

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS,
S.C.**

Departamento de estudios de posgrado

**Materiales cerámicos tipo perovskita para celdas de
combustible de óxido sólido.**

Tesis que como requisito para obtener el grado de doctorado en
ciencia de materiales



Alumno:

M.C Antonio Ramírez De La Cruz

Director de tesis:

Dr. Armando Reyes Rojas

Chihuahua, Chihuahua

Agosto 2024

INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Ventajas y desventajas de SOFC ´s.....	6
1.2. Rendimiento de una SOFC	7
1.3. Región de polarización óhmica	8
1.3.1. Polarización por concentración de cargas.....	8
1.4. Materiales utilizados en celdas de combustible de óxido sólido.	8
1.4.1. Electrolito de una SOFC.....	8
1.4.2. Cátodo de una SOFC.....	11
1.4.3. Ánodo en una SOFC.....	15
1.5. Hipótesis.....	18
1.6. Objetivo general.....	18
1.7. Objetivos específicos.....	18
II. MATERIALES Y MÉTODOS	19
2.1. Electrolito.....	19
2.2. Cátodos	21
2.3. Ánodo	22
III. RESULTADOS Y DISCUSION.....	23
3.1. Electrolito $Bi_{1-74}Dy_{0.14}W_{1-x}ScxO_3$	23
3.2. Cátodo $Bi_{0.85}Pr_{0.15-x}Eu_xFe_{0.97}Mn_{0.03}O_3$	37
3.3. Cátodo $Pr_{0.65}Ba_{0.35}MnO_3$	48
3.4. Ánodo NiO-GDC+ Bi_2O_3	51
IV. CONCLUSIONES	73
REFERENCIAS	75

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Esquema del funcionamiento de una celda de combustible.....	5
Figura 1.2. – Curva de polarización de una celda de combustible [7], [8], [9]......	7
Figura 1.3. – Diagrama Nernst; muestra las conductividades del grano y límite del grano en muestras de GDC con diferentes espesores [20].	10
Figura 3.1 Refinamiento Rietveld de las muestras de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$).	24
Figura 3.2. Imagen representativa de FE-SEM y espectro EDS de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x=0.02$).	25
Figura 3.3 Conductividad iónica de las muestras de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$).	27
Figura 3.4 a) Variación de la impedancia real Z' en función de la frecuencia angular (ω) para $x=0.06$ (Recuadro $x=0.02$) b) Impedancia imaginaria normalizada Z''/Z''_{Max} en función de la frecuencia para $x=0.06$ (Concentración más baja Sc^{3+}).....	29
Figura 3.5 a) Parte real de la constante dieléctrica a 700 °C para $x=0.02$ en función de la frecuencia angular, ω b) Parte imaginaria de la constante dieléctrica a 700 °C para $x=0.06$ ($x=0.02$ en función de la frecuencia angular, ω).	32
Figura 3.6 Variación de la pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) a 700 °C ($x = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) ($x=0.06$ en función de la frecuencia angular ω).	34
Figura 3.7 – (a) Espectro de absorción óptica y (b) $(ah\nu)^2$ versus la energía del fotón ($h\nu$) para los polvos de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$	36
Figura 3.8. – Refinamiento Rietveld de las películas delgadas de $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones ($0 > x < 0.05$).	38
Figura 3.9. – Análisis Rietveld “a” de solución sólida fase tetragonal ($x=5$) y análisis Rietveld “b” de película fase tetragonal parcialmente transformado a rombohedral. 39	
Figura 3.10. – Imágenes de FESEM de $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ de películas delgadas sobre sustratos de FTO/vidrio (0, 0.1, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) (a, b, c, d, e, f).	42
Figura 3.11. – Grafica de Arrhenius de los cátodos para el uso en celdas de combustible de óxido sólido.	43
Figura 3.12. – Perfil de estrés residual en función de la profundidad de penetración variando el ángulo de incidencia para cada película delgada.	45
Figura 3.13. Espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS). a) Nivel de Fe 2p del $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ ($x=0$) y de la película delgada del	

Bi _{0.85} Pr _{0.1} Eu _{0.05} Fe _{0.97} Mn _{0.03} O ₃ (x=0.05), b) Nivel O _{1s} para las mismas composiciones y c), d) nivel Pr ^{3d} y Eu ^{3d} para la película delgada de Bi _{0.85} Pr _{0.1} Eu _{0.05} Fe _{0.97} Mn _{0.03} O ₃ ...	46
Figura 3.14. Patrón de DRX de Pr _{0.65} Ba _{0.35} MnO ₃ calcinado a 950 °C por 2h y reducido en atmósfera de hidrógeno a 800 °C por 8h.....	49
Figura 3.15. Micrografías superficiales de Pr _{0.65} Ba _{0.35} MnO ₃ a 950 °C por 2 horas.	50
Figura 3.16. Mapeo por EDS obtenido para nanopartículas con una composición de Pr _{0.65} Ba _{0.35} MnO ₃	50
Figura 3.17. Relación entre la densidad relativa y el tiempo de sinterización para cerámicas NiO-GDC con condiciones de 35% en peso de Bi ₂ O ₃ como auxiliar de sinterización.	51
Figura 3.18. a) Fotografía del compacto en verde, b) Polvo de Al ₂ O ₃ como cama que cubre el compacto en verde, y c) Interacción del Bi ₂ O ₃ y la cama de polvo de alúmina (flechas rojas) después de sinterizar a 890 °C durante 61h.....	53
Figura 3.19. Imágenes por SEM de la superficie (muestras sinterizadas) y análisis elemental correspondiente de los compuestos NiO-GDC + 35% en peso de Bi ₂ O ₃ sinterizados a 890 °C durante 0h (a), 12h(b), 61h(c) y 6h a 1450 °C (d) en atmosfera de aire.....	54
Figura 3.20. Patrones de difracción DRX de los compuestos NiO-GDC dopados con Bi ₂ O ₃ sinterizados a 890 °C durante 0,12 y 61h y 1450 °C durante 6 h.	56
Figura 3.21. Patrones de DRX de la cama de polvos de alúmina después de la sinterización del compuesto Bi ₂ O ₃ NiO-GDC sinterizado a 890 °C durante 12h.	57
Figura 3.22. Gradiente transversal del contenido de bismuto (%) mediante análisis de EDS en cada una de las cuatro zonas correspondientes a la mitad de cada muestra sinterizadas a 890 °C y 1450 °C zona inferior (Z1), zona media (Z2), zona superior (Z3). La Z4 corresponde a la superficie “sinterizada” en contacto con la cama del polvo de alúmina durante la sinterización.	58
Figura 3.23. Análisis de EDS lineal en la sección transversal de NiO-GDC con adiciones de 35% en peso de Bi ₂ O ₃ sinterizado a 890 °C durante 61h.....	60
Figura 3.24. Análisis de EDS lineal en la sección transversal de NiO-GDC con adiciones de 35% en peso de Bi ₂ O ₃ sinterizado a 1450 °C durante 6h.....	61
Figura 3.25. Relación entre la dureza Vickers y el tiempo de sinterización para NiO-GDC + 35% en peso de Bi ₂ O ₃ como auxiliar de sinterización.	64
Figura 3.26. Micrografía de SEM de la superficie de fractura correspondiente a NiO-GDC con adiciones de 35% en peso de Bi ₂ O ₃ como auxiliar de sinterización a 890 °C durante (a) 0 horas, (b) 12 horas, (c) 61 horas y (d) (e)1450 °C por 6 horas.....	65

Figura 3.27. Tenacidad a la fractura en función del tiempo de sinterización para cerámicas a NiO-GDC con adiciones de 35% en peso de Bi₂O₃ como auxiliar de sinterización. 66

Figura 3.28. Imágenes de SEM de grietas que emanan de la indentación Vickers en las muestras pulidas y sinterizadas a 890 °C 6h. a) 0 horas, b)12 horas, c)61 horas y d) 1450 °C por 6 horas. 68

Figura 3.29. Imágenes de SEM de la sección transversal correspondiente a NiO-GDC con 35% de Bi₂O₃ sinterizado a 890 °C 6h. a) Vista general de la superficie lisa y b) aumento rectangular en “a” que muestra la porosidad interna en grano y fase intergranular. 70

Figura 3.30. Micrografías por SEM de a) NiO-GDC + 6% en peso sinterizado a 1400 °C, b) NiO-GDC + 35% en peso de Bi₂O₃ sinterizado a 890 °C 12g, y c) NiO-GDC + 35% en peso de Bi₂O₃ sinterizado a 1450 °C por 6h. 71

Figura 3.31. Micrografías de SEM correspondientes a la superficie “sinterizada” de (a) NiO-GDC con 35% en peso de Bi₂O₃ como auxiliar de sinterización a 890 °C por 0 h. Ampliación del rectángulo en “a” que muestra un patrón similar a un panel..... 72

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados Rietveld de Bi_{1.74}Dy_{0.14}W_{0.12-x}Sc_xO₃ (x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06).25

Tabla 2. Conductividad iónica, energía de activación y band gap a 700 ° de Bi_{1.74}Dy_{0.14}W_{0.12-x}Sc_xO₃ (x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06)..... 28

Tabla 3. Parámetros de la estructura Bi_{0.85}Pr_{0.15-x}Eu_xFe_{0.97}Mn_{0.03}O₃ a diferentes concentraciones aplicando método Rietveld en el target de la cerámica. 39

Tabla 4. Parámetros de la estructura Bi_{0.85}Pr_{0.15-x}Eu_xFe_{0.97}Mn_{0.03}O₃ a diferentes concentraciones de Eu aplicando método Rietveld. 41

Tabla 5. Parámetros absolutos de XPS de la solución sólida de Bi_{0.85}Pr_{0.15-x}Eu_xFe_{0.97}Mn_{0.03}O₃ a diferentes concentraciones de Eu..... 47

Tabla 6. Contenido de bismuto (%) obtenido por EDS en muestras sinterizadas a 890 °C durante 0,12 y 61 h y 1450 °C por 6 h en atmosfera de aire. Z1, Z2, y Z3 son las zonas transversal inferior, media y superior, respectivamente. Z4 corresponde a la superficie sinterizada en contacto con la cama del polvo de alúmina durante la sinterización. 62

RESUMEN

La creciente demanda del sector público y privado por nuevos materiales de bajo costo que mejoren las propiedades físicas y químicas, que permitan operar a bajas temperaturas, y que además, reduzcan significativamente las emisiones de gases de efecto invernadero de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), ha sido un verdadero reto en la ciencia básica de materiales avanzados. Las celdas SOFC han demostrado rendimientos entre el 65% y el 85% cuando son combinadas con sistemas térmicos como las turbinas de gas.

Los tres elementos de una SOFC (ánodo cátodo y electrolito) son sumamente importantes, ya que pueden mejorar o afectar el funcionamiento del dispositivo electroquímico. Es importante tener en cuenta que en el cátodo se genera una reacción de reducción de oxígeno, la cual depende directamente de la presión parcial del oxígeno, esta se da en la conocida triple frontera de fase. Por lo lado, el ánodo se encarga de oxidar el combustible cediendo electrones, mientras que el electrolito forma un puente iónico entre ambos electrodos (cátodo y ánodo), evitando corto circuito. Los materiales empleados en este tipo de celdas, están fabricados de materiales cerámicos porosos (cátodo y ánodo) y óxidos densificados (electrolito), los cuales trabajan a altas temperaturas que van desde 650 °C hasta 1000 °C. Esto, da como resultado, una conductividad iónica que permite alcanzar una alta densidad de corriente a alta temperatura.

Dada la importancia de estos elementos, en esta tesis se presentan los resultados de novedosos materiales con potencial aplicación en celdas SOFC. Particularmente, la estructura cúbica tipo fluorita de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ como electrolito, las estructuras tetragonal y cúbica tipo perovskita de $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ y $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$, respectivamente como cátodos, así como el compuesto de estructura cúbica tipo halita-fluorita $\text{NiO-GDC} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ como ánodo.

El cátodo y ánodo han sido preparados mediante rutas de química blanda, mientras que para el electrolito se ha utilizado un molino de alta energía y reacción de estado sólido. Cada material se sintetizó a diferentes temperaturas y se caracterizó mediante difracción de rayos x (DRX), análisis por el método Rietveld con el fin de interpretar su estructura y microscopia electrónica de barridos (SEM) para temas morfológicos.

Composiciones cuaternarias de las soluciones sólidas de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) fueron sintetizadas mediante el método de reacción en estado sólido. Se demuestra que la simetría del sitio 4a del grupo espacial $Fm\bar{3}m$, ocupado por el ion Sc^{3+} , mantiene la estructura cúbica tipo fluorita en un rango de temperatura (450-700 °C) para bajos contenidos de Sc^{3+} sin perder la fase δ . Los resultados de la conductividad iónica y de constante dieléctrica, mediante impedancia compleja en el rango de frecuencia de 0.1 a 100 kHz, sugieren un proceso de relajación dependiente de la temperatura y del Sc^{3+} . Se observa que la conductividad iónica aumenta con el contenido de Sc^{3+} en todo el rango de temperatura probado. Se obtiene una conductividad iónica de 0.102 S/cm a 700 °C y una energía de activación de 0.32 eV para $x=0.06$. Las propiedades ópticas y el refinamiento de Rietveld indican una reducción en la energía de brecha prohibida debido a una disminución en la longitud del enlace (Bi-O). Estos materiales además de ser potenciales electrolitos para SOFC, tienen potencial en la fotocatalisis y la tecnología de rompimiento de la molécula del agua, debido a sus capacidades de absorción en las regiones de luz ultravioleta y visible.

La perovskita tetragonal de $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ alcanzó una conductividad eléctrica máxima de 1250 S cm^{-1} a 800 °C indicando su potencial aplicación como cátodo para celdas de combustible de óxido sólido. Los resultados de portadores de carga en el electrocerámico, indican que el contenido de las vacancias de oxígeno aumenta linealmente con la concentración del ion de Eu^{3+} , es decir el europio promueve la formación de Fe^{2+} a través del aumento de la energía térmica en el electrocerámico disminuyendo así, la temperatura de sinterización e incrementado también la formación de vacancias de oxígeno debidas a la liberación de bismuto en la cama de alumina del cerámico durante la sinterización. Los resultados de estrés residual en este cátodo indican un componente $\varepsilon = 20 \text{ MPa}$ a compresión, garantizando su comportamiento mecánico durante la operación de la celda.

La superficie electrocatalítica efectiva del cátodo $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ ha sido mejorada, bajando la temperatura de formación de fase de 1175 °C a 950 °C, lo cual conduce a la disminución del tamaño de partícula, aumentado el área superficial y por lo tanto la reacción en la triple frontera de fase.

El ánodo de NiO-GDC + Bi₂O₃ ha sido configurado en una cerámica compuesta de óxido de níquel y cerio dopado con gadolinio (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}), la cual ha sido impregnada con Bi₂O₃ por una técnica coloidal, con el objeto de aumentar el grado de porosidad y así, aumentar la actividad catalítica en el ánodo. Para ello, se ha experimentado con diferentes concentraciones de óxido de bismuto permitiendo observar el efecto en la densidad del cerámico. Los resultados indican una densidad de 48% de la teórica cuando el compacto es sinterizado a 1450 °C por 6 h. Esto garantiza la formación 52% de porosidad, el cual es muy cercano al 45% de porosidad promedio en ánodo para celdas SOFC.

I. INTRODUCCIÓN

Cada vez más, la población se ve vulnerada, debido al incremento en las emisiones de CO₂ a la atmosfera, dando como resultado el llamado efecto invernadero. El uso de energías fósiles es uno de los mayores problemas a los que nos enfrentamos, ya que con el uso se están agotando. En este escenario, se han estado explorando nuevas opciones tecnológicas que puedan reemplazar los sistemas convencionales de energía con dispositivos de alta eficiencia energética [1].

En 1839, Christian Friedrich y William Grove observaron que la combinación de hidrógeno y oxígeno producía una reacción química que llamaron electrolisis [2]; descubrieron así que, al invertir ésta, se obtenía agua y electricidad como producto. Por lo tanto, se ha concluido que el principio de una celda de combustible se define como un dispositivo electroquímico capaz de proporcionar energía térmica y eléctrica, siempre y cuando la fuente de combustible y oxidante se mantenga constante [3].

En la búsqueda de tecnologías prometedoras para mitigar estas necesidades energéticas, se han considerado las celdas de combustible como una opción viable, ya que utilizan hidrógeno, un recurso renovable que ofrece beneficios energéticos significativos sin emitir gases de efecto invernadero, ni otros contaminantes nocivos para la población. Entre las variantes de celdas de combustible, las celdas de óxido sólido (SOFC) han surgido como una opción prometedora, logrando eficiencias del orden del 85% cuando se usan en un ciclo combinado [4].

Se sabe que estas celdas generan mayor densidad de potencia por arriba de los 800 °C; sin embargo, los componentes de la celda de combustible (ánodo, electrolito, cátodo) se ven comprometidos, por lo tanto, es necesario disminuir las temperaturas de operación. Por tal motivo, existe un gran interés en impulsar la investigación para desarrollar materiales SOFC capaces de reducir significativamente la temperatura de operación y, además, que presenten buena conductividad y compatibilidad química entre los materiales de la celda [5], evitando así, problemas como agrietamiento e interconexiones ineficientes. En los últimos años, ha habido un considerable avance en el desarrollo de tecnologías relacionadas con las celdas de combustible, aplicadas a diversos procesos específicos. Entre las aplicaciones de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), se han observado aplicaciones, desde dispositivos portátiles de 1KW, hasta su uso en medios de

transporte y/o zonas residenciales de más de 100 KW [1]. Aunque aún está lejos su aplicación como fuente convencional de energía, ya que requiere de un sistema cerrado para generar alta temperatura (BOP; balance de planta), siendo esto un obstáculo significativo para su operación.

Otro aspecto a considerar es la mejora de los materiales para evitar el agrietamiento, mejorar las interconexiones en la triple frontera de fase y los coeficientes térmicos entre ánodo-electrolito y cátodo-electrolito.

En este tipo de dispositivos, el cátodo facilita la reacción de reducción de oxígeno. El ánodo, es el responsable de la oxidación del combustible, y el electrolito, además de separar los electrodos, desempeña dos funciones clave: evitar cortocircuitos en el sistema y conducir los iones de oxígeno entre el cátodo y el ánodo. Al combinar estos materiales en un dispositivo y utilizar una combinación de hidrógeno y oxígeno, se generará una corriente eléctrica y agua como productos, ver la figura 1.1.

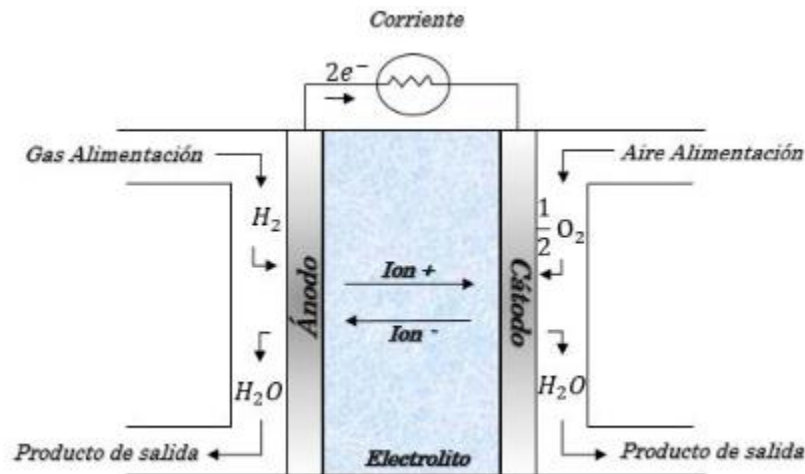
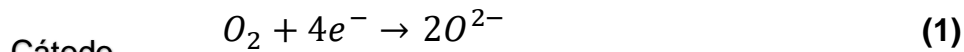
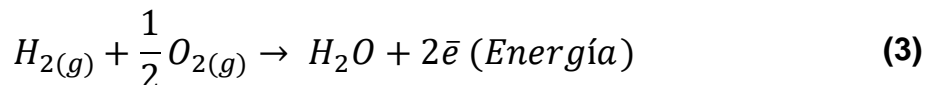


Figura 1.1.- Esquema del funcionamiento de una celda de combustible.

Tomando como referencia la figura 1.1, se observa que, en la sección del electrolito, los iones O⁻² se desplazan desde el cátodo hacia el ánodo. Al interactuar los iones de oxígeno con el hidrógeno en el ánodo, se liberan 2 electrones generando como subproducto moléculas agua. En el sistema de celdas SOFC, se llevan a cabo dos reacciones por cada electrodo, las cuales se detallan continuación:



La reacción global del sistema se describe en la siguiente ecuación:



1.1. Ventajas y desventajas de SOFC 's

A continuación, se presentan algunas ventajas y desventajas de las celdas de combustible de óxido sólido en comparación con otros sistemas, con el fin de comprender su funcionamiento:[6]

1. Alta eficiencia. - Las celdas SOFC son capaces de producir electricidad directamente de una reacción química, lo que las hace, más eficientes que los motores de combustión interna.
2. Flexibilidad de combustible. – Pueden usar una variedad de hidrocarburos reformados como gasolina, diésel, biocombustible, así como mezclas de H₂, CO, CO₂, CH₄, etc.
3. Amigable con el medio ambiente. – Este tipo de celdas, al trabajar con ciertos combustibles prácticos, generan menores emisiones de CO₂ y NO_x, lo que las hace más amigables con el medio ambiente.
4. Modularidad. – El tamaño del sistema puede adaptarse en función de las necesidades, lo que permite fabricarlas en diversas formas y tamaños.
5. Facilidad de adaptación. – Al carecer de partes móviles, las celdas de combustible de óxido sólido se consideran silenciosas y de fácil adaptación.
6. Altos costos. –El uso de materiales de tierras raras y técnicas de depósito altamente costosas, da como resultado altos costos en la fabricación de las celdas de combustible.
7. Altas temperaturas. – El uso de materiales tipo perovskita, que sólo exhiben alta conductividad iónica a temperaturas elevadas, dan altos costos energéticos durante la operación de estos sistemas.

1.2. Rendimiento de una SOFC

Una forma de evaluar el rendimiento de una celda de combustible es mediante un gráfico de corriente versus voltaje. Se observa una discrepancia entre el voltaje teórico y experimental, influenciada por diversos factores, como el espesor del electrolito, la triple frontera de fase, los electrodos, la microestructura y el flujo del gas, conocida como pérdida de polarización óhmica [7], [8], [9]. Estas pérdidas se dividen en tres contribuciones distintas, como se muestra en la figura siguiente.

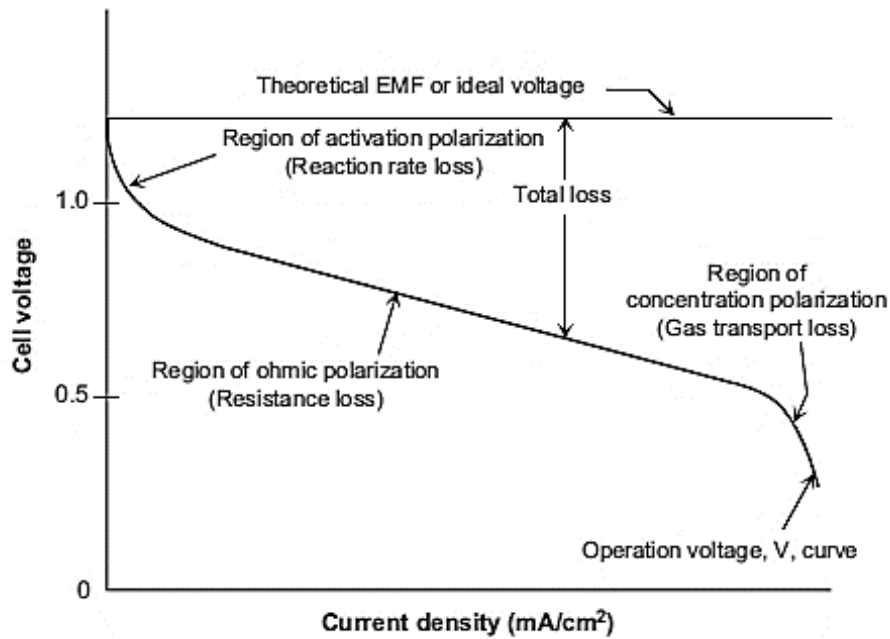


Figura 1.2. – Curva de polarización de una celda de combustible [7], [8], [9].

La región de polarización por activación está directamente relacionada con la velocidad y transferencia de carga en la superficie de los electrodos. Puede entenderse como el sobrepotencial utilizado para proporcionar la energía de activación de las reacciones REDOX en el electrodo. Esta región puede obtenerse de la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{(1 - \alpha)\eta F \eta_{\text{Activación}}}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-\alpha \eta F \eta_{\text{Activación}}}{RT} \right) \right] \quad (4)$$

- i = Densidad de corriente
- i_0 = Intercambio de densidad de corriente
- α = Coeficiente de transferencia de carga
- $\eta_{\text{Activación}}$ = Polarización por activación

1.3. Región de polarización óhmica

La región de polarización óhmica, también conocida como pérdida óhmica, se produce principalmente en el electrolito debido a la resistencia al flujo de iones.

1.3.1. Polarización por concentración de cargas.

La polarización por concentración de carga se origina debido a las limitaciones en el transporte de masa, tanto del combustible en el ánodo como del oxidante en el cátodo, dentro de la microestructura porosa de los electrodos. Para reducir esta polarización, es fundamental investigar la porosidad en el ánodo/cátodo y controlar el flujo del combustible.

1.4. Materiales generalmente utilizados en celdas de combustible de óxido sólido.

Los componentes principales de una celda de combustible son el electrolito, el cátodo y el ánodo. Cada uno de estos elementos desempeña un papel importante en las celdas de combustible tipo SOFC, proporcionando estabilidad química para la oxidación y la reducción del combustible y el oxígeno, respectivamente. Así como buena conductividad iónica y electrónica.

En la actualidad, los materiales más comunes utilizados en las celdas de combustible de óxido sólido son el Ni-YSZ como ánodo, el YSZ estabilizado con 8% de itria como electrolito y el $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ como cátodo [10].

1.4.1. Electrolito de una SOFC

El electrolito, es un componente crucial en una celda SOFC, ya que la eficiencia del transporte de iones de oxígeno desde el cátodo hacia el ánodo determina la energía producida [11]. Para un funcionamiento óptimo, el electrolito debe cumplir las siguientes propiedades: [12]

- Debe ser denso para separar los gases en los procesos de reducción y oxidación.
- Debe ser un buen conductor iónico, con una conductividad iónica de 0.01- 0.1 S/cm (para un espesor de 10 micras).
- Debe tener baja conductividad eléctrica
- Debe poseer buena resistencia mecánica
- Debe mantener estabilidad térmica en ambientes de aire/combustible.

La conducción de los iones O^{2-} en el electrolito se realiza a través de las vacancias de oxígeno activadas térmicamente en la estructura atómica del material, por lo que la Zirconia estabilizada con Itria (YSZ) es uno de los materiales más utilizados, ya que presenta estos defectos puntuales, aunque tiene baja conductividad iónica a temperaturas intermedias (500-800 °C) [13]. Para superar este desafío, se han desarrollado materiales cerámicos que, además de cumplir con esta característica, posean buena estabilidad químico-térmica, alta resistencia a la corrosión, resistencia mecánica y biocompatibilidad después de su sinterización. Estos materiales se fabrican cuidadosamente mediante métodos de síntesis que permitan la formación de alta porosidad ($\sim 40\%$), alta área superficial con alta permeabilidad de gases, entre otros beneficios [14], [15], [16].

Para mejorar su desempeño a baja temperatura, se ha investigado una alternativa a base de óxido de Cerio, que presenta alta conductividad iónica y baja energía de activación a temperaturas intermedias, como se muestran en la figura 1.3 [17], [18], [19]. La conductividad iónica del CeO_2 se puede mejorar mediante la sustitución del catión de Ce por Gd (GDC) o Sm (SDC). A pesar de sus diversas ventajas, estos materiales enfrentan un gran desafío al ser utilizados en celdas, ya que el Cerio se reduce de Ce^{+4} a Ce^{+3} a bajas presiones parciales de oxígeno, presentando simultáneamente propiedades de conductividad iónica y conductividad electrónica, lo que disminuye su rendimiento de la SOFC.

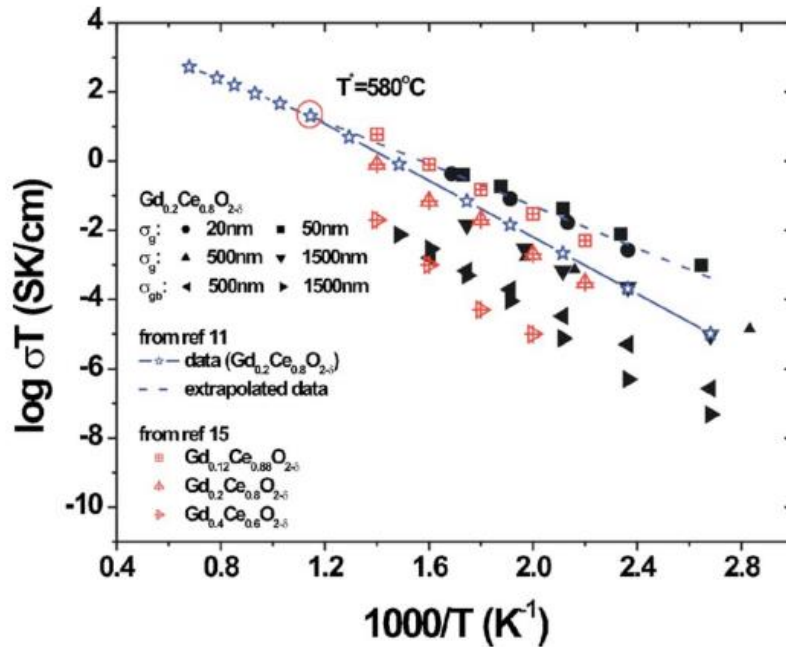


Figura 1.3. – Diagrama Nernst; muestra las conductividades del grano y límite del grano en muestras de GDC con diferentes espesores [20].

Uno de los materiales policristalinos más conocidos por su capacidad de presentar una amplia variedad de fases, independientemente de la ruta de formación, es el óxido de bismuto (III). Este material es altamente valorado debido a sus diversas estructuras, que incluyen la fase monoclinica (α), tetragonal (β), cúbica (γ) y cúbica tipo fluorita (δ). Esta diversidad estructural abre un amplio campo de investigación para evaluar sus ventajas en propiedades físicas y químicas [21], [22], [23].

En particular, la fase δ - Bi_2O_3 ha despertado un gran interés debido a su destacada conductividad iónica y aniónica, que alcanza aproximadamente 1S/cm^2 a 750°C [24], [25]. La elevada conductividad iónica se atribuye al enlace débil entre Bi-O , lo cual facilita la formación de defectos y permite una rápida difusión de oxígeno en la superficie, acelerando así la cinética de reacción, según el estudio realizado por JW Han [26]. Además, la movilidad aniónica se debe a la alta polarizabilidad del catión Bi^{+3} , que exhibe un par de electrones a temperaturas superiores a 730°C , según lo reportado en la literatura [25].

En cuanto a la disposición de las vacancias, R.Z Huang sugiere que existen tres configuraciones posibles en las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ o $\langle 111 \rangle$ [27]. Sin embargo, investigaciones posteriores realizadas por Battle indican que el orden de las vacancias a lo largo de estas direcciones está influenciado por el efecto del dopante y señala que la dirección $\langle 111 \rangle$ es preferible para las fases cúbicas puras [28]. Phillpot concluye que las estructuras con una distribución aleatoria de vacancias en diferentes direcciones son energéticamente estables, y los desplazamientos de las vacancias ocurren en la subred de oxígeno [29].

Una técnica frecuentemente utilizada para estabilizar la estructura de fase δ - Bi_2O_3 en forma de fluorita a temperaturas por debajo de los $750\text{ }^\circ\text{C}$, es mediante el dopaje con lantánidos [30]. La inclusión de estos cationes de transición en Bi_2O_3 a través del dopaje puede reducir la brecha de energía prohibida y mejorar la eficiencia en procesos fotocatalíticos [31], [32]. Sin embargo, ciertos óxidos pueden influir en la formación de vacancias y la polarizabilidad del catión, lo que a su vez afecta la estabilidad de la subred de oxígeno y disminuye la conductividad. Además, pueden experimentar una transición de orden a desorden de la subred de oxígeno por debajo de los $600\text{ }^\circ\text{C}$, lo que acelera el proceso de envejecimiento [33], [34]. En un estudio realizado por Naixiong J., se encontró que el dopaje de Dy proporciona estabilidad a la red aniónica desordenada, mientras que el W tiene la capacidad de polarizar el material cerámico y brindar estabilidad a dicha red [35]. Por otro lado, en una investigación llevada a cabo por Michael Mosialek, se demostró que la sustitución de Sc en electrolitos de itria estabilizada con zirconio mejora significativamente la conductividad iónica en un orden de magnitud en un rango de temperaturas generalmente entre 500 - 1000 grados Celsius [36].

En este estudio, se propone el dopaje del Bi_2O_3 con Dy_2O_3 , Sc_2O_3 , WO_3 (BiDyScWO_3), cationes altamente polarizables. El objetivo es alcanzar una mayor estabilidad estructural del electrolito a temperaturas de operación más bajas que las registradas hasta ahora, y obtener una alta conductividad iónica para las celdas de combustible de óxido sólido.

1.4.2. Cátodo de una SOFC

La principal limitación del cátodo es la lenta reacción de reducción del oxígeno a alta temperatura. Para mejorar esta reacción, el electro debe ser poroso para permitir el transporte de gas a los sitios de reacción TFF. Su característica principal es perseverar

de manera continua la actividad catalítica de reducción de oxígeno, así como garantizar la estabilidad termodinámica [37].

Es crucial desarrollar cátodos con buena actividad electroquímica a baja temperatura [38]. Con el tiempo, se ha buscado mejorar características clave como: alto rendimiento electroquímico, alta tolerancia a los residuos de carbono y, por último, alta resistencia al envenenamiento por azufre generado durante las reacciones químicas en la SOFC [39], [40].

Según lo registrado en la literatura, se ha prestado alta importancia a la reacción de reducción de oxígeno (ORR) por debajo de los 800 °C [41], ya que en ella corren fenómenos importantes como alta resistencia de polarización y baja conductividad iónica y eléctrica en el cátodo de la celda. En el cátodo se requiere baja resistencia de transporte de carga, gran área superficial para la reacción ORR, alta permeabilidad de los gases, disociación y difusión hacia la triple frontera de fase, transfiriéndose a través de la interfaz sólido-sólido entre el cátodo y el electrolito [42].

Varias investigaciones señalan que el futuro de los cátodos se encuentra en las perovskitas ABO_3 a base de óxidos dopados con cobalto, debido a sus propiedades mixtas de conductividad iónica y eléctrica (MIEC por sus siglas en inglés) y su alta actividad electroquímica a temperaturas entre 1000 y 500 °C [43]. Sin embargo, se ha descubierto que el uso de Cobalto en estructuras tipo perovskita aumenta la expansión térmica de los materiales. Por ejemplo, una investigación ha demostrado que los valores pueden ser superiores a los $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (a 700 °C) cuando se depositan sobre electrolitos de YSZ y conduce a la formación de fases indeseadas [44].

En una investigación de Oishi N, se analiza un cátodo de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$, donde el uso de Cobalto mantiene actividades catalíticas atractivas. Además, al utilizar dopantes con ciertas concentraciones de hierro, se logra mantener una expansión térmica controlada al estar en contacto con GDC a 550 °C [45], haciéndolo un material atractivo en el medio. Otro ejemplo es el uso del cátodo de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ (BSCF), que presenta valores de resistencia de área específica de 0.055 - 0.071 ohm cm^2 a 600 °C cuando se deposita sobre un electrolito de $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ [46].

En otras investigaciones se ha demostrado que el uso de cationes de bismuto en perovskitas ABO_3 , favorece la distribución de electrones, mejorando la eficiencia de las

reacciones de reducción de oxígeno durante la operación en celdas de combustible [47]. Por ejemplo, la conductividad iónica de la ferrita de estroncio aumenta con sustituciones parciales de Sr y Bi, demostrando alta actividad de ORR entre 650 y 750 °C [48]. En otro estudio, Ying Jie Niu presenta el electrodo de $\text{Ba}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}-\text{BaFeO}_3-\text{BaFe}_2\text{O}_4$, un compuesto en tres fases (triclínica, cúbica y ortorrómbica respectivamente), con alto rendimiento electroquímico, una resistencia en la interface de 0.036 ohm cm^2 y una densidad de potencia de 1.2 W/cm^2 a 750 °C [49].

En este trabajo se pretende analizar el efecto catalítico de un material de $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ como cátodo para celdas de combustible, considerando los beneficios del bismuto en la distribución de electrones, la capacidad del hierro para mantener coeficientes de expansión térmicos bajos o similares a los electrolitos utilizados, y el uso de tierras raras que aumenten la conductividad. En los materiales tipo perovskitas ABO_3 , se busca que el sitio A tenga un desorden que permita alta conductividad eléctrica y alta energía cinética, lo que facilita la admisión de cationes en el sitio B y contribuye a una alta difusión de iones de oxígeno [50]. El sitio B típicamente contendrá elementos de transición como Fe y Mn, donde los cambios en las propiedades físicas se favorecen por el doble intercambio, desorden en la estructura mediante las Distorsiones Jahn-Teller y aumento de la presencia de portadores de carga.

Otras investigaciones han demostrado que los materiales compuestos con Mn, Co y Fe en su estructura proporcionan alta conductividad eléctrica. Esto se debe a la valencia mixta que pueden presentar dependiendo del medio en el que se encuentran. Además, estos cationes han demostrado una deficiencia de oxígeno, lo que contribuye a la difusión de iones durante su operación [51], [52].

Recientemente se han encontrado materiales que exhiben una actividad catalítica razonable en un rango de temperaturas intermedias de 600-800 °C [7], [37], [53]. Los materiales más comunes son las perovskitas formadas por capas de óxidos como el $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$ (Ln= Pr, Nd, Sm, Gd y Y), que ha mostrado potencial como posible cátodo para este tipo de celdas [38]. Estos óxidos presentan alta actividad catalítica de intercambio superficial y difusión de oxígeno, gracias a su estructura de apilamiento de

capas de $\text{CoO}||\text{BaO}||\text{LnO}||\text{CoO}$, lo que les permite reducir eficazmente el enlace de oxígeno.

Entre las perovskitas dobles, el $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$ (PBC), destaca por sus buenas propiedades electroquímicas y alta conductividad. En una investigación realizada por Kim y colaboradores [54] se reporta que el PBC es un material prometedor para su uso en cátodos de celdas SOFC, debido a su alta capacidad de transporte y conductividad. Zhou y su equipo [37] confirman que el PBC tiene las mejores propiedades electroquímicas en comparación con otros electrodos de la serie $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$. Los valores de resistencia de área específica (ASR) para el PBC a $700\text{ }^\circ\text{C}$ oscilan entre 0.070 y $0.213\ \Omega\text{-cm}^2$ [37], [38]. Además, en el estudio realizado por S. Skinner y colaboradores se presenta una densidad de corriente máxima de $620\ \text{mW/cm}^2$ utilizando una película delgada SDC como electrolito [55]. También se ha confirmado que la presencia de Pr en los óxidos tipo perovskita beneficia la reducción de la pérdida de sobrepotencial del cátodo [56].

Uno de los problemas del PBC, es su alto coeficiente de expansión térmica (TEC). Zhao y colaboradores [57] demostraron que es posible disminuir gradualmente el TEC mediante el dopaje con Fe en su estructura. Además, el material dopado mostró buena tolerancia al dióxido de carbono y química compatible con electrolitos a base de CeO_2 . En una evaluación del cátodo utilizando GDC como electrolito, se demostró que a $700\text{ }^\circ\text{C}$ presenta un ASR de $0.144\ \Omega\text{-cm}^2$ y un TEC de $16.6 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ entre 300 y $850\text{ }^\circ\text{C}$ [58].

A medida que se investigan estos materiales, se han logrado avances en la cristalografía mediante el dopaje con iones metálicos en el sitio A de perovskitas dobles [12], [57], [58]. Chen y colaboradores evaluaron una perovskita de $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ dopada con Sr en el sitio Ca para obtener la composición de $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_6$ como potencial cátodo para celdas SOFC. En una celda con ánodo soportado y utilizando un electrolito de GDC, obtuvieron un ASR de $0.05\ \Omega\text{cm}^2$ y una densidad de potencia máxima de $1045\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sin embargo, observaron segregación superficial que llevó a la degradación de la actividad catalítica [59], [60], [61]. Choi y colaboradores propusieron una estrategia de dopaje conjunto de Sr y Fe en el material de PBC, lo que facilitó la generación de iones de oxígeno a través de los canales porosos, mejorando notablemente la capacidad de difusión de oxígeno.

1.4.3. Ánodo en una SOFC

Para considerar un ánodo como material prometedor en las celdas SOFC, debe cumplir con varias propiedades clave: alta conductividad eléctrica, estabilidad química con el electrolito, buena actividad catalítica en atmósfera altamente reductoras, alta capacidad de transporte del combustible, y alta porosidad para minimizar las pérdidas de transporte [57].

Actualmente, el ánodo se clasifica como un componente crucial en las celdas de combustible, ya que contiene el catalizador que craquea al hidrocarburo y produce electrones y agua en el sistema [62]. La reacción presente en el electrodo es:



Uno de los problemas que enfrentan estos materiales es la falta de tolerancia al azufre, y el bajo rendimiento, debido a la deposición de carbono en la superficie del electrodo, esto por los combustibles utilizados, lo que provoca una degradación en todos los componentes de la celda [63], [64].

Uno de los materiales más utilizados para SOFC es Zirconia estabilizada con itria y níquel. Este material ha captado la atención debido a su alta actividad catalítica para la oxidación del combustible y su excelente conductividad [65]. Sin embargo, presenta inconvenientes como la deposición de carbono, el envenenamiento por azufre y la inestabilidad del electrodo. Esto se debe a la presencia de níquel en la superficie, lo que incrementa considerablemente la polarización eléctrica y la pérdida de energía [66].

Se han estudiado diversos materiales con potencial para ánodos en celdas de combustible (SOFC), pero actualmente no existe un material con buena tolerancia al azufre y alto rendimiento comparable con los ánodos a base de níquel. Sin embargo, los óxidos tipo perovskita (ABO_3) son atractivos porque pueden ser selectivos a diferentes eventos catalíticos como la oxidación y reducción. La ventaja de este material, es que sus propiedades se pueden adaptar fácilmente a las aplicaciones deseadas mediante la incorporación de nuevos elementos en los sitios A y B. Los defectos estructurales creados al sustituir estos sitios son responsables de su alta conductividad y movilidad del oxígeno [67].

Las perovskitas con características MIEC (conductividad iónica y electrónica mixta) pueden producirse fácilmente en el laboratorio. Los materiales más utilizados y prometedores como ánodos son los óxidos de NiO-GDC y las perovskitas dobles de $\text{PrBrMn}_2\text{O}_6$ [68]. Se ha demostrado que estos materiales exhiben buena actividad catalítica gracias a la presencia de níquel y praseodimio en su estructura.

Sin embargo, uno de los principales problemas del óxido de gadolinio dopado con cerio (GDC) es su elevada temperatura de sinterización y baja densificación [69], [70], [71]. Para la fabricación de ánodos de NiO-GDC, el método sol-gel tiene muchas ventajas respecto al de reacción en estado sólido, como alta pureza, homogeneidad composicional, aumento de porosidad para facilitar un transporte rápido de gases y reacción de subproductos, así como alta conductividad superficial [71].

Los materiales cerámicos utilizados en la fabricación de celdas SOFC, a menudo experimentan calentamiento y enfriamiento, lo que provoca tensiones termo mecánicas agresivas [72]. El óxido de cerio tiene la particularidad de desarrollar tensiones térmicas excepcionalmente, elevadas respecto a las temperaturas de funcionamiento. Además de lo anterior, el óxido de cerio tiene una resistencia mecánica y dureza inherentemente bajas. Luo y col. [73] confirmaron que la Ceria dopada con Gd^{3+} muestra un coeficiente de expansión térmico de $8.125 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ debido al aumento lineal de los parámetros de red, así como el volumen de la celda unitaria a temperaturas elevadas.

Las SOFC generalmente se construyen como una estructura cerámica multicapa que debe ser compatible y tener características similares en la interface y homogeneidad microestructural de cada capa para garantizar un alto rendimiento y durabilidad según Lim et al. [74] Sin embargo, para obtener esas propiedades, son necesarios procesos de tratamientos térmicos a alta temperatura que eviten reacciones químicas no deseadas entre las capas que la constituyen [75]. El cátodo generalmente se sinteriza a una temperatura relativamente baja, para asegurar una microestructura con suficiente porosidad y conectividad durante el transporte electrónico en fase gaseosa [76]. Es muy importante considerar la interconectividad entre partículas, la cantidad de porosidad abierta, así como la longitud de la triple frontera de fase, que son parámetros cruciales a tenerse en cuenta para el rendimiento electroquímico, tanto del ánodo como del cátodo [77]. Para el caso de celdas soportada por ánodo, generalmente se trata a temperaturas

inferiores a 1300 °C por lo que existe la necesidad de medios auxiliares de sinterización eficaces para la densificación de cerámicas a base de cerio.

El principal enfoque propuesto para reducir la temperatura de sinterización es utilizar auxiliares de sinterización, típicamente un óxido de metal de transición, debido a que aumenta su velocidad de sinterización. Sin embargo, se debe tener cuidado en su elección y uso, ya que algunos de ellos pueden mostrar un efecto perjudicial sobre la conductividad de los límites de grano en cerámicas de Ceria [78]. Por lo tanto, el principal desafío asociado con la fabricación de ánodos es reducir su temperatura de sinterización.

Existen varios auxiliares de sinterización para lograr este propósito. El Bi_2O_3 es bien conocido como un auxiliar muy efectivo para bajar la temperatura de sinterización, aprovechando su bajo punto de fusión (~ 825 °C) en comparación con otros aditivos. Además, este auxiliar de sinterización puede favorecer la sinterización en fase líquida a una temperatura significativamente más baja [74]. Sin embargo, otro punto importante a tener en cuenta al utilizar auxiliares de sinterización, son los posibles efectos negativos que se derivan de los restos después del proceso. Appel [79], y Linderoth et al. [80] han concluido que algunos aditivos residuales de sinterización tienen un efecto perjudicial sobre la durabilidad de las celdas al introducir conducción electrónica, reducir la conductividad iónica del oxígeno y provocar inestabilidad química entre los componentes de la celda. Además, incluso cuando se utiliza Bi_2O_3 como auxiliar de sinterización, se dice que el residuo del aditivo de Bi_2O_3 tiende a formar compuestos no deseados con el material del cátodo debido a la alta reactividad del Bi_2O_3 [80]. Teniendo en cuenta lo anterior, para mantener las propiedades del material y la estabilidad en las celdas, la presencia de auxiliares de sinterización residuales es crucial y, por lo tanto, se recomienda su eliminación después de la sinterización [74]. El objetivo principal de esta investigación es fabricar cerámicas NiO-GDC, empleando alto contenido de Bi_2O_3 como ayuda a la sinterización. Este enfoque se utiliza para facilitar el desarrollo de una microestructura porosa, mediante la posible vaporización del óxido de bismuto a temperaturas bajas de sinterización [81], [82].

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la evaporación del óxido de bismuto depende de factores como la superficie total expuesta a la atmósfera de reacción [82] y la temperatura de sinterización. Cabe mencionar que la pérdida aparente de óxido de

bismuto a temperaturas más bajas es actualmente objeto de debate en determinadas composiciones. Este fenómeno a menudo se relaciona erróneamente con la desaparición del óxido de bismuto debido a su interacción con el material del crisol o con polvos cerámicos utilizados como cama de polvo durante la sinterización. La porosidad resultante de los materiales procesados mejora la superficie para posibles aplicaciones como sensor de gas, y la incorporación de Bi_2O_3 permite un ajuste preciso de las características del dispositivo. Asimismo, la combinación de NiO, GDC y Bi_2O_3 en una matriz porosa puede mejorar la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores en comparación con los materiales convencionales.

1.5. Hipótesis.

El uso de materiales tipo perovskita ABO_3 en celdas de combustible de óxido sólido, permitirá optimizar el transporte iónico y eléctrico debido a su selectividad para craquear hidrocarburos y reducción de oxígeno, permitiendo mejorar su conductividad electrónica.

1.6. Objetivo general

Evaluar el desempeño de nuevos materiales tipo perovskita para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) conformadas mediante técnicas no sofisticadas.

1.7. Objetivos específicos

- Sintetizar polvos cerámicos nanopartículas de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$), $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$), $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ y $\text{NiO-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$ (NiO-GDC) + Bi_2O_3 por reacción en estado sólido (molienda de alta energía) y por sol gel.
- Obtener cerámicas de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) de alta densidad y granos >50 micras.
- Caracterizar las cerámicas de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ mediante SEM, XRD, e impedancia compleja, además los polvos por UV Vis de reflectancia difusa.
- Realizar un análisis cristalográfico de los cerámicos para relacionar su estructura con sus propiedades de transporte.
- Sintetizar películas delgadas de la solución sólida $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) por medio erosión catódica reactiva.

- Caracterizar las películas de $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) mediante SEM, XRD, XPS, UV Vis de reflectancia difusa, e impedancia compleja.
- Realizar un estudio de estrés residual en las películas $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ para predecir su comportamiento en la celda SOFC.
- Realizar un análisis cristalográfico de las películas $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ para relacionar su estructura con sus propiedades de transporte.
- Obtener cerámicas de electrolito mediante técnicas de compactación.
- Disminuir la temperatura (1775 °C) de la fase cúbica de la perovskita $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ para aumentar el área electroactiva del cátodo.
- Obtener cerámicas con alta porosidad de $\text{NiO-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$ (NiO-GDC) + Bi_2O_3 variando la concentración de Bi_2O_3 (25, 35, 40 %wt)
- Caracterizar los cerámicos de $\text{NiO-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$ + Bi_2O_3 mediante SEM, XRD, picnómetro de helio, dureza Vickers y tenas.
- Estudiar el cambio de densidad con la concentración de Bi_2O_3 para predecir su porosidad.
- Ensamblar las celdas de combustible de electrolito soportado mediante serigrafía.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Electrolito

En esta sección se describe el procedimiento experimental para obtener cerámicas de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$), así como, su caracterización morfológica, cristalográfica y de impedancia compleja.

Los electrolitos fueron obtenidos a través del método de reacción en estado sólido, asistido con agua destilada. Se seleccionaron los polvos precursores tales como Trióxido de bismuto - Bi_2O_3 (99.93%) de Fisher Scientific, Óxido de disprosio (III) - Dy_2O_3 (99.99%) de Sigma Aldrich, Trióxido de tungsteno – WO_3 (99.99%) de FisherChemical y Óxido de escandio (III) – Sc_2O_3 (99.99%) de Alfa Aesar. Se obtuvieron cinco soluciones sólidas de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$). Para la elaboración de 1 gramo de la composición de $x=0.02$ se preparó mezclando 0.0021 mol (exceso del 9.6%) de Bi_2O_3 (99.93%), 0.00015 mol Dy_2O_3 (99.99%), 0.00022 mol de W_2O_3 (99.99%) y 0.00002 mol de

Sc₂O₃ (99.99%) en un mortero de ágata durante 1 hora. Posteriormente, los polvos se molieron en un molino de alta energía marca Spex 8000M con agua destilada durante 1 hora, para esto se utilizó un vial de teflón con bolas de YSZ de 5 mm de diámetro en una relación de 10 gramos de bolas por cada gramo. Se usó una relación de 10 g de bolas de YSZ por 1 g de muestra.

Los polvos fueron secados en una parrilla con agitación constante a 60 °C durante la noche, y tratados térmicamente a 800 °C por 20 horas para mejorar el proceso de difusión en la reacción de estado sólido. Los polvos tratados térmicamente fueron compactados mediante prensado uniaxial a 378 MPa, mezclados previamente con 2 gotas del agente aglutinante (alcohol polivinílico al 2%) y sinterizados a 900 °C durante 16 horas, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Finalmente, los cuerpos cerámicos fueron reducidos en grosor y pulidos mediante procedimientos metalográficos hasta alcanzar una relación diámetro/grosor de 10/1.

La estructura cristalina de los electrolitos, se estudió mediante difracción de rayos x, utilizando un difractómetro marca Empyrean con radiación monocromática de CuK α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Los parámetros cristalográficos se obtuvieron mediante el método de Rietveld utilizando el software FullProf [22].

Los polvos tratados térmicamente a 800°C fueron analizados por reflectancia difusa (UV-vis) con un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-1280 en el rango de longitudes de onda de 200 a 1100 nm.

La morfología superficial de las cerámicas se examinó con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (JSM-7401F, FESEM JEOL). Las propiedades eléctricas de los electrolitos se estudiaron por impedancia compleja utilizando un equipo potencióstato/galvanostato Autolab. Para realizar las mediciones eléctricas, las cerámicas en forma de disco fueron recubiertas en ambos lados con pasta de Pt (Heraeus, EE. UU.) y medidas en el rango de frecuencia de 0.1 Hz a 100 kHz. Se realizaron mediciones de impedancia desde 700 hasta 450 °C, tomando lecturas cada 50 °C. Para estabilidad de la temperatura, la velocidad de enfriamiento fue de 1 °C/min, con tiempo de estabilización en cada temperatura de 20 min.

2.2. Cátodos

En esta sección se da a conocer el procedimiento experimental para la obtención de los cátodos de $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ y $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ por el método sol gel. Así como, su caracterización morfológica, cristalográfica y de impedancia compleja.

Para la formación de la estructura tipo perovskitas ABO_3 de $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ (0, 0.1, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) se utilizó el método sol-gel modificado con etilenglicol.

La ruta química consistió en disolver los nitratos de Fe $(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 99.6%, Bi $(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 98%, Pr $(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 99.9%, Mn $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 99.88% y Eu $(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 99.9% en etilenglicol (EG), con una relación molar $\text{BiFeO}_3:\text{EG}$ de 0.0017:0.073. Los reactivos de cada composición, en un vaso de 150 ml tapado con un vidrio de reloj, se disolvieron usando un baño térmico con agitación constante a 67 °C por 15 min, después, el vaso se destapó y se dejó secar por 22 h a la misma temperatura, hasta obtener un gel seco. Posteriormente, los polvos fueron calcinados a 600 °C por 2 horas y prensados uniaxialmente con ayuda de un dado de 28 mm. Los compactos en verde fueron sinterizados a una temperatura de 790 °C por 4 minutos.

Películas delgadas con esas composiciones, fueron crecidas por erosión catódica reactiva usando una geometría fuera del eje. Los materiales cerámicos se usaron como target para el crecimiento de las películas delgadas sobre sustratos de FTO/ SiO_2 a 350 °C por 5 h. Finalmente, las películas con espesores de aproximadamente 500 nm se sometieron a un tratamiento térmico de 600 °C por 4hrs en una atmosfera de aire. Las películas delgadas fueron caracterizadas por difracción de rayos x usando un difractómetro Empyren con geometría Bragg Bretano y $\text{Cu}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$. Un estudio por el método Rietveld fue aplicado a las películas delgadas, así como un análisis morfológico y de impedancia compleja.

El cátodo tipo perovskita $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ fue sintetizado por el método Sol-gel modificado con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Para la elaboración de 1 gramo de material, se disolvieron en un vaso de precipitados 0.0028 mol de nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) con pureza de 99.3%, 0.00412 mol de EDTA y 44.4 mol de agua a 65°C con agitación constante en parrilla magnética (130rpm) durante 30 min; posteriormente, se agregó 0.08287 mol NH_4OH al vaso (manteniéndolo en todo momento tapado con un vidrio de

reloj) hasta transcurrir 25 min. Después, se agregó 0.0192 mol de nitrato de manganeso a la solución y se dejó mezclando por 25 min. Finalmente, se agregó 0.0079 mol de nitrato de praseodimio y con ayuda del ácido cítrico (0.0402 mol) se ajustó el pH entre 4-5, se dejó la solución a las mismas condiciones por 2 h para luego comenzar el proceso de secado y formación del gel. Las nanopartículas fueron caracterizadas por SEM, EDS y DRX.

2.3. Ánodo

En esta sección se hablará del procedimiento experimental para estudiar el ánodo de NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₃ (NiO-GDC) + Bi₂O₃ variando la concentración de Bi₂O₃ (25, 35, 40 %wt). También se presenta su caracterización morfológica y estructural.

La formación del compuesto NiO-GDC/Bi₂O₃ se realizó mediante la técnica sol-gel en dos etapas. En la primera etapa, se disolvieron 0.0043 mol de nitrato de bismuto Bi (NO₃)₃ (99.9%) de Alfa Aesar (25, 35, o 40 %wt) en agua destilada a 65°C para la preparación de 1 gramo de material. La solución se mantuvo tapada con un vidrio de reloj y en agitación constante en una parrilla magnética durante 1h. Luego se agregó 0.0328 mol de etilenglicol, como agente quelante, manteniendo las mismas condiciones por 2 h más. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 800 °C por 2 horas para la formación de la fase.

En la segunda etapa, para la preparación de un gramo, se preparó una solución con 0.0482 mol de nitrato de níquel Ni (NO₃)₂*6H₂O (99.99%), 0.0015 mol nitrato de gadolinio Gd (NO₃)₃*H₂O (89.33%), y 0.0125 mol nitrato de cerio Ce (NO₃)₃*6H₂O (99.5%), para alcanzar una composición en %wt de 60% de NiO y 40% de GDC. la cual se produjo disolviendo estas sales en agua destilada por 1h, luego se agregó 0.2367 mol de etilenglicol y continuar con la temperatura de formación (65°C) por 2h. Posteriormente se agregaron los polvos de Bi₂O₃, según el porcentaje de peso (%wt) deseado, fabricados en la etapa 1, manteniendo las mismas condiciones hasta obtener la gelación del material. Para finalizar la etapa del método sol-gel, se realiza un segundo tratamiento térmico a 800 °C por 2h para obtener un compuesto de NiO-GDC/Bi₂O₃.

Para la formación de la pastillas en bulto, se utilizó un dado de 12mm con a presión de 10 kg/cm² por 15 segundos. Posteriormente a la formación del compacto se sinterizaron a 890°C a diferentes tiempos de densificación 0,12,24,51,61 horas.

Las composiciones obtenidas se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido, tenacidad a la fractura, difracción de rayos x.

El ánodo tipo perovskita $\text{Pr}_{0.45}\text{Ba}_{0.45}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ fue sintetizado por el método Sol-gel modificado con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Para la elaboración de 1 gramo de material, se disolvieron en un vaso de precipitados 0.0020 mol de nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) con pureza de 99.3%, 0.00412 mol de EDTA y 44.4 mol de agua a 65°C con agitación constante en parrilla magnética (130rpm) durante 30 min; posteriormente, se agregó 0.08287 mol NH_4OH al vaso (manteniéndolo en todo momento tapado con un vidrio de reloj) hasta transcurrir 25 min. Después, se agregó 0.0042 mol de nitrato de manganeso a la solución y se dejó mezclando por 25 min. Posteriormente, manteniendo la temperatura de 65°C y 130rpm de agitación, se agregaron 0.0002 mol de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) con pureza de 99%. Finalmente, se agregó 0.0020 mol de nitrato de praseodimio y con ayuda del ácido cítrico (0.0402 mol) se ajustó el pH entre 4-5, se dejó la solución a las mismas condiciones por 2 h para luego comenzar el proceso de secado y formación del gel. Las nanopartículas fueron caracterizadas por SEM, EDS y DRX.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos del electrolito, cátodos y ánodos con potencial aplicación en celdas de combustible de óxido sólido.

3.1 Electrolito $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$.

Los estudios de difracción de rayos x mostraron picos a 27.6°, 32.06°, 46.01°, 54.55°, 57.23° y 66.12° dos-teta, que corresponden a la fase δ (Bi_2O_3) con estructura cúbica (JCPDF No. 01-077-0374). El refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos x, para las cerámicas $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) se muestra en la figura 3.1, donde la bondad del ajuste estuvo entre 1.3 y 1.8 (ver Tabla 1). Las reflexiones cristalográficas de los patrones de difracción de rayos x se ajustaron utilizando una simetría cúbica con el grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Como se puede observar, no se detectaron fases secundarias a medida que aumenta el contenido de iones Sc^{3+} en la solución sólida.

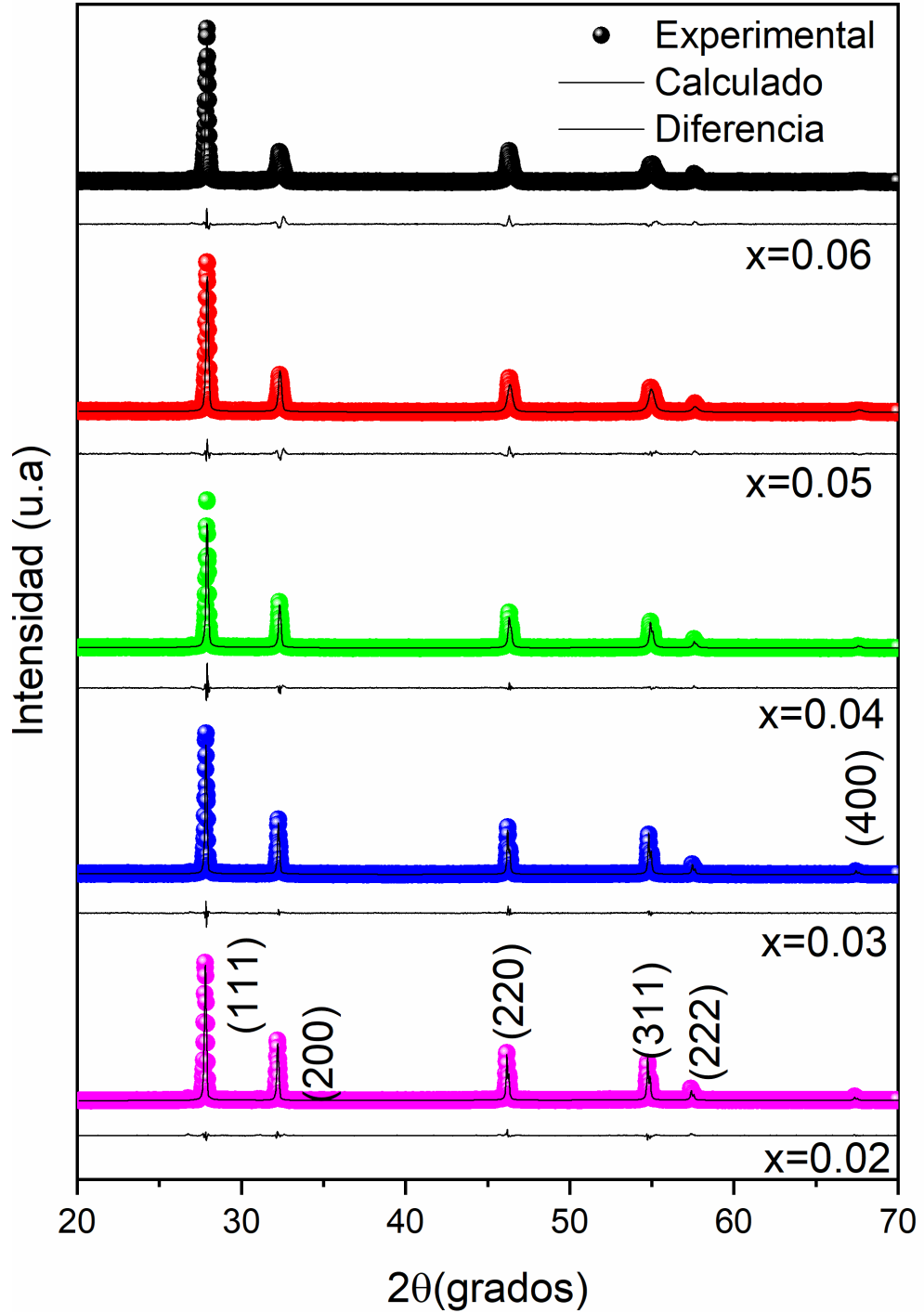


Figura 3.1 Refinamiento Rietveld de las muestras de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$).

Los resultados del ajuste de los patrones de difracción de rayos x de estas cerámicas obtenidos con el método de Rietveld se muestran en la Tabla 1. A partir de los resultados presentados en la tabla, la estructura cúbica tipo fluorita dopada con Sc, muestra una

reducción del volumen de la celda de 171.543 a 169.913 Å³ a medida que aumenta el contenido de iones Sc³⁺ en el sitio tetraédrico de la estructura de fluorita.

Tabla 1. Resultados Rietveld de Bi_{1.74}Dy_{0.14}W_{0.12-x}Sc_xO₃ (x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06).

Muestra (x)	a, b, c (Å)	Volumen (Å ³)	Long enlace (Å)	χ ²
0.02	5.5563(2)	171.543	2.29 (2)	1.8
0.03	5.5505(1)	171.002	2.27 (1)	1.3
0.04	5.5411(2)	170.125	2.27 (2)	1.7
0.05	5.5394(1)	169.982	2.26 (1)	1.6
0.06	5.5387(1)	169.913	2.26 (1)	1.6

La reducción de la constante de red se debe al radio iónico del ion Sc³⁺ (0.87 Å) en comparación con el ion Bi³⁺ (1.17 Å). Como resultado, la longitud promedio del enlace Bi-O se reduce de 2.2922 a 2.2686 Å, lo que podría ordenar las vacancias de oxígeno a lo largo de las direcciones <111> y <110>, mediante la hibridación de los estados p(Bi) y p(O) [23], aumentando la conductividad iónica y desplazando el intervalo de banda óptica [24]. Como se puede observar, los patrones de difracción de rayos x sugieren que, estas cerámicas son monofásicas, y las imágenes por SEM de las superficies pulidas y térmicamente tratadas lo confirman. El análisis por EDS de estas cerámicas, indica que están compuestas por Bi, Dy, W, Sc y O (se muestra un ejemplo con x=0.02, ver figura 3.2b), cuyos resultados semicuantitativos concuerdan en general con los valores calculados.

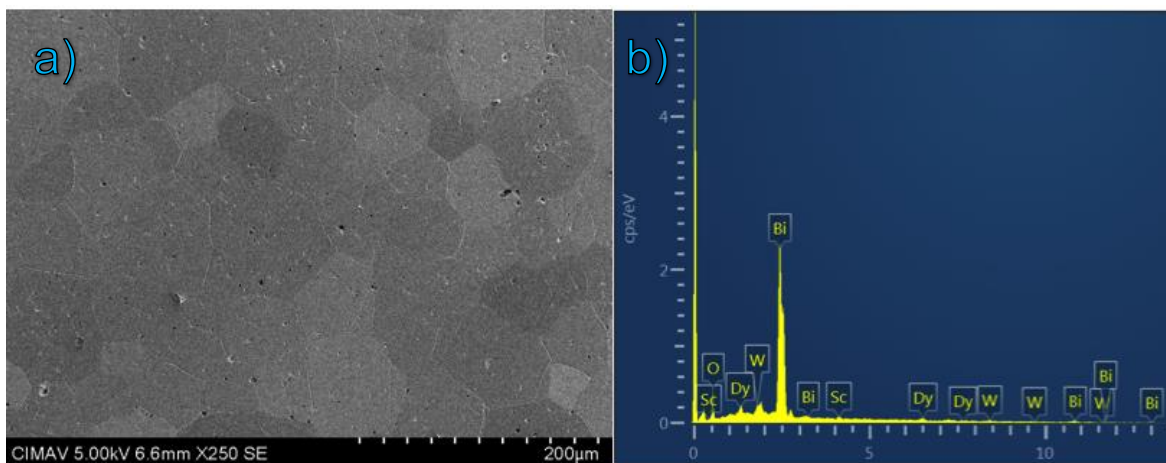


Figura 3.2. Imagen representativa de FE-SEM y espectro EDS de Bi_{1.74}Dy_{0.14}W_{0.12-x}Sc_xO₃ (x=0.02).

En general, las cerámicas sinterizadas presentaron tamaño promedio de grano de 60 μm (ver figura 3.2a), con una densidad relativa >96% respecto a la densidad teórica. El análisis por SEM mostró de baja a escasa porosidad en los cerámicos, principalmente distribuida intergranularmente y en algunas áreas a lo largo de los límites de grano. Por lo tanto, la concentración de Sc^{3+} no afectó el tamaño de grano ni la densidad relativa. Como se mencionó anteriormente, la conductividad iónica de los electrocerámico se obtuvo en función de la concentración de Sc^{3+} mediante espectroscopia de impedancia compleja. Para llevar a cabo la medición de la conductividad iónica, cada cerámica (recubierta en ambas superficies con pasta de Pt) se colocó en un dispositivo cerámico que presionaba la muestra con un muelle. El dispositivo se colocó en forma vertical dentro de un horno tubular. El horno se estabilizó a 700 °C, y las mediciones de EIS se obtuvieron durante un ciclo de enfriamiento de 700 °C a 450 °C con mediciones cada 50 °C. Para obtener más detalles sobre el procedimiento, la información se presenta en esta referencia [25]. La conductividad total (σ_{tot}) se calculó mediante la ecuación 6.

$$\sigma_{tot} = \frac{t}{R \cdot A} \quad (6)$$

donde R, A y t representan la resistencia total, el área del electrocerámico y el grosor, respectivamente. Para realizar el análisis y el ajuste de los diagramas Cole-Cole o Nyquist, se incluyeron las resistencias en el interior del grano (IG) y la de la frontera de grano (FG). La energía de activación se estimó a partir de la ecuación de Arrhenius (2) tanto para IG como para FG.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (7)$$

donde σ_0 es el factor pre-exponencial, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

En la figura 3.3 se muestra el comportamiento de la conductividad iónica en función de la temperatura (1000/T), y de la concentración del ion Sc^{3+} . De acuerdo con la tendencia de las curvas mostradas en la figura, la conductividad iónica de las composiciones cuaternarias de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) presentan un comportamiento semiconductor térmicamente activado, que aumenta con la temperatura.

Además, la conductividad iónica aumenta a medida que aumenta la concentración de iones Sc^{3+} .

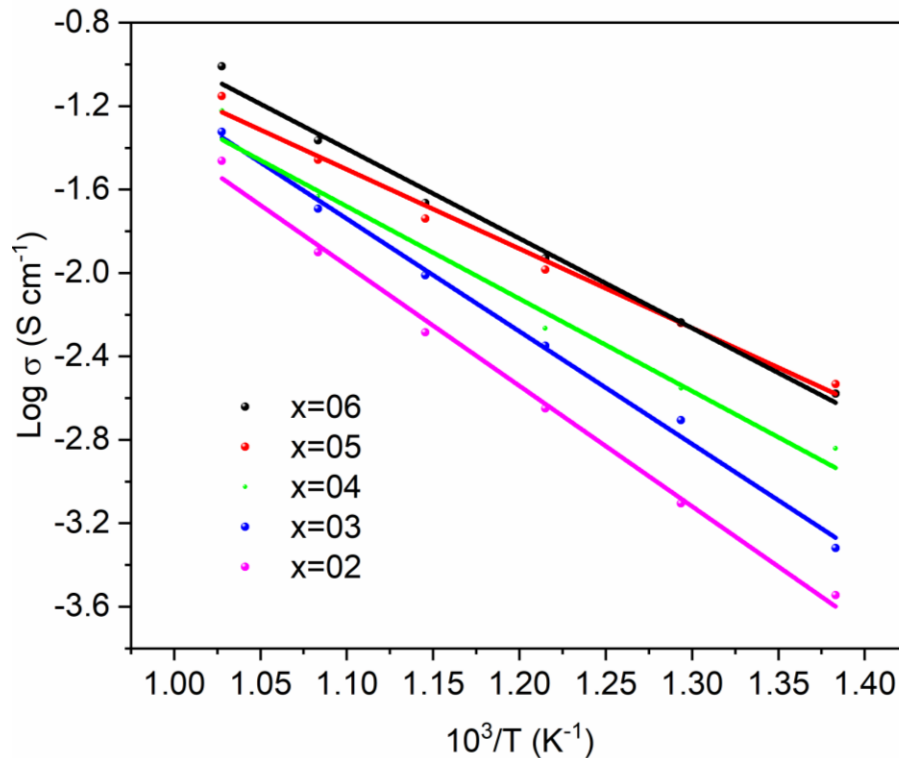


Figura 3.3 Conductividad iónica de las muestras de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$).

El aumento en la conductividad iónica se atribuye a la cercanía del radio iónico del Sc^{3+} (0.87 Å) con el Bi^{3+} (1.17 Å), en comparación con el ion de W^{6+} (0.6 Å). Por lo tanto, esto reduce la energía de activación de los iones móviles de oxígeno [26]. Estudios de otros autores indican que la circonia estabilizada con Sc y dopada con Bi_2O_3 ha alcanzado una conductividad de 0.12 S/cm a 800 °C [27]. El Bi_2O_3 es estable por debajo de 800 °C debido a su punto de fusión (875 °C). Sin embargo, experimenta un cambio drástico de volumen en el proceso de enfriamiento debido a un cambio de fase de la estructura cúbica a la monoclinica, reduciendo así, su conductividad iónica. Otros trabajos con sistemas cuaternarios de Bi_2O_3 han alcanzado una conductividad iónica de 0.0275 S-cm⁻¹ a 700 °C [28]. En esta tesis, la concentración máxima de Sc^{3+} (0.06) alcanzó 0.102 Scm⁻¹ a 700 °C (ver Tabla 2). Del gráfico de Arrhenius de la figura 3.3, la energía de activación para el transporte de iones de oxígeno a través de las vacancias de oxígeno disminuye desde 0.49 eV hasta 0.32 eV, a medida que aumenta el contenido de Sc^{3+} en la solución sólida.

Estos resultados de energía de activación para alcanzar los valores de conductividad iónica aquí reportados, son coherentes con la tendencia de la conductividad iónica, donde la máxima conductividad es alcanzada con la energía de activación más pequeña (ver Tabla 2).

Tabla 2. Conductividad iónica, energía de activación y band gap a 700 ° de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$).

x	σ (S cm ⁻¹)	$E_{a(\sigma)}$ (eV)	$E_{a(\tau)}$ (eV)	E_g óptico (eV)
0.02	0.034	0.49	0.72	2.65
0.03	0.051	0.46	0.64	2.56
0.04	0.062	0.38	0.63	2.56
0.05	0.071	0.37	0.61	2.48
0.06	0.102	0.32	0.53	2.45

Según los resultados de otros autores, las energías de activación obtenidas en esta tesis son cercanas a las determinadas para composiciones ternarias $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [29] y son menores que las composiciones cuaternarias $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7\text{-Ho}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ [30]. Por lo tanto, la conductividad iónica tiende a reducirse, debido a una disminución de la movilidad de los portadores de carga en bajas concentraciones de Sc^{3+} y un aumento en la energía de activación debido a una disminución de energía de polarización [31].

Por otro lado, las propiedades eléctricas mediante el análisis de espectroscopía de impedancia compleja se muestran en la figura 3.4. Para fines de comparación, la figura 3.4a muestra el cambio de la parte real de la impedancia (Z') en función de la frecuencia angular (ω) para la cerámica $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x = 0.06$).

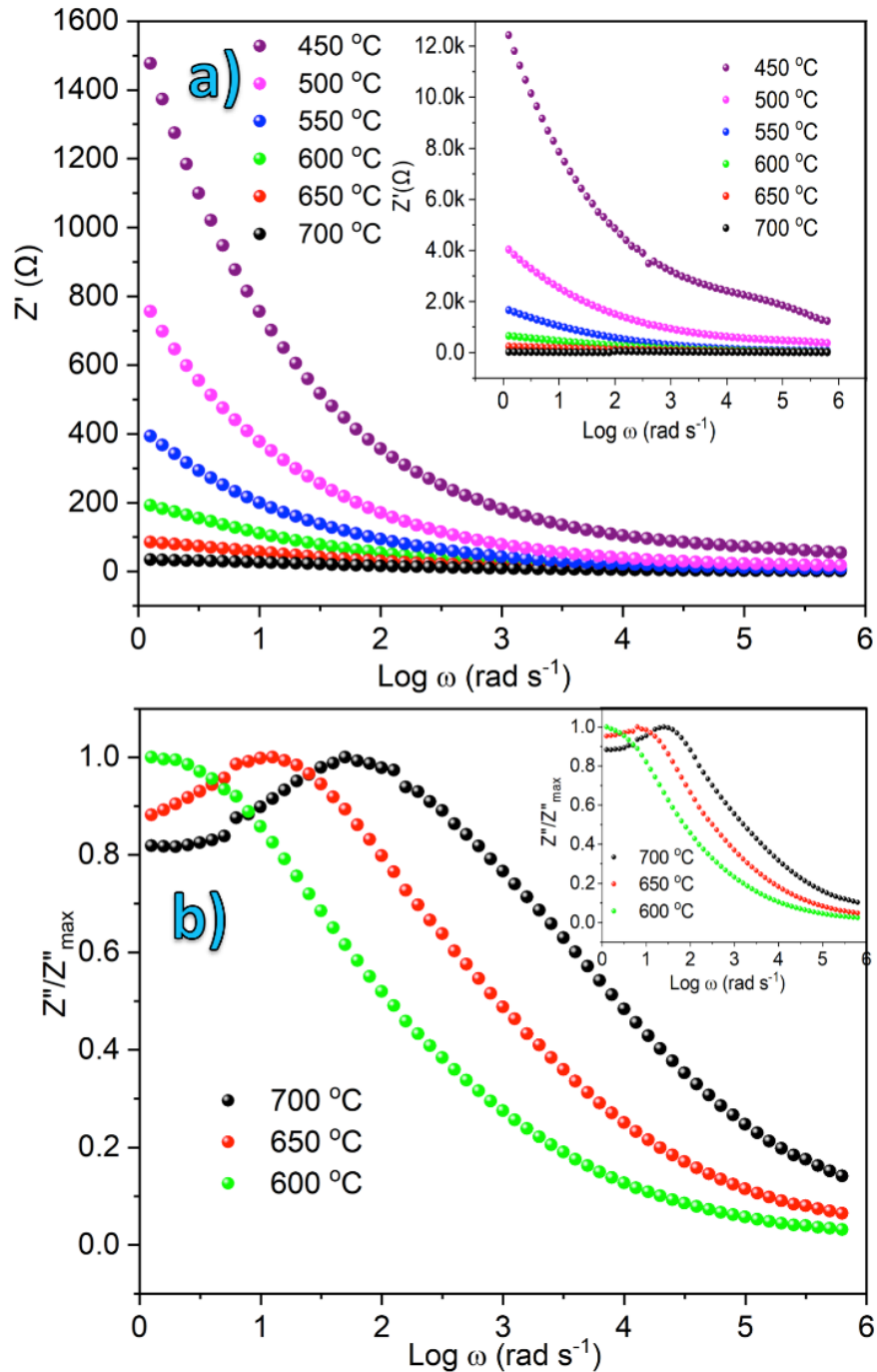


Figura 3.4 a) Variación de la impedancia real Z' en función de la frecuencia angular (ω) para $x=0.06$ (Recuadro $x=0.02$) b) Impedancia imaginaria normalizada Z''/Z''_{Max} en función de la frecuencia para $x=0.06$ (Concentración más baja Sc^{3+}).

En este caso particular, a temperaturas más altas, la impedancia real Z' es prácticamente independiente de la frecuencia (entre 650 y 700 °C). Sin embargo, a bajas temperaturas, la impedancia real Z' depende de la frecuencia, disminuyendo con el aumento tanto de la

frecuencia angular como de la temperatura. Este comportamiento se ha atribuido a un aumento en la conductividad de corriente alterna CA [32], que es característico de un material semiconductor. También es evidente que, a una alta frecuencia angular, la impedancia real Z' es independiente de la frecuencia para todas las temperaturas, Este comportamiento podría atribuirse a la liberación de cargas espaciales [33]. Mientras que para $x=0.02$ (con una concentración menor de Sc^{3+}), como se esperaba, la impedancia real Z' es mayor que para $x=0.06$ (ver el recuadro de la figura 3.4a), pero presenta el mismo comportamiento. Aunque la impedancia real Z' presenta el mismo comportamiento entre 500 y 700 °C, el efecto de liberación de cargas espaciales a 450 °C se observa a frecuencias muy altas. La figura 3.4b y el recuadro superior derecho muestran la variación de la impedancia imaginaria normalizada Z''/Z''_{max} en función de la frecuencia angular, ω para las composiciones $x=0.06$ y 0.02 , respectivamente. Aquí se observa un pico amplio para algunas temperaturas seleccionadas, donde la impedancia imaginaria, Z'' aumenta con la frecuencia angular, ω hasta alcanzar un valor máximo, después de lo cual la impedancia imaginaria, Z'' disminuye. Posteriormente, este pico ancho con un comportamiento no de Debye [34], se desplaza a frecuencias angulares, ω más altas a medida que aumenta la temperatura. Esto significa que es un fenómeno dependiente de la temperatura, que induce una disminución en el tiempo de relajación a medida que aumenta la temperatura [35]; esto se puede explicar por el aumento de la movilidad de portadores de carga a través de movimientos entre portadores de carga localizados en el semiconductor [36]. A partir de estos resultados, a medida que la temperatura aumenta en la solución sólida, el tiempo de relajación se reduce. El tiempo de relajación se ha obtenido a partir de la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{1}{2\pi * f_{max}} \quad (8)$$

donde f_{max} es la parte imaginaria de la impedancia Z''/Z''_{max} (impedancia normalizada). Es bien sabido que cuando el tiempo de relajación (τ) se grafica en función de $1/T$ y se obtiene una línea recta, la movilidad de los iones de oxígeno sigue la ley de Arrhenius (ecuación 9):

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta E_a}{K_b T} \quad (9)$$

donde τ_0 representa el factor pre-exponencial, ΔE_a la energía de activación, k_b la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

La Tabla 2, muestra la energía de activación, $E_{a(\tau)}$ obtenida a partir de la tendencia del tiempo de relajación. Aunque la energía de activación disminuye a medida que aumenta la concentración de Sc^{3+} en la solución sólida, los valores calculados son ligeramente mayores que los obtenidos a partir del análisis de la conductividad iónica. Esta característica ha sido atribuida a la relación del tiempo de relajación con la frecuencia angular, ω a bajas temperaturas, que se desplaza a valores de frecuencia más bajos y no permite ver totalmente el comportamiento lineal (no se observaron picos a temperaturas por debajo de 550 °C).

El comportamiento de la conductividad iónica se estudió a través de la respuesta dieléctrica de las composiciones cuaternarias $Bi_{1.74}Dy_{0.14}W_{0.12-x}Sc_xO_3$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$). La parte real e imaginaria de las constantes dieléctricas, ϵ' y ϵ'' respectivamente, se obtuvieron utilizando los resultados de la impedancia compleja y las ecuaciones 10 y 11.

$$\epsilon' = \frac{t}{\omega \cdot A \cdot \epsilon_0} \left(\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right) \quad (10)$$

$$\epsilon'' = \frac{t}{\omega \cdot A \cdot \epsilon_0} \left(\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right) \quad (11)$$

donde t es el espesor de la muestra, ω es la frecuencia angular, A es el área del electrodo, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, Z' es la parte real de la impedancia y Z'' es la parte imaginaria de la impedancia. En la figura 3.5 se muestra el cambio de las constantes dieléctricas reales e imaginarias (ϵ' , ϵ'' , respectivamente) en función de la frecuencia angular.

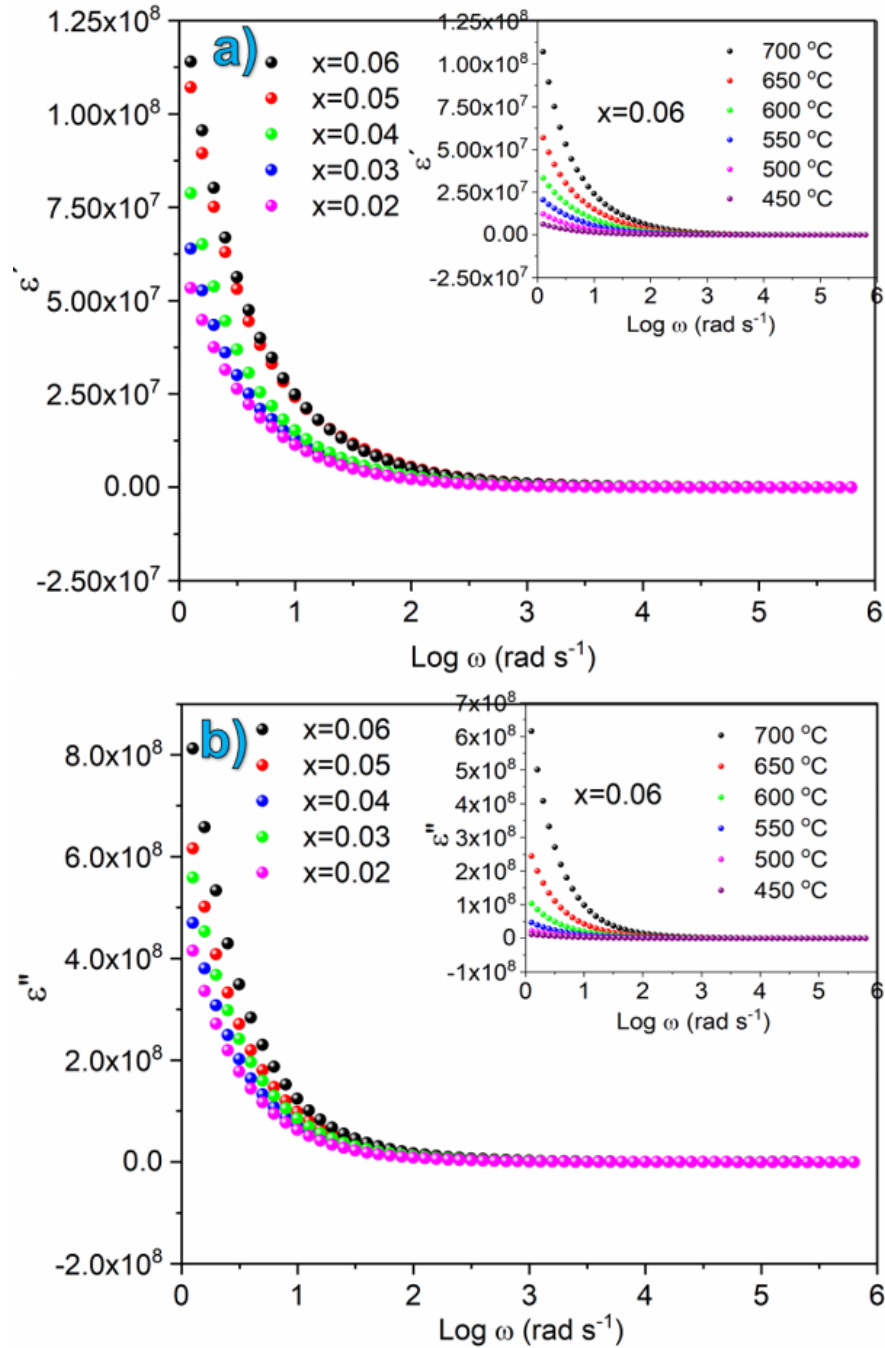


Figura 3.5 a) Parte real de la constante dieléctrica a 700 °C para $x=0.02$ en función de la frecuencia angular, ω b) Parte imaginaria de la constante dieléctrica a 700 °C para $x=0.06$ ($x=0.02$ en función de la frecuencia angular, ω).

Como se observa en la figura, la constante dieléctrica real depende de la frecuencia angular, vea el ejemplo para $x=0.06$ mostrado en la figura 3.5a. A partir de la figura, la

constante dieléctrica real ϵ' disminuye abruptamente en la región de bajas frecuencias y continúa reduciendo a medida que la frecuencia angular, ω aumenta, hasta alcanzar un valor constante. En la región de baja frecuencia angular, ω la constante dieléctrica real ϵ' es alta y aumenta con la temperatura. Aquí, cuando se aplica una señal de corriente alterna (CA) al electrocerámico, los iones de oxígeno, que son los portadores de carga, migran desde los granos hacia los límites de grano, donde se acumulan debido a su alta resistividad, y luego sus dipolos eléctricos tienden a alinearse a lo largo del campo eléctrico aplicado de CA. Como consecuencia, ocurre un aumento en la polarización de la carga espacial en el cerámico [37], por lo tanto, la constante dieléctrica es alta. Además, cuando la temperatura aumenta en la solución sólida, la constante dieléctrica aumenta porque los dipolos eléctricos tienden a alinearse a lo largo del campo eléctrico de CA [38]. Como ejemplo, se muestra en el recuadro superior derecho de la figura 3.5a la composición $x=0.02$ (Sc^{3+} , concentración mínima). Como se esperaba, la muestra presenta el mismo comportamiento; sin embargo, los valores de la constante dieléctrica se han reducido como consecuencia de la reducción de la concentración del ion Sc^{3+} en la solución sólida. La figura 3.5b muestra la variación de la parte imaginaria de la constante dieléctrica (o pérdida dieléctrica) con la frecuencia angular (ω) para $x=0.06$. Se observa que en la figura 3.5b, a cualquier temperatura constante, la parte imaginaria de ϵ'' disminuye cuando la frecuencia angular aumenta; sin embargo, a valores de frecuencia grandes, la parte imaginaria de ϵ'' es independiente de la frecuencia angular (ω). Cuando la temperatura aumenta, la parte imaginaria de ϵ'' aumenta al mismo ritmo. Esto significa que, a valores de baja frecuencia, la conductividad de corriente directa (CD), aumenta con la temperatura, y, por lo tanto, también lo hace la pérdida dieléctrica, mientras que, a alta frecuencia, la parte imaginaria de ϵ'' disminuye por el cambio de polaridad en los dipolos de estados de baja a alta energía [39]. El recuadro de la misma figura, muestra la respuesta de la parte imaginaria de ϵ'' en función de la frecuencia para $x=0.02$, donde el comportamiento es similar; sin embargo, como era de esperar, los valores de la parte imaginaria de ϵ'' se reducen debido a su baja conductividad. Es evidente que a medida que aumenta la concentración del ion de Sc^{3+} en la solución sólida, la parte imaginaria de la constante dieléctrica aumenta, lo que tiene una relación directa con el aumento de la conductividad iónica.

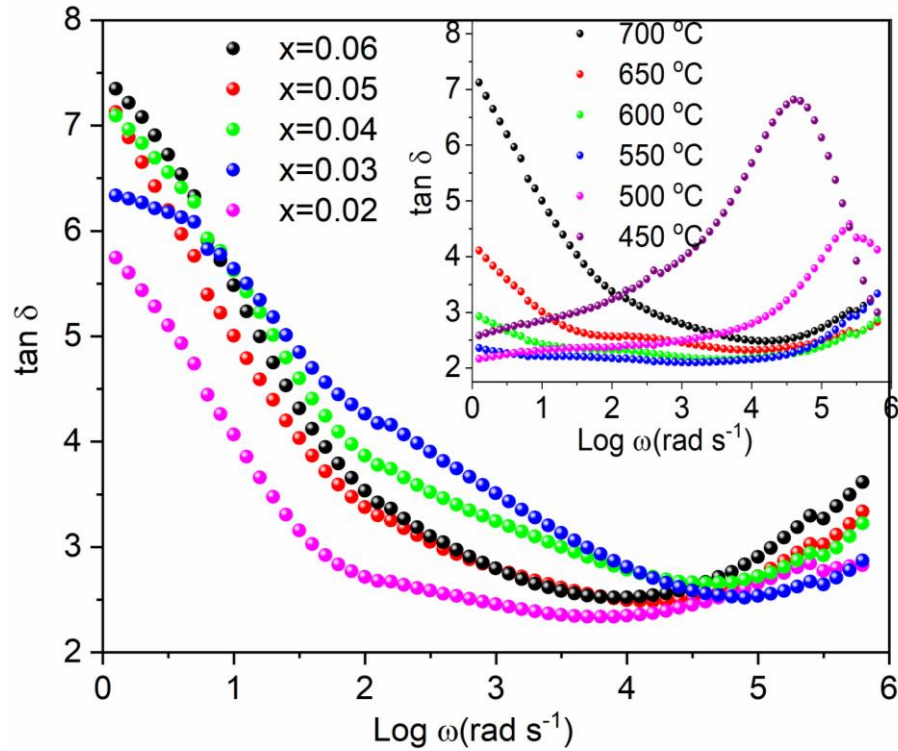


Figura 3.6 Variación de la pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) a 700 °C ($x = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) ($x=0.06$ en función de la frecuencia angular ω).

La figura 3.6 muestra la tangente de pérdida dieléctrica, δ a 700 °C para todas las composiciones, obtenida a partir de la ecuación 9. La $\tan \delta$ aumenta con la concentración de iones de Sc^{3+} a valores de baja frecuencia angular (ω), lo que resulta en un aumento de la conductividad iónica de CD.

$$\text{Tan}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (12)$$

A medida que la frecuencia angular ω continúa aumentando, la $\tan \delta$ disminuye hasta cierto valor de frecuencia. Además, la $\tan \delta$ aumenta de manera conservadora con la temperatura (ver recuadro superior derecho de la figura; es decir, $x=0.06$). Aunque no fue posible ver el desplazamiento del pico para todas las composiciones, es evidente que, a temperaturas más bajas, el pico donde la $\tan \delta$ aumenta y disminuye muestra un desplazamiento hacia valores de frecuencia angular ω más altos, a medida que aumenta

la temperatura, lo que indica un aumento de la conductividad iónica debido a una reducción del tiempo de relajación [40].

Las propiedades ópticas fueron evaluadas mediante un análisis de reflectancia difusa. La figura 3.7a y 6.7b muestran, los espectros de reflectancia difusa de UV-visible y la energía de brecha prohibida de las soluciones sólidas de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x = 0.06$), respectivamente. A partir de los espectros (ver figura 3.7a), las muestras presentan alta reflectancia en la región visible y, a 328 nm, una banda de absorción fundamental (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$) en la región UV, que se ha atribuido a un efecto de transferencia de electrones entre los iones O^{2-} y Dy^{3+} [41]. Existen otras bandas de absorción que comienzan desde la región visible hasta la región infrarroja. Estos picos de absorción $f \rightarrow f$ de Dy^{3+} se han asignado a las transiciones ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ y ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ para las bandas de absorción ubicadas en 745, 796 y 891 nm, respectivamente [42,43,44]. Las energías de brecha prohibida óptica se obtuvieron a partir de los espectros de absorbancia mediante la ecuación de Tauc (13).

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (13)$$

donde m representa el tipo de brecha energética, α es el coeficiente de absorción lineal, $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es la brecha de la energía óptica y A es una constante. Las energías de brecha prohibida óptica se obtuvieron extrapolando a cero en la zona lineal de las gráficas de $(ah\nu)^2$ contra $h\nu$ (ver figura 3.7b). A partir de los resultados mostrados en la Tabla 2, la energía de brecha prohibida óptica disminuye de 2.65 a 2.45 eV a medida que aumenta la concentración de Sc^{3+} en la solución sólida. La tendencia decreciente en la energía de la brecha prohibida indica un reordenamiento de electrones en la solución sólida, debido a la hibridación de los orbitales del Bi 6s y del O 2p en la banda de valencia, lo que resulta en la reducción de la longitud del enlace Bi-O en la red cristalina [9]. A partir de los resultados de la longitud del enlace Bi-O de la fase δ (Bi_2O_3) determinada por el método de Rietveld, la tendencia de la energía de brecha prohibida es consistente con la reducción de la longitud del enlace Bi-O. Estos materiales podrían tener aplicaciones en fotocatalisis y división de la molécula del agua, debido a que absorben en la región UV y visible.

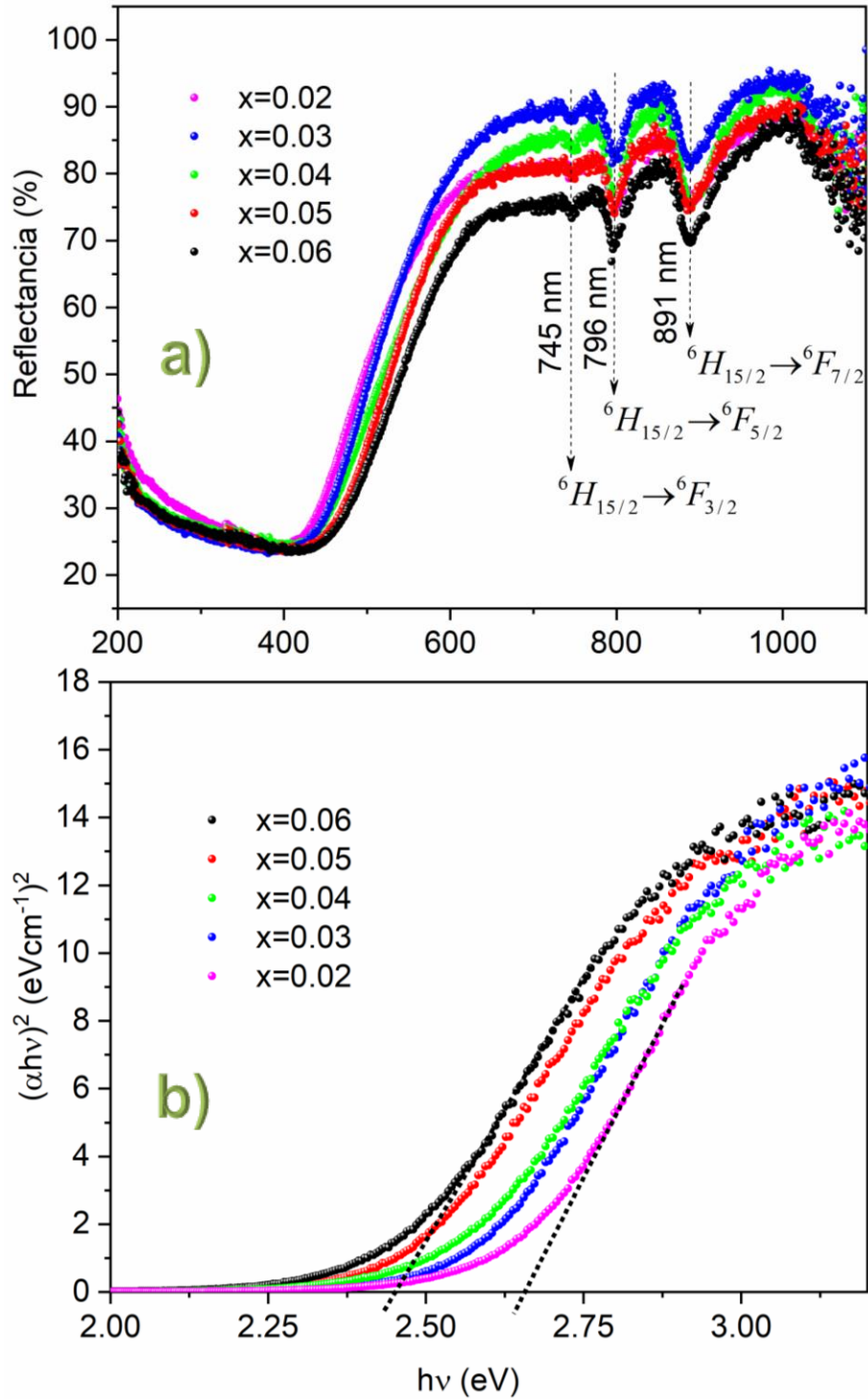


Figura 3.7– (a) Espectro de absorción óptica y (b) $(\alpha h\nu)^2$ versus la energía del fotón ($h\nu$) para los polvos de $\text{Bi}_{1.74}\text{Dy}_{0.14}\text{W}_{0.12-x}\text{Sc}_x\text{O}$.

3.2. Cátodo $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$

En la figura 3.8 se muestran los patrones de DRX de las películas delgadas de $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ a diferentes composiciones ($0 > x < 0.05$). Los parámetros cristalinos fueron obtenidos mediante el método Rietveld usando el programa Fullprof [90]. Los patrones fueron refinados utilizando una estructura tetragonal con grupo espacial $P4mm$ [84]. Esta transformación de fase depende de la simetría del pico en $31.5^\circ 2\theta$ [85]. Como ejemplo en la figura 3.9 se presenta la composición para $x=5$. De acuerdo al pico mostrado en figura 3.9a es evidente que no hay fase rombohedral, ya que solo se encuentra presente un pico, indicando la presencia de fase tetragonal. Sin embargo, después de someter las películas a un tratamiento térmico de 600°C por 4 horas, se observa una transformación parcial rombohedral + tetragonal tal y como se muestra en la figura 3.9 “b”.

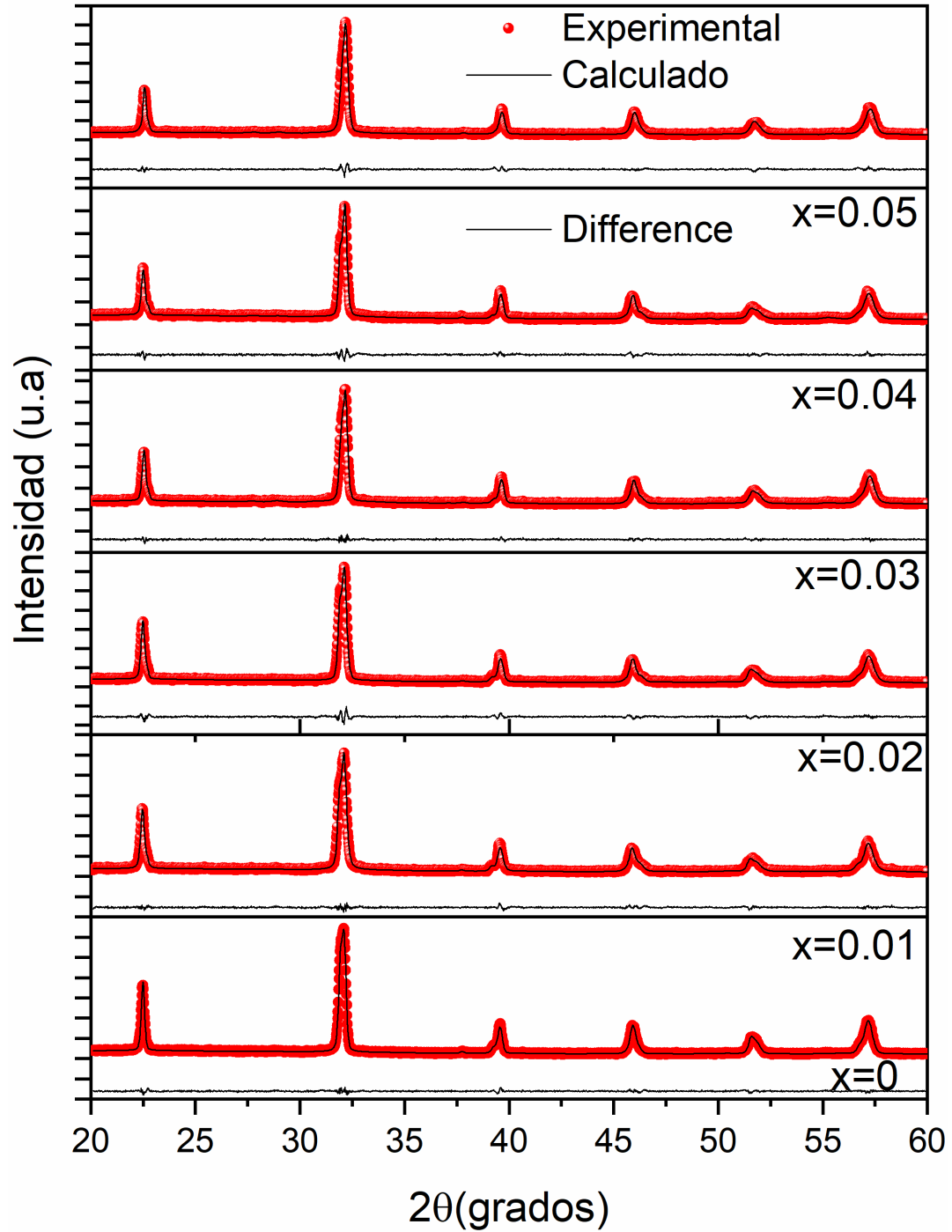


Figura 3.8. – Refinamiento Rietveld de las películas delgadas de $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones ($0 > x < 0.05$).

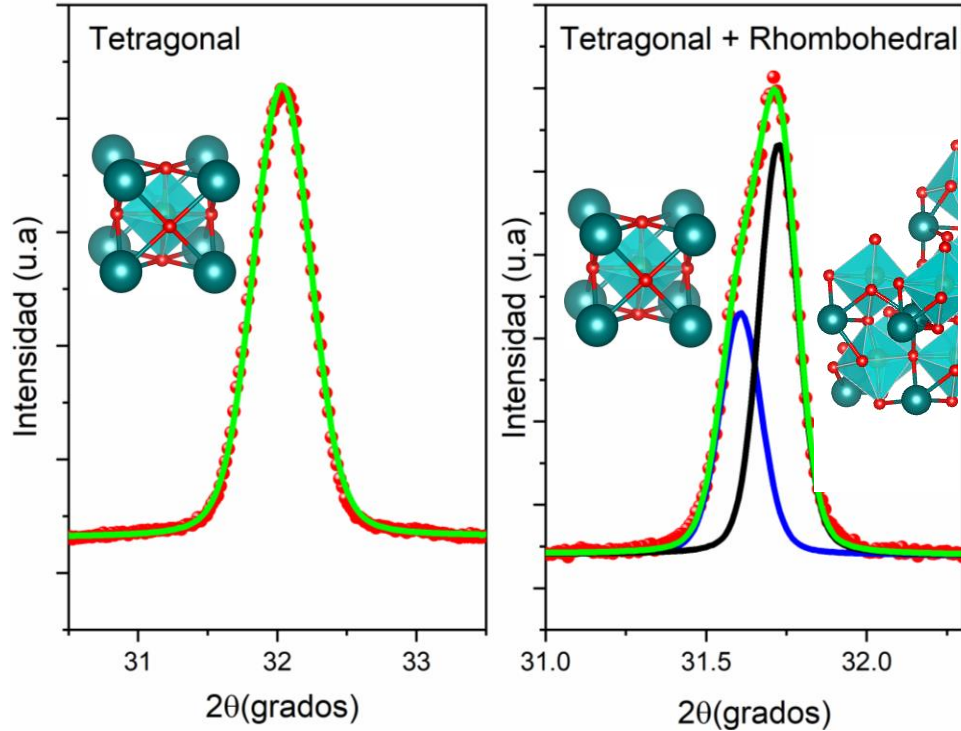


Figura 3.9. – Análisis Rietveld “a” de solución sólida fase tetragonal ($x=5$) y análisis Rietveld “b” de película fase tetragonal parcialmente transformado a rhombohedral.

Tabla 3. Parámetros de la estructura $Bi_{0.85}Pr_{0.15-x}Eu_xFe_{0.97}Mn_{0.03}O_3$ a diferentes concentraciones aplicando método Rietveld en el target de la cerámica.

x	a, b	c	Volumen (Å^3)	T. dominio (nm)	χ^2	E_g
0	3.9536(1)	3.9086(2)	61.096(1)	24(1)	1.5	2.02
0.01	3.9521(1)	3.9046(1)	60.986(1)	32(1)	1.3	2.1
0.02	3.9515(3)	3.9034(1)	60.950(1)	48(1)	1.4	2.11
0.03	3.9509(1)	3.9019(2)	60.908(1)	51(1)	1.6	2.14
0.04	3.9487(1)	3.9017(2)	60.840(1)	47(1)	1.4	2.15
0.05	3.9462(2)	3.9013(1)	60.755(1)	49(1)	1.7	2.17

Los datos cristalográficos para las perovskitas sintetizadas se muestran en la Tabla 3. Los resultados muestran que a medida que se aumenta la concentración de Eu, el volumen de la celda unitaria empieza a disminuir, esto debido a que el radio iónico del Eu^{3+} (1.066 Å) es menor que el de Bi^{3+} (1.17 Å) y el de Pr^{3+} (1.126 Å)[86]. El tamaño de dominio aumenta con el contenido de Eu. Entonces el europio podría considerarse como un

catalizador, aumentando el tamaño de dominio mediante el reordenamiento de los átomos en el límite del grano, conduciendo así, a la coalescencia de los granos próximos a la frontera de grano. De acuerdo a los resultados aquí discutidos, está claro que el grado de simetría aumenta de la simetría $R3c$ a la simetría $P4mm$, dependiendo de la concentración del Pr en la red cristalina, pero no en la concentración de Eu porque con $x = 0$, alcanza el 100% de la simetría tetragonal $P4mm$. Esta afirmación es consistente con sus respectivos ajustes de bondad de los patrones refinados por el método Rietveld (ver Tabla 3), para los cerámicos sinterizados a 790 °C, ya que la muestra sin dopar alcanza la tetragonalidad octaédrica.

Además, según el factor de tolerancia de Goldschmidt, t , obtenido mediante la siguiente ecuación (ecuación 14)

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \quad (14)$$

donde el radio iónico del sitio A, B y O, son representados como r_A, r_B y r_O . El factor de tolerancia tiende a disminuir a medida que aumenta la concentración del dopaje de Eu ($0 > X < 0.05$), cuyos valores tienden a reducir de 0.8864, 0.8857, 0.8851, 0.8845, 0.8839 a 0.8833, respectivamente, estos valores podrían interpretarse en términos de un aumento de distorsión octaédrica BO_6 , llevándolo a un cambio de simetría, estabilizando la estructura tetragonal en una simetría no centro-simétrica $P4mm$.

Por otro lado, en la Tabla 4 se muestran los resultados cristalográficos del crecimiento y nucleación de las películas delgadas de $Bi_{0.85}Pr_{0.15-x}Eu_xFe_{0.97}Mn_{0.03}O_3$ a diferentes concentraciones ($0 > x < 0.05$) con la simetría romboedral y tetragonal, cuyos valores son consistentes con la asimetría del pico en $31.5^\circ 2\theta$ mostrado en la figura 3.9b. El volumen de la celda con simetría romboedral se ve reducido de 371.105 a 369.813 Å³ con el aumento en la concentración de Eu en la solución sólida, y es consistente con la reducción del volumen de la celda (tetragonal) de 61.455 a 61.043 Å³.

En la misma tabla se observa que el sustrato induce un 64% de la estructura romboedral sin algún dopante y se eleva a un 80% a medida que el contenido de Eu aumenta hasta

el 5%. Esto podría deberse al grado de ajuste de la red entre la estructura tetragonal del BFO y la estructura tetragonal del FTO, produciendo una deformación de red cristalina en la interfase BFO/FTO.

Tabla 4. Parámetros de la estructura $Bi_{0.85}Pr_{0.15-x}Eu_xFe_{0.97}Mn_{0.03}O_3$ a diferentes concentraciones de Eu aplicando método Rietveld.

x	Parámetros de red a, c (Å)		Volumen (Å ³)		% fase		χ^2
	R3c	P4mm	V_{R3c}	V_{P4mm}	R3c	P4mm	
0	5.5731(1)	3.9321(1)	371.105(1)	61.455(1)	64(1)	36(1)	1.8
	13.7968(1)	3.9747(1)					
0.01	5.5714(1)	3.9357(1)	370.776(1)	61.446(1)	73(1)	27(1)	1.7
	13.7924(1)	3.9667(1)					
0.02	5.5737(1)	3.9296(1)	370.492(1)	61.443(1)	75(1)	25(1)	1.9
	13.7706(1)	3.9788(1)					
0.03	5.5696(1)	3.9281(1)	370.392(1)	61.241(1)	77(1)	23(1)	1.7
	13.7871(1)	3.9689(1)					
0.04	5.5709(1)	3.9241(1)	370.342(1)	61.189(1)	79(1)	21(1)	1.6
	13.7791(1)	3.9736(1)					
0.05	5.5711(1)	3.9257(1)	369.813(1)	61.043(1)	80(1)	20(1)	1.5
	13.7581(1)	3.9609(1)					

En la figura 3.10 se presentan diversas imágenes de microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM) de las películas delgadas después del tratamiento térmico a 600°C por 2 horas. En la película delgada de $Bi_{0.85}Pr_{0.15-x}Eu_xFe_{0.97}Mn_{0.03}O_3$ sin dopar (x=0; ver figura 3.10a), se confirma una coalescencia de nanocristales desordenada, debido a su forma esférica en comparación con x=0.01 (figura 3.10b), la cual presenta aglomeración de nanocristales alargados en uno de sus ejes, con longitud < 800 nm y un espesor de 30nm, mientras que en las muestras con x=0.02, x=0.03, x=0.04, y x=0.05, de las figuras 3.3c a 3.3f, respectivamente, se muestra una longitud máxima <1000 nm y una coalescencias más ordenada de nanocristales alargados con un aumento uniforme en su ancho de 45, 47 y 49 nm respectivamente. Es claro que en las muestras dopadas existen dos tipos de morfología; en su mayoría aglomerados de nanocristales alargados y partículas aisladas < 50 nm con baja porosidad. El análisis de FESEM mostrado en la

figura 3.10, indica que las películas policristalinas presentan una morfología de grano muy compleja a través de nanocristales aislados, donde las nanopartículas tienden a formar aglomeraciones de <100nm ($x=0$). Mientras que en las muestras dopadas con Eu en su mayoría se observan nanocristales muy alargados dentro de la aglomeración de nanocristales de aproximadamente 1 micra; lo que podría alterar fácilmente la textura cristalográfica de las composiciones, dependiendo de las concentraciones entre la interfaz BFO/FTO.

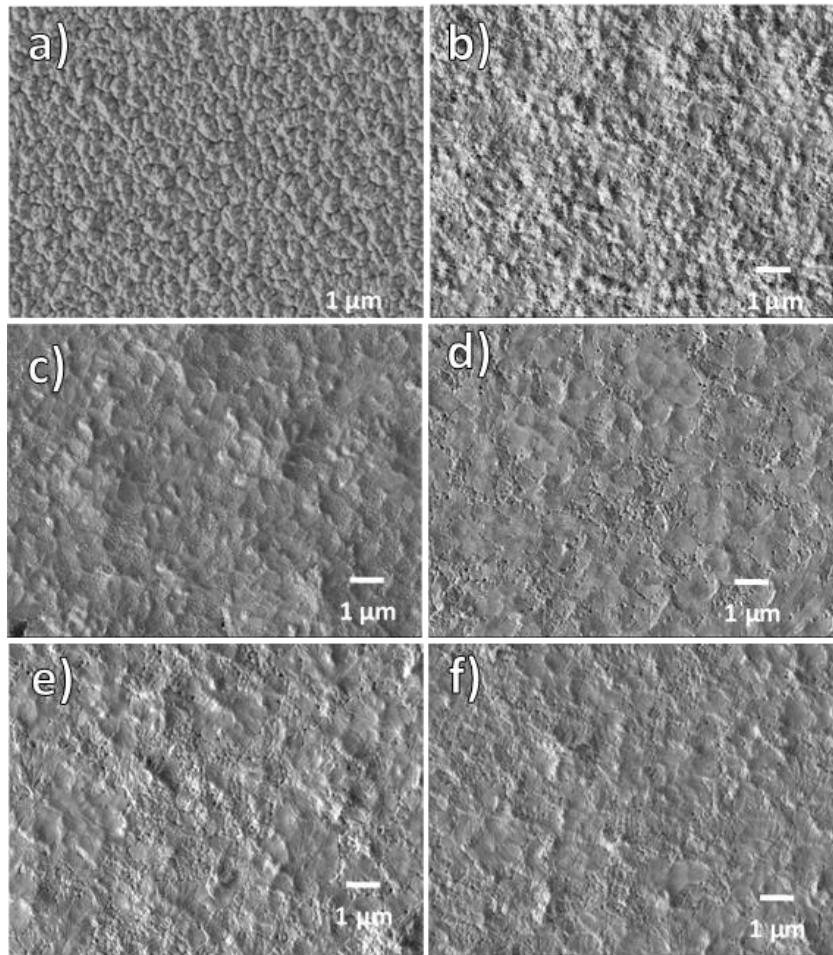


Figura 3.10. – Imágenes de FESEM de $Bi_{0.85}Pr_{0.15-x}Eu_xFe_{0.97}Mn_{0.03}O_3$ de películas delgadas sobre sustratos de FTO/vidrio (0, 0.1, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) (a, b, c, d, e, f).

La conductividad total iónica/eléctrica, σ_T , obtenida a partir de impedancia compleja en un rango de temperaturas de 800 °C a 600 °C es mostrada en la figura 3.11. De las gráficas de Arrhenius, es claro que el cátodo con 15% de Eu resulto con mayor conductividad

eléctrica (1250 S cm^{-1}). Estos resultados son altamente competitivos para uso en aplicaciones de cátodo para celdas de combustible.

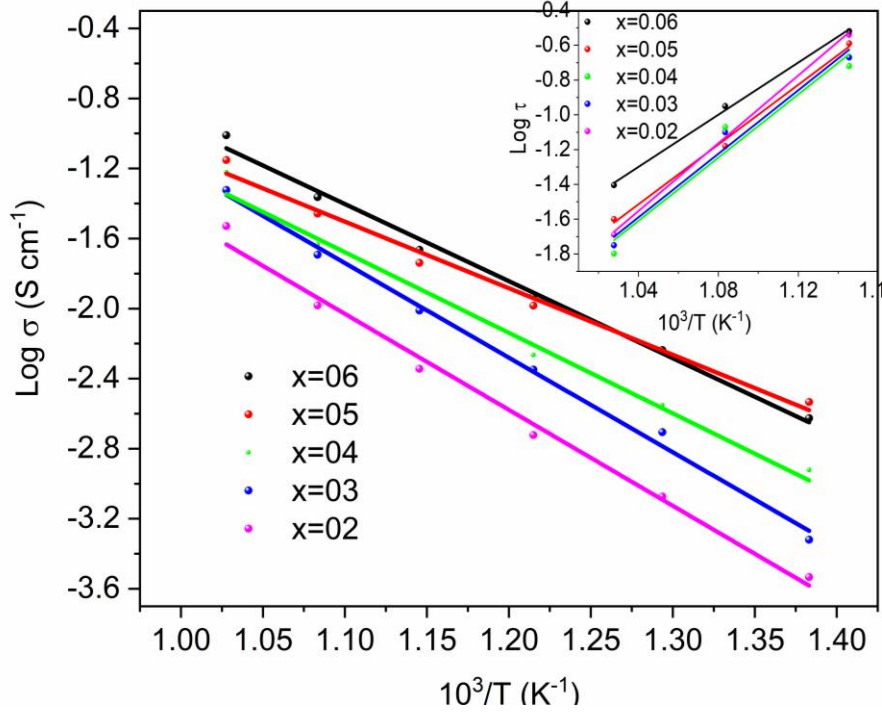


Figura 3.11. – Grafica de Arrhenius de los cátodos para el uso en celdas de combustible de óxido sólido.

Otra de las formas de aclarar estos resultados, es mediante mediciones de estrés residual usando algunos picos hkl de difracción de las películas delgadas [87]. La tensión residual es un método basado en mediciones de difracción en múltiples picos hkl y mediante la ecuación 15.

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{\Phi\psi}^{hkl} = & \frac{1}{2} S_2^{hkl} [\sigma_{11} \cos^2 \Phi \sin^2 \psi + \sigma_{22} \sin^2 \Phi \sin^2 \psi + \sigma_{33} \cos^2 \psi] \\
 & + \frac{1}{2} S_2^{hkl} [\tau_{12} \sin(2\Phi) \sin^2 \psi + \tau_{13} \cos \Phi \sin(2\psi) \\
 & + \tau_{23} \sin \Phi \sin(2\psi)] + S_1^{hkl} [\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}]
 \end{aligned} \tag{15}$$

$$Z = \frac{I_n \left(\frac{I_n}{I_r + I_n} \right)}{-\mu\alpha \left(\frac{1}{\sin\omega} + \frac{1}{\sin(2\Phi - \omega)} \right)} \quad (16)$$

donde $1/2S_2^{hkl}$ y S_1^{hkl} son constante elásticas obtenidas en la literatura.

Para lograr medir la profundidad de penetración de los rayos x [88], se utilizó la ecuación número 16, donde I_r es la intensidad del haz difractada, α es el volumen, I_n intensidad del haz indetectable y ω el ángulo de incidencia.

Se obtuvo un perfil de estrés residual estableciendo el ángulo omega en 5° , 4° , 3° , 2° , 0.6° y 0.3° . En la figura 3.12 se muestra el perfil de estrés residual en función de la profundidad de la penetración de los rayos x variando el ángulo de incidencia. La profundidad de penetración de los rayos x se obtuvo mediante la ecuación 16. De los resultados, para $x=0$, se logró un estrés residual a compresión de 24 Mpa entre $1.05 \mu\text{m}$ (profundidad máxima de penetración de rayos x, ($\omega=5$) y $0.211 \mu\text{m}$ ($\omega=1$), que se reduce a 17Mpa a medida que la profundidad de penetración de los rayos x continúa reduciéndose a $0.063 \mu\text{m}$ ($\omega=0.3$). Sin embargo, para $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05 , la tensión residual disminuye proporcionalmente de 24 a 1.8 Mpa a medida que la concentración de los iones de Eu^{3+} aumenta en la solución sólida. Según los resultados de nuestra investigación, la cantidad de Eu reduce el componente de estrés residual de tensión. Los valores obtenidos son proporcionales a la reducción de la profundidad de penetración de los rayos x, mientras que la deformación aumenta a medida que se acerca la interfaz BFO/FTO.

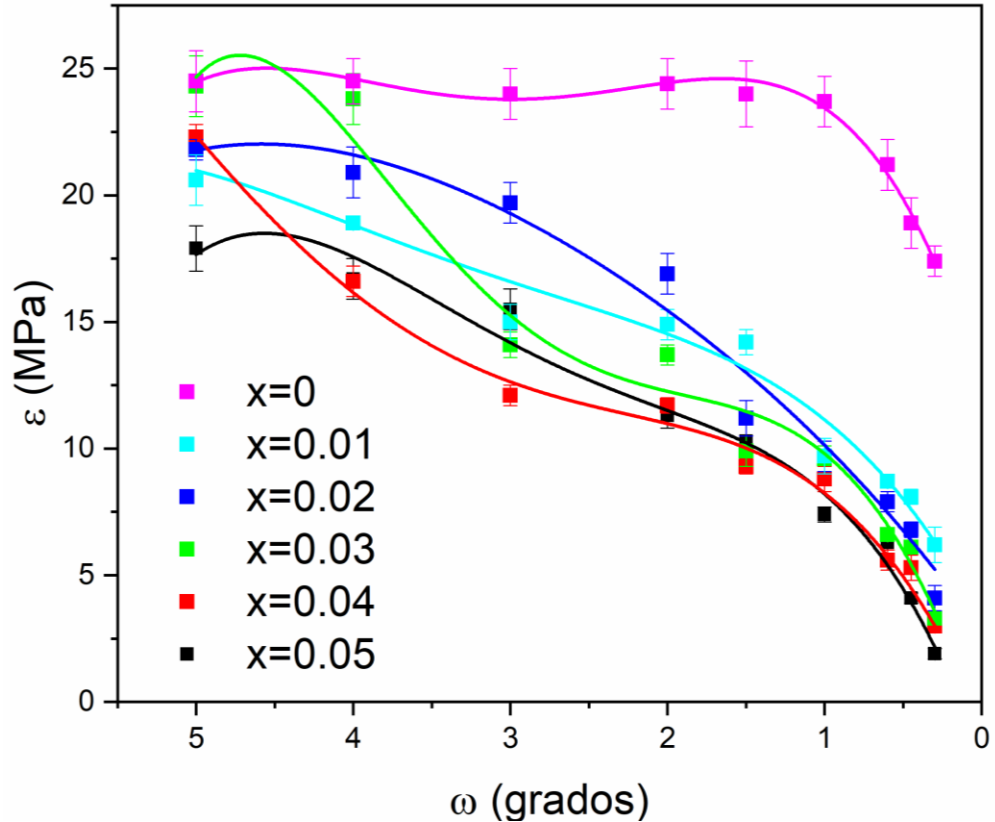


Figura 3.12. – Perfil de estrés residual en función de la profundidad de penetración variando el ángulo de incidencia para cada película delgada.

Como era de esperarse, el volumen de la celda de esos policristales tetragonales y rombohedricos disminuye con la concentración x , debido al radio iónico del ion Eu^{3+} . Es importante destacar que el radio de Eu^{3+} es más pequeño que el Bi^{3+} y Pr^{3+} ; por lo tanto, produce una distorsión del tipo Jahn-Teller en el octaedro BO_6 [89]. Esta distorsión facilita la transición de Fe^{3+} a Fe^{2+} , así como la formación de vacancias de oxígeno, reduciendo así el número de coordinación [90]. Para aclarar esto, se realizó un análisis de XPS aplicando el método de deconvolución de espectros mediante una función gaussiana y un fondo tipo Shirley. Según los espectros de XPS mostrados en la figura 3.13, el subnivel Fe 2p conduce a una energía de enlace (BE) de 709.9 y 723.8 eV para los subniveles de Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2}, respectivamente, cuya separación spin-órbita es de 13.9 eV, lo cual es consistente con el estado de oxidación del Fe^{3+} según lo reportado anteriormente [91].

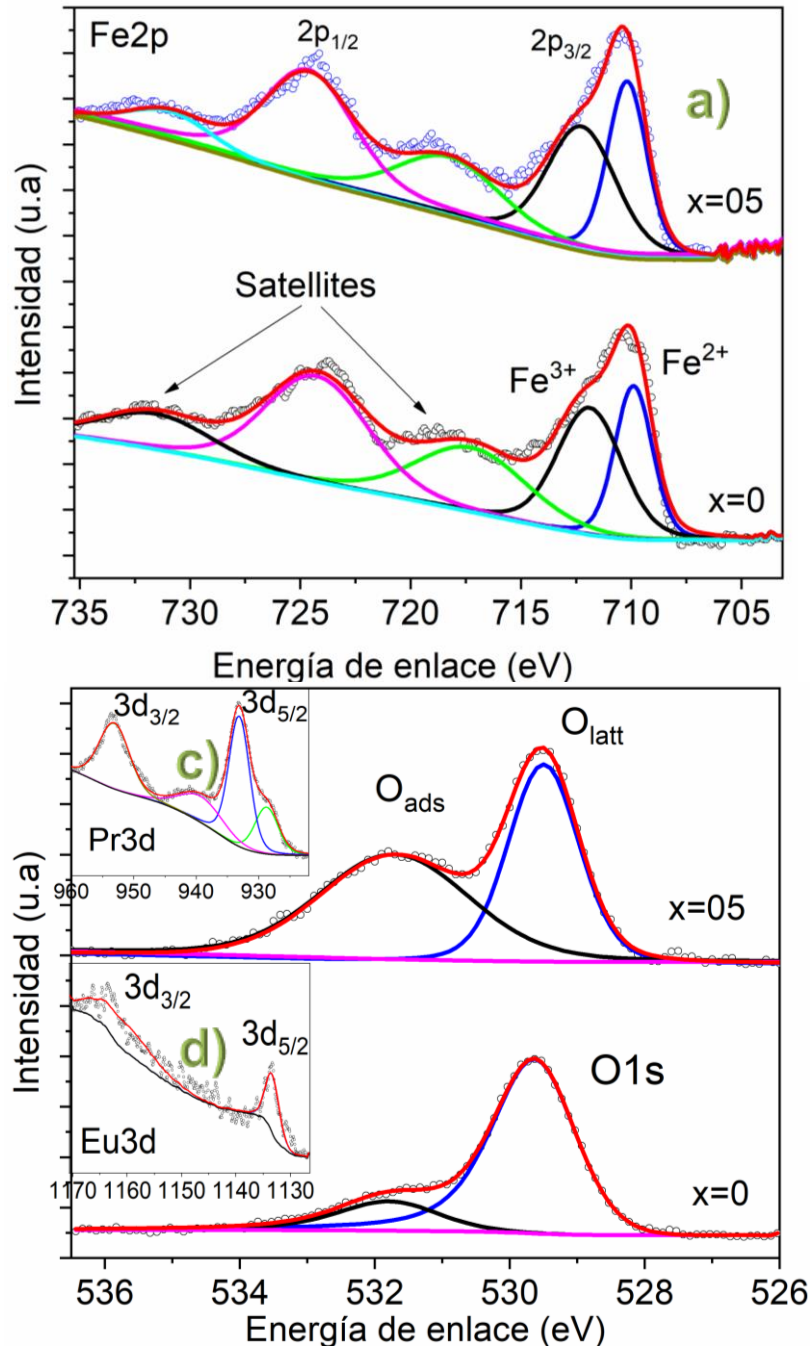
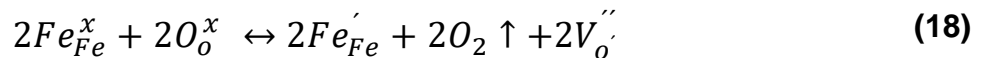
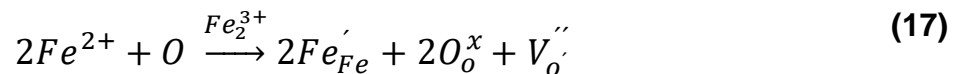


Figura 3.13. Espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS). a) Nivel de Fe 2p del $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ ($x=0$) y de la película delgada del $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.1}\text{Eu}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ ($x=0.05$), b) Nivel O_{1s} para las mismas composiciones y c), d) nivel Pr^{3d} y Eu^{3d} para la película delgada de $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.1}\text{Eu}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$.

Además, el pico asimétrico del subnivel Fe 2p_{1/2} puede ser ajustado en dos componentes en 709.9 y 711.9 eV asociados al Fe²⁺ y Fe³⁺, respectivamente [92], [93]. De los resultados mostrados en la Tabla 5, el contenido de Fe²⁺ aumenta, mientras que el Fe³⁺ disminuye cuando aumenta el dopaje de Eu en la solución sólida, lo cual se ha atribuido a la electronegatividad de los iones, ya que los iones de Eu³⁺ son más grandes que los iones Bi³⁺ [94]. Según Yan et al, el ion Fe³⁺ suprime las vacancias de oxígeno [95]; por lo tanto, el aumento de Fe²⁺ es favorable para la formación de defectos puntuales como vacancias de oxígeno. A partir del análisis XPS, se sabe que las señales en 529.6 y 531.7 eV representan los iones de O²⁺ en la red y oxígeno adsorbido en las vacancias de oxígeno respectivamente [96]. Por lo tanto, la relación O_{ads}/O_{red} representa la proporción de iones de oxígeno que representa la concentración de vacancias de oxígeno en el material cerámico. Tal como se observa en la figura 3.13(b) y en la relación de O_{ads}/O_{red} en la Tabla 5, la formación de vacancias de oxígeno aumenta a medida que la concentración de Eu³⁺ incrementa. Aquí, la notación científica de Kroger-Vink (ecuación 17 y 18) explica la formación de defectos en la red cristalina a altas temperaturas inducida por la concentración de Fe²⁺ [97].



La muestra con x=0 de Eu alcanzó mayor conductividad eléctrica, baja conductividad iónica. Conforme aumenta la concentración de Eu y la formación de vacancias de oxígeno y la conductividad iónica aumentan.

Tabla 5. Parámetros absolutos de XPS de la solución sólida de Bi_{0.85}Pr_{0.15-x}Eu_xFe_{0.97}Mn_{0.03}O₃ a diferentes concentraciones de Eu.

Radio	XPS del área					
	x=0.0	x=0.01	x=0.02	x=0.03	x=0.04	x=0.05
Fe ²⁺	0.412	0.428	0.431	0.435	0.439	0.444
Fe ³⁺	0.578	0.571	0.568	0.564	0.561	0.555
O _{ads} /O _{latt}	0.204	0.448	0.920	0.942	0.983	1.110

3.3. Cátodo $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$

El cátodo de $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$, ha sido propuesto por su potencial en celdas SOFC [98]; sin embargo, para aumentar la reducción de oxígeno en el electrodo, es importante incrementar la actividad catalítica del cátodo a través del aumento del área superficial. Para alcanzar esto, en esta tesis se buscó modificar el proceso para la obtención de las nanopartículas. Los geles obtenidos en esta tesis fueron sometidos a un tratamiento térmico a 950°C por 2h para formar la fase cúbica. En la siguiente Figura (3.14), se muestra un patrón de difracción de rayos x libre de fases secundarias, como se pueden observar los picos entre $20-80^\circ 2\text{-teta}$, similar al obtenido en la tesis de Harby A. Martínez et al. También en la misma figura, se muestra un patrón de rayos x de la muestra sometida a un proceso de reducción en atmósfera de H_2 a 800°C por 8h. Como se observa en la figura, aunque el patrón preserva mayoritariamente la fase cúbica del cátodo tipo perovskita $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$, muestra fases secundarias de Pr_2O_3 y MnO , en el intervalo de $20-33^\circ 2\text{-teta}$. De acuerdo a lo anterior, el cátodo $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ no presenta potencial como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido, como la composición dual $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$.

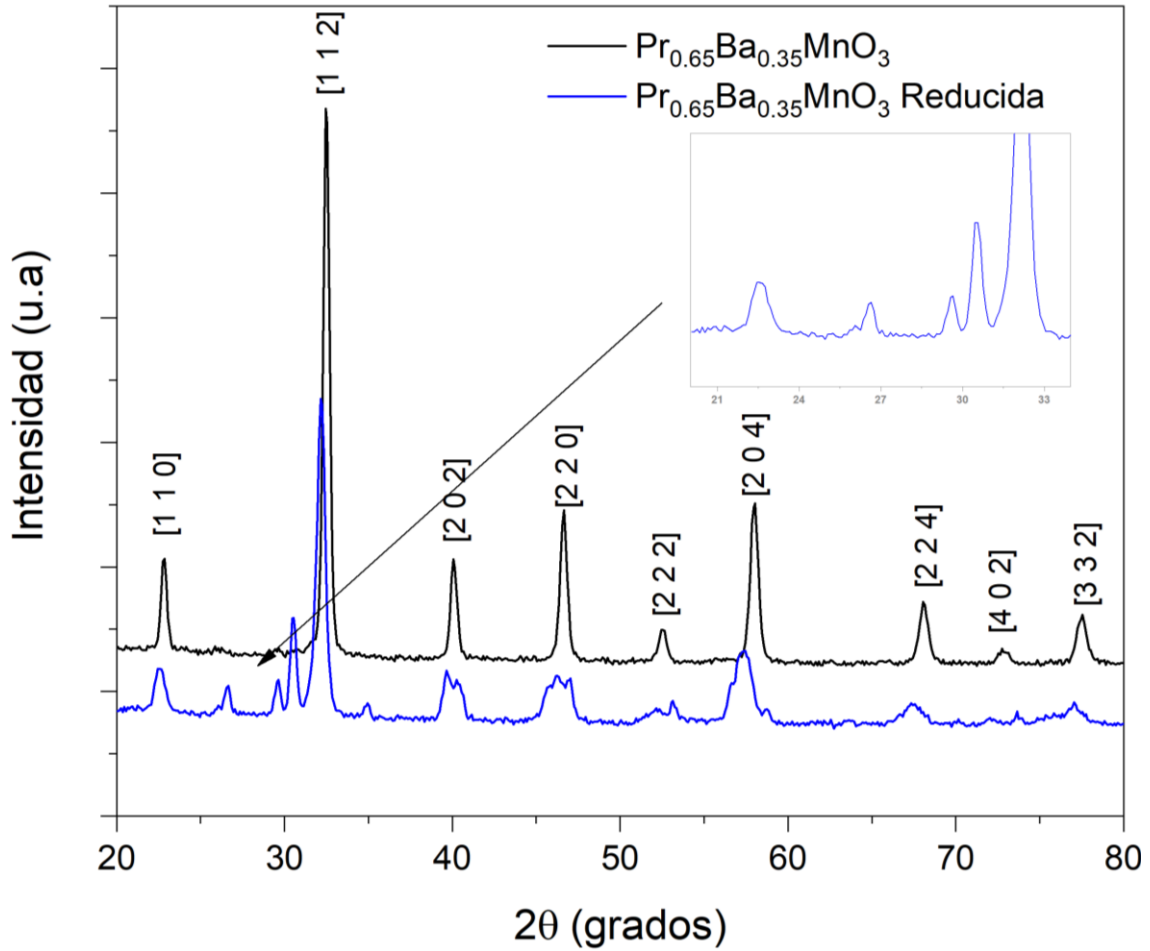


Figura 3.14. Patrón de DRX de $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ calcinado a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h y reducido en atmósfera de hidrógeno a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 8h.

En la figura 3.15, se muestran las micrográficas superficiales del cátodo de $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ calcinado a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. De acuerdo a las micrográficas, los tamaños de los policristales oscilan entre 50 y 100 nanómetros. En la primera imagen de izquierda a derecha, se muestra la distribución de nanocristales del cátodo con alta concentración de poros en el material, lo que facilita la distribución del gas durante la reducción de oxígeno, en la sección positiva de la celda de combustible.

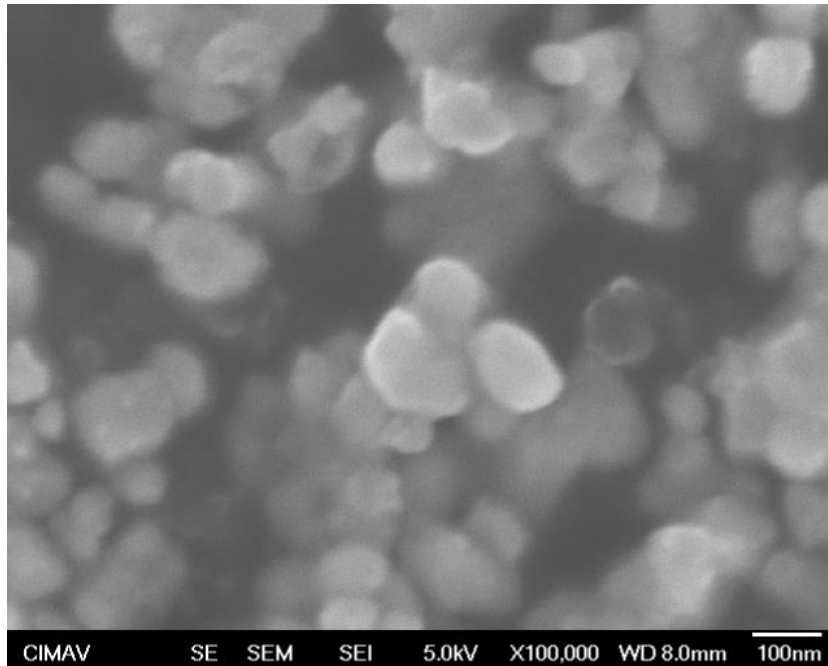


Figura 3.15. Micrografías superficiales de $Pr_{0.65}Ba_{0.35}MnO_3$ a 950 °C por 2 horas.

En la figura 3.16 se muestra un análisis mediante energía dispersiva de rayos x (EDS) que verifica cualitativamente la composición química de los cátodos obtenidos. Se confirma la presencia de Praseodimio (Pr), Bario (Ba), Manganeseo (Mn), con concentraciones en %At que confirman la composición química esperada durante la síntesis por sol gel.

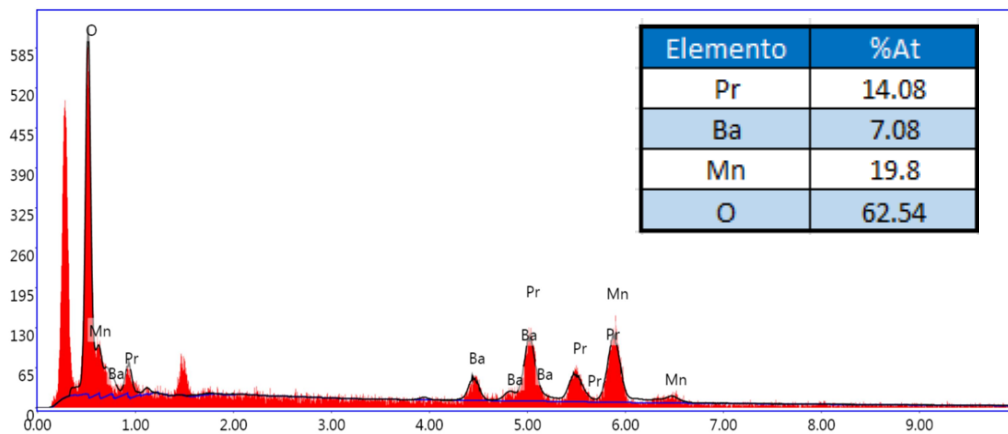


Figura 3.16. Mapeo por EDS obtenido para nanopartículas con una composición de $Pr_{0.65}Ba_{0.35}MnO_3$.

3.4. Ánodo NiO-GDC+Bi₂O₃

La densidad relativa de las muestras en función del tiempo de sinterización a temperatura constante se muestra en la figura 3.17. La densidad de la muestra sinterizada a 890 °C alcanzó un 52% de la densidad teórica para un tiempo de sinterización de 61 h. A modo de comparación, se incluye la densidad relativa de una muestra con la misma composición sinterizada a 1450 °C durante 6 h. Se observa que la densidad alcanzada a esta temperatura de sinterización fue aproximadamente 47% de la densidad teórica, que es bastante similar a la obtenida a las 24 h, pero a 890 °C. Las bajas densidades alcanzadas tanto a 890 °C como a 1450 °C, indican la presencia de numerosos poros dentro del compuesto sinterizado. Esto se atribuye principalmente a la formación inadecuada de fases líquidas dentro del material cerámico para facilitar la sinterización a temperaturas más bajas. Existe la hipótesis de que a elevada temperatura de sinterización (1450 °C), el Bi₂O₃ podría reaccionar con la cama de polvo de alúmina, lo que podría provocar la pérdida de Bi₂O₃. Esta interacción podría dificultar la formación de una fase líquida durante el proceso de sinterización en el material compactado.

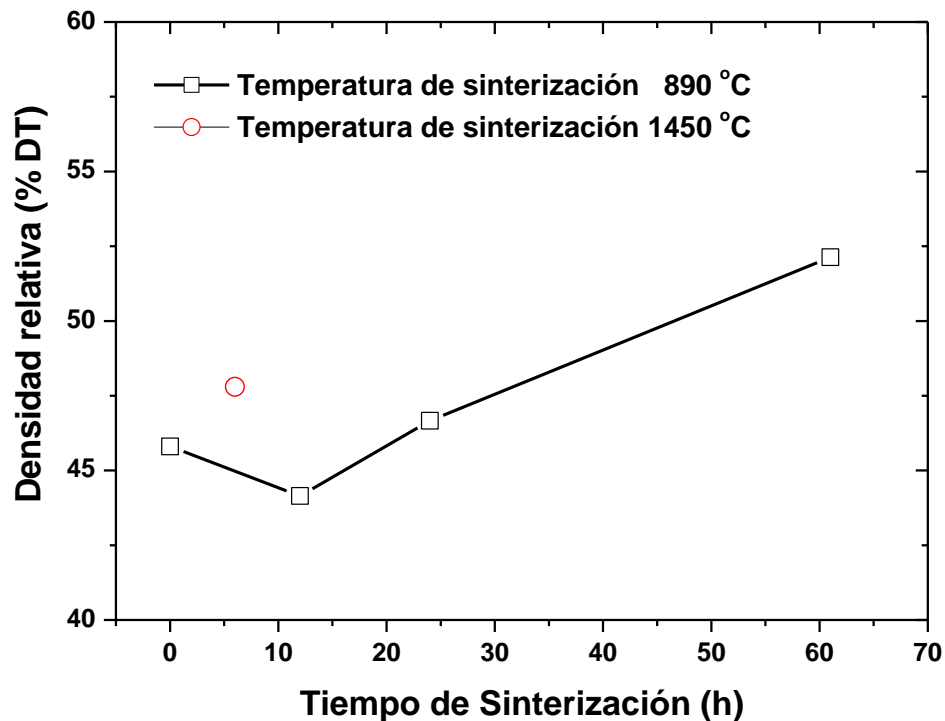


Figura 3.17. Relación entre la densidad relativa y el tiempo de sinterización para cerámicas NiO-GDC con condiciones de 35% en peso de Bi₂O₃ como auxiliar de sinterización.

Teniendo en cuenta que el Bi_2O_3 funde a $825\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura ligeramente inferior a la de sinterización, su la zona viscoelástica a esta temperatura dificultaría la eliminación de los poros, incluso con tiempos de sinterización prolongados, impidiendo alcanzar altas densidades de sinterización. Según German [99], la mayor densificación se produce en los primeros 20 minutos, sin embargo, por arriba de la hora, aproximadamente, hay poca ganancia de densificación. Cuando el material no está completamente densificado, los tiempos prolongados puede ser beneficiosos para alcanzar las propiedades finales, debido a la eliminación continua de los poros. Sin embargo, es bien sabido que los tiempos de sinterización prolongados son desfavorables al crecimiento de los poros, la potencial vaporización preferencial en algunos casos y el engrosamiento microestructural [100], [101], [102]. En general, las ecuaciones de densificación existentes indican que el tiempo es un factor de procesamiento relativamente débil en comparación con parámetros como la temperatura de sinterización. En consecuencia, se requieren grandes cambios en el tiempo de sinterización para lograr mejorar significativamente las propiedades de sinterización, así como, el contenido la de la fase líquida y zona viscoelástica de densificación, las etapas de sinterización, los mecanismos de transporte, la microestructura y las propiedades compactas finales [99]. Además, la velocidad de calentamiento afecta significativamente los sistemas de fase líquida transitoria. Un calentamiento muy lento puede suprimir totalmente la formación de la fase líquida, por lo que se ha descubierto que el calentamiento rápido resulta adecuado en ciertos sistemas [102]. Por otro lado, la prolongación de isotermas por debajo o cerca de la temperatura de formación del líquido suelen resultar perjudiciales. Por el contrario, como se muestra en la figura 3.17, la baja densidad observada en el compuesto sinterizado a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, en comparación con el sinterizado a $890\text{ }^\circ\text{C}$ implica que prácticamente todo el Bi_2O_3 puede haber experimentado una reacción con la cama del polvo de alúmina. Esta reacción parece haber dado como resultado la formación de poros voluminosos significativos dentro del compacto [81], [82], [103] considerando el alto contenido de Bi_2O_3 .

La figura 3.18a muestra una fotografía del compacto en verde antes de la sinterización, mientras que la figura 3.18b muestra la cama de polvos de alúmina que cubre completamente el compacto en verde antes de la sinterización, y la figura 3.18c ilustra la

interacción entre el Bi_2O_3 y la cama de polvos de alúmina tal como se muestra en la flecha roja después de la sinterización.



Figura 3.18. a) Fotografía del compacto en verde, b) Polvo de Al_2O_3 como cama que cubre el compacto en verde, y c) Interacción del Bi_2O_3 y la cama de polvo de alúmina (flechas rojas) después de sinterizar a 890 °C durante 61h.

Considerando la figura 3.17, de aquí en adelante y por efecto práctico sólo se estará haciendo referencia a las muestras sinterizadas de 0, 12 y 61h.

En la figura 3.19 se muestran imágenes de SEM superficiales de las muestras sinterizadas, así como los resultados de la composición elemental de los compuestos NiO-GDC + 35% en peso de Bi_2O_3 sinterizadas a 890 °C durante 0h (a), 12h(b), 61h(c) y 6h a 1450 °C (d).

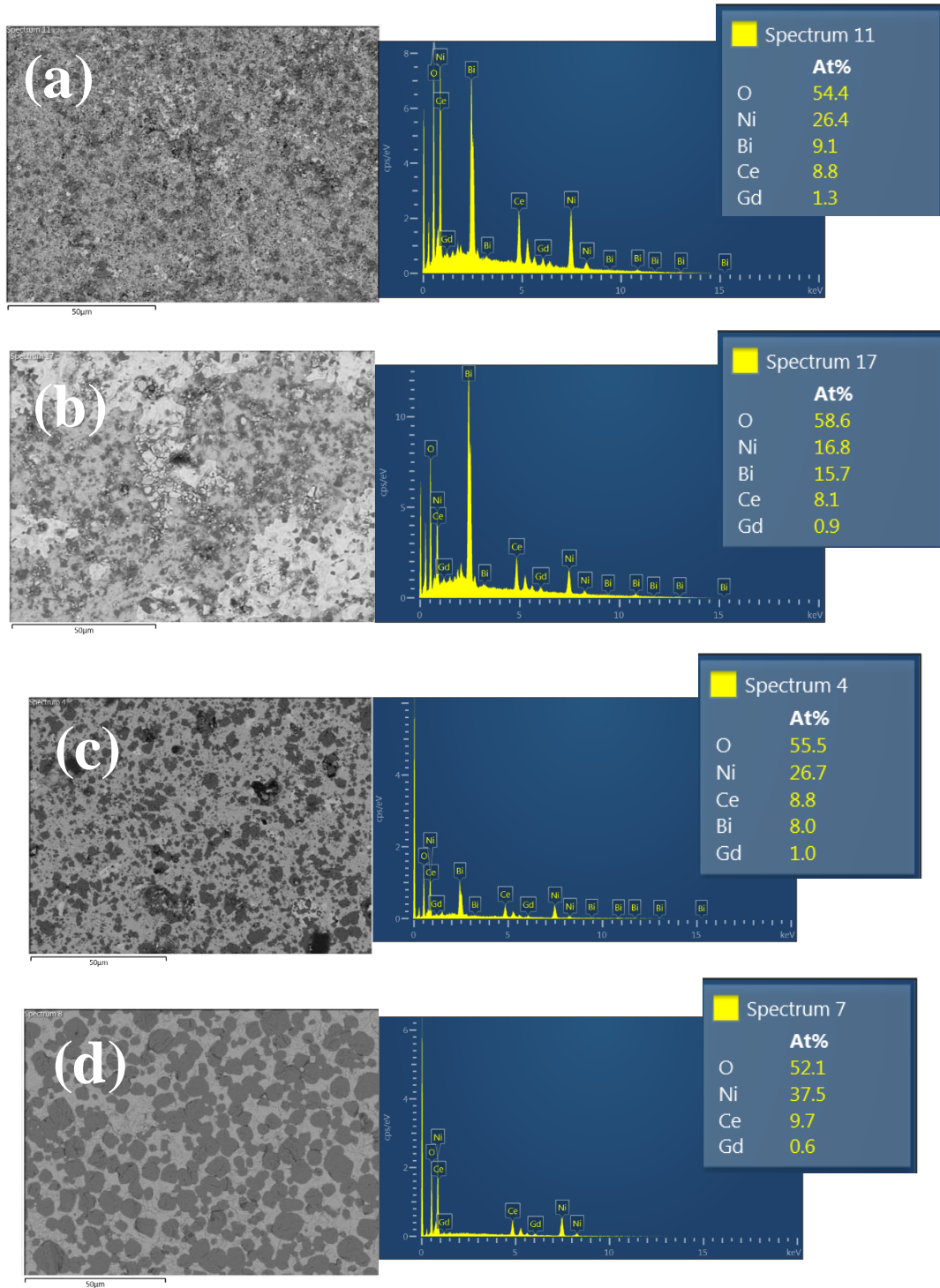


Figura 3.19. Imágenes por SEM de la superficie (muestras sinterizadas) y análisis elemental correspondiente de los compuestos NiO-GDC + 35% en peso de Bi₂O₃ sinterizados a 890 °C durante 0h (a), 12h(b), 61h(c) y 6h a 1450 °C (d) en atmosfera de aire.

Se observa en la figura 3.19 que hay un aumento en el porcentaje de Bi hasta un tiempo de sinterización de 12 h de 15.7% (figura 3.19b), posteriormente disminuye a 8% para el tiempo de sinterización más larga de 61 h, mientras que para el compuesto sinterizado a 1450 °C, no se detectó porcentaje alguno de Bi (figura 3.19d). Esto puede atribuirse a la pérdida casi total de Bi_2O_3 debido a su reacción con la cama de alúmina tal como se mencionó anteriormente. Esto queda confirmado mediante un análisis de DRX en compuesto sinterizado a 890 °C y 1450 °C mostrado en la figura 3.20, donde se muestran los patrones de los compuestos NiO-GDC dopados con Bi_2O_3 después de la sinterización a las temperaturas antes mencionadas. Para una mejor comprensión el rango 2 teta de 20-80 se dividió en cuatro zonas: 24-30° (figura 3.20a), 32-42° (figura 3.20b), 42-45° (figura 3.20c) y 45-80° (figura 3.20d). Asimismo, en la figura 3.21 se muestra un patrón de rayos x de la cama de polvos de alúmina después de sinterizado, revelando la presencia de Bi_2O_3 junto con picos indicativos de alúmina y circonia. Es importante señalar que los picos de circonia están influenciados por el cerámico conteniendo la cama de polvos de alúmina y el compactado en verde,

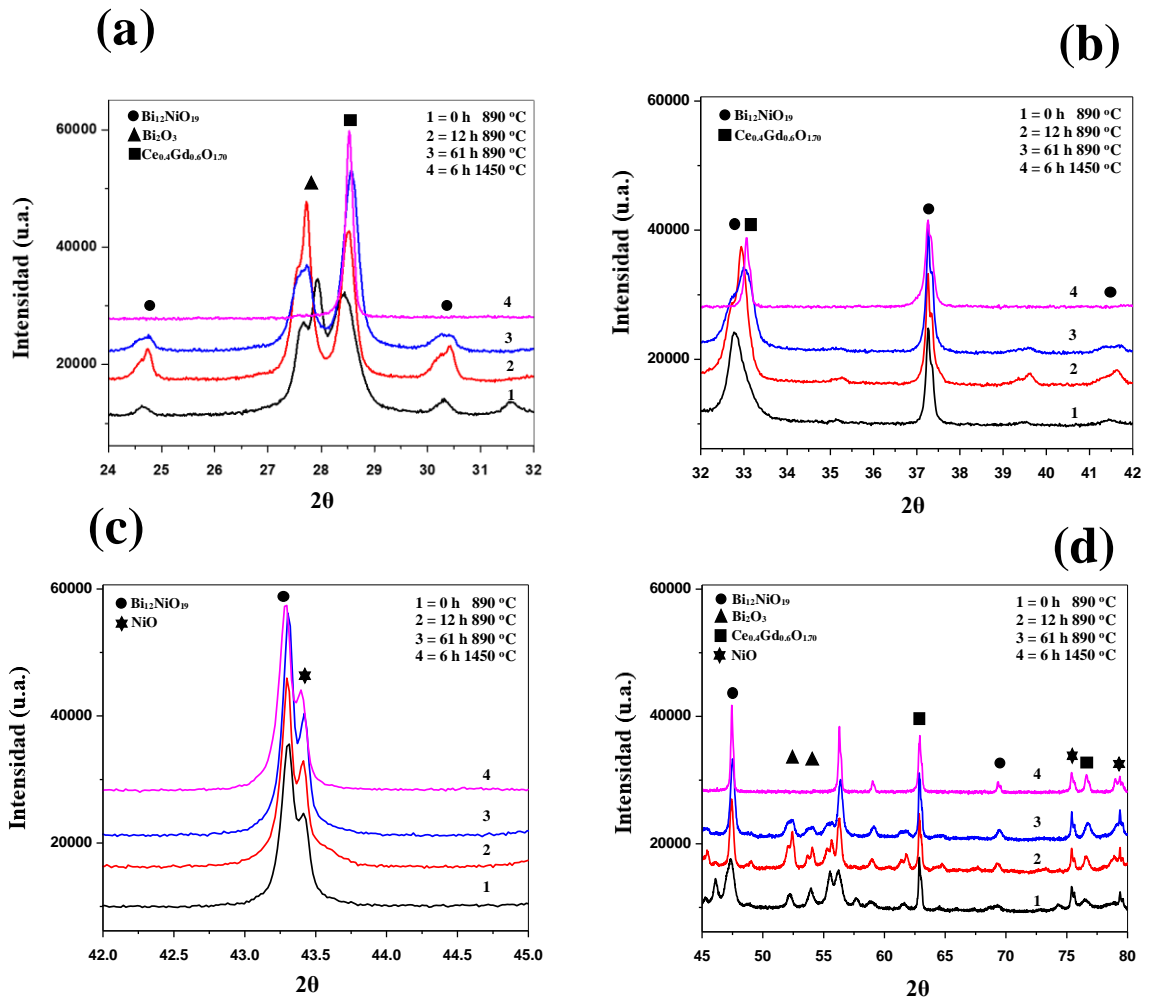


Figura 3.20. Patrones de difracción DRX de los compuestos NiO-GDC dopados con Bi_2O_3 sinterizados a 890 °C durante 0, 12 y 61 h y 1450 °C durante 6 h.

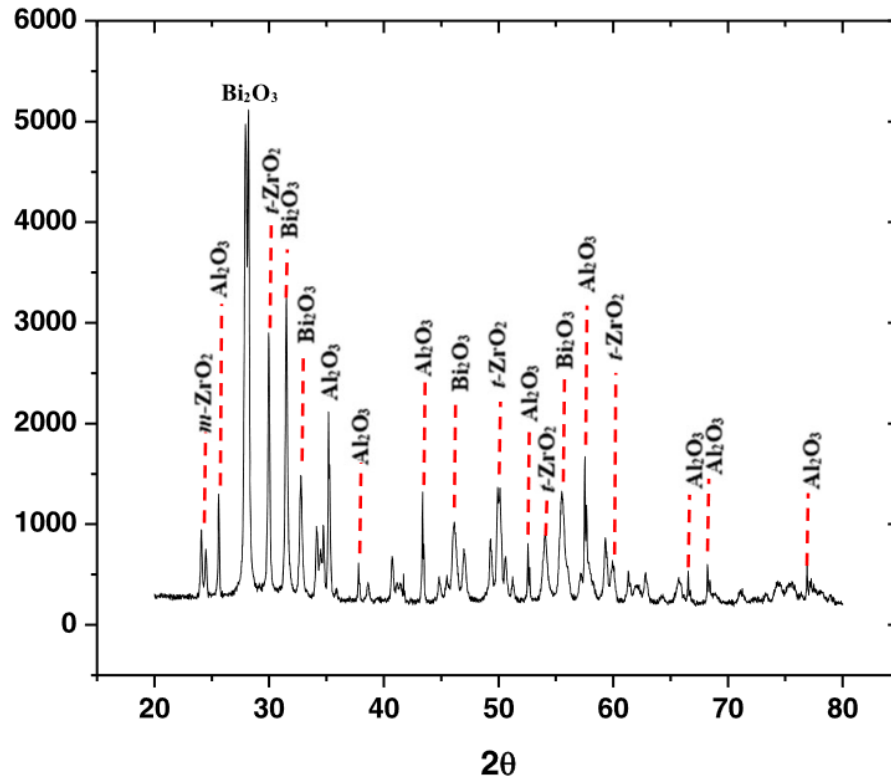


Figura 3.21. Patrones de DRX de la cama de polvos de alúmina después de la sinterización del compuesto Bi_2O_3 NiO-GDC sinterizado a 890 °C durante 12 h .

En la figura 3.20d se observan picos de Bi_2O_3 que corresponden a 0, 12 y 61 h de sinterización. Esta observación es consistente con el análisis de EDS que se muestra en la figura 3.19a-c que presenta la misma tendencia. Por otro lado, no se detectó ningún pico de Bi_2O_3 en el compuesto sinterizado a 1450 °C , ver la figura 3.19d. Además, los picos de DRX para las muestras sinterizados a 12 y 61 h se desplazaron a ángulos más pequeños en comparación con los compuesto sinterizados a 0 h, lo que sugiere que el volumen aumenta con el tiempo de sinterización.

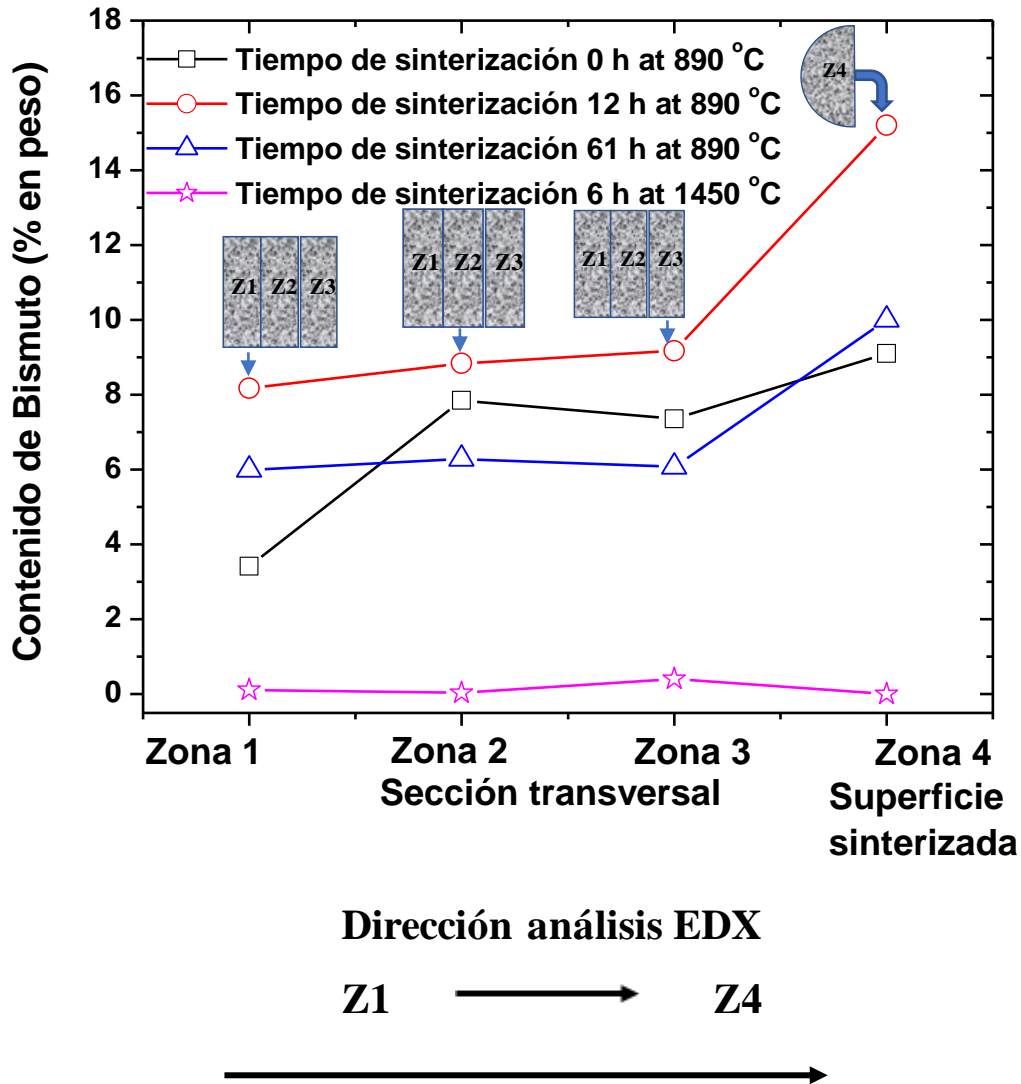
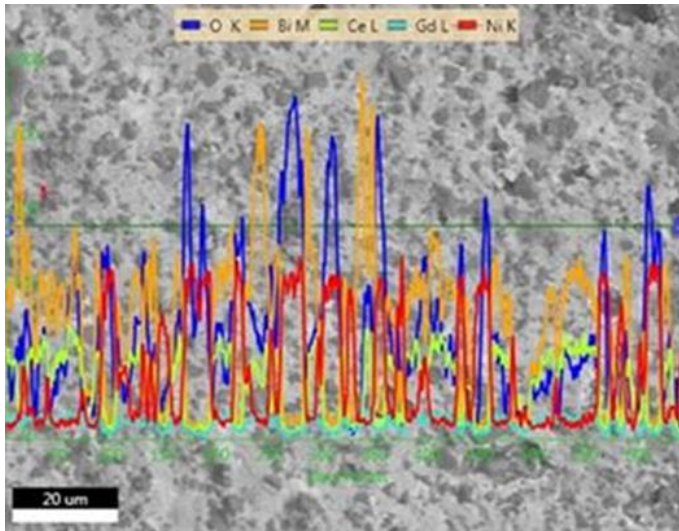


Figura 3.22. Gradiente transversal del contenido de bismuto (%) mediante análisis de EDS en cada una de las cuatro zonas correspondientes a la mitad de cada muestra sinterizadas a 890 °C y 1450 °C zona inferior (Z1), zona media (Z2), zona superior (Z3). La Z4 corresponde a la superficie “sinterizada” en contacto con la cama del polvo de alúmina durante la sinterización.

Utilizando termogravimetría, Metz et al., y colaboradores [104] intentaron cuantificar la vaporización de Bi_2O_3 observada durante el proceso de sinterización en algunas composiciones. La vaporización de los componentes volátiles presentes en las muestras puede depender del área superficial total expuesta a la atmosfera de reacción, por lo tanto, la pérdida de Bi_2O_3 debe de ser diferente a medida que cambia la distancia entre la superficie en contacto con la cama de polvo de alúmina, por lo que se espera una pérdida

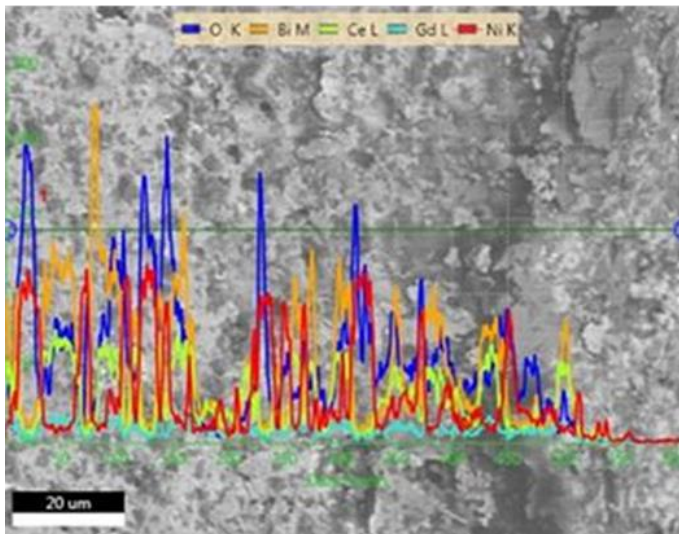
homogénea de Bi_2O_3 en todo el cerámico [81]. Para intentar comprobar, se fracturó cada muestra sinterizada a 890 °C y 1450 °C por la mitad para obtener dos cortes, divididos en cuatro zonas. Por EDS se determinó el %at de Bi como se muestra en la Tabla 6 y figura 3.22.

Para confirmar la tendencia que se muestra en la figura 3.22, se realizó un escaneo lineal de la sección transversal correspondiente a las zonas Z1 y Z3 de los compuestos sinterizados a 890 °C durante 61h y 1450 °C por 6 h. Los resultados se pueden observar en la figura 3.23 y 3.24 respectivamente. Según estos valores, la tendencia del contenido de Bi (%at) es la misma que la figura 3.22, lo que sugiere que la pérdida de Bi puede ser atribuida a una “absorción” o una reacción de la cama del polvo de alúmina con la superficie en contacto (Z). Es decir, hay una pérdida progresiva de óxido de bismuto desde la superficie superior (Z4) hacia la inferior (Z1), siendo el bismuto absorbido por la cama de polvo de alúmina como consecuencia del mayor coeficiente de difusión del Bi_2O_3 a temperaturas superiores a 1000 C ($1.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) en comparación con el NiO-GDC ($1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$). En muchos materiales, a medida que aumenta la temperatura, el coeficiente de difusión también tiende a aumentar exponencialmente.



a) Zona 1

Elemento	%At
O	58.55
Bi	4.55
Ce	9.14
Gd	1.25
Ni	26.53

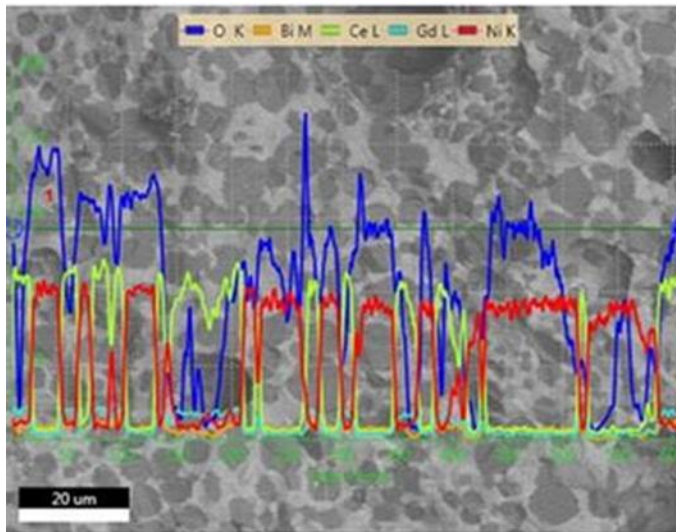


b) Zona 3

Elemento	%At
O	59.95
Bi	5.58
Ce	8.9
Gd	0.87
Ni	24.7

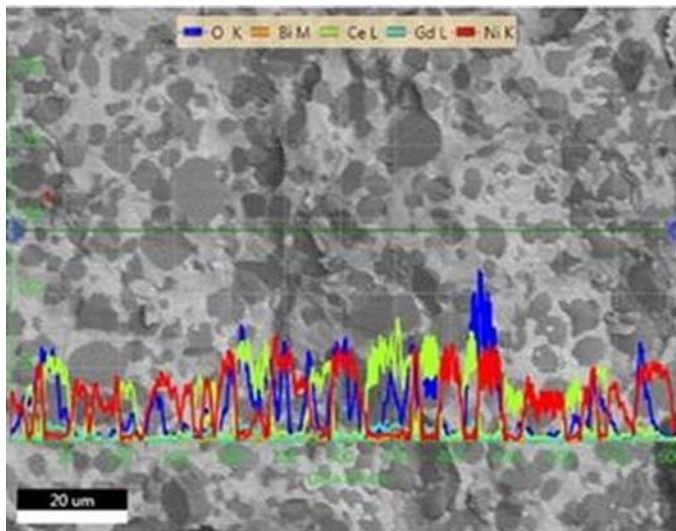
Figura 3.23. Análisis de EDS lineal en la sección transversal de NiO-GDC con adiciones de 35% en peso de Bi_2O_3 sinterizado a 890 °C durante 61h.

Se observa en la figura 3.22, que el porcentaje atómico de Bi es menor en la superficie cerca de la cama de polvo de alúmina (Z1) en comparación con el de la superficie en contacto con el pistón durante el proceso de compactación (Z3). En otras palabras, la concentración de Bi disminuye desde Z4 hasta Z1.



a) Zona 1

Elemento	%At
O	58.87
Bi	30.6
Ce	0.04
Gd	10.03
Ni	0.46



b) Zona 3

Elemento	%At
O	41.41
Bi	0.05
Ce	15.07
Gd	2.27
Ni	41.19

Figura 3.24. Análisis de EDS lineal en la sección transversal de NiO-GDC con adiciones de 35% en peso de Bi_2O_3 sinterizado a 1450 °C durante 6h.

En la 3.22 se observa que el contenido de Bi es prácticamente el mismo en la superficie cercana a la cama de polvo de alúmina (Z1), en comparación con el obtenido en la superficie cercana al contacto con el pistón durante el proceso de compactación (Z3). Es decir, la concentración de Bi permanece aproximadamente igual desde Z4 hasta Z1. Este comportamiento podría deberse a la alta “absorción” o reacción entre la cama de polvo de alúmina y el contenido de Bi_2O_3 a alta temperatura de sinterización.

Tabla 6. Contenido de bismuto (%) obtenido por EDS en muestras sinterizadas a 890 °C durante 0, 12 y 61 h y 1450 °C por 6 h en atmosfera de aire. Z1, Z2, y Z3 son las zonas transversal inferior, media y superior, respectivamente. Z4 corresponde a la superficie sinterizada en contacto con la cama del polvo de alúmina durante la sinterización.

Tiempo de sinterización (h)	Contenido de bismuto (At%)			
	Z1	Z2	Z3	Z4
0	3.42	7.85	7.36	9.1
12	8.17	8.84	9.17	15.2
61	5.99	6.29	6.07	10.0
6	0.12	0.04	0.41	0

Un experimento de Peiteado et al., y colaboradores [81] sobre $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$, reveló que las áreas cercanas a la superficie tienen menor cantidad de Bi_2O_3 que el interior. En nuestro caso, este comportamiento es similar, ya que el porcentaje de Bi en las cercanías (Z3) es menos que en la superficie (Z4) en contacto con la cama de polvos de alúmina (una trayectoria más larga para que el Bi_2O_3 migre hacia los exteriores del prensado). Sin embargo, a la temperatura de sinterización de 890 °C, el Bi_2O_3 todavía está presente, mientras que a 1450 °C, no se detectó presencia de Bi_2O_3 en la superficie en contacto con la cama del polvo de alúmina, debido a la “absorción” de Bi_2O_3 a la temperatura de sinterización más alta. Asimismo, los resultados en la Tabla 6 siguen la misma tendencia que los picos de DRX ilustrados en la figura 3.20(a, d), lo que sugiere que la temperatura de 890 °C, no es lo suficientemente alta como para alcanzar la pérdida completa de Bi_2O_3 . Además, se ha encontrado que la pérdida de Bi_2O_3 no es homogénea a lo largo del cuerpo cerámico, por lo que el desarrollo de la microestructura también debería ser diferente dependiendo de la distancia a la superficie, lo que a su vez podría ser perjudicial para las propiedades mecánicas.

La figura 3.25 muestra la dependencia de la dureza en función del tiempo de sinterización para el NiO-GDC sinterizado con 35% de Bi_2O_3 . En general, se observa que la dureza aumenta gradualmente con respecto al tiempo de sinterización a una temperatura de 890 °C. Considerando que la dureza es directamente proporcional a la densidad sinterizada y al tamaño de grano, debería ser obvio que las muestras con mejor densidad, logran alcanzar una mayor dureza a pesar de una fracción de poros en las muestras. Bajo este criterio, la muestra sinterizada a 61h presenta una dureza máxima (4.13 ± 0.13 GPa) con

densidad relativa del 52% (figura 3.17). En general, se notó que la dureza disminuye con el aumento de la porosidad. Los resultados obtenidos en la figura 3.17 y 3.25 están de acuerdo con los informes de Tang y Gong, Chakraborty y Mukerji, Hirao y Tomozawa y Babini et al [105], [106], [107], [108].

Sin embargo, cuando la temperatura de sinterización aumentó a 1450 °C por 6h, la dureza disminuyó hasta 3.13 ± 0.12 GPa con un 47% de densidad relativa, probablemente debido a un aumento en el tamaño promedio del grano (figura 3.26d) tomando como referencia los granos de NiO o una mayor separación entre granos acompañada de un aumento en el tamaño de poro (figura 3.26). Una pequeña separación media de granos es beneficiosa; sin embargo, alta contigüidad (según [109]) se define como “la fracción de superficie interna de una fase compartida con granos de la misma fase en una microestructura de dos fases”. Las microestructuras sinterizadas en fase líquida exhiben una dispersión de una fase en una matriz (líquido)), lo que ayuda a la dureza debido a mayor rigidez entre contactos sólido-sólido. Además, la disminución de la dureza a 1450 °C también podría atribuirse al líquido eutéctico, que podría haberse segregado y solidificado a lo largo del límite de grano y podría tener una dureza inferior, tal como lo encontró Kambale et al. [110].

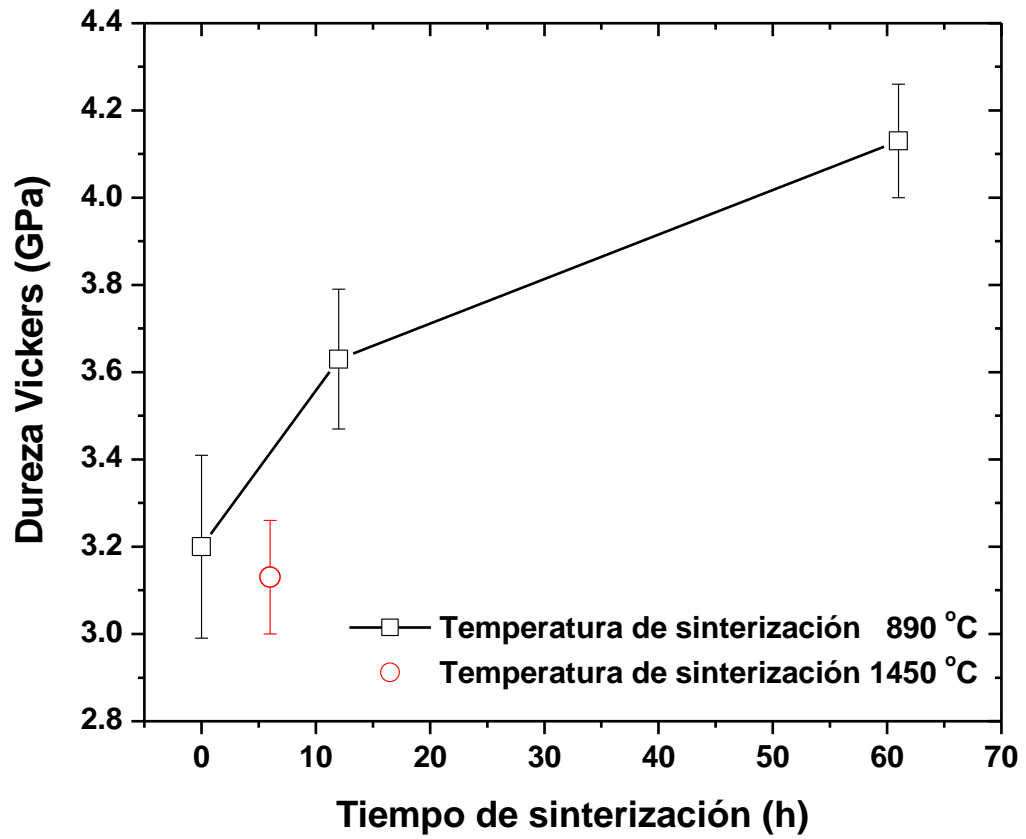


Figura 3.25. Relación entre la dureza Vickers y el tiempo de sinterización para NiO-GDC + 35% en peso de Bi_2O_3 como auxiliar de sinterización.

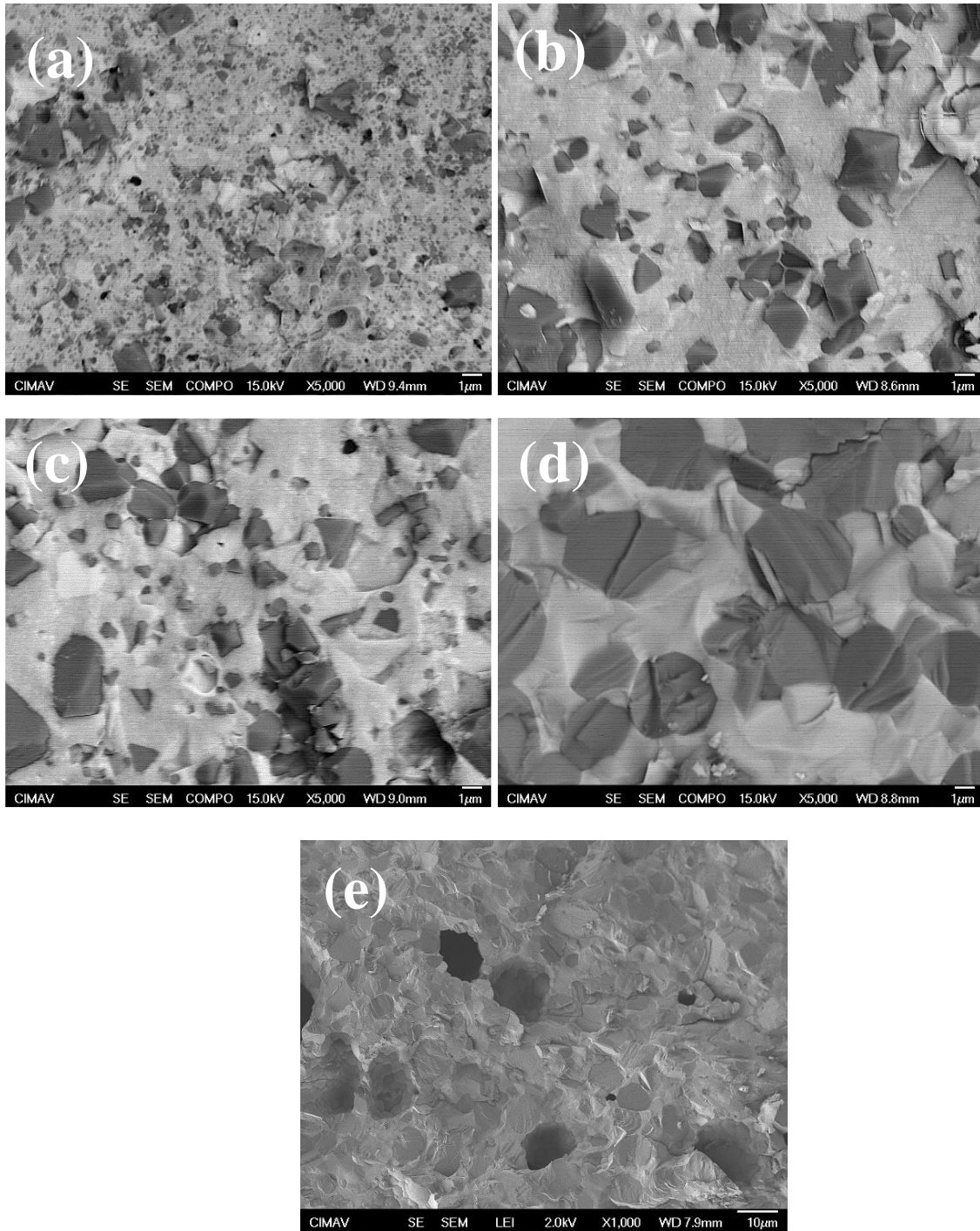


Figura 3.26. Micrografía de SEM de la superficie de fractura correspondiente a NiO-GDC con adiciones de 35% en peso de Bi₂O₃ como auxiliar de sinterización a 890 °C durante (a) 0 horas, (b) 12 horas, (c) 61 horas y (d) (e) 1450 °C por 6 horas.

Es importante tener en cuenta que la técnica de fractura por indentación (IF) para determinar la tenacidad a la fractura K_{IC} del cerámico ha sido controversial [111]. Sin

embargo, esto se ha adoptado por su facilidad de uso a pesar de esta discusión [112], [113], [114], considerando que los diferentes modelos empleados por otros autores para K_{IC} están basados esencialmente en parámetros similares y las diferencias solo están relacionadas con los coeficientes de la ecuación [115]. En la figura 3.27 se muestra la relación entre la tenacidad a la fractura y el tiempo de sinterización para los compuestos NiO-GDC con adiciones de 35% de Bi_2O_3 . En dicha figura se observa una disminución en la tenacidad a la fractura hasta 12h de tiempo de sinterización a 890 °C, mientras que, el valor de la tenacidad a la fractura para el compuesto sinterizado a 1450 °C por 6 h fue el máximo obtenido.

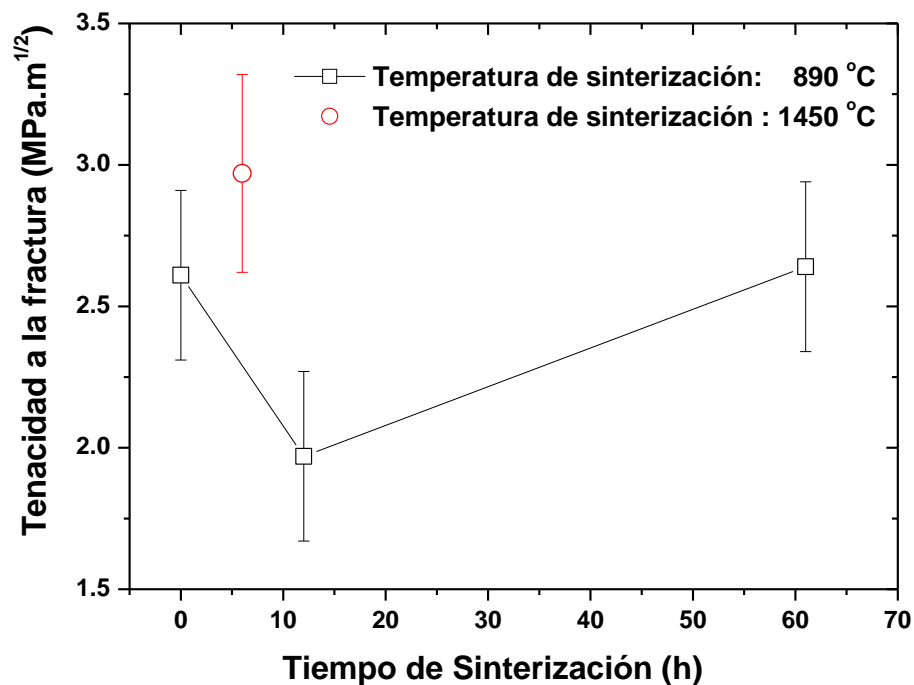


Figura 3.27. Tenacidad a la fractura en función del tiempo de sinterización para cerámicas a NiO-GDC con adiciones de 35% en peso de Bi_2O_3 como auxiliar de sinterización.

Normalmente los poros y puntos de contacto sólido-sólido, que dan el producto sinterizado, son comúnmente los eslabones más débiles en materiales sinterizados en fase líquida [109], [116]. Desafortunadamente, estos eslabones más débiles pueden dominar la fractura, y es deseable tener una contigüidad baja, un tamaño pequeño del grano y una separación de grano más larga para aumentar la tenacidad a la fractura. Una fracción de alto volumen de la matriz reduce la contigüidad y aumenta la tenacidad a la

fractura, de acuerdo con el valor de tenacidad a la fractura que se muestra en la figura 3.27 para el compuesto sinterizado a 1450 °C por 5 horas. Por otro lado, la interacción del auxiliar de sinterización con la cerámica es crucial para mejorar la tenacidad a la fractura y las características microestructurales. Según Karandikar et al. [117], para un material sólido particular, la dureza y la tenacidad tienen una relación inversa según Karandikar et al. [117]. A medida que uno aumenta, el otro disminuye. En el caso del NiO-GDC mezclado con 35% en peso de Bi₂O₃ mostrado en las figuras 3.25 y 3.27 es consistente con esta afirmación.

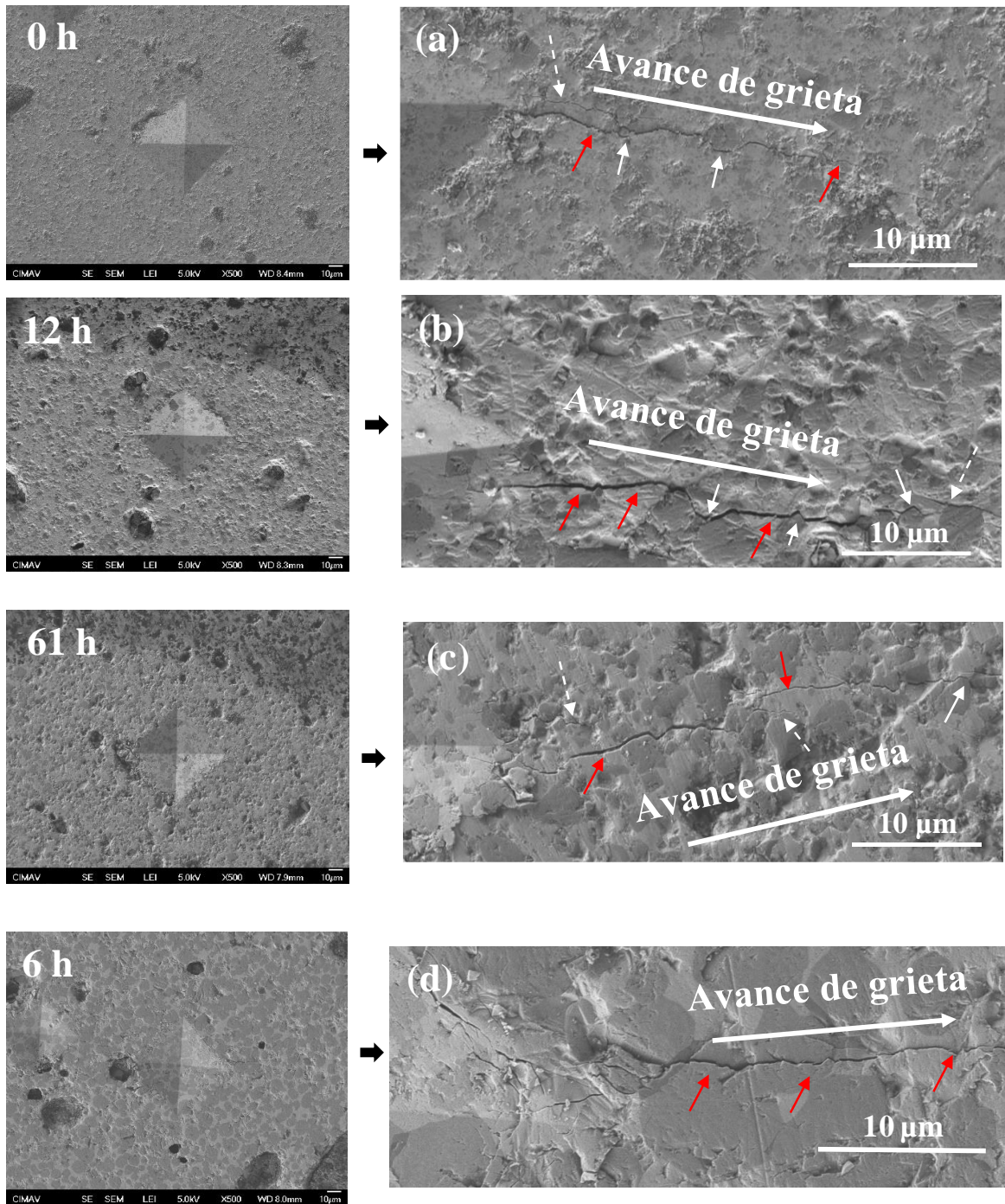


Figura 3.28. Imágenes de SEM de grietas que emanan de la indentación Vickers en las muestras pulidas y sinterizadas a 890 °C 6h. a) 0 horas, b) 12 horas, c) 61 horas y d) 1450 °C por 6 horas.

La figura 3.28 muestra micrografías de SEM de grietas que emanan de la indentación Vickers en las muestras pulidas. Los compósitos sinterizados a 890 °C (figura 3.28a-c) y

1450 °C (figura 3.28d) mostraron grietas que emanaban de las esquinas de las muescas. El modo de fractura en las muestras sinterizadas a 890 °C fue una fractura intergranular, que ocurre cuando la grieta se propaga a lo largo de los límites de grano, cuando estos límites de grano se debilitan (continúan las flechas rojas). Sin embargo, para el compuesto sinterizado a 1450 °C por 6 horas, el modo de fractura fue prácticamente transgranular (flechas rojas en la figura 3.28d) coincidiendo con la superficie de fractura mostrada en la figura 3.26d-e, que puede verse como una superficie casi lisa. Algunas grietas se ramifican (flechas punteadas blancas en la figura 3.28a-c) en compuestos sinterizados a 890 °C, lo que sugiere cierto crecimiento natural y coalescencia de las microfisuras [118].

En lo que respecta a las superficies de fractura lisas y rugosas que se muestran en la figura 3.26, es bien sabido que, en materiales policristalinos, la micromorfología de la grieta está muy influenciada por la microestructura, lo que implica que las características típicas de la fractura, como: fractura quebradiza, espejo, bruma, regiones tipo pluma, así como ramificación de grietas, no siempre sean identificadas. Además de los defectos microestructurales mencionados anteriormente, las tensiones residuales que se desarrollan durante el enfriamiento a partir de la temperatura de sinterización podrían ser muy sustanciales en los materiales cerámicos y, por tanto, estas tensiones normalmente se originan en los límites entre granos de fases con diferentes coeficientes de expansión térmica (CTE) [119]. Por otro lado, las cerámicas suelen presentar una rápida propagación de grietas, lo que conlleva riesgos de fallos inesperados durante su uso. La incorporación de un óxido metálico a la cerámica es una estrategia potencial para mejorar su rendimiento. En consecuencia, los cerámicos pueden sufrir mejoras notablemente en diversas propiedades, como aumento de la resistencia mecánica, dureza, tenacidad a la fractura o alteraciones en la conductividad térmica y eléctrica, dependiente del dopante empleado [120].

Cabe aclarar que estos conceptos antes mencionados no se observan en las superficies de fractura, ya que es característico en fracturas de baja energía asociados a materiales que, a la temperatura de sinterización, presentan baja cohesión entre ellos, que conduce a una superficie de fractura rugosa y lisa, tal y como se muestra en la figura 3.29 para el compuesto sinterizado a 890 °C durante 61h. El aumento de tenacidad producido mientras se propaga la grieta dependerá de la fracción volumétrica de la fase y de los obstáculos

presentes [119]. En la figura 3.29 se observa que hay una cantidad significativa de fase intergranular, debido al alto contenido del material auxiliar de sinterización, creando una superficie lisa. Una densificación completa será muy difícil, por la presencia de poros dentro de los granos, así como en la fase intergranular, después del proceso de sinterización (figura 3.29b) afectando las propiedades mecánicas.

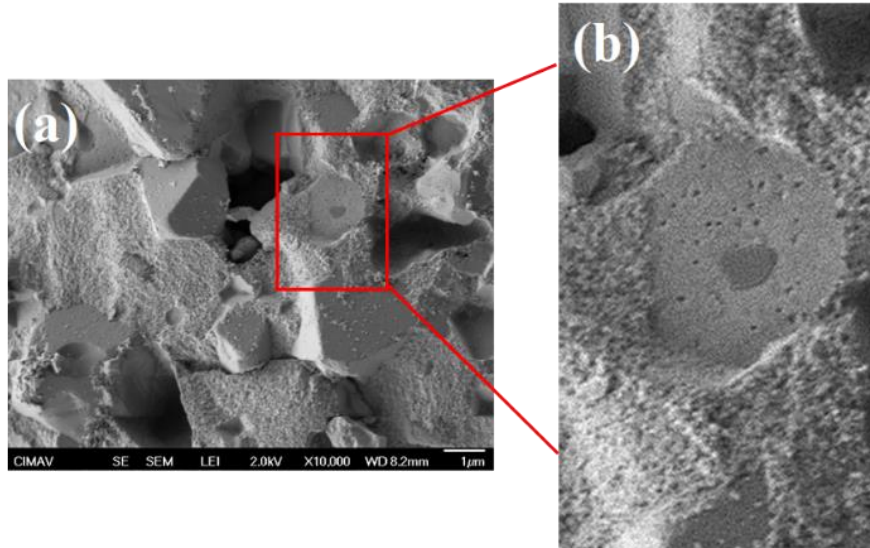


Figura 3.29. Imágenes de SEM de la sección transversal correspondiente a NiO-GDC con 35% de Bi_2O_3 sinterizado a 890 °C 6h. a) Vista general de la superficie lisa y b) aumento rectangular en “a” que muestra la porosidad interna en grano y fase intergranular.

Sin duda, y tras un profundo análisis de datos y micrográficas de SEM, el contenido del coadyuvante de sinterización ha resultado ser muy elevado. Estos estudios [70], [74], [81] han usado bajas adiciones de Bi_2O_3 como auxiliar de sinterización para lograr una microestructura óptima en compuestos cerámicos NiO-GDC. En este contexto, la figura 3.30 contrasta tres microestructuras diferentes de compuestos NiO-GDC con adiciones de diferentes cantidades de óxido de bismuto como auxiliar de sinterización y sinterizados a temperaturas y tiempos diferentes.

En la figura 3.30b, la temperatura de sinterización (890 °C) está un poco por encima de la temperatura de fusión del Bi_2O_3 (825 °C) y, en consecuencia, su zona viscoelástica podría ser relativamente alta. Por tanto, no ha fluido uniformemente dentro del compacto, formando islas. La figura 3.31 muestra la superficie de un compuesto sinterizado a 890 °C durante 0 horas. A esta temperatura de sinterización, se observa que el Bi_2O_3 ha iniciado

un proceso de fusión, lo que resulta en la cobertura parcial de la superficie, como se muestra en la Figura 3.31a. Al mismo tiempo, ciertas regiones exhiben un patrón en forma de panel, probablemente debido a la contracción como consecuencia del proceso de enfriamiento. Es importante señalar que el coeficiente de expansión térmica del Bi_2O_3 ($13.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) supera al del NiO-GDC ($11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), provocando una importante contracción en el primero, como se ve en la Figura 3.31b.

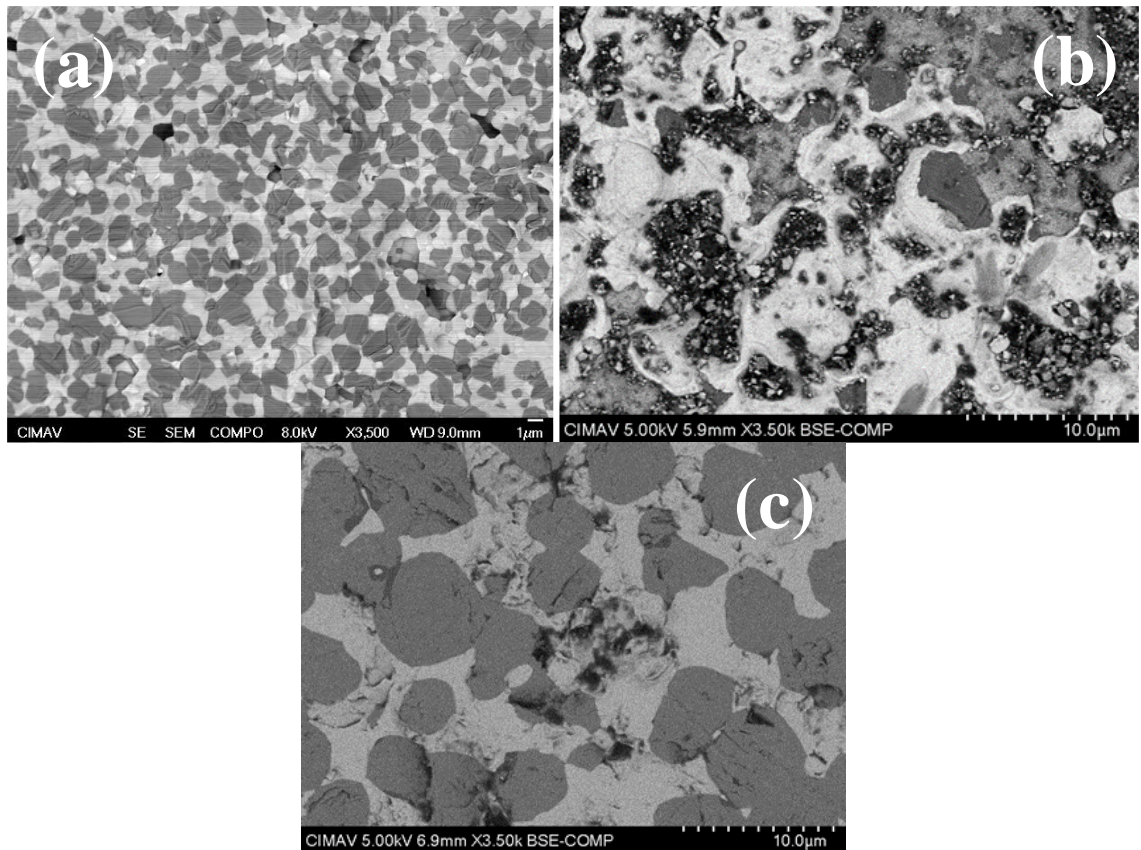


Figura 3.30. Micrografías por SEM de a) NiO-GDC + 6% en peso sinterizado a 1400 °C, b) NiO-GDC + 35% en peso de Bi_2O_3 sinterizado a 890 °C 12g, y c) NiO-GDC + 35% en peso de Bi_2O_3 sinterizado a 1450 °C por 6h.

Mientras tanto, la figura 3.30a y 3.30c corresponden a temperaturas de sinterización de 1400 y 1450 °C respectivamente. Según German [99] en los materiales con múltiples fases, la microestructura se caracteriza comúnmente por los parámetros como: la forma del grano, el tamaño de grano, la orientación, la cantidad relativa de fases presentes, así como las interacciones entre las diferentes fases. En el caso de materiales sinterizados en fase líquida, existe una distribución en todas estas propiedades. De hecho, con el fin

de minimizar las energías interfaciales, los cambios tanto en el tamaño de grano como en su forma son comunes a temperaturas elevadas, lo que da como resultado, una distribución de fases que depende de las energías interfaciales relativas. La distribución no homogénea o discontinua de Bi_2O_3 dentro de la microestructura sinterizada a $890\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 3.30b), podría deberse a una menor energía sólido-líquido, que podría inhibir la penetración entre las partículas de NiO-GDC, afectando la humectabilidad, porque el líquido tiende a formar gotas o zonas aisladas que no se extienden fácilmente sobre la superficie del sólido, lo que significa que el líquido no se adhiere ni se extiende eficazmente sobre la superficie sólida [99]. En otro escenario, a temperaturas de sinterización más altas (figura 3.30a), el sistema NiO-GDC- Bi_2O_3 con bajas adiciones de auxiliar de sinterización, puede tener una energía interfacial sólido-líquido más alta; por lo tanto, el líquido tiende a mojar la superficie. En otras palabras, el líquido se esparce sobre la superficie del sólido, en lugar de formar gotas aisladas. Asimismo, considerando que se podría estimar que el límite de solubilidad del Bi_2O_3 en las cerámicas de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ sinterizadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ $< -0.8\%$ en peso de Bi_2O_3 , se puede favorecer una distribución más fácil del óxido de bismuto según el informe de Gil et al [119]. Bajo estos criterios y más allá del efecto de la energía interfacial, el compuesto cerámico tiene una influencia en la microestructura sinterizada.

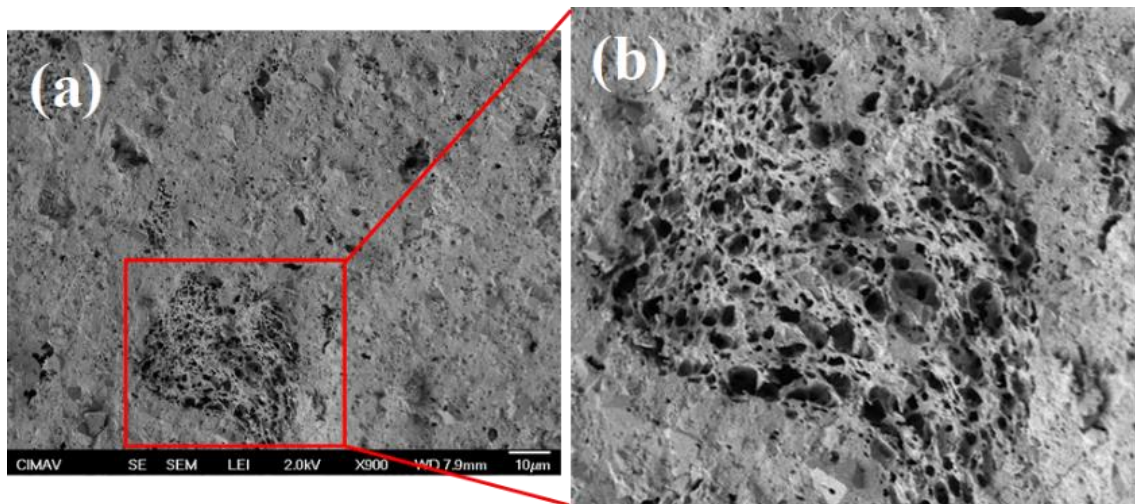


Figura 3.31. Micrográficas de SEM correspondientes a la superficie “sinterizada” de (a) NiO-GDC con 35% en peso de Bi_2O_3 como auxiliar de sinterización a $890\text{ }^\circ\text{C}$ por 0 h. Ampliación del rectángulo en “a” que muestra un patrón similar a un panal.

Para temperaturas de sinterización altas (1450 °C en la Figura 3.30c), se observa coalescencia de granos, donde los granos grandes absorben a los granos pequeños a través de un proceso continuo de crecimiento direccional del grano. Por lo tanto, la coalescencia puede dar lugar a formas de grano y tamaño de cuello alargados. Asimismo, la coalescencia es un posible mecanismo de densificación y engrosamiento de etapas intermedias, que involucran los granos en contacto, donde finalmente el tamaño del grano aumenta por coalescencia y el número de grano disminuye continuamente. Análisis de Makarova et al. [121] sugiere que la coalescencia, es un evento transitorio, que requiere experimentos claros para identificar su importancia general para el desarrollo de la microestructura durante la sinterización en fase líquida. De la Figura 3.30, es claro que altos contenidos de Bi_2O_3 como auxiliar de sinterización en el sistema NiO-GDC, pueden producir microestructuras diferentes y perjudiciales dependientes de la temperatura de sinterización seleccionada. Por otro lado, contenidos más bajos de Bi_2O_3 (Figura 3.30a) producen microestructuras más uniformes con propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas apropiadas para aplicaciones específicas.

IV. CONCLUSIONES

- Las muestras sinterizadas de NiO-GDC + 35% en peso de Bi_2O_3 sinterizadas a 1450 °C por 6 h mostraron una densidad relativa de 48%, lo cual se traduce en una porosidad de 52% y la potencial aplicación del Bi_2O_3 como formador de poro para celdas SOFC. Sin embargo, bajas adiciones de Bi_2O_3 (6% en peso) aumentan la densidad hasta 90% después de sinterizado a 1450 °C durante 4 h, reduciendo así la porosidad al 10%. Mayor cantidad de Bi_2O_3 conduce a un deterioro de la densidad.
- Se estima que el límite de solubilidad de Bi_2O_3 en cerámicas de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ sinterizadas a 1450 °C es de 0.8% en peso de Bi_2O_3 lo que a su vez favorece la distribución de Bi_2O_3 dentro de la microestructura.
- A alta temperatura de sinterización, gran parte del Bi_2O_3 es absorbido por la cama de polvo de alúmina.

- Se demostró que la simetría del sitio 4a del grupo espacial $Fm\bar{3}m$ ocupado por el ion Sc^{3+} preserva la estructura cúbica de tipo fluorita para todas las composiciones $Bi_{1.74}Dy_{0.14}W_{0.12-x}Sc_xO_3$ sin fases secundarias.
- El electrocerámico de $Bi_{1.74}Dy_{0.14}W_{0.12-x}Sc_xO_3$ exhibe la mayor conductividad iónica a 700 °C (0.102 Scm⁻¹), lo que resulta en una alta movilidad de portadores en forma de iones de oxígeno. Como consecuencia, se logra una reducción en la energía de activación de 0.49 a 0.32 eV a medida que aumenta el ion Sc^{3+} en la solución sólida.
- Las constantes dieléctricas (ϵ' , ϵ'') y la pérdida tan (δ) aumentan con la temperatura, indicando un fenómeno de conductividad térmicamente activada; al aumentar el contenido de Sc^{3+} también aumenta estas constantes dieléctricas en la solución sólida.
- El análisis de Rietveld indica una reducción en la longitud del enlace Bi-O en la red cristalina a medida que aumenta la concentración de Sc^{3+} en la solución sólida, lo que resulta en una reducción en la energía óptica de brecha prohibida de 2.65 a 2.45 eV, lo cual podría deberse a la hibridación de los orbitales Bi 6s y O 2p en la banda de valencia.
- Debido a su capacidad para absorber en la región UV y visible, estos materiales en forma de polvo podrían tener aplicaciones en fotocatalisis y tecnología de rompimiento de la molécula del agua para producir hidrógeno.
- La estructura tipo perovskita ABO_3 de $Bi_{0.85}Pr_{0.15-x}Eu_xFe_{0.97}Mn_{0.03}O_3$ cristaliza en una estructura tetragonal primitiva con simetría $P4mm$. La conductividad eléctrica resulta más alta para $x=0$; sin embargo, las vacancias de oxígeno aumentan con la concentración de Eu. El cátodo debe tener alta conductividad eléctrica pero también iónica, dada por las V_o° . En ese sentido el cátodo con 3% presenta mayor potencial en celdas SOFC (1080 S cm⁻¹).
- La superficie electrocatalítica efectiva del cátodo $Pr_{0.65}Ba_{0.35}MnO_3$ ha sido mejorada, bajando la temperatura de formación de fase de 1175 °C a 950 °C, lo cual conduce a la disminución del tamaño de partícula, aumentado el área superficial y por lo tanto la reacción en la triple frontera de fase.

REFERENCIAS

- [1] S. J. Skinner, "Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes," 2001.
- [2] Mr. W. R. Grove, "Royal Institution, Nov. 16, 1837," *Philosophical Magazine and Journal. GENTLEMEN*, pp. 0–1, 1837.
- [3] E. De and R. Para, "Proyecto fin de carrera autor: francisco garcía dÍaz-castroverde madrid, septiembre 2005 universidad pontificia comillas escuela tÉcnica superior de ingenierÍa (ICAI)."
- [4] M. Ruth, "1–10 kW Stationary Combined Heat and Power Systems Status and Technical Potential: Independent Review," 2012. [Online]. Available: <http://www.osti.gov/bridge>
- [5] S. F. Wang, Y. F. Hsu, J. H. Chang, S. Cheng, and H. C. Lu, "Characteristics of Cu and Mo-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ cathode materials for use in solid oxide fuel cells," *Ceram Int*, vol. 42, no. 9, pp. 11239–11247, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.04.037.
- [6] N. S. Lewis and D. G. Nocera, "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization," 2006. [Online]. Available: www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0603395103
- [7] O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects," 2000. [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/electacta
- [8] "La interacci3n Spin-orbita entre nucleones y el acoplamiento spin-orbita en el modelo de capas del nucle".
- [9] James. Larminie and Andrew. Dicks, *Fuel cell systems explained*. J. Wiley, 2003.
- [10] G. Bin Jung et al., "Study of reversible solid oxide fuel cell with different oxygen electrode materials," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 46, pp. 21802–21811, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.190.
- [11] S. Takai et al., "Defect structure and oxide ion conduction of potassium ion substituted CaWO_4 ," *Materials*, vol. 11, no. 7, Jun. 2018, doi: 10.3390/ma11071092.
- [12] F. W. Poulsen, J. J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou, and M. J. L. Ostergsrd, "High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors," 1993.

- [13] D. W. Joh, J. H. Park, D. Kim, E. D. Wachsman, and K. T. Lee, "Functionally Graded Bismuth Oxide/Zirconia Bilayer Electrolytes for High-Performance Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs)," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 10, pp. 8443–8449, Mar. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b16660.
- [14] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gauckler, "Processing routes to macroporous ceramics: A review," in *Journal of the American Ceramic Society*, Jun. 2006, pp. 1771–1789. doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.
- [15] M. A. A. M. Nor, H. M. Akil, and Z. A. Ahmad, "The effect of polymeric template density and solid loading on the properties of ceramic foam," *Science of Sintering*, vol. 41, no. 3, pp. 319–327, 2009, doi: 10.2298/SOS0903319N.
- [16] J. Alzukaimi and R. Jabrah, "Preparation and characterization of porous alumina ceramics using sunflower seed shells as fugitive material," *Ceramica*, vol. 66, no. 378, pp. 208–220, Jun. 2020, doi: 10.1590/0366-691320200663782859.
- [17] L. Jia et al., "A direct carbon fuel cell with (molten carbonate)/(doped ceria) composite electrolyte," *J Power Sources*, vol. 195, no. 17, pp. 5581–5586, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.016.
- [18] Z. Zhan and S. A. Barnett, "Operation of ceria-electrolyte solid oxide fuel cells on iso-octane-air fuel mixtures," *J Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 422–429, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.008.
- [19] M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," 2000. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ssi
- [20] H. Huang, T. M. Gür, Y. Saito, and F. Prinz, "High ionic conductivity in ultrathin nanocrystalline gadolinia-doped ceria films," *Appl Phys Lett*, vol. 89, no. 14, pp. 2–5, 2006, doi: 10.1063/1.2358851.
- [21] S. Sanna et al., "Enhancement of the chemical stability in confined δ -Bi₂O₃," *Nat Mater*, vol. 14, no. 5, pp. 500–504, May 2015, doi: 10.1038/nmat4266.
- [22] X. Zhang, G. Xu, J. Hu, J. Lv, J. Wang, and Y. Wu, "Fabrication and photocatalytic performances of BiOCl nanosheets modified with ultrafine Bi₂O₃ nanocrystals," *RSC Adv*, vol. 6, no. 68, pp. 63241–63249, 2016, doi: 10.1039/c6ra09919j.

- [23] F. Qin et al., "Size-tunable fabrication of multifunctional Bi₂O₃ porous nanospheres for photocatalysis, bacteria inactivation and template-synthesis," *Nanoscale*, vol. 6, no. 10, pp. 5402–5409, May 2014, doi: 10.1039/c3nr06870f.
- [24] T. Takahashi and H. Iwahara, "Oxide ion conductors based on bismuthsesquioxide," Pergamon Press, Inc, 1978.
- [25] R. Punn, A. M. Feteira, D. C. Sinclair, and C. Greaves, "Enhanced oxide ion conductivity in stabilized δ -Bi₂O₃," *J Am Chem Soc*, vol. 128, no. 48, pp. 15386–15387, Dec. 2006, doi: 10.1021/ja065961d.
- [26] J. W. Han and B. Yildiz, "Enhanced one dimensional mobility of oxygen on strained LaCoO₃(001) surface," *J Mater Chem*, vol. 21, no. 47, pp. 18983–18990, Dec. 2011, doi: 10.1039/c1jm12830b.
- [27] R. Z. Huang, Y. Y. Wei, T. F. Gao, C. M. Li, and C. H. Jiang, "Structure and electronic properties of δ -Bi₂O₃ tuned by vacancy and doping: A first-principles study," *Ceram Int*, vol. 47, no. 1, pp. 205–213, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.08.123.
- [28] P. D. Battle, C. R. A. Catlow, J. W. Heap, and L. M. Moroney, "Structural and Dynamical Studies of S-B₂O₃ Oxide Ion Conductors I. The Structure of (Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_x as a Function of x and Temperature," *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, vol. 63, pp. 8–15.
- [29] D. S. Aidhy, S. B. Sinnott, E. D. Wachsman, S. R. Phillpot, and J. C. Nino, "Structure of δ -Bi₂O₃ from density functional theory: A systematic crystallographic analysis," *J Solid State Chem*, vol. 182, no. 5, pp. 1222–1228, May 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.02.019.
- [30] H. Iwahara, T. Esaka, T. Satoh, and T. Takahashi, "Formation of High Oxide Ion Conductive Phases in the Sintered Oxides of the System B₂O₃-Ln₂O₃ (Ln = La-Yb)," 1981.
- [31] M. Faisal, A. A. Ibrahim, H. Bouzid, S. A. Al-Sayari, M. S. Al-Assiri, and A. A. Ismail, "Hydrothermal synthesis of Sr-doped α -Bi₂O₃ nanosheets as highly efficient photocatalysts under visible light," *J Mol Catal A Chem*, vol. 387, pp. 69–75, 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2014.02.018.

- [32] W. Qin, J. Qi, and X. Wu, "Photocatalytic property of Cu²⁺-doped Bi₂O₃ films under visible light prepared by the sol-gel method," *Vacuum*, vol. 107, pp. 204–207, 2014, doi: 10.1016/j.vacuum.2014.02.003.
- [33] S.-H. Jung, E. D. Wachsman, and N. Jiang, "Structural Stability and Conductivity of Cubic (WO₃)_x-(Dy₂O₃)_y-(Bi₂O₃)_l."
- [34] E. D. Wachsman, S. Boyapati, and N. Jiang, "Effect of Dopant Polarizability on Oxygen Sublattice Order in Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides," 2001.
- [35] N. Jiang, E. D. Wachsman, and S.-H. Jung, "A higher conductivity Bi₂O₃-based electrolyte." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ssi
- [36] A. F. Orliukas et al., "XPS and impedance spectroscopy of some oxygen vacancy conducting solid electrolyte ceramics," *Solid State Ion*, vol. 188, no. 1, pp. 36–40, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2010.11.001.
- [37] M. D. Gross, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Recent progress in SOFC anodes for direct utilization of hydrocarbons," *J Mater Chem*, vol. 17, no. 30, pp. 3071–3077, 2007, doi: 10.1039/b702633a.
- [38] N. Q. Minh, "Solid oxide fuel cell technology - Features and applications," Oct. 29, 2004. doi: 10.1016/j.ssi.2004.07.042.
- [39] S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, H. Szymczak, R. Szymczak, and M. Baran, "Thermal stability of A-site ordered PrBaMn₂O₆ manganites," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, no. 4, pp. 675–681, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.jpcs.2005.09.099.
- [40] S. V. Trukhanov et al., "Study of A-site ordered PrBaMn₂O_{6-δ} manganite properties depending on the treatment conditions," Oct. 19, 2005. doi: 10.1088/0953-8984/17/41/019.
- [41] D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, and S. J. Skinner, "Intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Chem Soc Rev*, vol. 37, no. 8, pp. 1568–1578, Jul. 2008, doi: 10.1039/b612060c.
- [42] Y. M. Choi, D. S. Mebane, J. H. Wang, and M. Liu, "Continuum and quantum-chemical modeling of oxygen reduction on the cathode in a solid oxide fuel cell," *Top Catal*, vol. 46, no. 3–4, pp. 386–401, Dec. 2007, doi: 10.1007/s11244-007-9011-x.

- [43] A. J. Jacobson, "Materials for solid oxide fuel cells," Feb. 09, 2010. doi: 10.1021/cm902640j.
- [44] M. Gazda, P. Plonczak, S. Molin, B. Kusz, and P. Jasinski, "Chemical Interaction between Perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ and Super-Ionic $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_x$," 2008.
- [45] N. Oishi, A. Atkinson, N. P. Brandon, J. A. Kilner, and B. C. H. Steele, "Fabrication of an anode-supported gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell and its operation at 550°C," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 6, pp. 1394–1396, Jun. 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00251.x.
- [46] S. Liu, X. Tan, Z. Shao, and J. C. D. Da Costa, "Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} ceramic hollow-fiber membranes for oxygen permeation," *AIChE Journal*, vol. 52, no. 10, pp. 3452–3461, Oct. 2006, doi: 10.1002/aic.10966.
- [47] Y. Niu, W. Zhou, J. Sunarso, F. Liang, Z. Zhu, and Z. Shao, "A single-step synthesized cobalt-free barium ferrites-based composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Electrochem commun*, vol. 13, no. 12, pp. 1340–1343, 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2011.08.007.
- [48] W. C. J. Wei, D. R. Huang, and D. Wang, "(Bi,Sr) (Fe_{1-x},M_x)O_{3-δ} (M = Co, Ni and Mn) cathode materials with mixed electro-ionic conductivity," *Materials*, vol. 9, no. 11, 2016, doi: 10.3390/ma9110922.
- [49] Y. Niu, W. Zhou, J. Sunarso, F. Liang, Z. Zhu, and Z. Shao, "A single-step synthesized cobalt-free barium ferrites-based composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Electrochem commun*, vol. 13, no. 12, pp. 1340–1343, 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2011.08.007.
- [50] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, "Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites," 2007. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2007.01.014.
- [51] T. Motohashi et al., "Remarkable oxygen intake/release capability of BaYMn₂O_{5+δ}: Applications to oxygen storage technologies," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 10, pp. 3192–3196, May 2010, doi: 10.1021/cm100290b.
- [52] N. Danilovic, A. Vincent, J. L. Luo, K. T. Chuang, R. Hui, and A. R. Sanger, "Correlation of fuel cell anode electrocatalytic and ex situ catalytic activity of perovskites $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{X}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (X = Ti, Mn, Fe, Co)+," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 957–965, Feb. 2010, doi: 10.1021/cm901875u.

- [53] Subhash Singh and K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals. 2003.
- [54] D. B. Roth and M. Gellert, "Oxide ion conductors by design," vol. 404, pp. 821–823, 2000, [Online]. Available: www.nature.com
- [55] N. P. Brandon, S. Skinner, and B. C. H. Steele, "Recent Advances in Materials for Fuel Cells," 2003. doi: 10.1146/annurev.matsci.33.022802.094122.
- [56] J. Fleig, "Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Polarization Mechanisms and Modeling of the Electrochemical Performance," 2003. doi: 10.1146/annurev.matsci.33.022802.093258.
- [57] O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects," 2000. [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/electacta
- [58] S. B. Adler, "Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes," Chem Rev, vol. 104, no. 10, pp. 4791–4843, Oct. 2004, doi: 10.1021/cr020724o.
- [59] F. Jin et al., "Evaluation of Fe and Mn co-doped layered perovskite $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_{5+\delta}$ as a novel cathode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cell," Ceram Int, vol. 44, no. 18, pp. 22489–22496, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.018.
- [60] F. Jin, H. Xu, W. Long, Y. Shen, and T. He, "Characterization and evaluation of double perovskites $\text{LnBaCoFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ and Nd) as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes," J Power Sources, vol. 243, pp. 10–18, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.187.
- [61] B. Wei, M. Schroeder, and M. Martin, "Surface Cation Segregation and Chromium Deposition on the Double-Perovskite Oxide $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$," ACS Appl Mater Interfaces, vol. 10, no. 10, pp. 8621–8629, Mar. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b17881.
- [62] H. Ding, Z. Tao, S. Liu, and Y. Yang, "A redox-stable direct-methane solid oxide fuel cell (SOFC) with $\text{Sr}_2\text{FeNb}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{6-\delta}$ double perovskite as anode material," J Power Sources, vol. 327, pp. 573–579, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.101.
- [63] D. Neagu and J. T. S. Irvine, "Structure and properties of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ Ceramics for use as anode materials in solid oxide fuel cells," Chemistry of Materials, vol. 22, no. 17, pp. 5042–5053, Sep. 2010, doi: 10.1021/cm101508w.

- [64] J. Feng et al., "Characteristic and preparation of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ as the anode support for solid oxide fuel cells by phase inversion technology," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 37, pp. 12784–12789, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.121.
- [65] cubhash cinghal and K. Kendal, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals."
- [66] Z. Zhan and S. A. Barnett, "An octane-fueled solid oxide fuel cell," *Science* (1979), vol. 308, no. 5723, pp. 844–847, May 2005, doi: 10.1126/science.1109213.
- [67] D. Ferri and L. Forni, "Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides."
- [68] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, and J. M. Longo, "CaMn_{0.5} and Ca₂Mn_{0.5}: New Oxygen-Defect Perovskite-Type Oxides*."
- [69] B. C. H. Steele, "Appraisal of Ce Gd O electrolytes for IT-SOFC operation at 12y / 2 5008C," 2000. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ssi
- [70] C. Fu, X. Ge, S. H. Chan, and Q. Liu, "Fabrication and characterization of anode-supported low-temperature SOFC based on Gd-doped ceria electrolyte," *Fuel Cells*, vol. 12, no. 3, pp. 450–456, Jun. 2012, doi: 10.1002/fuce.201100142.
- [71] S. Ghamari Arbati, M. Ranjbar, and A. Babaei, "Nickel oxide-gadolinium doped ceria synthesized by new methods as anodes material for solid oxide fuel cells," *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell*, vol. 9, pp. 133–147, 2022, doi: 10.22104/ijhfc.2022.5797.1242.
- [72] R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, K. Uma, R. M. Jiménez, M. López, and C. P. Camurri, "Microhardness and fracture toughness of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} for manufacturing solid oxide electrolytes," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 517, no. 1–2, pp. 91–96, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.msea.2009.03.046.
- [73] J. Luo, R. J. Ball, and R. Stevens, "Gadolinia doped ceria/yttria stabilised zirconia electrolytes for solid oxide fuel cell applications," pp. 235–240, 2004, doi: doi.org/10.1023/B:JMSE.0000007749.72739.bb.
- [74] Y. Lim, H. Lee, J. Park, and Y. B. Kim, "Low-temperature constrained sintering of YSZ electrolyte with Bi₂O₃ sintering sacrificial layer for anode-supported solid oxide fuel cells," *Ceram Int*, vol. 48, no. 7, pp. 9673–9680, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.12.168.

- [75] J. Laurencin, G. Delette, F. Lefebvre-Joud, and M. Dupeux, "A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: Case of the planar cell configuration," *J Eur Ceram Soc*, vol. 28, no. 9, pp. 1857–1869, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.025.
- [76] J. L. Sun et al., "Synthesis and electrical properties of screen-printed doped ceria interlayer for IT-SOFC applications," *J Alloys Compd*, vol. 628, pp. 450–457, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.169.
- [77] C. Ding et al., "Preparation of doped ceria electrolyte films for SOFCs by spray coating method," *J Dispers Sci Technol*, vol. 30, no. 2, pp. 241–245, 2009, doi: 10.1080/01932690802501709.
- [78] Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, and J. Kilner, "Early-stage sintering mechanisms of Fe-doped CeO₂."
- [79] C. C. Appel, N. Bonanos, A. Horsewell, and S. Linderoth, "Ageing behaviour of zirconia stabilised by yttria and manganese oxide."
- [80] S. Linderoth, N. Bonanos, K. V Jensen, and J. B. Bilde-Sørensen, "Effect of NiO-to-Ni Transformation on Conductivity and Structure of Yttria-Stabilized ZrO₂."
- [81] M. Peiteado, M. A. de la Rubia, M. J. Velasco, F. J. Valle, and A. C. Caballero, "Bi₂O₃ vaporization from ZnO-based varistors," *J Eur Ceram Soc*, vol. 25, no. 9, pp. 1675–1680, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.006.
- [82] T. Zhang, Z. Zeng, H. Huang, P. Hing, and J. Kilner, "Effect of alumina addition on the electrical and mechanical properties of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} ceramics." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/matlet
- [83] Rodriguez-Carvajal J., "Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B*," vol. 192, pp. 55–69, 1993.
- [84] J. Wang et al., "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures." [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/>
- [85] G. Rojas-George et al., "Modifications in the rhombohedral degree of distortion and magnetic properties of Ba-doped BiFeO₃ as a function of synthesis methodology," *Mater Chem Phys*, vol. 146, no. 1–2, pp. 73–81, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.02.044.

- [86] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," 1976.
- [87] C. E. Murray, S. W. Bedell, and E. T. Ryan, "Weighted mechanical models for residual stress determination using x-ray diffraction," *J Appl Phys*, vol. 114, no. 3, Jul. 2013, doi: 10.1063/1.4813478.
- [88] B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- [89] S. Gupta, M. Tomar, and V. Gupta, "Study on Mn-induced Jahn-Teller distortion in BiFeO₃ thin films," *J Mater Sci*, vol. 49, no. 17, pp. 5997–6006, 2014, doi: 10.1007/s10853-014-8318-9.
- [90] S. H. Liu, "ELECTRONIC STRUCTURE OF RARE EARTH METALS*," ~ North-Holland Publishing Company, 1978.
- [91] G. Rojas-George et al., "Modifications in the rhombohedral degree of distortion and magnetic properties of Ba-doped BiFeO₃ as a function of synthesis methodology," *Mater Chem Phys*, vol. 146, no. 1–2, pp. 73–81, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.02.044.
- [92] H. Renuka et al., "Enhanced photovoltaic response in ferroelectric Ti-doped BFO heterojunction through interface engineering for building integrated applications," *Solar Energy*, vol. 225, pp. 863–874, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.08.002.
- [93] S. K. Singh, C. V. Tomy, T. Era, M. Itoh, and H. Ishiwara, "Improved multiferroic properties in Sm-doped BiFeO₃ thin films deposited using chemical solution deposition method," in *Journal of Applied Physics*, May 2012. doi: 10.1063/1.4714650.
- [94] K. Chakrabarti et al., "Enhanced magnetic and dielectric properties of Eu and Co co-doped BiFeO₃ nanoparticles," *Appl Phys Lett*, vol. 101, no. 4, Jul. 2012, doi: 10.1063/1.4738992.
- [95] F. Yan, M. O. Lai, L. Lu, and T. J. Zhu, "Enhanced multiferroic properties and valence effect of Ru-doped BiFeO₃ thin films," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 15, pp. 6994–6998, Apr. 2010, doi: 10.1021/jp1009127.

- [96] N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Eloy, and L. E. Cadús, "La $1-x$ Ca x CoO₃ perovskite-type oxides: Identification of the surface oxygen species by XPS," *Appl Surf Sci*, vol. 253, no. 3, pp. 1489–1493, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.02.035.
- [97] W. Cai, C. Fu, R. Gao, W. Jiang, X. Deng, and G. Chen, "Photovoltaic enhancement based on improvement of ferroelectric property and band gap in Ti-doped bismuth ferrite thin films," *J Alloys Compd*, vol. 617, pp. 240–246, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.08.011.
- [98] Harby A. Martínez-Rodríguez and A. Reyes-Rojas, "Performance evaluation of an anode supported in the solid oxide hydrogen fuel cell in a function of Er doping in the electrolyte.," 2021.
- [99] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, "Review: Liquid phase sintering," *J Mater Sci*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, Jan. 2009, doi: 10.1007/s10853-008-3008-0.
- [100] G. B. Schaffer, T. B. Sercombe, and R. N. Lumley, "Liquid phase sintering of aluminium alloys," 2001.
- [101] B. Meredith and D. R. Milner, "The liquid-phase sintering of titanium carbide," *Powder Metallurgy*, vol. 19, no. 3, pp. 162–170, Jan. 1976, doi: 10.1179/pom.1976.19.3.162.
- [102] B. Meredith and D. R. Milner, "Some Observations on Sintering of the Nickel-Doped Tungsten Compacts," *Powder Met*, vol. 13, pp. 33–36, 1979.
- [103] B. Balzer, M. Hagemester, P. Kocher, and L. J. Gauckler, "Mechanical Strength and Microstructure of Zinc Oxide Varistor Ceramics," *J. Am. Ceramic*, vol. 87, pp. 1932–1938, 2004.
- [104] R. Metz, H. Delalu, J. R. Vignalou, N. Achard, and M. Elkhatib, "Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering," 2000.
- [105] G. N. Babini, A. Bellosi, and C. Galassi, "Characterization of hot-pressed silicon nitride-based materials by microhardness measurements," 1987.
- [106] K. Hirao and M. Tomozawa, "Microhardness of SiO₂ Glass in Various Environments," 1987.
- [107] Q. Tang and J. Gong, "Effect of porosity on the microhardness testing of brittle ceramics: A case study on the system of NiO-ZrO₂," *Ceram Int*, vol. 39, no. 8, pp. 8751–8759, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.04.061.

- [108] D. Chakraborty and J. Mukerji, "Characterization of silicon nitride single crystals and polycrystalline reaction sintered silicon nitride by microhardness measurements."
- [109] R., Troy, and N. York, "LIQUID PHASE SINTERING PLENUM PRESS • NEW YORK AND LONDON," 1985.
- [110] K. R. Kambale, A. Mahajan, and S. P. Butee, "Effect of grain size on the properties of ceramics," *Metal Powder Report*, vol. 74, no. 3, pp. 130–136, May 2019, doi: 10.1016/j.mprp.2019.04.060.
- [111] G. D. Quinn and R. C. Bradt, "On the vickers indentation fracture toughness Test," in *Journal of the American Ceramic Society*, Mar. 2007, pp. 673–680. doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01482.x.
- [112] D. Jiang, K. Thomson, J. D. Kuntz, J. W. Ager, and A. K. Mukherjee, "Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite," *Scr Mater*, vol. 56, no. 11, pp. 959–962, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.02.007.
- [113] X. Wang, N. P. Padture, and H. Tanaka, "Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites," *Nat Mater*, vol. 3, no. 8, pp. 539–544, 2004, doi: 10.1038/nmat1161.
- [114] G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan, and A. K. Mukherjee, "Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites," *Nat Mater*, vol. 2, no. 1, pp. 38–42, 2003, doi: 10.1038/nmat793.
- [115] "September 1981 A Critical Evaluation ,of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I 533."
- [116] S. Sheikh et al., "Fracture toughness of cemented carbides: Testing method and microstructural effects," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 49, no. 1, pp. 153–160, 2015, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.08.018.
- [117] "Karandikar PG, Evans G, Wong S, Agh".
- [118] Y. Sun, M. G. Edwards, B. Chen, and C. Li, "A State-of-the-Art Review of Crack Branching," 2021.
- [119] S. Bueno and C. Baudín, "Mechanical behaviour of structural ceramics," *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, vol. 46, no. 3, pp. 103–118, 2007.

- [120] “DLP 3D printing of TiO₂ doped Al₂O₃ bioceramics Manufacturing, mechanical properties, and biological evaluation”.
- [121] V. Gil, C. Moure, P. Durán, and J. Tartaj, “Low-temperature densification and grain growth of Bi₂O₃-doped-ceria gadolinia ceramics,” *Solid State Ion*, vol. 178, no. 5–6, pp. 359–365, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.ssi.2007.02.002.