insuficiente dando lugar a la formación de grietas y posterior falla mecánica del material. Es por eso que se deben encontrar coeficientes de expansión térmica similares a los del resto de los materiales de la celda y que sean resistentes a la fractura.

Existe una cercanía en los valores de 2 de los materiales sintetizados en este trabajo con los electrolitos más habituales en celdas de combustible de óxido sólido, los resultados se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5. Comparación de los valores de CET de los materiales sintetizados vs electrolitos comunes usados en SOFC.**

Electrolito	CET $10^{-6}K^{-1}$	Material sintetizado	CET $10^{-6}K^{-1}$
SDC	13	$P_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	14
CGO	12.5	$P_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	14
YSZ	10	$P_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	11

En principio, las fases de este trabajo no son 100% compatibles mecánicamente con los electrolitos más habituales; este tipo de resultado es el que se obtiene para la mayoría de cobaltitas descritas en la bibliografía<sup>[83, 84]</sup> pero pueden ser mejorados con la introducción de otro ion lantánido en el sistema o mediante la variación de las proporciones de las sustituciones.

### 4.3 Medición de las propiedades de conducción eléctrica.

#### 4.3.1 Medidas de Cuatro Puntas

El método de cuatro puntas se utiliza para la determinación de la conductividad de materiales semiconductores.

En la gráfica de la Figura 41 se muestra la relación entre el contenido de calcio y la conductividad de cada composición con respecto al aumento de la temperatura.

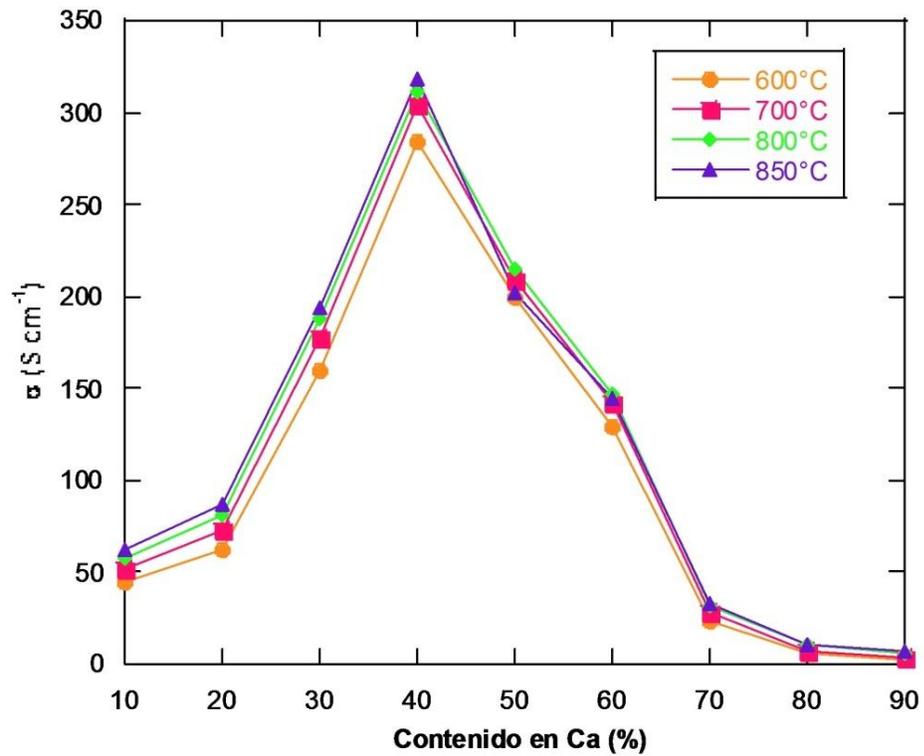


Figura 41. Gráficas de Arrhenius para las fases  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

Para las composiciones  $x=0.1$  y  $x=0.2$  se tienen valores de conductividad cercanos. En estos casos se puede observar fácilmente que la temperatura influye de manera positiva en la respuesta; ya que para estas dos composiciones hay un incremento aproximado de 10 S/cm cuando la temperatura se incrementa cada  $100^{\circ}\text{C}$ .

Cuando el contenido de calcio es de  $x=0.3$  hay un incremento considerable en la conductividad de casi 100 S/cm con respecto a la composición  $x=0.2$ , este incremento es observado para todas las temperaturas hasta llegar a un máximo alrededor de los 200 S/cm para  $x=0.3$  de calcio.

El valor máximo de conductividad se obtuvo para la composición de  $x=0.4$  en contenido de calcio, este máximo se encuentra a  $850^{\circ}\text{C}$  y su respuesta es de 318 S/cm. Es importante señalar que para esta composición se observa que a temperaturas de 700 y 800 los valores de conductividad son similares y se encuentran alrededor de los 300 S/cm.

Se llega al punto en el que la conductividad ya no depende de la temperatura; esto es para composiciones mayores a  $x=0.4$ . De la composición  $x=0.5$  en adelante se observa que la gráfica no sigue la tendencia simétrica que debería tomar al disminuir la conductividad, esto da indicios de que la conducción ya no sólo corresponde a la fase perovskita sino que además a la fase brownmillerita presente en el sistema.

En la composición  $x=0.5$  empieza a observarse que sin importar que la temperatura aumente, el valor de conductividad es prácticamente el mismo, a partir de esta composición y hasta la composición  $x=0.9$  todas las muestras presentan este comportamiento; acompañando esta

tendencia, también se observa que para la composición de  $x=0.9$  la conductividad es muy baja con valores cercanos a los 10 S/cm. Esta disminución de conductividad se debe a que la cantidad de brownmillerita aumenta con respecto al incremento del contenido de calcio, es decir, en el material hay más conducción iónica por parte de la brownmillerita<sup>[85]</sup> que eléctrica propia de la perovskita. En la Tabla 6 se muestran los valores de conductividad de las perovskitas sintetizadas determinados a diferentes temperaturas.

**Tabla 6. Valores de conductividad de perovskitas  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) a diferentes temperaturas.**

T	600°C	T	700°C	T	800°C	T	850°C
XCa	$\sigma$ (S $\text{cm}^{-1}$ )						
0.10	44.81	0.10	51.99	0.10	58.07	0.10	61.89
0.20	62.62	0.20	72.75	0.20	81.2	0.20	86.4
0.30	159.4	0.30	176.94	0.30	188.45	0.30	193.88
0.40	283.88	0.40	304.7	0.40	311.29	0.40	318.15
0.50	199.55	0.50	209.21	0.50	214.87	0.50	201.71
0.60	129.74	0.60	142.34	0.60	146.68	0.60	144.08
0.70	23.28	0.70	28.56	0.70	32.03	0.70	32.48
0.80	5.34	0.80	7.4	0.80	10.32	0.80	11.21
0.90	2.16	0.90	3.91	0.90	6.36	0.90	7.5

### 4.3.2 Espectroscopía de Impedancia Compleja

Se llevó a cabo el estudio de las propiedades de conducción eléctrica de las muestras para una celda simétrica mediante espectroscopía de impedancia compleja.

Es importante el estudio de los diferentes procesos que ocurren en el electrodo, por lo que es importante tomar en cuenta los diferentes semicírculos que se involucran en el proceso. Por este motivo fue necesario realizar un ajuste o simulación de los espectros de impedancia con el circuito eléctrico, donde CPE es un elemento de fase constante, este elemento es utilizado para procesos no ideales; además, toma en cuenta las heterogeneidades de la superficie de la muestra.

En el diagrama Nyquist de la Figura 42 se pueden observar dos semicírculos, que corresponde a un ajuste de un circuito de 3 resistencias y 3 CPE para cada caso, sin incluir la resistencia debida al electrolito.

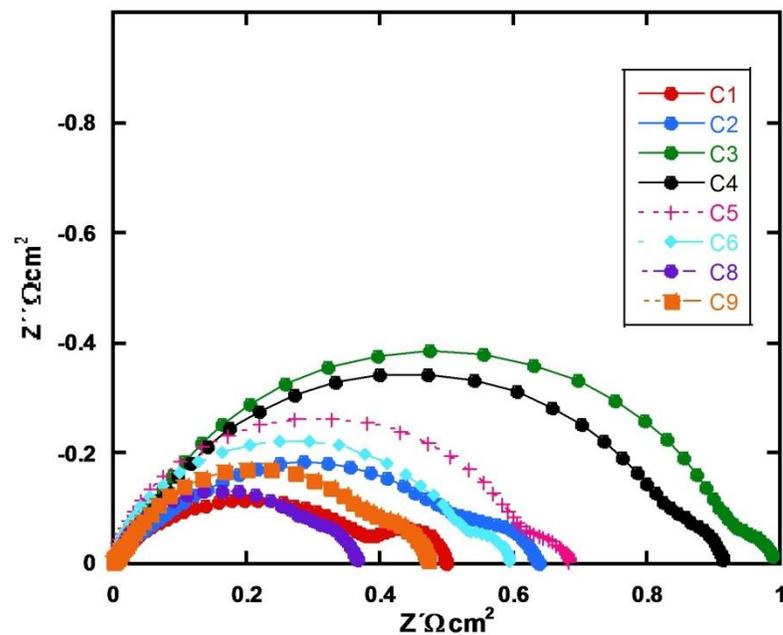


Figura 42. Gráficas Nyquist de los sistemas medidas a 850° C

A bajas frecuencias se observa un primer semicírculo pequeño, que se debe a la adsorción-disociación del oxígeno a través del electrodo. También se puede observar un segundo semicírculo que contribuye en gran parte a la resistencia total del proceso del electrodo, este semicírculo es debido al proceso de difusión de los iones  $O^{2-}$  a través del material hacia el electrolito. Y por último un semicírculo muy pequeño que está traslapado con el semicírculo mayor, se debe a la interfase electrodo-electrolito. En la Figura 43 se muestra el circuito equivalente que se usó para realizar el ajuste de los espectros de impedancia.

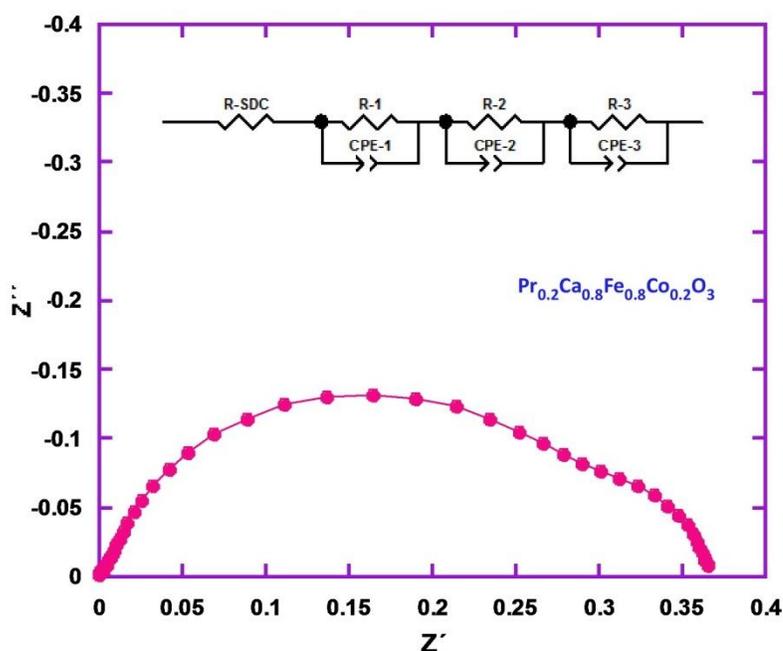


Figura 43. Diagrama de Nyquist donde se observa el circuito equivalente usado para el ajuste del espectro.

Tomando en cuenta estos diagramas, se procedió a calcular los valores de resistencia de área específica para cada material, mediante los valores calculados a partir de la diferencia del corte del eje real de frecuencias bajas a frecuencias altas.

En la figura 44, se aprecia la evolución de la Rp o ASR en función del dopaje en Ca a 850 °C. Entre x=0.1 y x=0.3 se observa un aumento de la resistencia para disminuir hasta x=0.8. Esta disminución puede ser debida a la aparición de la segunda fase brownmillerita que aporta una conducción iónica que convierte al material catódico en un conductor mixto MIEC.

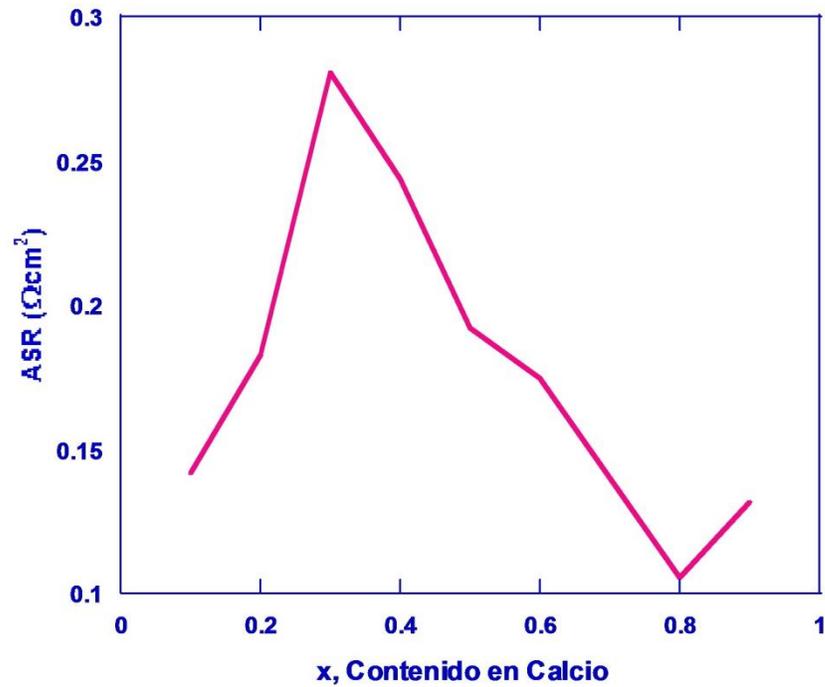


Figura 44. Valores de ASR de la serie  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  obtenidos tras 2 horas a 850° C.

De acuerdo a los valores de resistencia de área específica, la composición que tiene un mejor comportamiento es la que contiene x=0.8 de Ca con un ASR = 0.10 ohm·cm<sup>2</sup> a 850 °C. En la Figura 45 se muestra una gráfica de Arrhenius para esta composición.

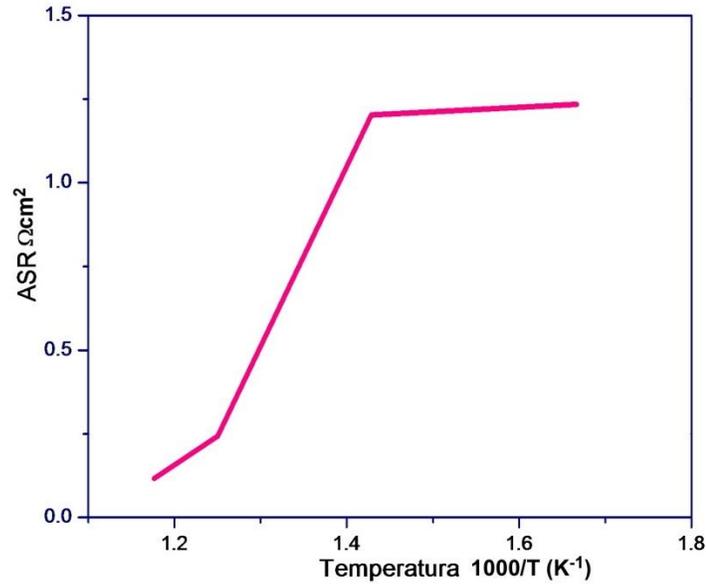


Figura 45. Gráfica de Arrhenius de los valores de ASR obtenidos para la fase  $\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

De la gráfica de Arrhenius se observa que a medida que se incrementa la temperatura el valor de ASR tiene una notable disminución, llegando hasta valores de  $0.11 \Omega\text{cm}^2$  cuando la temperatura máxima es de  $850^\circ\text{C}$ . Esta gran mejoría es debida a que ocurren procesos que son activados térmicamente, ya que como se observa en la gráfica, al principio cuando comienza a incrementarse la temperatura hay una leve disminución en el ASR, sin embargo, cuando la temperatura se incrementa de  $700$  a  $800^\circ\text{C}$  hay una notable disminución de la resistencia, debida a la movilidad de los electrones, es decir que el sistema presenta una buena conducción electrónica en ese intervalo. Pero cuando la temperatura se incrementa de  $800$  a  $850^\circ\text{C}$  este cambio ya no es tan notable, y es porque el material ya no se rige por el proceso de conducción por electrones sino por la conducción iónica, debida en gran parte por la aparición de la fase brownmillerita la cual tiene la propiedad de ser conductor iónico; este proceso requiere de una mayor temperatura para una mejor movilidad de los iones.

Para esta misma fase se ha realizado el estudio de ASR tanto en modo de enfriamiento como de calentamiento, sin embargo no hay un cambio considerable en los valores, por lo que este compuesto es estable a una temperatura a lo largo de 20 horas de medición, estos valores se muestran en la Tabla 7.

**Tabla 7. Valores de ASR de calentamiento y enfriamiento.**

Temperatura °C	ASR (Calentamiento) $\Omega\text{cm}^2$	ASR (Enfriamiento) $\Omega\text{cm}^2$
600	6.4051	1.2347
700	0.9484	1.2024
800	0.1895	0.2430
850	0.1051	0.1165

Como se observa en la Tabla 6, los valores obtenidos de ASR son muy similares comparando las temperaturas de calentamiento y enfriamiento. Sin embargo, la primera medición que se obtiene a 600°C es un poco alta comparada con los siguientes valores, esto es porque la medición se empieza desde temperatura ambiente hasta 600°C y en este principio el material apenas empieza a activarse térmicamente para luego presentar un comportamiento de disminución de ASR que depende del incremento en la temperatura de medición hasta llegar al límite de máxima conducción electrónica y después continuar con los procesos de conducción iónica que requieren mayores temperaturas.

Los valores bajos de ASR de la composición con  $x=0.8$  en Calcio nos indican que por un lado la aparición de la segunda fase de estructura brownmillerita acompañando a la perovskita, lejos de empeorar el comportamiento del material, hace que mejore, y por otro lado, confirma que la preparación de composites conductor electrónico/conductor iónico es una excelente alternativa de mejora de las prestaciones electroquímicas de un material para su potencial aplicación como cátodo SOFC.

## CAPÍTULO V

### 5. Conclusiones

- El método sol gel permitió la obtención de la serie  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) a una temperatura de  $650^\circ\text{C}$  con compuestos que cristalizan en un sistema ortorrómbico (Pbnm).
- Por medio de las técnicas de DSC/TG se logró conocer la temperatura de formación de los compuestos; y mediante Espectroscopía de FT-IR se comprobó la ausencia de fases orgánicas que pudieran estar presentes en los óxidos sintetizados.
- El refinamiento de los parámetros estructurales de los difractogramas obtenidos de cada muestra permitió asegurar la formación de las fases  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ), de las cuales para una composición de  $x=0.1$  a  $x=0.4$  en Calcio se obtuvo una única fase perovskita ( $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ), mientras que para composiciones de  $x=0.5$  y mayores, el resultado fue la fase perovskita y su polimorfo brownmillerita ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ).
- La introducción de calcio en el sistema provocó un notable aumento en el volumen de la celda, dando lugar a una expansión de la estructura, debida a que el radio iónico del calcio es mayor al radio iónico del praseodimio.

- El estudio morfológico mostró que con el incremento en la concentración en Calcio, esto es, a partir de una concentración de  $x=0.5$  en adelante, la porosidad de los materiales disminuye, y por lo tanto hay un incremento en la formación de aglomerados.
- Los materiales sintetizados son químicamente compatibles con el electrolito basado en ceria (SDC) hasta la temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ , ya que no hay presencia de fases secundarias en el sistema.
- La fase que presenta la mayor conductividad es aquella con  $x=0.4$  de Calcio obteniendo un valor máximo de conductividad de  $318\text{ S/cm}$  a la temperatura de  $850^{\circ}\text{C}$ .
- De acuerdo con los valores de ASR obtenidos para toda la serie preparada, la fase que presenta una menor resistencia es aquella dopada con  $x=0.8$  en Calcio, utilizando un electrolito basado en Ceria (SDC) de temperatura intermedia.

## CAPÍTULO VI

### 6. Bibliografía

1. Rühl, C. *Statistical Review of World Energy. Full Report 2011*. BP Statistical Review of World Energy 2011 [Marzo-2012]; Available from: <http://www.bp.com/bodycopyarticle.do?categoryId=1&contentId=7052055>.
2. Salaet Fernández, S. and J. Roca Jusmet (2010) *Agotamiento de los combustibles fósiles y emisiones de CO2*. Revista Galega de Economía [en línea] **19**, 20.
3. Verbruggen, A. and M. Al Marchohi, *Views on peak oil and its relation to climate change policy*. Energy Policy, 2010. **38**(10): p. 5572-5581.
4. Hubbert, M.K., *Energy from Fossil Fuels*. Science, 1949. **109**(2823): p. 103-109.
5. Gallagher, B., *Peak oil analyzed with a logistic function and idealized Hubbert curve*. Energy Policy, 2011. **39**(2): p. 790-802.
6. Hemmingsen, E., *At the base of Hubbert's Peak: Grounding the debate on petroleum scarcity*. Geoforum, 2010. **41**(4): p. 531-540.
7. Bardi, U., *Peak oil: The four stages of a new idea*. Energy, 2009. **34**(3): p. 323-326.
8. Dell, R.M. and D.A.J. Rand, *Energy storage — a key technology for global energy sustainability*. Journal of Power Sources, 2001. **100**(1-2): p. 2-17.
9. Arent, D.J., A. Wise, and R. Gelman, *The status and prospects of renewable energy for combating global warming*. Energy Economics, 2011. **33**(4): p. 584-593.
10. Nakicenovic, N., Kram, T., Makarov, A., Sorensen, B., Yokobori, K., Zhou, F. et al., *Energy Scenarios, (Chapter 9)*, in *Energy and the Challenge of Sustainability, World Energy Assessment Report*, J. Goldemberg, Anderson, D., Holdren, J.P., Jefferson, M., Jochem, E., Nakicenovic, N., Reddy, A.K.N., Rogner, H.-H. et al. (eds.), Editor. 2000, UNDP, UNDESA, WEC: New York, NY, USA.
11. Vernon, C., E. Thompson, and S. Cornell, *Carbon dioxide emission scenarios: limitations of the fossil fuel resource*. Procedia Environmental Sciences, 2011. **6**: p. 206-215.
12. Herrera Flores, J., *Programa Especial para el Aprovechamiento de Energías Renovables*, S.d.p.e.y.d. tecnológico, Editor. 2009, Diario Oficial de la Federación: Mexico D.F.
13. Hughes, L. and J. Rudolph, *Future world oil production: growth, plateau, or peak?* Current Opinion in Environmental Sustainability, 2011. **3**(4): p. 225-234.
14. Rifkin, J., *The Hydrogen Economy*. Vol. 4. 2007, New York: Penguin Putnam Inc.
15. Midilli, A., et al., *On hydrogen and hydrogen energy strategies II: future projections affecting global stability and unrest*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005. **9**(3): p. 273-287.
16. Barreto, L., A. Makihiro, and K. Riahi, *The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario*. International Journal of Hydrogen Energy, 2003. **28**(3): p. 267-284.
17. Fantazzini, D., M. Höök, and A. Angelantoni, *Global oil risks in the early 21st century*. Energy Policy, 2011. **39**(12): p. 7865-7873.
18. Hoogers, G., et al., *Fuel Cell Technology Handbook*, ed. G. Hoogers. 2003, Boca Raton London New York Washington, D.C.: CRC PRESS.

19. Shah, R.K., et al., *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, ed. S. Basu. 2007, 233 Spring Street, New York 10013, USA with Anamaya Publishers, New Delhi, India: Springer and Anamaya Publishers.
20. Ghoniem, A.F., *Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, 2011. **37**(1): p. 15-51.
21. Perry, M.L. and T.F. Fuller, *A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(7): p. S59.
22. Ruiz Morales, J.C., et al., *Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)*. segunda ed. 2007: CCPC.
23. Ishihara, T., *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells; Fuel Cells and Hydrogen Energy*, ed. N.P. Bansal. 2009, NASA Glenn Research Center Cleveland, OH 44135: Springer.
24. Ishihara, T., et al., *An intermediate temperature solid oxide fuel cell utilizing superior oxide ion conducting electrolyte, doubly doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite*. Ionics, 1998. **4**(5): p. 395-402.
25. Hou, S., et al., *Defective Ni Perovskites as Cathode Materials in Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells: A Structure-Properties Correlation†*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 1071-1079.
26. Fleig, J., *Solid oxide fuel cell cathodes: Polarization mechanisms and modeling of the electrochemical performance*. Annual Review of Materials Research, 2003. **33**(1): p. 361-382.
27. McEvoy, A.J., Solid State Ionics, 2000. **132**: p. 159-165.
28. Richter, J., et al., *Materials design for perovskite SOFC cathodes*. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 2009. **140**(9): p. 985-999.
29. Vidal, K.L., L.; Arriortua, M.I.; Rojo, T. Gutiérrez, J. y Barandiaran, and J.M., J. Mag. Mag. Mater, 2004. **290**: p. 914-916.
30. Deac, I.G., et al., *Magnetic transitions in the perovskites Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>*. Journal of Physics: Conference Series, 2010. **200**(5): p. 052003.
31. Troyanchuk, I.O., et al., *Crystal structure and the magnetic state of Pr<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>*. JETP Letters, 2008. **87**(6): p. 306-310.
32. Haertling, G.H., Ferroelectrics, 1987. **75**: p. 25-55.
33. Wolfram, T. and Ş.İ.İ. Ellialtıođlu, *Electronic and Optical Properties of D-Band Perovskites*. 2006: Cambridge University Press.
34. Damjanovic, D., Ann. Chim. Sci. Mat, 2001. **26**: p. 99-106.
35. Isupova, L.A., et al., *Synthesis of homogeneous La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> solid solutions by the Pechini method and their activity in methane oxidation*. Kinetics and Catalysis, 2009. **50**(6): p. 886-891.
36. Voorhoeve R. J. H., J.J.D.W.R., J.P. y Gallagher, P.K., Science, 1977. **195**: p. 827-833.
37. Li, C., K.C.K. Soh, and P. Wu, *Formability of ABO<sub>3</sub> perovskites*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **372**(1-2): p. 40-48.
38. Mohammadi, A., et al., *All-Perovskite Solid Oxide Fuel Cells, Synthesis and Characterization*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2009. **6**(2): p. 021308.
39. Johnsson, M. and P. Lemmens, *Crystallography and Chemistry of Perovskites*. ARXIV, 2005. **eprint arXiv:cond-mat/0506606**.
40. Kato, S., et al., *Crystal Structure and Property of Perovskite-Type Oxides Containing Ion Vacancy*. Catalysis Surveys from Asia, 2004. **8**(1): p. 27-34.
41. Aleksandrov, K.S.y.B., V.V., Phys. Solid State, 1997. **39**(5): p. 695-715.
42. Glazer, A.M., Acta Crystallogr. B, 1972. **27**: p. 3384-3392.
43. Glazer, A.M., Acta Crystallogr. A, 1975. **31**: p. 756-762.

44. Grosvenor, A.P., et al., *Effects of bond character on the electronic structure of brownmillerite-phase oxides,  $\text{Ca}_2\text{B}'_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$  ( $\text{B}' = \text{Al}, \text{Ga}$ ): an X-ray absorption and electron energy loss spectroscopic study*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(48): p. 9213.
45. Asenath-Smith, E., et al., *p-Type thermoelectric properties of the oxygen-deficient perovskite  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  in the brownmillerite structure*. Journal of Solid State Chemistry, 2010. **183**(7): p. 1670-1677.
46. Hirabayashi, D., et al., *Formation of brownmillerite type calcium ferrite ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ) and catalytic properties in propylene combustion*. Catalysis Letters, 2006. **110**(3-4): p. 269-274.
47. Westing, G., *A study of sol-gel preparation of Mn-Sb oxides via bimetallic alkoxides or mixed acetate-alkoxide routes*. Chemical Communications, 1994. **4**.
48. Kessler, V.G., et al., *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications*, ed. S. Sakka and H. Kozuka. Vol. 1. 2005, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers.
49. Hench, L.L. and J.K. West, *The sol-gel process*. Chemical Reviews, 1990. **90**(1): p. 33-72.
50. Skinner, S.J., *Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes*. International Journal of Inorganic Materials, 2001. **3**(2): p. 113-121.
51. Jiang, S.P., *Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(21): p. 6799-6833.
52. Sun, C., R. Hui, and J. Roller, *Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **14**(7): p. 1125-1144.
53. Yamamoto, O., *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2423-2435.
54. Chronos, A., et al., *Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **494**(1-2): p. 190-195.
55. Faaland, S., M.A. Einarsrud, and R. Høier, *Reactions between  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$  and  $0.6$ ) and CaO-stabilized  $\text{ZrO}_2$  powder mixtures studied on a nano-meter scale*. Journal of Materials Science Letters, 2000. **19**(15): p. 1379-1381.
56. Ishihara, T.K., Takanari; Matsuda, Hideaki; Takita, Yusaku, *Doped  $\text{PrMnO}_3$  perovskite oxide as a new cathode of solid oxide fuel cells for low temperature operation*. Journal of the Electrochemical Society 1995. **vol. 142**(no. 5): p. 1519-1524.
57. H.R. Rim, S.K.J., E. Jung, J.S Lee, *characteristics of  $\text{Pr}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ) as cathode material in solid oxide fuel cells*. Materials Chemistry and Physics, 1998. **52**: p. 54-59.
58. T. Hyodo, M.H., S. Mitsutake, N. Miura, N. Yamazoe, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997. **27**.
59. Liu, Y., et al.,  *$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0.1-0.5$ ) as the cathode catalyst for a direct borohydride fuel cell*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(7): p. 1854-1858.
60. Cheng, C., et al., *Synthesis of  $\text{LaCoO}_3$  nano-powders by aqueous gel-casting for intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2008. **179**(7-8): p. 282-289.
61. Hansen, K.K., K.V. Hansen, and M. Mogensen, *High-performance Fe-Co-based SOFC cathodes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **14**(11): p. 2107-2112.
62. Jacobson, A.J., *Materials for Solid Oxide Fuel Cells†*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 660-674.

63. Vogt, U.F., et al., *B-site substituted lanthanum strontium ferrites as electrode materials for electrochemical applications*. Pure and Applied Chemistry, 2008. **80**(11): p. 2543-2552.
64. Shao, J., et al., *Investigation of precursors in the preparation of nanostructured  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  via a modified combined complexing method*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **484**(1-2): p. 263-267.
65. Bebelis, S., et al., *Electrochemical characterization of perovskite-based SOFC cathodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 2006. **37**(1): p. 15-20.
66. Yin, Q. and Y.S. Lin, *Effect of dopant addition on oxygen sorption properties of La-Sr-Co-Fe-O perovskite type oxide*. Adsorption, 2006. **12**(5-6): p. 329-338.
67. Magnone, E., E. Traversa, and M. Miyayama, *Nano-sized  $Pr_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$  powders prepared by single-step combustion synthesis for solid oxide fuel cell cathodes*. Journal of Electroceramics, 2009. **24**(2): p. 122-135.
68. Ortiz-Vitoriano, N., et al., *Synthesis and electrochemical performance of  $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) material for solid oxide fuel cell cathode*. Journal of Power Sources, 2009. **192**(1): p. 63-69.
69. Ortiz-Vitoriano, N., et al., *Nanoparticles of  $La_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$  perovskite for solid oxide fuel cell application*. Materials Research Bulletin, 2010. **45**(10): p. 1513-1519.
70. Luo, X., et al., *Impact of the Fe doping on magnetism in perovskite cobaltites*. Physical Review B, 2007. **75**(5).
71. X. G. Luo, X.L., G. Y. Wang, G. Wu and X. H. Chen, *Effect of iron-doping on spin-state transition and ferromagnetism*. Materials Science Strongly Correlated Electrons, 2005.
72. Skoog, D.A.H., F. J.; Nieman, T. A. , "Principios de Análisis Instrumental". quinta edición ed, ed. e. McGraw-Hill.
73. Haines, P., *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, ed. R.S.o. Chemistry. 2002, Cambridge.
74. Topfer, J.D., J.P. y Grenier, J.C., Journal of Materials Chemistry, 1996. **6**(9): p. 1511-1516.
75. Shannon, R.D., *Ionic Radii SHANNON*. Acta Crystallographica, Sección A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 1976. **A32**: p. 751-67.
76. Goldschmidt, V.M.B., T.; Lunde, G. and Zachariasen, W., Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, Matemal.-Naturv. Klasse, 1926. **2**: p. 1-117.
77. Smyth, D.M., Cryst. Latt. Def. Amorph Mat, 1989. **18**: p. 355.
78. Zhang, G.B.S., D.M. , *Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity -  $Ba_2In_2O_5$* . Solid State Ionics, 1995. **82**: p. 161-172.
79. Dann, S.E., et al., *The Effect of Oxygen Stoichiometry on Phase Relations and Structure in the System  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$ )*. Journal of Solid State Chemistry, 1994. **109**(1): p. 134-144.
80. Ortiz-Vitoriano, N., et al., *A novel one step synthesized Co-free perovskite/brownmillerite nanocomposite for solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(26): p. 9682-9691.
81. Tietz, F., *Thermal expansion of SOFC materials*. Ionics, 1999. **5**(1): p. 129-139.
82. Wu, J.L., Xingbo, *Recent Development of SOFC Metallic Interconnect*. Journal of Materials Science and Technology, 2010. **26**(4): p. 293-305.
83. Ding, X., et al., *Characterization and electrochemical performance of  $(Ba_{0.6}Sr_{0.4})_{1-x}La_xCo_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1$ ) cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Materials Research Bulletin, 2010. **45**(9): p. 1271-1277.

84. Zhou, W., R. Ran, and Z. Shao, *Progress in understanding and development of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review*. Journal of Power Sources, 2009. **192**(2): p. 231-246.
85. Shaula, A., et al., *Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under oxidizing conditions*. Solid State Ionics, 2006. **177**(33-34): p. 2923-2930.

## **CAPÍTULO VII**

### **ANEXOS**

---

## Anexo A. Difracción de Rayos X

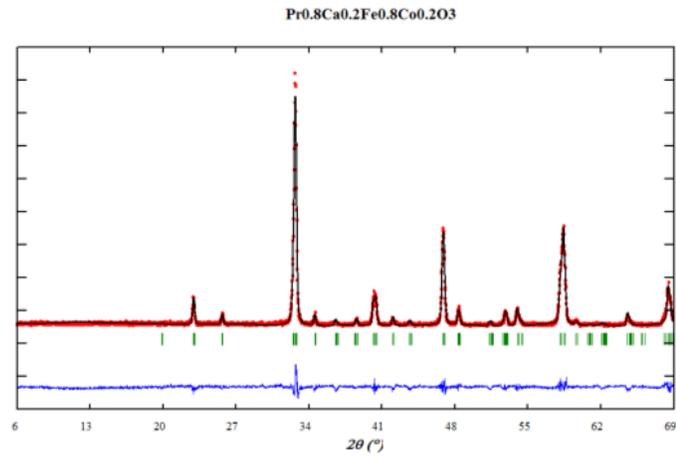


Figura 46. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase  $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

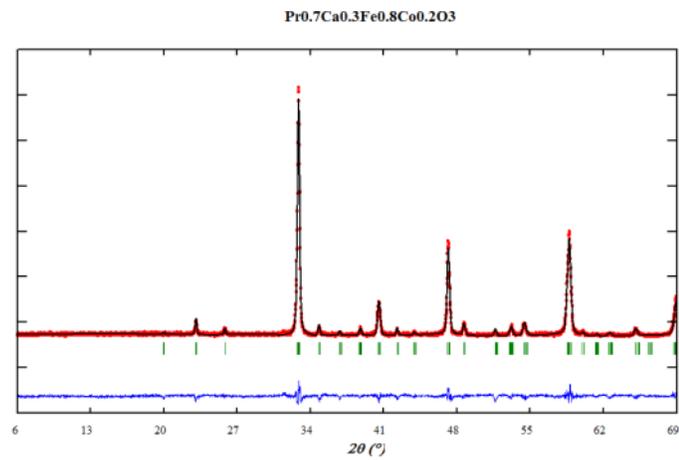


Figura 47. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

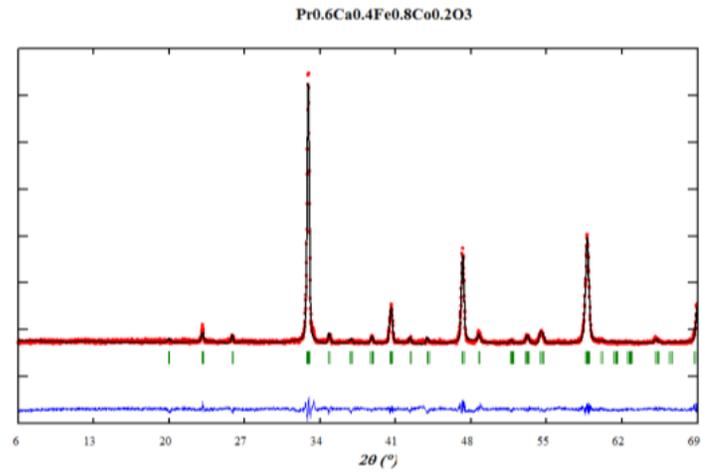


Figura 48. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

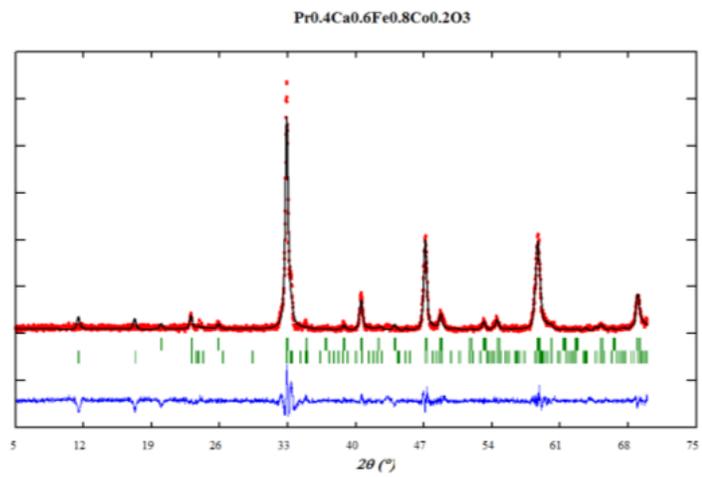


Figura 49. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase  $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

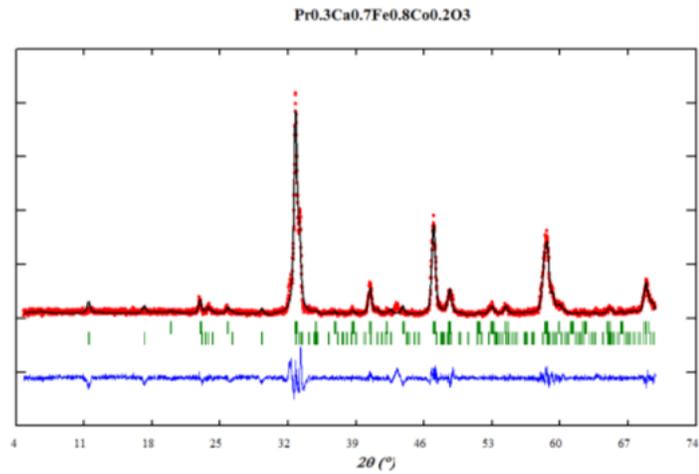


Figura 50. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase  $\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

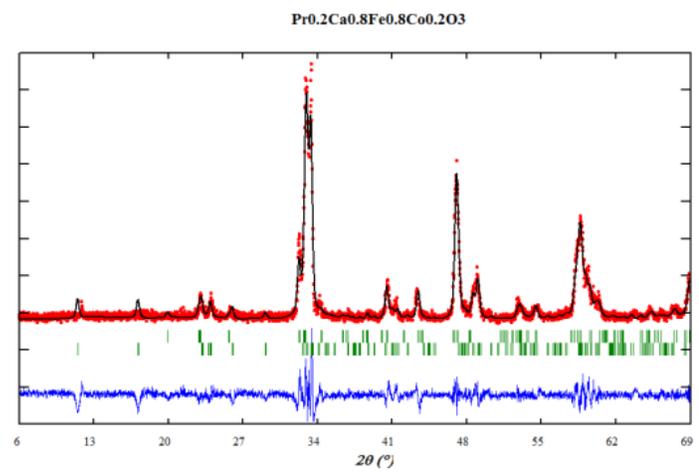


Figura 51. Difractograma observado (cruces), Calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para las fases  $\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

## Anexo B. Distribución de Tamaño de Partícula

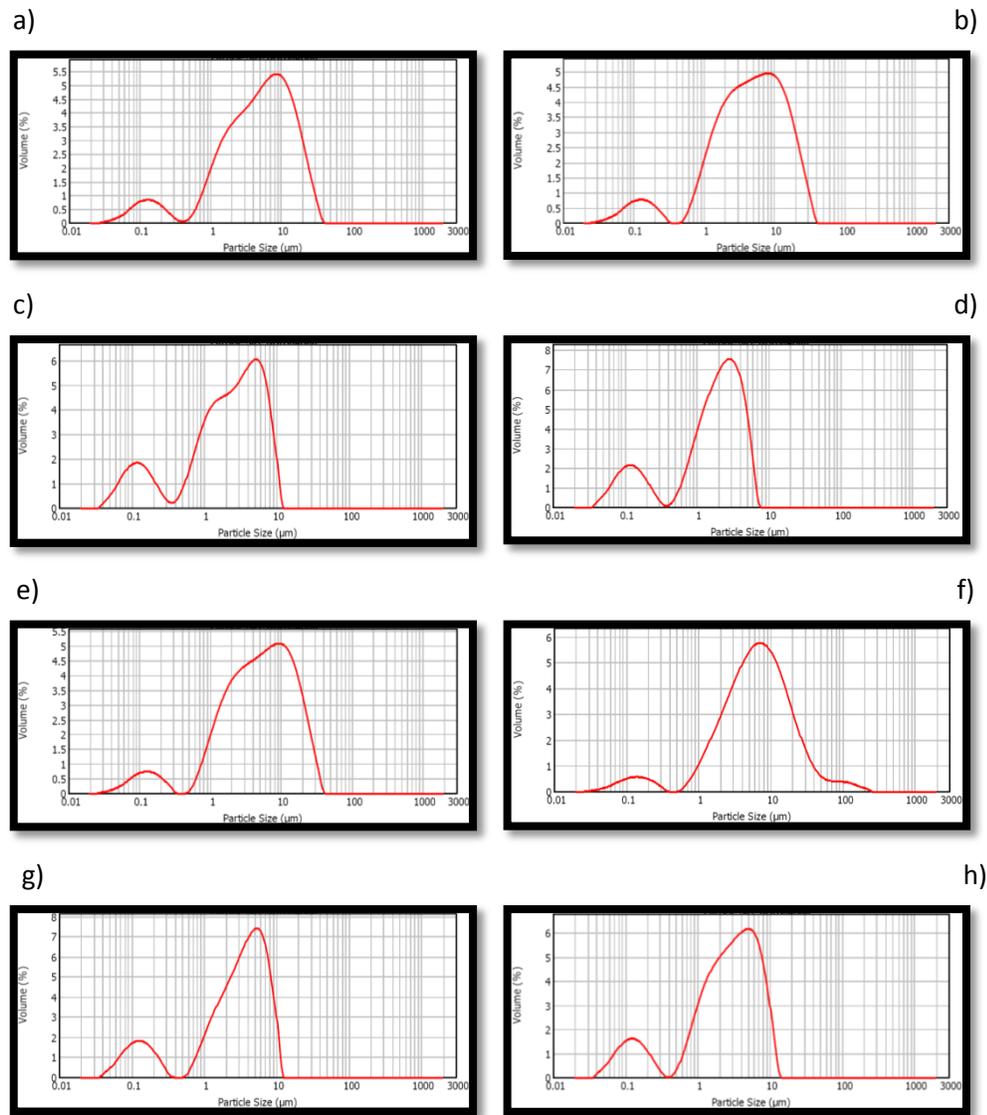


Figura 52. Distribución de Tamaño de partícula. a)  $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , b)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , c)  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , d)  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , e)  $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , f)  $\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , g)  $\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , h)  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ .

## Anexo C. Compatibilidad Química con electrolito SDC (Electrolito de Ceria dopado con Samaria)

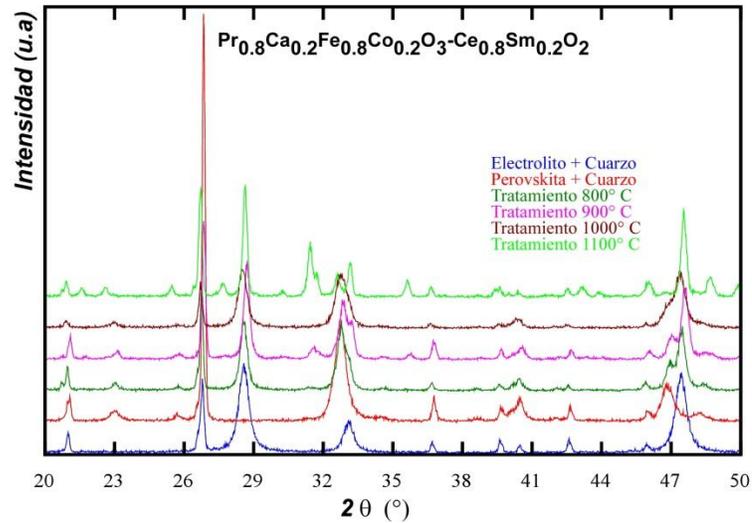


Figura 53. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito SDC a diferentes temperaturas.

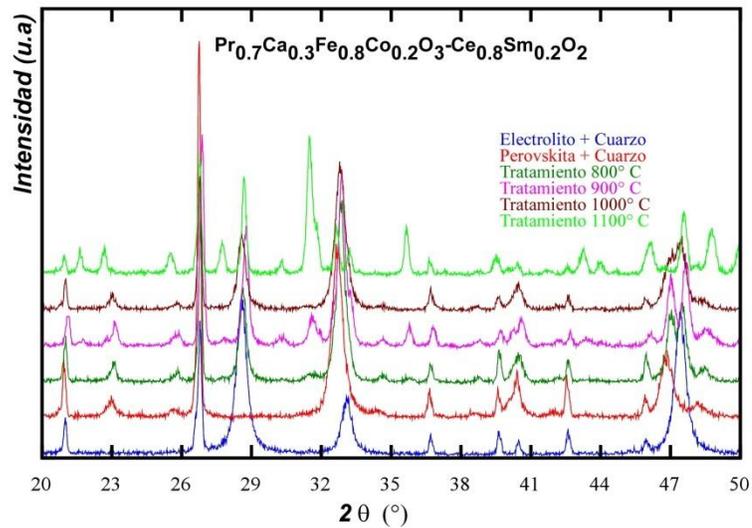


Figura 54. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito SDC a diferentes temperaturas.

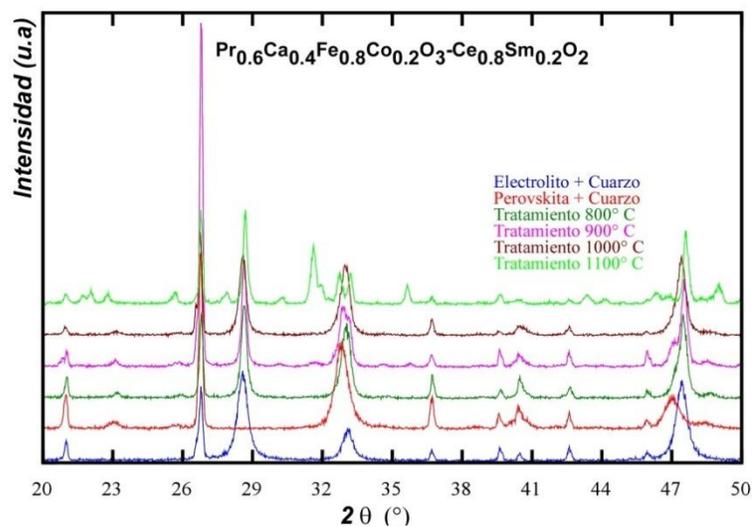


Figura 55. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito SDC a diferentes temperaturas.

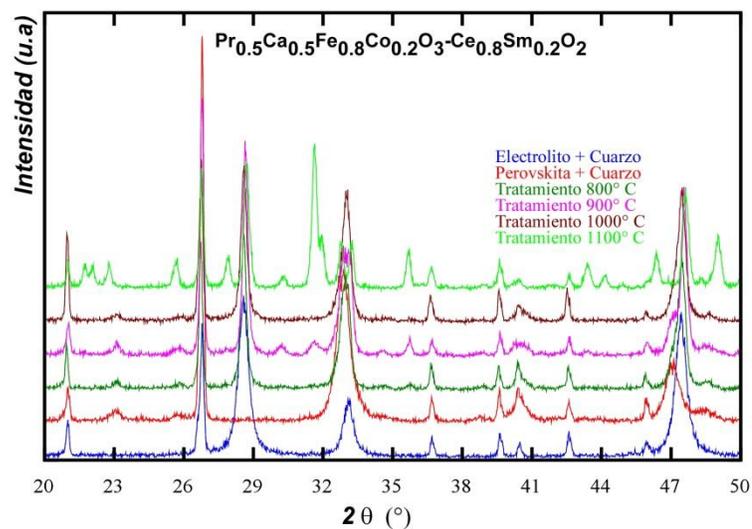


Figura 56. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito SDC a diferentes temperaturas.

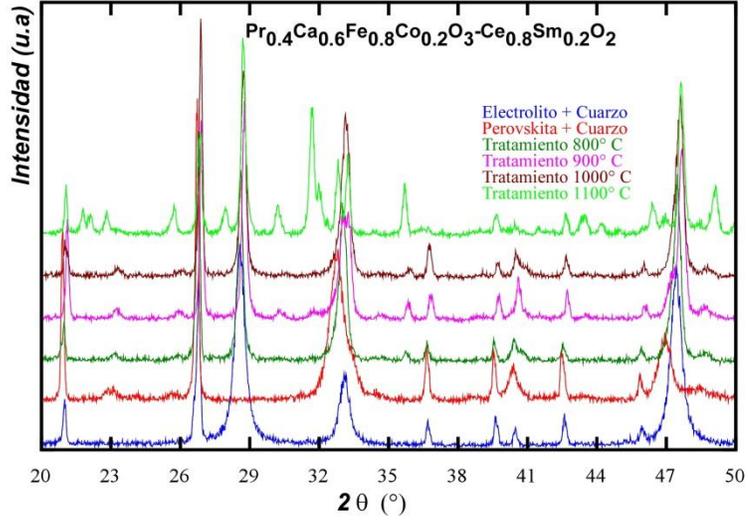


Figura 57. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito SDC a diferentes temperaturas.

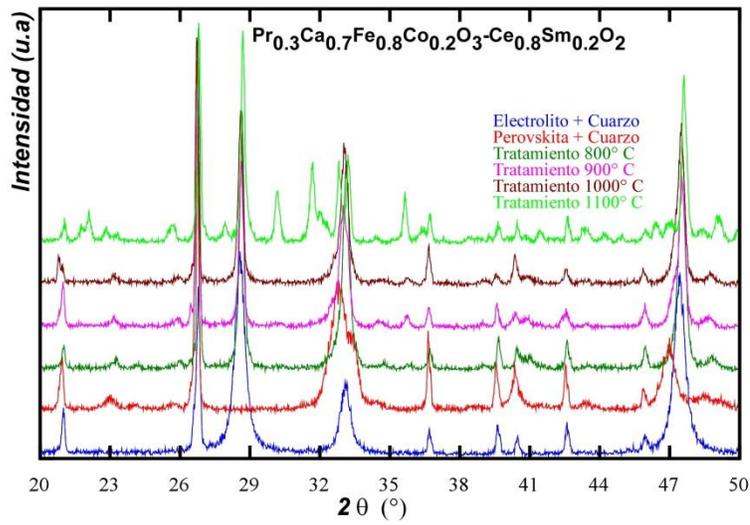


Figura 58. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito SDC a diferentes temperaturas.

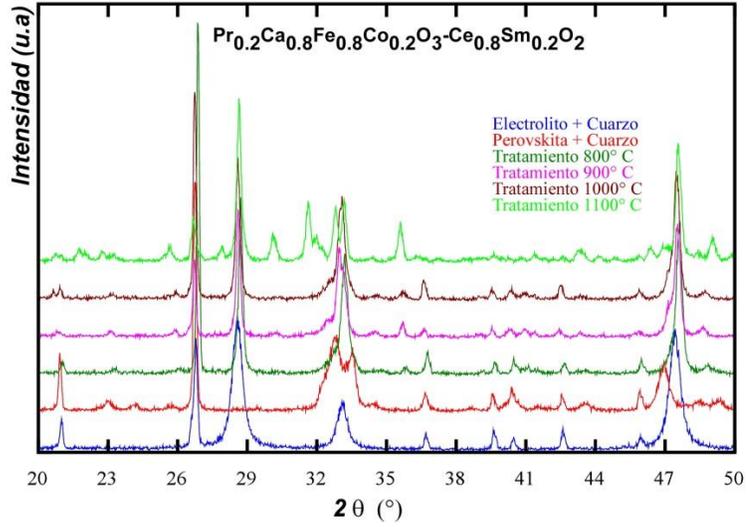


Figura 59. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito SDC a diferentes temperaturas.

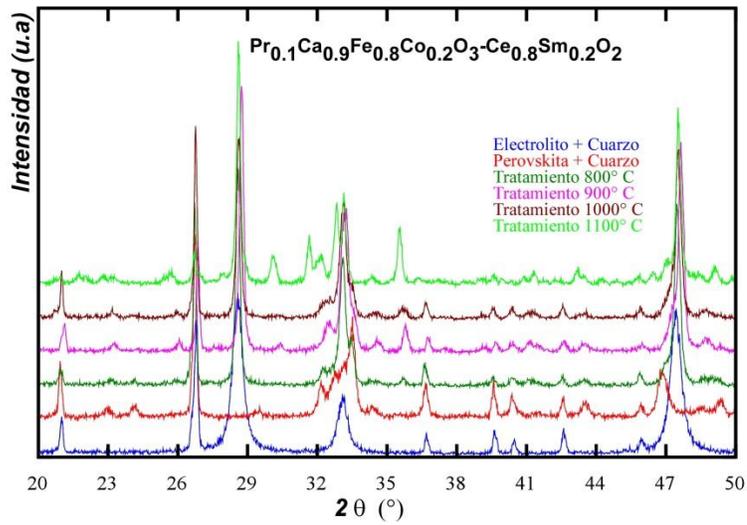


Figura 60. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito SDC a diferentes temperaturas.

## Anexo D. Compatibilidad Química con electrolito YSZ (Electrolito de Zirconia estabilizada con Itria)

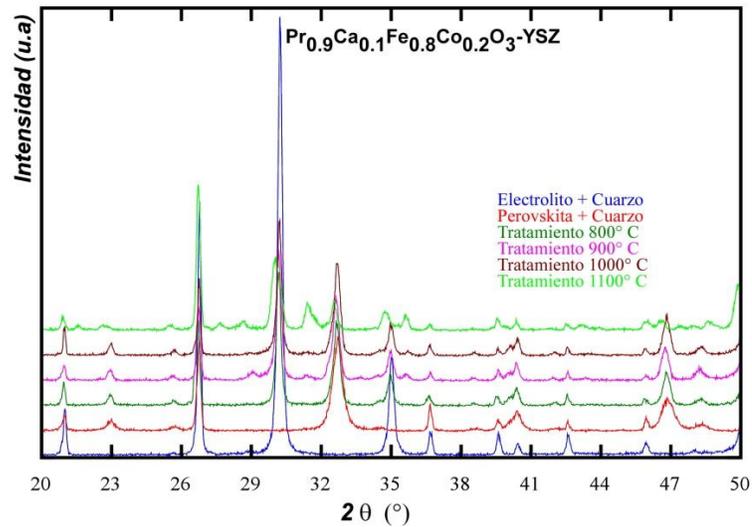


Figura 61. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito YSZ a diferentes temperaturas.

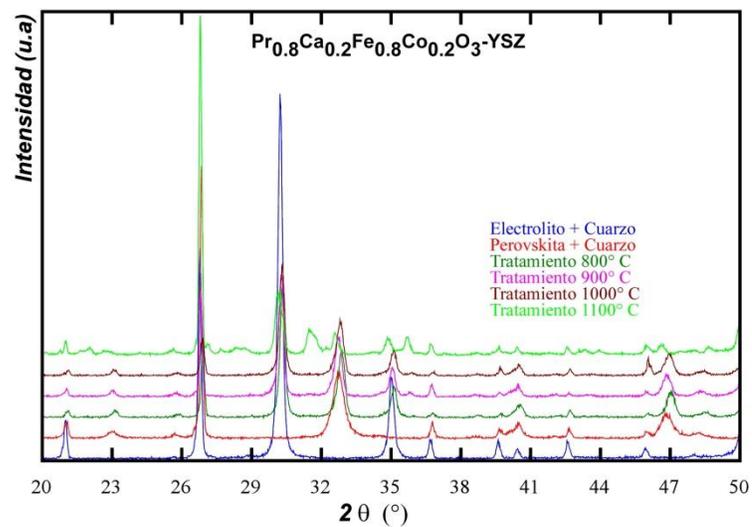


Figura 62. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito YSZ a diferentes temperaturas.

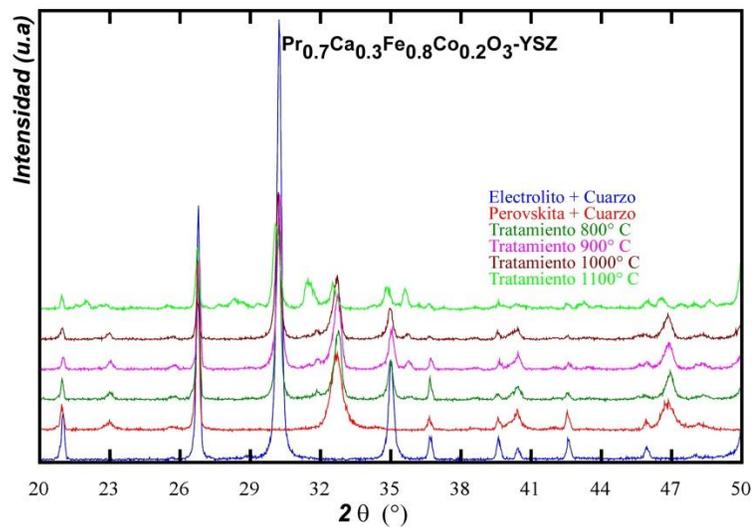


Figura 63. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito YSZ a diferentes temperaturas.

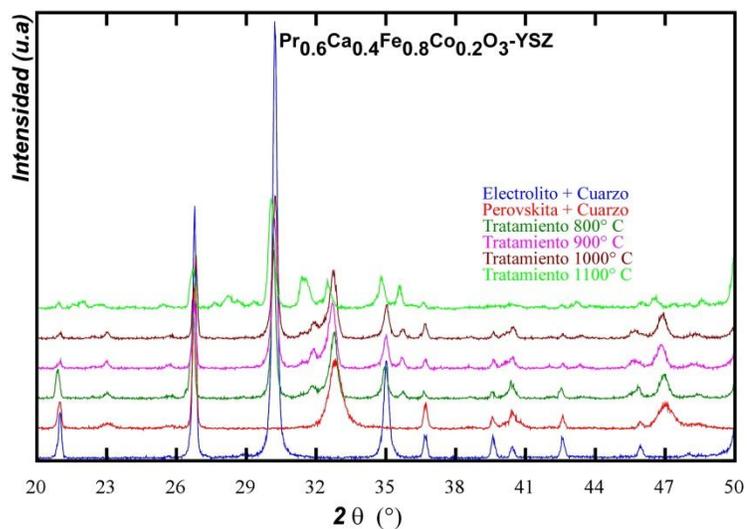


Figura 64. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito YSZ a diferentes temperaturas.

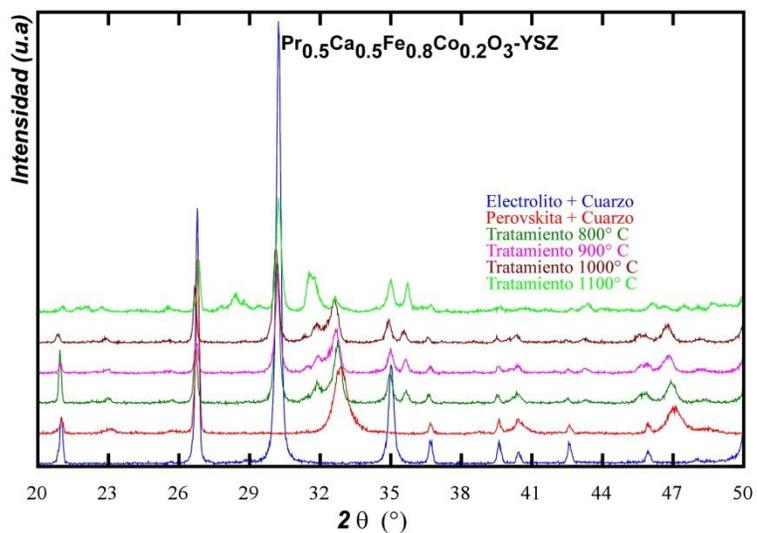


Figura 65. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito YSZ a diferentes temperaturas.

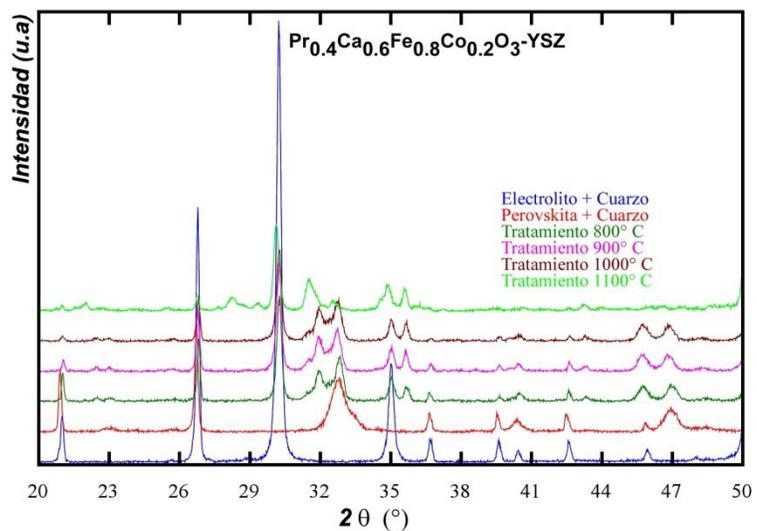


Figura 66. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito YSZ a diferentes temperaturas.

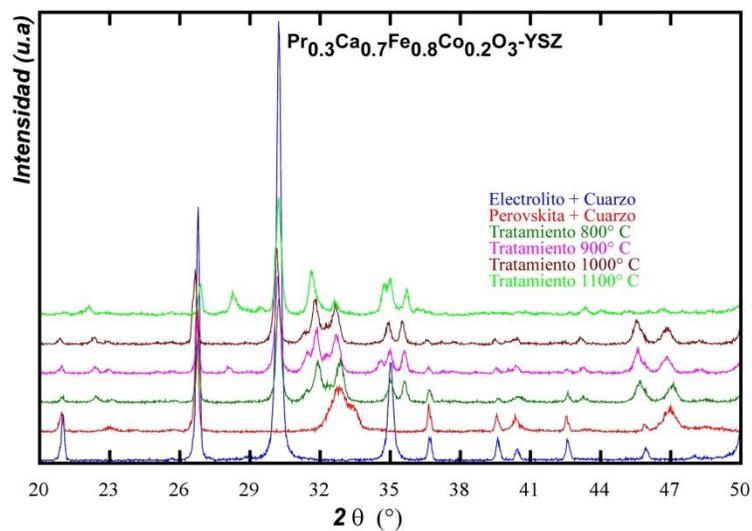


Figura 67. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito YSZ a diferentes temperaturas.

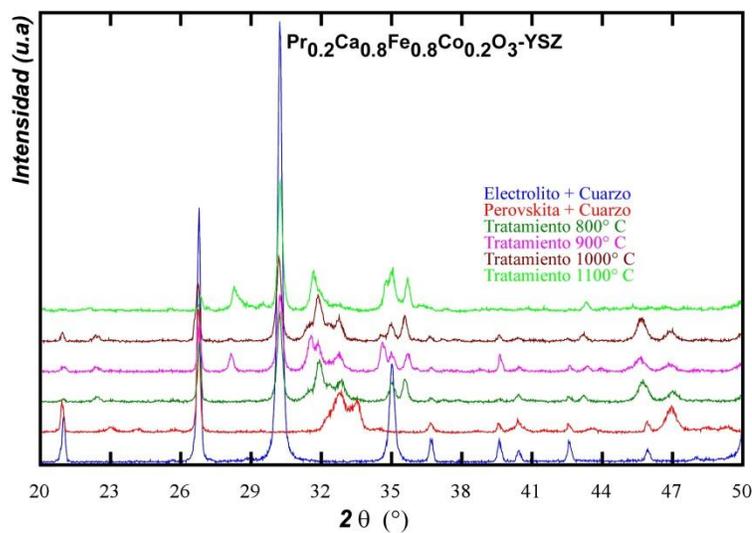


Figura 68. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito YSZ a diferentes temperaturas.

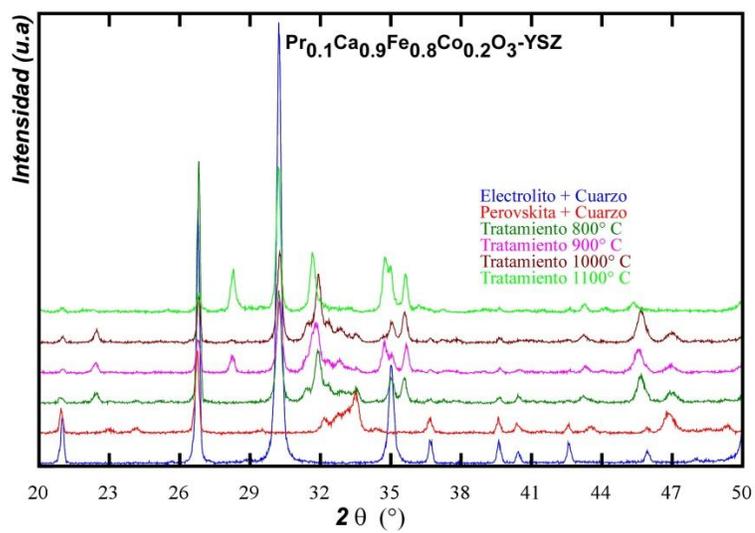


Figura 69. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito YSZ a diferentes temperaturas.

## Anexo E. Compatibilidad Química con electrolito GDC (Electrolito de Ceria dopada con Gadolinia)

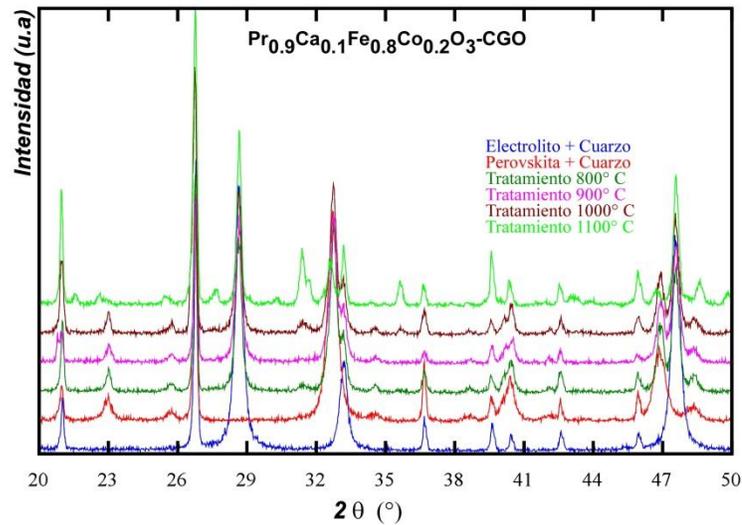


Figura 70. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito CGO a diferentes temperaturas.

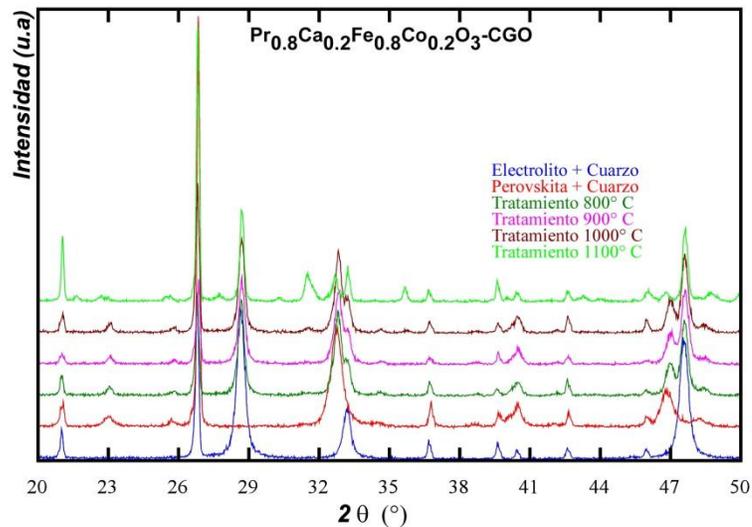


Figura 71. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito CGO a diferentes temperaturas.

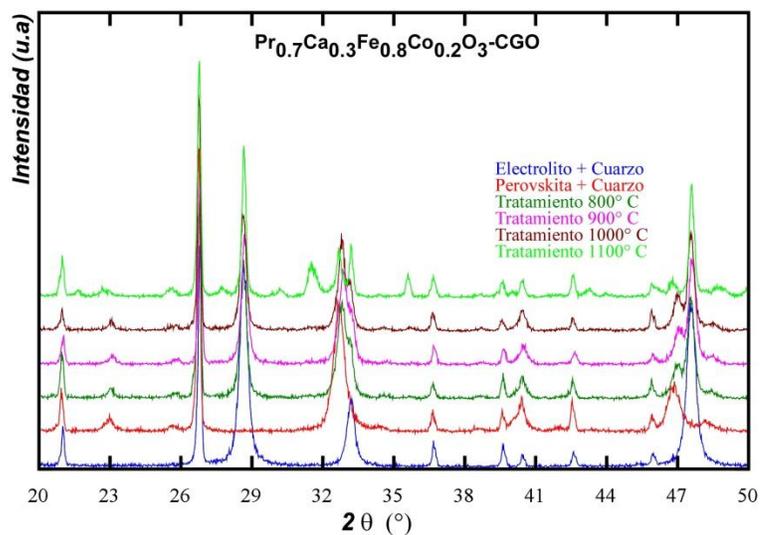


Figura 72. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito CGO a diferentes temperaturas.

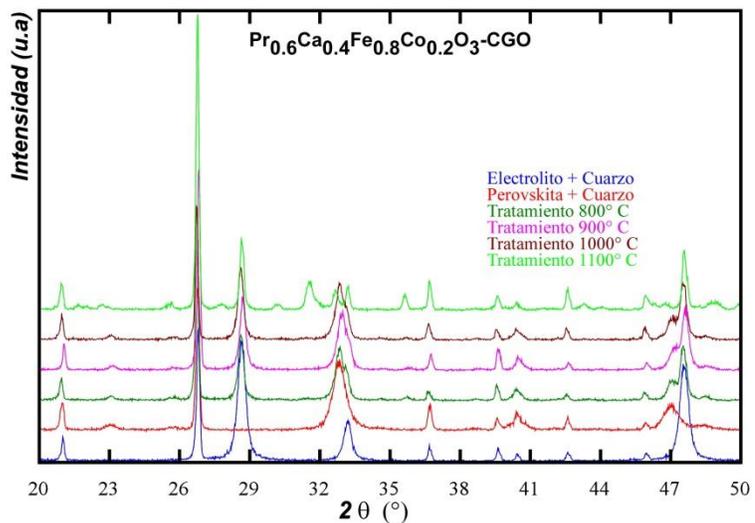


Figura 73. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito CGO a diferentes temperaturas.

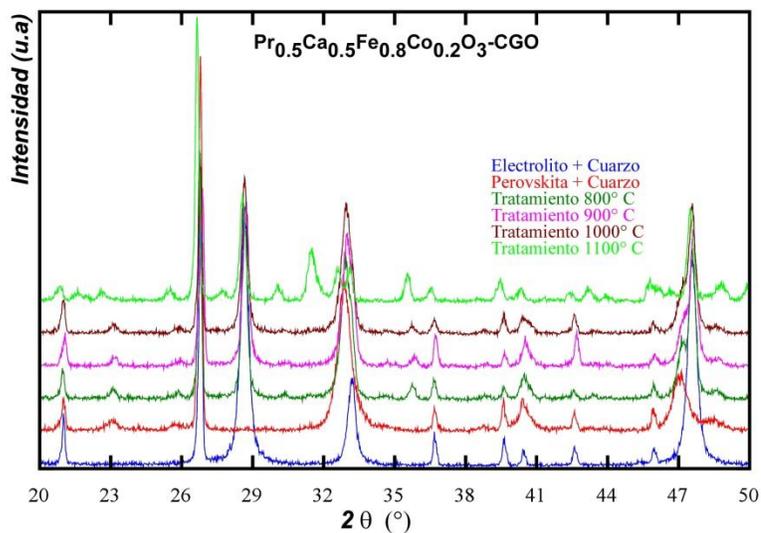


Figura 74. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito CGO a diferentes temperaturas.

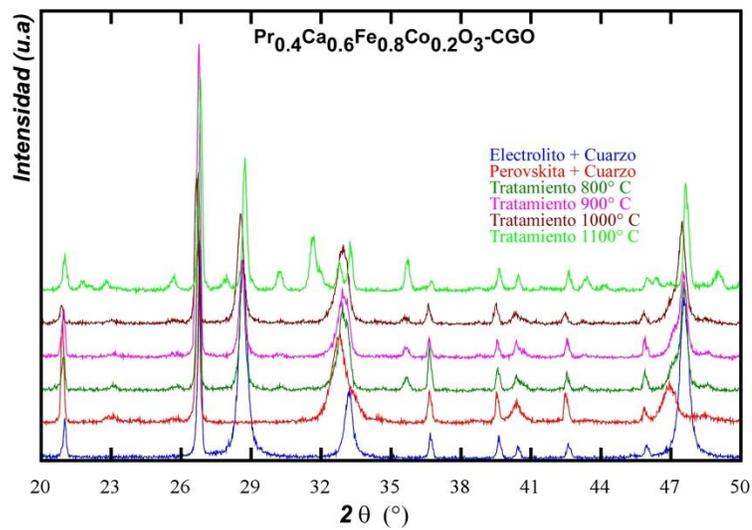


Figura 75. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito CGO a diferentes temperaturas.

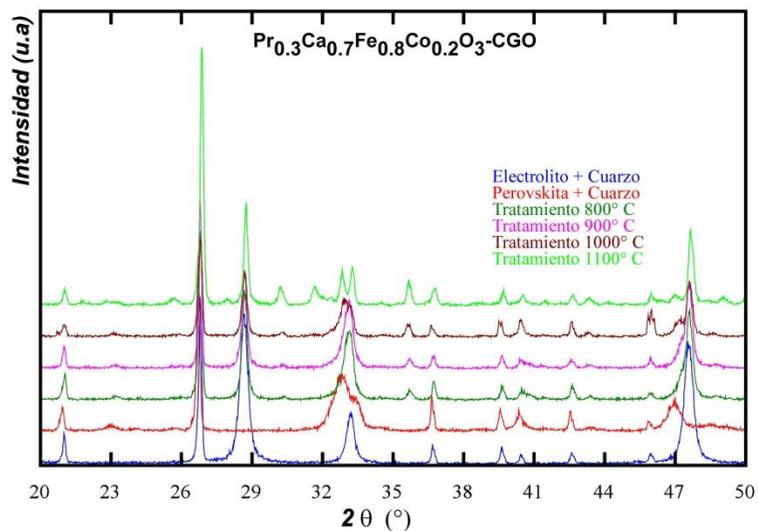


Figura 76. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito CGO a diferentes temperaturas.

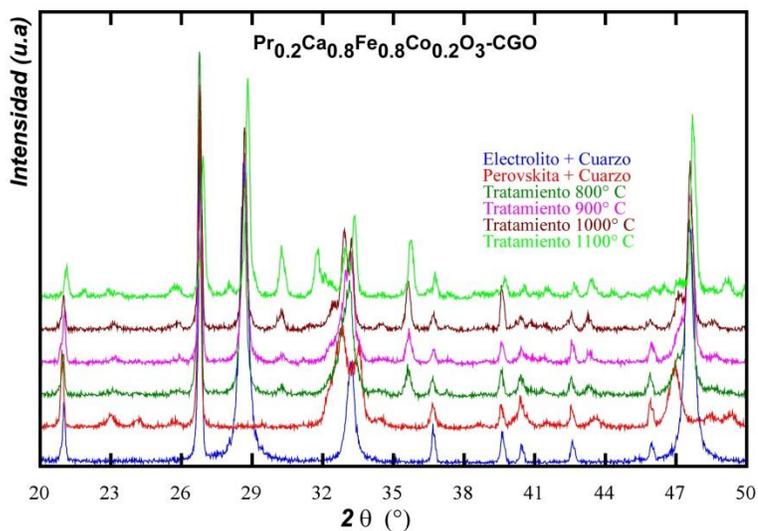


Figura 77. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito CGO a diferentes temperaturas.

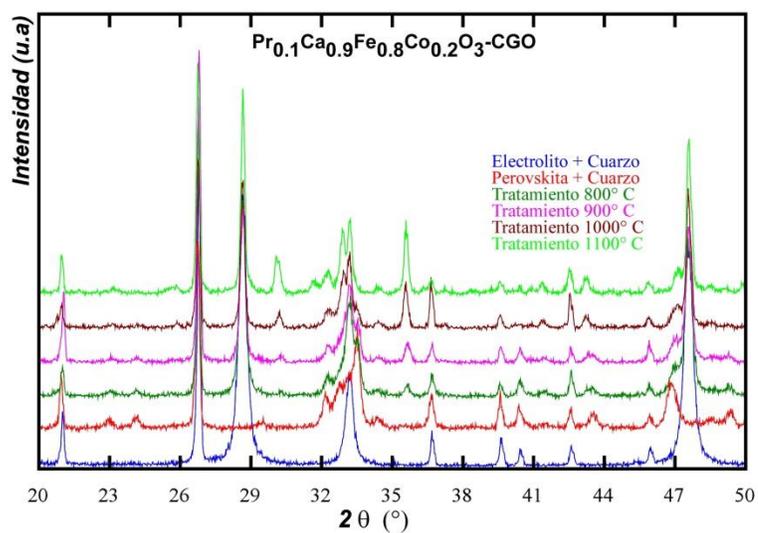


Figura 78. Difractograma de la fase  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  con el electrolito CGO a diferentes temperaturas.

## **CAPÍTULO VIII RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO**

**Isaen Berenice Dzul Bautista**

Candidata para el Grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Tesis

MATERIALES TIPO PEROVSKITA  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO  
CÁTODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.

Campo de Estudio: Materiales para almacenamiento y conversión de energía

### Biografía:

Nacida en Campeche, Campeche el 2 de Marzo de 1988, hija de Enrique Dzul Pech e Isabel Cristina Bautista Hernández.

### Educación:

Egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciado en Química Industrial, 2010. Inició sus estudios de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales en Agosto de 2010 con el apoyo de CONACyT. Como parte de su formación realizó una estancia de 6 meses apoyado por el programa de becas mixtas del CONACyT en la Universidad del País Vasco UPV/EHU (Euskadi, España) bajo la dirección del Dr. Teófilo Rojo y la Dra. Idoia Ruiz de Larramendi.