



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO EN ENERGÍAS

Construcción de una celda de combustible de óxido sólido para la producción de electricidad, mediante el uso y optimización de la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x \text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) como material constituyente del electrodo de oxígeno.

Construction of a solid oxide fuel cell for electricity production by using and optimizing perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x \text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) as the oxygen electrode constituent material.

Tesis para optar al grado de Doctor en Energías

POR: RAMÓN GUILLERMO COBO RENDÓN

Profesor Guía: Dr. Mangalaraja Ramalinga Viswanathan

CONCEPCIÓN- CHILE

2023

Construcción de una celda de combustible de óxido sólido para la producción de electricidad, mediante el uso y optimización de la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) como material constituyente del electrodo de oxígeno.

Construction of a solid oxide fuel cell for electricity production by using and optimizing perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) as the oxygen electrode constituent material.

Agradecimientos

Por sobre todo, a Dios. Tú y solo tú has guiado mi camino.

A mi esposa mi ayuda idónea, que me ha soportado, empujado, orientado y animado a comenzar de nuevo mi carrera, cuando ya la veía en el olvido. Gracias por siempre ver un poco más allá.

A mi Hija, por ser la luz del cielo que Dios nos dio. Te amo.

A mis padres y mis hermanos, por todo su apoyo, esfuerzo y cariño durante todos estos años.

A mi gran amigo Amilcar, por permitirme y ayudarme a enfrentar este desafío de muchas maneras.

Al profesor Jorge Jiménez, por haber confiado en mí, dándome la oportunidad de continuar mi avance profesional en otras tierras.

Al profesor Mangal, por haberme apoyado de muchas formas para poder iniciar y concluir este proyecto, por guiarme y por siempre estar pendiente de mi en todo momento.

¡A todos Gracias!

Este trabajo fue financiado por la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID), Beca DOCTORADO NACIONAL 21210463 y Proyecto FONDECYT (ANID) N°:1181703, Gobierno de Chile, Santiago.

Resumen

La perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) (LSM) como material de electrodo de oxígeno para las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) se sintetizó por el método de combustión rápida en solución y se evaluaron sus características estructurales, morfológicas, mecánicas, eléctricas y ópticas mediante las herramientas de caracterización correspondientes. Los resultados de DRX mostraron la coexistencia de los polimorfos romboédricos R-3c y Pm-3m para la fase perovskita, corroboradas por imágenes HR-TEM, mostrando que el método de combustión rápida no permitió la formación pura de la fase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) para las temperaturas de calcinación inferiores a 1400 y 1500°C respectivamente, debido a la rapidez de la síntesis de combustión 500°C durante 5 min. Se observó que el tamaño medio de los granos aumentaba con el tiempo de calcinación. El análisis EDS mostró una mejor concordancia de la estequiometría con la composición teórica. La porosidad aparente disminuyó con el aumento de la temperatura y el tiempo de calcinación debido a la coalescencia de los poros de sinterización. La dureza mejoró con el aumento del tiempo y la temperatura de calcinación y alcanzó un valor máximo de 5.7 GPa que coincidía simplemente con la densidad aparente. Se observó una tendencia similar en los estudios de resistividad en función de la temperatura y todas las muestras presentaron una resistividad baja de $\sim 1.2 \Omega\text{-cm}$ en el rango de temperaturas de 600-700°C. Para la muestra $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ la brecha de banda calculados oscilan entre 3.71 y 3.95 eV, lo que demuestra que el compuesto también puede ser un candidato adecuado para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de alta frecuencia. A partir de estos fue construido una SOFC con diseño planar soportado sobre electrolito mediante la técnica de Screen Printing, tomando como electrolito el LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$) y electrodo de combustible LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$). La celda fue evaluada a 600 y 700 °C con $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 . La curva IV indicaba que el OCV aumentaba ligeramente al aumentar la temperatura, mientras que en circuito cerrado se obtenía una mayor potencia a temperaturas más elevadas. La potencia máxima alcanzada fue de $4.3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 700°C, que correspondía al intervalo más bajo señalado en la bibliografía para este tipo de celdas de combustible. Los posibles factores que afectan al rendimiento son las pérdidas por polarización debido al grosor de las capas de electrodos depositadas y la existencia de micro fisuras en el electrodo de combustible LSCM.

Abstract

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) perovskite (LSM) as an oxygen electrode material for solid oxide fuel cells (SOFC) was synthesized by the rapid solution combustion method and its structural, morphological, mechanical, electrical, and optical characteristics were evaluated by corresponding characterization tools. XRD results showed the coexistence of the rhombohedral polymorphs R-3c and Pm-3m for the perovskite phase, corroborated by HR-TEM images, showing that the rapid combustion method did not allow the pure formation of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ phase ($x = 0.2, 0.4$) for calcination temperatures below 1400 and 1500°C respectively, due to the rapid combustion synthesis 500°C for 5 min. The average grain size was observed to increase with calcination time. EDS analysis showed better agreement of stoichiometry with theoretical composition. Apparent porosity decreased with increasing temperature and calcination time due to coalescence of sintering pores. The hardness improved with increasing calcination time and temperature and reached a maximum value of 5.7 GPa which simply coincided with the bulk density. A similar trend was observed in the resistivity studies as a function of temperature and all samples exhibited a low resistivity of $\sim 1.2 \Omega\text{-cm}$ in the temperature range of 600-700°C. For the sample $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ the calculated band gap range from 3.71 to 3.95 eV, showing that the compound may also be a suitable candidate for the development of high frequency optoelectronic devices. From these, a SOFC with planar design supported on electrolyte was built using the Screen Printing technique, taking as electrolyte the LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$) and fuel electrode LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$). The cell was evaluated at 600 and 700 °C with 100 ml. min⁻¹ of H₂. Curve IV indicated that the OCV increased slightly with increasing temperature, while in closed loop higher power was obtained at higher temperatures. The maximum power achieved was 4.3 mW.cm⁻² at 700°C, which corresponded to the lowest range reported in the literature for this type of fuel cell. Possible factors affecting performance are polarization losses due to the thickness of the deposited electrode layers and the existence of micro-cracks in the LSCM fuel electrode.

Índice de contenido

1.	Introducción	15
	Conclusión.....	29
	Bibliografía.....	30
2.	Estado del arte acerca de Electroodos de Oxígeno para SOFC	32
2.1.	Lantano Estroncio Manganita.....	35
2.2.	Interacción del LSM con otros componentes de la SOFC	39
2.3.	Métodos de síntesis del LSM	40
2.4.	Tipo de diseños de SOFC	43
	Conclusión.....	47
	Bibliografía	48
3.	Objetivos y Hipotesis	55
3.1.	Hipótesis.....	55
3.2.	Objetivo General	55
3.3.	Objetivos Específicos	55
4.	Materiales y Metodología	56
4.1.	Tipo de Investigación	56
4.2.	Diseño de la Investigación	56
4.3.	Procedimiento	56
4.3.	Materiales.....	57
4.4.	Método de Síntesis	57
4.5.	Método de Deposición.....	59
4.6.	Caracterización de Electrodo de Oxígeno $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,2 / 0,4$).....	61
4.6.1.	Difracción de Rayos X (DRX) y análisis Rietveld	61
4.6.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	62
4.6.3.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	63
4.6.4.	Espectrometría UV-VIS	63
4.6.5.	Resistencia Eléctrica	64
4.6.6.	Microdureza	65
4.6.7.	Densidad y Porosidad	66
4.6.8.	Sistema de testeo para SOFC.....	67
	Bibliografía	67
5.	Evaluación de la perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ preparada por combustión rápida en solución. 69	

5.1. Introducción	69
5.2. Materiales y Métodos	69
5.3. Resultado y Discusión.....	72
Conclusión.....	79
Bibliografía	80
6. Evaluación de las propiedades estructurales y funcionales de La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ Perovskita Preparada por el Método de Combustión de Solución Rápida de combustión rápida.	85
6.1. Introducción	85
6.2. Materiales y Métodos	86
6.3. Resultados y Discusión	87
Conclusiones	93
Bibliografía	94
Material Suplementario	98
7. Rendimiento de una SOFC planar simple mediante el uso de La _{1-x} Sr _x MnO ₃ (x=0.2,0.4) como electrodo de oxígeno para la producción de electricidad.	100
7.1. Introducción	100
7.2. Materiales y Métodos	101
7.3. Resultados y Discusión	102
Conclusiones	106
Bibliografía	106
8. Conclusiones Generales	109

Índice de Figuras

Fig 1.1: Suministro mundial total de energía por fuentes desde 1971 a 2019 (EJ)	15
Fig 1.2: Proporción del suministro total mundial de energía por fuente desde 1973 a 2019	16
Fig 1.3: Consumo energético mundial por región desde 1971 al 2019 (EJ).	16
Fig 1.4: Emisiones de CO ₂ mundiales por región desde 1971 a 2019 (Mt de CO ₂)	17
Fig 1.5: Composición de Matriz de Energía Primaria de Chile años 2011, 2019 y 2020.	17
Fig 1.6: Cuota de la producción mundial de electricidad eólica por regiones, 2005 y 2019 .	18
Fig 1.7: Producción mundial de electricidad solar fotovoltaica por regiones, 2005 y 2019 .	18
Fig 1.8: Capacidad Instalada de generación eléctrica bruta nacional en MW 2012-2021 .	19
Fig 1.9: Energía contenida vs Ahorro en CO ₂ emitido.	20
Fig 1.10: A) Demanda de hidrógeno en el mundo 2019-2021, B) Demanda de Hidrógeno por Sector 2000-2020 .	22
Fig 1.11: Constitución básica de una celda de combustible.	24
Fig 1.12: Diagrama esquemático de la celda de combustible de óxido sólido (SOFC), transferencias de iones y electrones y reacciones de especies.	25
Fig 1.13: Cantidad de Publicaciones al Año en WoS referentes a A) síntesis de materiales constituyentes de la SOFC, B) Temperatura de funcionamiento de la SOFC.	28
Fig 2.1: Resistencia específica por área vs temperatura para diferentes electrodos de oxígeno. Perovskitas: La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ} (LSM), La _{0.8} Sr _{0.2} CoO _{3-δ} (LSC), La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} (LSCF), La _{0.8} Sr _{0.2} FeO _{3-δ} (LSF), La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ} (LSCN), Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} (SSC), Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} (BSCF), Doble Perovskitas: Sr ₂ Fe _{1.5} Mo _{0.5} O _{6-δ} (SFMO).	34
Fig 2.2: Estructura cristalina del La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	35
Fig 2.3: Imágenes SEM de un electrodo La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ con diferentes tratamientos térmicos a) 1000°C, b) 1100°C, c) 1200°C y d) 1300°C por 1600 h.	36
Fig 2.4: Espectros de impedancia en el rango de temperaturas 300-900 °C de un cátodo compuesto de LSM:YSZ sobre un electrolito de YSZ sinterizado a 1180 °C.	38
Fig 2.5: V vs J para celdas microtubulares y planar en sistemas LSM/YSZ/Ni.	44
Fig 2.6: SOFC soportada por ánodo, electrolito, cátodo y sustrato poroso/metal en configuración de celda planar.	44
Fig 2.7: Pilas de combustible de óxido sólido con estructura soportada por ánodos.	45
Fig 2.8: Celda soportada sobre electrolito 8YSZ a) luego del proceso de sinterizado, b) antes del proceso de sinterizado.	46
Fig 2.9: Curva I-V de una SOFC (LSM-GDC/ GDC-ScSZ/ Ni/ScSZ) soportada sobre cátodo operando con hidrógeno.	47
Fig 4.1: Procedimiento de síntesis de La _{1-x} Sr _x MnO ₃ (X=0.2, 0.4) para su uso como electrodo de oxígeno en la SOFC.	58

Fig 4.2: A) Mezcla de nitratos y combustible en agua bidestilada a 500 rpm, B) espuma de polvo cerámico obtenido luego de la combustión a 500°C, C) milling de la espuma para la obtención de nano partículas de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,2 / 0,4$), D) prensado del polvo cerámico, D) formación del Pellets para tratamiento térmico.	59
Fig 4.3: A) construcción de pellets de LSGM (electrolito) por compactación, B) sistema de Screen Printing con malla N°120, C) tinta LSM ó LSCM sobre la malla para su posterior deposición, D) uso de las rasqueta para la deposición, E) Pellet LSGM depositado con LSM ó LSCM, F) tratamiento térmico a 1200°C por 3H para unión LSM/LSGM, G) reducción de electrodo de combustible en atmósfera de Ar/H ₂ (95/5%), H) celda de combustible de óxido sólido constituida.....	60
Fig 4.4: Molienda de triple rodillo Wisemix Ball Mill.	61
Fig 4.5: A) Difractometro de rayos x Bruker AXS, D4 Endeavor, B) receptaculo de medición, C) muestras de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,2 / 0,4$) en portamuestra de equipo.	62
Fig 4.6: Equipo SEM/EDS Tescan, Vega 3 Easyprobe SBU.	63
Fig 4.7: Espectrofotómetros UV Visible Shimadzu UV-2600.....	64
Fig 4.8: A) Analizador de parámetros Keithley 4200A-SCS, B) Configuración de resistividad de sonda colineal de cuatro puntos.....	64
Fig 4.9: Microdurómetro Zwick/Roell 8187.5 ZHU.	65
Fig 4.10: Diagrama del soporte para teste de celda de combustible de óxido sólido y sistema de gases y horno tubular para pruebas.....	67
Fig 5.1: Patrones de DRX de $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ combustionado y calcinado a 1300 and 1400 °C para diferentes temperaturas y tiempos (4 and 8 hrs).....	73
Fig 5.2: Imagen HRTEM para la muestra en polvo LSM1300-4h.....	75
Fig 5.3: imágenes HRTEM para muestra en polvo de LSM1400-8H.....	76
Fig 5.4: Imágenes SEM y distribución de tamaños de grano de polvo LSM combustionado y calcinado.	78
Fig 5.5: Variación de la resistividad con la temperatura para muestras en pellets LSM calcinadas a diferentes temperaturas y tiempos.....	80
Fig 5.6: Espectro de absorbancia de muestras en polvo de $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	80
Fig 6.1: Patrones de DRX de polvos de $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ combustionado y calcinado a 1400, 1450 y 1500°C por 8h.	89
Fig 6.2: Imágenes SEM y distribución granulométrica correspondiente de los polvos LSM calcinados y calcinados: (A) LSM500, (B) LSM1400, (C) LSM1450, y (D) LSM1500.....	91
Fig 6.3: Variación de la resistividad con la temperatura de las muestras calcinadas de $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$	93
Fig 6.4: Absorbancia óptica y espectros de banda prohibida de las muestras de $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ calcinadas a diferentes temperaturas (1400, 1450 o 1500 °C).	94
Fig 7.1: Diagrama del soporte para teste de celda de combustible de óxido sólido y sistema de gases y horno tubular para pruebas.....	103

Fig 7.2: Patrones XRD de LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), LSM ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$), LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$) y LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$).	104
Fig 7.3: Análisis SEM de la celda de combustible LSCM/LSGM/LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), tamaño de electrolito denso LSGM.	104
Fig 7.4: Análisis SEM de la pila de combustible LSCM/LSGM/LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), tamaño de capa de depósito LSM y LSCM con distribución de tamaño de granos.	105
Fig 7.5: Quiebre mecánico de las muestras LSCM/LSGM/LSM ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) en el tratamiento de co-sinterización a 1200°C por 3h.....	106
Fig 7.6: Curva IV y de potencia para la celda LSCM/LSGM/LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$).....	10506

Índice de Tablas

Tabla 1.1: Comparación de las propiedades del hidrógeno con otros combustibles convencionales.....	20
Tabla 1.2: Catastro de Proyectos de Hidrógeno Verde en Chile .	23
Tabla 1.3: Comparación entre diversas tecnologías de celdas de combustibles, por tipo, eficiencia, aplicaciones, ventajas y desventajas.....	25
Tabla 2.1: Listado de Materiales Catódicos para SOFC .	33
Tabla 2.2: Conductividad iónica y densidad de los electrodos de oxígeno LSM a diferentes temperaturas y composiciones.	37
Tabla 4.1: Cantidad de material precursor para el desarrollo de la síntesis de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	57
Tabla 4.2: Cantidad de material precursor para el desarrollo de la síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	57
Tabla 5.1: Parámetros de preparación de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	70
Tabla 5.2: Parámetros de preparación de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	70
Tabla 5.3: Parámetros posicionales para el refinamiento Rietveld de la fase de la perovskita.	71
Tabla 5.4: Análisis cuantitativo y parámetros microestructurales obtenido luego del refinamiento Rietveld de las muestras LSM.....	74
Tabla 5.5: Propiedades físicas y mecánicas de muestras en pellet de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ obtenidas a diferentes temperaturas de calcinación y tiempos.	77
Tabla 5.6: Porcentaje de peso estequiométrico de muestras en polvo de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ calcinadas a diferentes temperaturas y tiempos.....	79
Tabla 6.1: Cantidad de material precursor para el desarrollo de la síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	88
Tabla 6.2: Nomenclaturas y parámetros de las muestras $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	88
Tabla 6.3: Análisis cuantitativo y parámetros microestructurales obtenido luego del refinamiento Rietveld de las muestras LSM.....	90
Tabla 6.4: Porcentaje estequiométrico en peso de las muestras de polvo de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ calcinadas a diferentes temperaturas.	92
Tabla 6.5: Propiedades mecánicas y físicas de muestras de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ obtenidas a diferentes temperaturas de calcinación.....	92
Tabla 7.1: Parámetros de preparación de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	102

Nomenclaturas y Abreviaciones

AFC:	Celda de combustible alcalina
Ce2O3:	Óxido de cerio
CeO2:	Óxido de cerio (Ceria)
Cermet:	Cerámico-metal
CO2:	Óxido de carbono
Cp:	Capacidad calorífica (J/K)
CuK α :	Radiación X del blanco de cobre (línea espectral K α)
DMFC:	Celda de combustible directa de metanol
EDS:	Espectrometría de energía dispersa
FTT:	Transformada rápida de Fourier
FWHM:	Ancho a la mitad de la altura máxima del pico
GDC o CGO:	Ceria dopado con gadolinio
GNP:	Proceso de síntesis Glicina/Nitrato
H ₂ , O ₂ y N ₂ :	Hidrógeno, oxígeno y nitrógeno
H ₂ O:	Agua
HR-TEM:	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HT-SOFC:	Celda de combustible de óxido sólido de temperatura alta
HV:	Dureza Vickers
IFFT:	Transformada inversa de Fourier
IT-SOFC:	Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia
JCPDS:	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (o patrones de difracción estándar de polvos)
LSCM:	Manganita cromo-estroncio-lantano
LSGM:	Magnesita galato-estroncio-lantano
LSM:	Manganita estroncio-lantano
MCFC:	Celda de combustible de carbonato fundido
OCV:	Voltaje de circuito abierto (V)
PAFC:	Celda de combustible de ácido fosfórico
PEMFC:	Celda de combustible polimérica de intercambio protónico
PVA:	Alcohol Poli-vinílico
Sr ₂ O ₃ :	Oxido de estroncio
SDC:	Ceria dopado con samario

SEM:Microscopía electrónica de barrido
SOFC:Celda de combustible de óxido sólido
TPB:Frontera de triple fase
V-I:Voltaje vs Corriente (V-m.A.cm⁻²)
Y₂O₃:Óxido de itrio (Itria)
YDC: Ceria dopado con itrio
YSZ:Zirconia estabilizada con itrio
 σ : Conductividad eléctrica (S.cm⁻¹)

1. Introducción

La necesidad de la energía para nuestra sociedad es cada vez mayor, ya que es considerada un factor importante para garantizar la calidad de vida, el crecimiento económico de un país y el buen funcionamiento de los demás elementos que integran nuestras sociedades[1]. A medida que las naciones se desarrollan y mejoran el nivel de vida de su población, la demanda de energía aumenta rápidamente y con ella las emisiones de contaminantes[2], producto del consumo de combustibles fósiles, trayendo como consecuencia el agotamiento de la capa de ozono, cambios climáticos, problemas medioambientales y mayores riesgos para la salud de los seres vivos[3].

Sin embargo, desde la crisis del petróleo en 1973, sin tomar en cuenta algunos periodos en estos casi 50 años, la dependencia de los combustibles fósiles ha aumentado considerablemente[4], todo esto ha provocado una crisis energética global que ha puesto sobre la mesa la imperiosa necesidad de un compromiso con el medio ambiente, de allí el Protocolo de Kioto (1997) y más reciente el Tratado de París (2015). Aunque la mayoría de las naciones han tratado de reducir la dependencia de los combustibles fósiles mediante la diversificación de las fuentes de energía primaria, no ha variado en gran medida la matriz energética mundial (ver Figura 1.1).

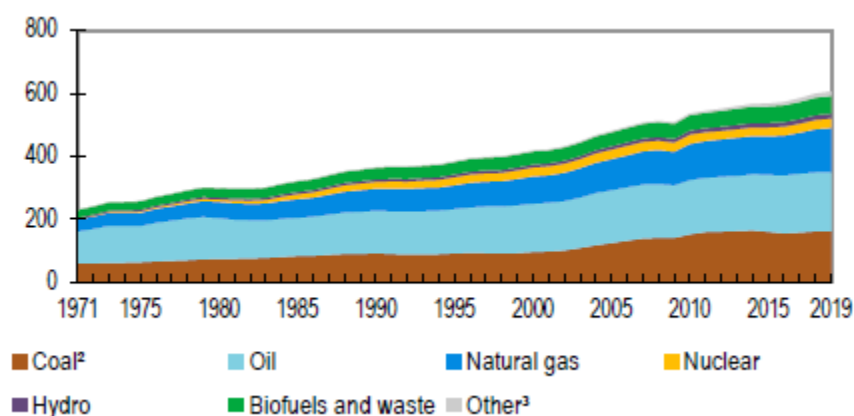


Fig 1.1: Suministro mundial total de energía por fuentes desde 1971 a 2019 (EJ). [4]

En el último año, la tasa de crecimiento poblacional mundial fue del 2,9%, y el consumo de energía per cápita también aumentó un 1,8% [5], lo que significó que el consumo mundial de energía fuera de 606 EJ en 2019 [4], lo que supone un aumento del 139% respecto a 1973 y 18.55% desde el 2009. Siguiendo estos datos del anuario de la Agencia Internacional de Energía [4], para el 2019 el petróleo siguió siendo la principal fuente de energía (30,9%), seguido del carbón (26,8%), el gas natural (23,2%) y la energía nuclear (5%) (Figura 1.2). Las energías renovables representaron solo el 14,1%.

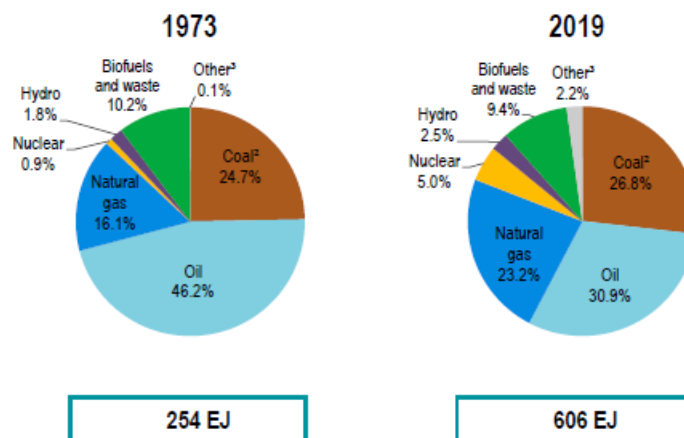


Fig 1.2: Proporción del suministro total mundial de energía por fuente desde 1973 a 2019.[4]

Los países más desarrollados pertenecientes a la OECD, son los mayores consumidores de energía a nivel mundial con una participación del 38.1%, seguidos de China con 21% de presencia (Figura 1.3). Las emisiones de CO₂ son consistentes con los mayores consumidores de energía a nivel mundial, ya que los países pertenecientes a la OECD emiten el 33.6% de los gases que hacen posible el efecto invernadero seguido de China con 29.5% de las emisiones (Figura 1.4).

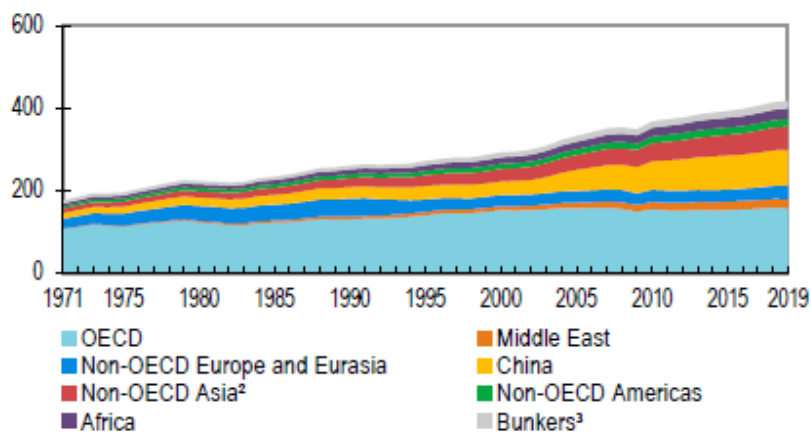


Fig 1.3: Consumo energético mundial por región desde 1971 al 2019 (EJ). [4]

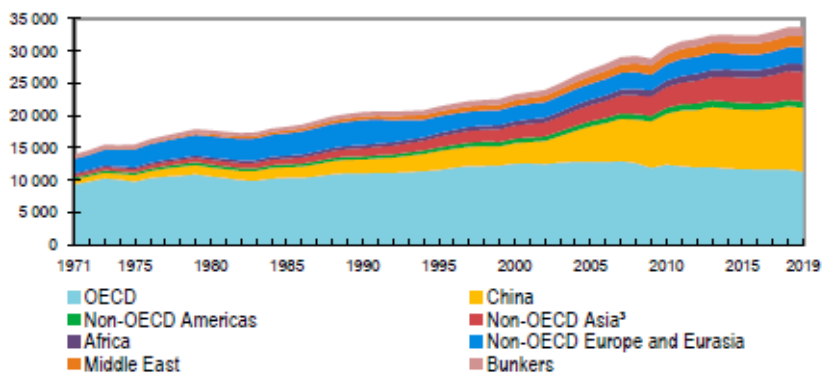


Fig 1.4: Emisiones de CO2 mundiales por región desde 1971 a 2019 (Mt de CO2).[4]

En Chile no es muy diferente (Figura 1.5), el consumo total de energía primaria al 2020 es de 306.333 Tcal. El principal aporte proviene de los combustibles fósiles (petróleo crudo, gas natural y carbón) que suman un 65%. El resto lo conforman la producción de biomasa en 25%, y en menor proporción hidroelectricidad, solar y eólica con un 10.8%.

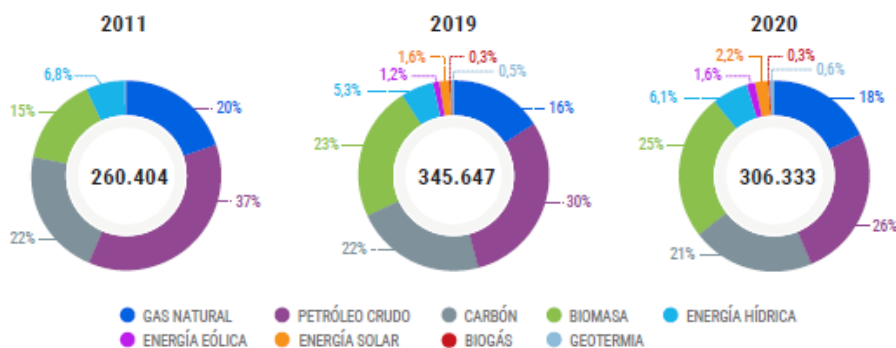


Fig 1.5: Composición de Matriz de Energía Primaria de Chile años 2011, 2019 y 2020. [6]

El consumo total de energía ha estado aumentando a una tasa promedio de 3% por año desde 2007 al año 2019, sin embargo, el año 2020 hubo una disminución en el consumo de energía primaria 10.4% asociado principalmente por la disminución de la oferta del petróleo crudo (24%) y el gas natural (8%) [6].

Sin embargo, los esfuerzos en cambiar la matriz energética mundial ha sido significativa, por ello en 2015, las Naciones Unidas y el G7 declararon los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) [7], entre los cuales se nombra el "Garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todos". Por lo tanto, ya no se trata de aumentar la producción de energía por acrecentar, sino fomentar el proceso de desarrollo sostenible y luchar contra los cambios medioambientales, estos son los elementos más importantes para hacer frente a esta creciente demanda de energía.

Todo esto es posible a través de las energías renovables, ya que pueden mejorar la combinación energética imperante, equilibrar la incoherencia de la comercialización y salvaguardar el medio ambiente. Por este motivo, la ampliación, investigación y desarrollo de las fuentes de energía renovables se ha convertido en una parte fundamental de la transformación hacia una matriz energética mundial y chilena baja en carbono [8].

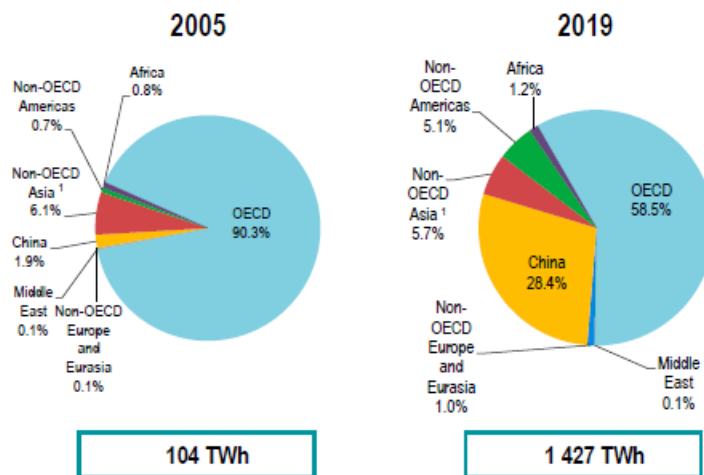


Fig 1.6: Cuota de la producción mundial de electricidad eólica por regiones, 2005 y 2019 [4].

La transición de las fuentes de energía no renovables a las renovables puede salvar la brecha energética actual y futura entre la demanda y la oferta de energía, lo que supone un paso adelante en la descarbonización [9].

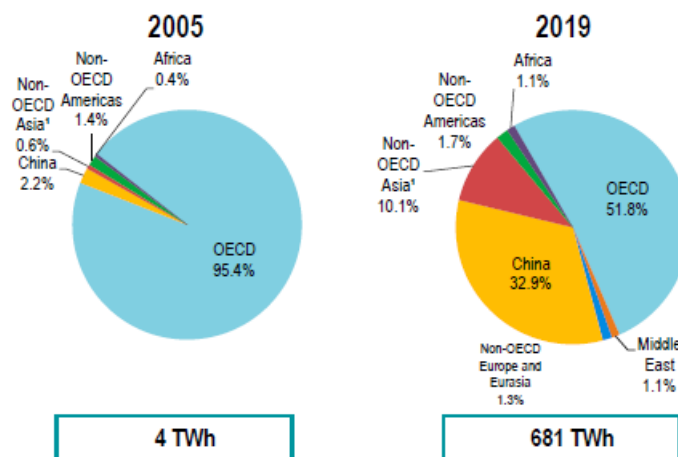


Fig 1.7: Producción mundial de electricidad solar fotovoltaica por regiones, 2005 y 2019 [4].

Esto es posible visualizarlo en la producción de electricidad por sistemas eólicos y fotovoltaicos. Desde el año 2005 el aumento en la producción de electricidad por sistemas eólicos ha sido de

1,272%, abanderado por los países pertenecientes a la OECD y seguidos por China (Figura 1.6). Con respecto a la producción eléctrica por sistemas fotovoltaicos, ha aumentado en el mismo periodo 16,900%, donde los países OECD tienen la mayor participación en su producción, seguido de nuevo por China.

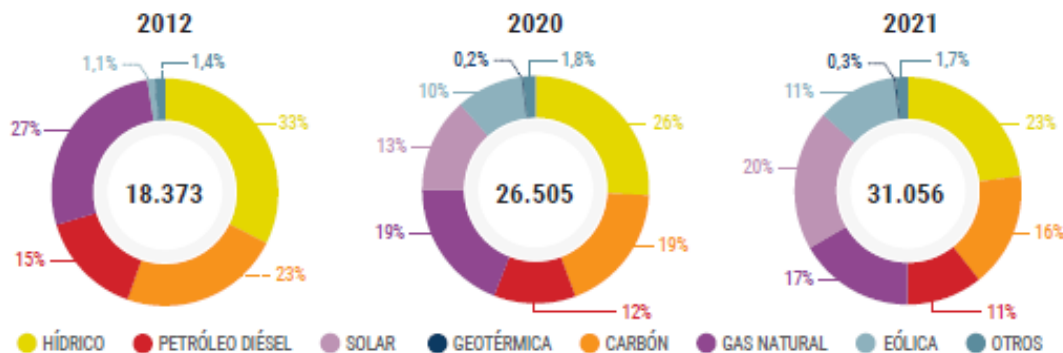


Fig 1.8: Capacidad Instalada de generación eléctrica bruta nacional en MW 2012-2021 [6].

En Chile desde el año 2012 la representación de energía renovable ha ido en un aumento sostenido alcanzado para el 2021 una presencia en capacidad instalada para la generación de electricidad de 56%, en contraste con el 35.5% para el 2012, lo que representa un incremento al 2021 de 60%. La contribución al 2021 de la generación eléctrica por vía fotovoltaica es la más representativa entre las ERNC seguida de la eólica.

Sin embargo, la energía producida por fuentes de energía renovable, no puede utilizarse para la generación de energía de carga base [10], ya que su producción es altamente estocástica y depende del sol, el agua o el viento, lo que provoca la necesidad de almacenamiento de energía. En consecuencia, no se puede administrar la creciente demanda de energía sin aumentar los suministros de esta o disponer técnicas de almacenamiento para amortiguar los cambios de consumo debido a la fragilidad del suministro de energía por medio de fuentes de ERNC.

Siguiendo este orden de ideas, la obtención de un portador de energía adecuado podría suavizar los desequilibrios temporales en el consumo y la producción de electricidad, tanto en sistemas on-grid, como especialmente para aquellas aplicaciones off-grid y electromovilidad, como automóviles, aviones y propulsiones de barcos, donde el almacenamiento es un gran desafío [11]. Uno de estos portadores y con gran auge a nivel mundial en la actualidad es el hidrógeno (H_2) [12-14], debido a que es un portador de energía limpia, además es el elemento químico más abundante en el universo. Entes como el National Research Council de EEUU, la Agencia Internacional de Energía (IEA), y la Comisión Europea de Energía, han proyectado que el hidrógeno jugará un papel importante en el escenario de los sectores energéticos futuros[15-18].

Robert Boyle descubrió el hidrógeno en 1671 [19] sumergiendo diferentes metales en ácido para investigar sus características mientras observaba una reacción de desplazamiento simple que se producía al sumergirlos. Más tarde, Henry Cavendish estableció el hidrógeno como un elemento

distinto [20] y declaró el hidrógeno como gas inflamable con Boyle. A principios del siglo XIX, el hidrógeno se empleó en grandes dirigibles para la flotabilidad. Posteriormente, también se utilizó en la detonación de la primera bomba de H en 1954 [21].

El hidrógeno es un combustible limpio y al usarlo, el hidrógeno está libre de la formación de gases tóxicos, así como de emisión de CO₂ y el único producto es vapor de agua. De hecho, al utilizar el 100% del contenido energético del hidrógeno es posible ahorrar al medio ambiente 180 gr de CO₂/kWh, como se observa en la figura 1.9 [12].

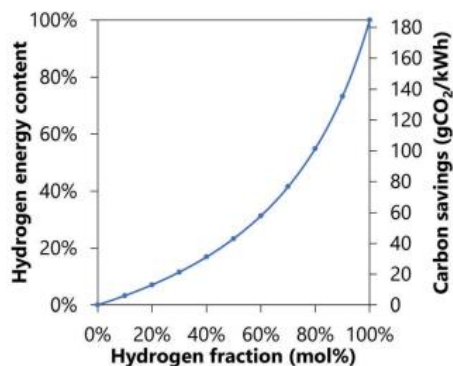


Fig 1.9: Energía contenida vs Ahorro en CO₂ emitido[12].

De hecho, el rendimiento energético del hidrógeno es de aproximadamente 122 kJ / g, que es 2.75 veces mayor que los combustibles provenientes de los hidrocarburos. En la tabla 1 se comparan las propiedades del hidrógeno con otros combustibles convencionales como propano, metano, gasolina, diésel y metanol. Para presentar una comparación, es importante exhibir las propiedades de los valores caloríficos superiores (PCS) e inferiores (PCI) (MJ/kg), la relación estequiométrica aire/combustible (kg), rango de combustible (%), la temperatura de la flama (%), la energía mínima de ignición (MJ) y temperatura de autoencendido (C). El hidrógeno ofrece la mayor velocidad de combustión en comparación con todos los demás combustibles, ya sean líquidos o gaseosos [22].

Tabla 1.1: Comparación de las propiedades del hidrógeno con otros combustibles convencionales[22].

Fuel	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)	Relación Estequiométrica Aire/Combustible (kg)	Energía Mínima de Ignición (MJ)	Temperatura de Auto Ignición (°C)	Rango de Combustible (%)	Temperatura de Flama (°C)
Hidrógeno	141.6	119.9	34.3	0.017	585	4-75	2207
Propano	50.3	45.6	15.6	0.30	450	2.1-9.5	1925
Metanol	22.7	18.0	6.5	0.14	460	6.7-36	1870
Metanol	55.5	50.0	17.2	0.30	540-630	5-15	1914
Diesel	44.8	42.5	14.5	-	180-320	0.6-5.5	2327
Gasolina	47.3	44.5	14.6	0.29	260-320	1.3-7.1	2307

Por todo esto el hidrógeno es una apuesta segura que podría sustituir a los combustibles convencionales y reducir sus emisiones de carbono, sobre todo en los sectores difíciles de reducir (por ejemplo, cementeras, siderurgia, etc.).

Al ser un gas a presiones y temperaturas normales, el hidrógeno presenta mayores barreras de almacenamiento y transporte que las que existen para los combustibles líquidos. La indisponibilidad en la naturaleza y el costoso proceso de producción de hidrógeno son los otros obstáculos que hacen del gas de hidrógeno un combustible antieconómico[23].

Sin embargo, la perspectiva futura de la producción económica de hidrógeno es el punto básico de muchas investigaciones. El hidrógeno se produce a partir de diferentes fuentes de energía primaria y diversas tecnologías de producción. Actualmente, la producción de hidrógeno a partir de recursos no renovables como el carbón, el petróleo y el gas natural es dominante en el mundo [12]. Alrededor del 95% del hidrógeno producido proviene de métodos basados en combustibles fósiles y la producción de hidrógeno a partir del agua mediante electricidad y biomasa es de solo el 4% y el 1% respectivamente [23].

Siguiendo esta ruta, los grandes consumidores de energía en el mundo, han desarrollado políticas energéticas en función del uso del hidrógeno como fuente de energía, y por ello la demanda de H₂ se ha incrementado en 50% desde el año 2000 (Ver Fig. 1.10), siendo China y Estados Unidos los mayores consumidores de hidrógeno a nivel mundial al año 2021. Casi toda esta demanda proviene del refinado y de usos industriales.

Todo este crecimiento se produce especialmente por la adopción del hidrógeno para nuevas aplicaciones, con el despliegue de los vehículos eléctricos de pila de combustible (FCEV) e iniciación de proyectos piloto para usar esta misma tecnología en la generación de electricidad. Los resultados positivos de estas experiencias impulsaron el desarrollo de algunas tecnologías del hidrógeno hasta su comercialización [24].

Según los datos de la AIE [24], al año 2021 más de 40,000 vehículos desarrollados con tecnologías para uso del hidrógeno basadas en celdas de combustibles circulaban por las carreteras de todo el mundo, teniendo un crecimiento del 7% desde el 2017 al 2020. Sin embargo, en el 2021 existió una contracción debido a la pandemia Covid-19.

Aunque el uso del hidrógeno en la generación de electricidad mundial es insignificante en la actualidad, ya que representa menos del 0.2% del suministro eléctrico, la capacidad instalada en generación eléctrica mundial bajo el uso del hidrógeno como combustible y la tecnología de celdas de combustibles estacionarias ha crecido rápidamente en los últimos diez años, hasta alcanzar 2.2 GW en 2020. De las 468,000 unidades instaladas en el mundo, predominan los sistemas de microgeneración con 350,000 MW [24, 25].

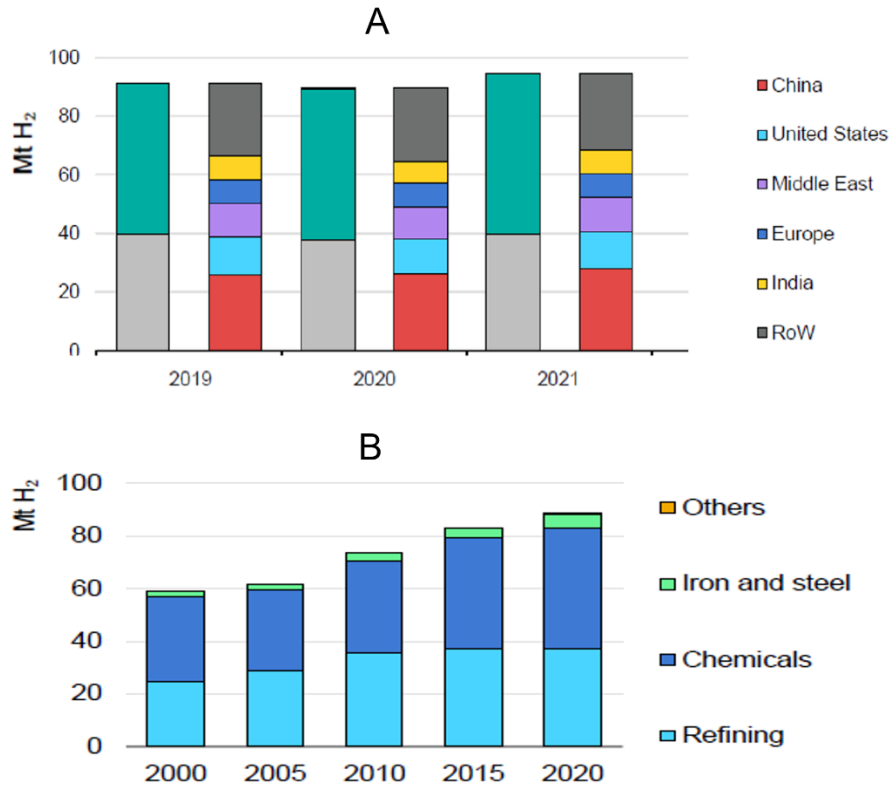


Fig 1.10: A) Demanda de hidrógeno en el mundo 2019-2021, B) Demanda de Hidrógeno por Sector 2000-2020 [24].

En el caso de Chile, se ha desarrollado una “Estrategia Nacional del Hidrógeno”, que busca posicionarlo como uno de los países líderes en la producción, uso y exportación del hidrógeno, esto es posible, al disponer de algunas de las mejores fuentes renovables del mundo, tanto en solar (desierto de Atacama) como en eólica (Patagonia en el sur). Chile espera alcanzar los 25 GW de electrólisis, con el coste del hidrógeno más barato del mundo (1.5 USD/kg) y exportar 2,500 millones de USD anuales de hidrógeno y derivados. Se han identificado cuatro pilares para alcanzar estos objetivos: (i) promoción de los mercados nacional y exteriores, (ii) normas, (iii) desarrollo social y local, (iv) y desarrollo de capacidades e innovación [26, 27].

Actualmente, en Chile existen alrededor de tres (3), empresas que se dedican a la producción y venta de hidrógeno, Linde Gas Chile S.A, Hidrógenos Biobío y Indura (Grupo AIR PRODUCTS). La producción de hidrógeno comercial en Chile se basa en la tecnología de reformación de gas metano con vapor, que consiste en la extracción del hidrógeno a partir del metano por medio del uso de vapor de agua a alta temperatura para disociar el carbono del hidrógeno que compone el gas natural [22], sin embargo, Linde construyó una planta de producción de hidrógeno a partir del glicerol (glicerina), lo que la hace la única empresa en activo en producir hidrógeno a partir de fuentes renovables.

Tabla 1.2: Catastro de Proyectos de Hidrógeno Verde en Chile [28].

Nombre del Proyecto	Empresa	Región	Fase
Hyex	Engie	Antofagasta	Factibilidad
Grúas Hosquilla FC	Engie	Metropolitana	En construcción
H2 Solar Project	Air Liquid	Antofagasta	Factibilidad
Pauna Greener	Statkraft	Antofagasta	Pre-Factibilidad
Cerro Dominador	Grupo Cerro	Antofagasta	Pre-Factibilidad
HYDRA	Engie	Antofagasta	En Pruebas
San Antonio Port	Solek	Valparaíso	Pre-Factibilidad
Hypro Aconcagua	Linde	Valparaíso	Factibilidad
Minera San Pedro/CNP	Centro Nacional de Pilotaje	Biobío	Pre-Factibilidad
ARICHILE	TCI Chile	Magallanes	En construcción
Hvallesur	TCI Chile	Biobío	Pre-Factibilidad
Faro del Sur	Enel Green Power	Magallanes	Retirado del Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental
H2V CAP	CAP S.A	Biobío	Factibilidad
Tren a Hidrógeno	FACB	Antofagasta	Factibilidad
MowiUACH	Mowi Chile	Aysén	Pre-Factibilidad
Kalisaya	INDHO	Biobío	Pre-Factibilidad
Zorsal	Genesis Ventures	Biobío	Pre-Factibilidad
Paracelsus	Atacama Hydrogen Hub	Antofagasta	Pre-Factibilidad
Green Steel Project	CAP S.A	Biobío	Factibilidad
Atacama Hydrogen Hub	Humbolt Hidrógeno Verde	Antofagasta	Factibilidad
Adelaida	AES Andes	Antofagasta	Aprobado

En la actualidad hay 21 proyectos en marcha para la producción de hidrógeno verde en Chile (Tabla 1.2), donde una de estas está en construcción, una en espera de los permisos gubernamentales para su puesta en marcha y una en pruebas [28]. En el detalle, por ejemplo, destacan en factibilidad Hyex de Engie, Green Steel Project de CAP S.A, y Atacama Hydrogen Hub de Humbolt Hidrógeno Verde. Esta última está enfocada en una producción aproximada de 1.5 millones de toneladas al año.

Adicionalmente, en el año 2022 se presentó y autorizó el uso de vehículos de propulsión a pila de hidrógeno en Chile, siendo el primer país de América Latina en poseerlos[29].

Como hemos mencionado una forma de usar este elemento como portador de energía limpia es a través de una celda de combustible (Fuel Cell). Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico en el que la energía química contenida en el H₂ se convierte directamente en energía eléctrica. A diferencia del proceso convencional de combustión interna en donde la energía química

del combustible se transforma en electricidad como resultado de un proceso de conversión de energía térmica a energía mecánica y finalmente en energía eléctrica; el proceso en las celdas de combustible es relativamente directo, ya que la energía química se convierte en energía eléctrica sin ninguna limitación térmica [30, 31].

El concepto de celda de combustible fue introducido por los químicos británicos Ludwig Mond y Charles Langer utilizando carbón como combustible y obteniendo 20 A.m² a 0.73 V [32]. Luego en 1932, el ingeniero británico Francis Bacon modificó la célula de Langer y Mond, y en 1958, fabricó la primera celda alcalina de combustible, utilizada posteriormente en la nave espacial Apolo. A finales de los años 50, Willard Thomas Grubb y Leonard Niedrach diseñaron para la NASA la primera celda de combustible polimérica que fue usada en el programa espacial Gemini. Desde esa época el interés en las celdas de combustibles solo ha ido en incremento y desde 2007 se han comercializado para sus distintos usos [33-35].

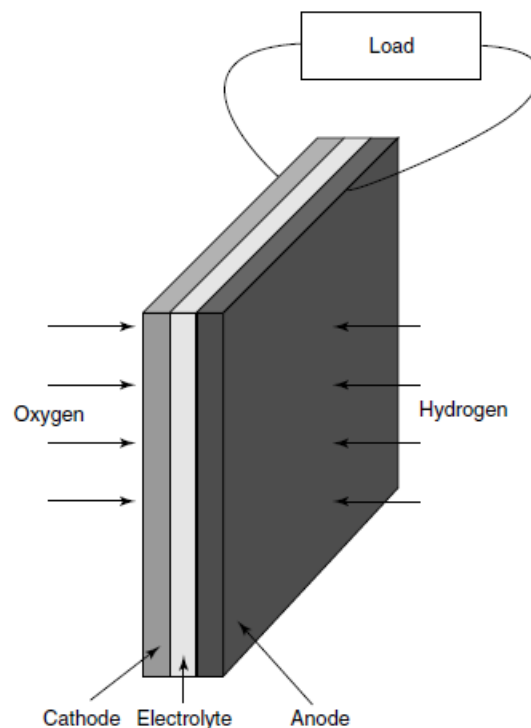


Fig 1.11: Constitución básica de una celda de combustible[31].

Una celda de combustible consiste en un electrolito en contacto con un ánodo (electrodo negativo) y un cátodo (electrodo positivo). Las pilas de combustible se clasifican en función de los electrolitos y combustibles utilizados de la siguiente manera siguientes [35]:

- Celda de combustible de membrana polimérica (PEMFC).
- Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC).
- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC).
- Celda de combustible alcalina (AFC).
- Celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

Tabla 1.3: Comparación entre diversas tecnologías de celdas de combustibles según tipo, eficiencia, aplicaciones, ventajas y desventajas [35].

Tipo de Celda de Combustible	Temp. Operación (°C)	Eficiencia Eléctrica (LHV)	Aplicaciones	Ventajas	Desafíos
PEMFC	< 120	60% H ₂ directo; 40% reformado de combustible	<ul style="list-style-type: none"> • Energía de respaldo. • Energía portable. • Generación distribuida. • Transporte. • Vehículos especiales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito sólido reduce la corrosión y los problemas de manejo. • Baja temperatura. • Partida rápida y seguimiento de carga. 	<ul style="list-style-type: none"> • Catalizadores costosos. • Sensible a las impurezas del combustible.
AFC	< 100	60%	<ul style="list-style-type: none"> • Militar. • Espacial. • Energía de respaldo. • Transporte. 	<ul style="list-style-type: none"> • Amplio rango de materiales estables permiten bajos costos de componentes. • Baja temperatura. • Rápida partida. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible al CO₂ en el combustible y aire. • Manejo de electrolito acuoso. • Conductividad del electrolito.
PAFC	150-200	40%	<ul style="list-style-type: none"> • Generación distribuida. 	<ul style="list-style-type: none"> • Adecuada para cogeneración. • Mayor tolerancia a las impurezas del combustible. 	<ul style="list-style-type: none"> • Catalizadores costosos. • Tiempo de arranque prolongado. • Sensible al azufre.
MCFC	600-700	50%	<ul style="list-style-type: none"> • Empresa eléctrica. • Generación distribuida. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia. • Flexibilidad de combustible. • Adecuada para cogeneración. • Ciclo turbina híbrido/gas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosión y ruptura de componentes de celda por alta temperatura. • Tiempo de arranque prolongado. • Baja densidad de potencia.
SOFC	500-1,000	65%	<ul style="list-style-type: none"> • Potencia auxiliar. • Empresa eléctrica. • Generación distribuida. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia. • Flexibilidad de combustible. • Electrolito sólido. • Adecuada para cogeneración. • Ciclo turbina híbrido/gas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ruptura de componentes de celda por alta temperatura. • Tiempo de arranque prolongado.

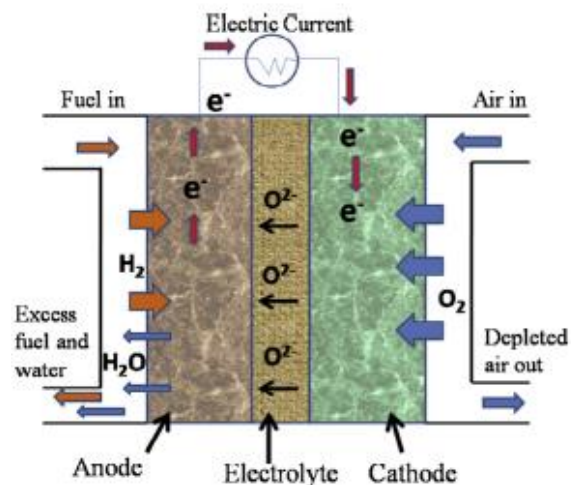


Fig 1.12: Diagrama esquemático de la celda de combustible de óxido sólido (SOFC), transferencias de iones y electrones y reacciones de especies.

La tabla 1.3 exhibe una comparación entre las diversas tecnologías de celdas de combustibles, por medio de sus eficiencias, temperaturas de funcionamiento, aplicaciones, ventajas y desventajas. Entre todos estos tipos de celdas de combustibles, las de óxido sólido o SOFC por sus siglas en inglés (Solid Oxide Fuel Cell) son reactores electroquímicos con ventajas únicas en la producción de energía que las distinguen de las tradicionales tecnologías empleadas por otros tipos de celdas de combustible. Algunas de estas ventajas son la alta eficiencia cercanas al 65% en comparación con las PEMFC ó AFC (60%), la adecuada capacidad de integrar y acoplar tecnologías con el uso de la alta temperatura para la cogeneración o aplicaciones híbridas llevando su eficiencia total energética a un 80%, así como la capacidad de reformado interno y bajos niveles de emisión de contaminantes y de ruido. Estas celdas también se pueden transportar en unidades móviles de potencia auxiliar [36, 37]. Las SOFC tienen el atractivo potencial para ser manufacturadas y operadas de forma rentable, y esto, convierte esta tecnología en una importante alternativa para la generación de energía en el futuro próximo [38].

La SOFC al igual que las otras celdas de combustibles se componen de una capa de electrolito densa que se encuentra entre dos electrodos porosos uno de combustible y uno de oxígeno (es decir, cátodo y ánodo). La SOFC puede usar un ión de un óxido y / o protón de conducción a través del electrolito. Los electrones generados a través de la oxidación del combustible en el ánodo se aceptan para la reducción de oxígeno en el cátodo, que completa el circuito externo. La electricidad es, por lo tanto, producido por el flujo de electrones en el circuito externo (es decir, desde el ánodo al cátodo).

Dado que la corriente se obtiene a través de la difusión de iones de óxido (o protones) a través de un electrolito sólido, es imperativo utilizar altas temperaturas de operación (800–1000°C) para lograr una alta concentración iónica. Durante la operación, las especies reactivas fluyen a través del canal de combustible adyacente al electrodo de combustible (ánodo). En el modo SOFC, estas especies reactivas pueden incluir hidrógeno, gas de síntesis (es decir, $H_2 + CO$), gas natural (reformado o no), o reformateo de otros combustibles gaseosos, líquidos o sólidos.

El electrodo de oxígeno (cátodo) requiere un suministro de oxígeno para actuar como reactivo en la conversión electroquímica. El oxígeno se suministra típicamente como aire u oxígeno. Las reacciones de oxidación electroquímica que ocurren durante la operación SOFC son exotérmicas, de manera que el exceso de flujo de aire de enfriamiento se proporciona típicamente a la pila para eliminar el exceso de calor. Las reacciones internas de reforma también pueden actuar como sumidero de energía térmica.

En cualquier caso, la reacción en los electrodos depende del flujo de alimentación de H_2 ó H_2O . Las reacciones que ocurren en el electrodo de combustible y en el de oxígeno son las dadas por las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.



Cuando se combina la ecuación 1 y 2, se obtiene la reacción general del sistema.



La energía asociada a estas reacciones depende de la temperatura y la presión y puede determinarse a partir de la siguiente relación termodinámica:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (4)$$

Esta energía total (ΔH) es la máxima energía entregada por la SOFC en el caso de que el proceso fuera 100 % reversible. Esta energía tiene una componente calórica ($T\Delta S$) y otra netamente eléctrica (ΔG). Esta última está relacionada con el potencial eléctrico termodinámico (o potencial de Nerst) a través de:

$$\Delta G = nFE^\circ \quad (5)$$

La eficiencia de la celda puede ser expresado como:

$$n_{system} = \frac{Energy_{useful}}{Energy_{in}} \quad (6)$$

También puede ser escrita para ambos modos de funcionamiento.

$$n_{SOFC} = \frac{W_{SOFC}}{H_{in}LHV_{H_2}} \quad (7)$$

Para n es la eficiencia, H es el flujo molar de H_2 , W es la potencia eléctrica y LHV como el poder calorífico inferior del hidrógeno. La potencia eléctrica puede ser estimada como:

$$W = v \cdot J \quad (8)$$

Con v como el voltaje y J como la densidad de corriente. Es posible calcular la producción de hidrógeno a partir de estas variables la ley de Kirchhoff y Nernst:

$$\frac{v}{J} = ASR \quad (9)$$

Donde ASR es la resistencia de área específica y F es la constante de Faraday. Reescribiendo la ecuación 7, se tiene:

$$n_{SOFC} = \frac{V^2}{ASR (H_{in}LHV_{H_2})} \quad (10)$$

Por tanto, la ecuación 10, muestran que a un alto valor de ASR se presenta una baja eficiencia en la celda. Por ello, es necesario calcular la relación v vs J , para diferentes rangos de operación y materiales, ya que la pendiente resultante es afectada por la temperatura y los materiales constituyente de los electrodos.

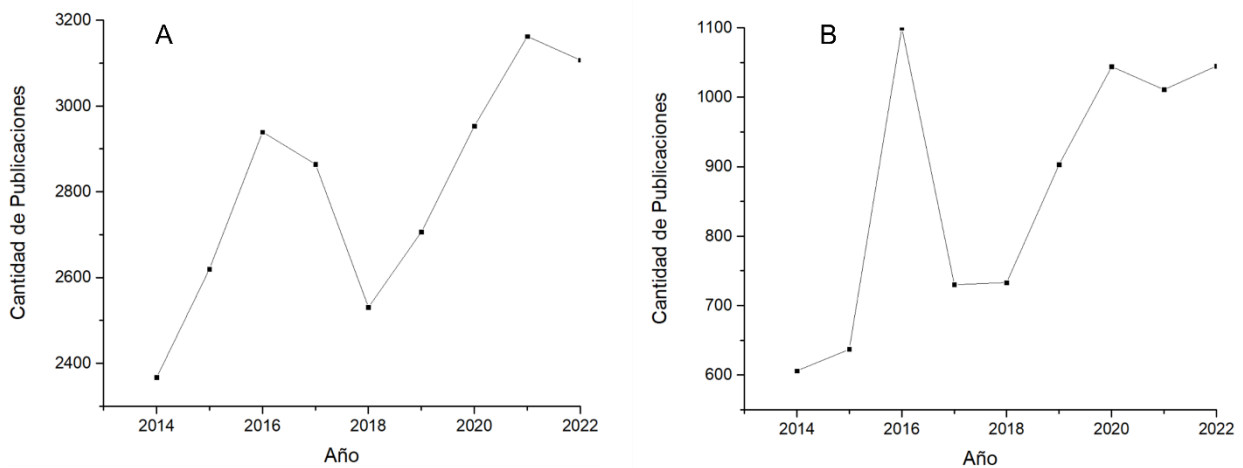


Fig 1.13: Cantidad de Publicaciones al Año en WoS referentes a A) síntesis de materiales constituyentes de la SOFC, B) Temperatura de funcionamiento de la SOFC [39].

Estas dos características son la principal tendencia en las publicaciones en la Web of Science (WoS), la temperatura de funcionamiento, y el procesamiento y fabricación de los materiales constituyentes de la celda de combustible de óxido sólido (Figura 1.13). Los materiales que integran la SOFC y su comportamiento a altas temperaturas influyen dramáticamente en su rendimiento, por ello es una temática de alta necesidad dentro de estos sistemas, debido a la evolución de la fase asociada, el tamaño del grano, la distribución de las fases en los materiales (incluso la pureza y las tensiones residuales), stress mecánico y degradación celular que afecta su comportamiento eléctrico. Así, la optimización de diversos procesos de síntesis para tales materiales, utilizados como electrodos, electrolitos e interconexiones son una preocupación primordial en el desarrollo de la SOFC[37, 40].

En las celdas de combustible tipo SOFC y celda de combustible reversibles (ReSOFC)[11-19], los materiales basados en perovskitas, como la manganita de lantano dopada con estroncio (LSM), se han empleado habitualmente como electrodo de oxígeno (cátodo). La LSM ofrece una alta conductividad ($\sim 100 \text{ S.cm}^{-1}$ a 600°C) y el coeficiente de dilatación térmica más comparable con el electrolito YSZ [41], siendo este el más utilizado. Sin embargo, estas composiciones presentan una serie de inconvenientes que limitan los sistemas SOFC, especialmente en el desarrollo de la interfaz entre sus componentes, ya que cada uno de los compuestos presentan coeficientes de dilatación térmica distintos que conllevan a las fracturas, delaminaciones, aumento de la polarización de los electrodos, aumento de las resistencias óhmicas y por ende pérdida de la eficiencia de la celda [42].

Al 2018, en Chile han existido diferentes investigaciones para realizar avances en los materiales constituyentes de la SOFC, diseño y fabricación de prototipos de laboratorio basados en SOFC, estudios para desarrollo de sistemas híbridos involucrando SOFC, sin embargo, aún no existe ningún prototipo de planta basado en SOFC totalmente desarrollado en Chile y en funcionamiento [6-43].

De esta forma, la necesidad del desarrollo de un electrodo de oxígeno (cátodo) estable en ambientes oxidante y reductores, con un buen comportamiento térmico-estructural en la interfaz con los constituyentes de la celda, y su funcionamiento con baja degradación celular para la SOFC, es de alto interés para el uso del hidrógeno como ente portador de energía.

Por ello, mediante este trabajo se desarrollará el material, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) "LSM" para el electrodo de oxígeno, con buena estabilidad estructural, morfológica, mecánica y eléctrica, para utilizarse como material constituyente del electrodo de oxígeno de la SOFC para la producción de electricidad.

Conclusión

El crecimiento de la población chilena y mundial, además del mejoramiento de la calidad de vida incentiva el aumento del consumo de energía. Por el ello el consumo de combustibles fósiles aumentado desde la década de los 70 a la actualidad. Todo esto ha provocado una crisis energética global que ha puesto sobre la mesa la imperiosa necesidad de un compromiso con el medio ambiente y el cambio de la matriz energética mundial, de allí el Protocolo de Kioto (1997) y más reciente el Tratado de Paris (2015). Actualmente la energía renovable, se utiliza como una alternativa viable para la reducción del CO_2 emitido por otras fuentes de generación de energía, y plantea un camino hacia un medio ambiente menos contaminado.

Una, y probablemente la más importante de las desventajas de la mayoría de estas tecnologías es la variabilidad de la energía producida debido a la intermitencia de la fuente como al rendimiento de los dispositivos generadores debido a la dependencia del medio ambiente, recursos, alto costo. Por ello la necesidad de un portador de energía para su uso de combustible, que minimice las emisiones nocivas para el medio ambiente y por ende para la población mundial es de primer interés.

La comunidad científica ha identificado al hidrógeno como este portador de energía, ya que este elemento está libre de la formación de gases tóxicos, así como de emisión de CO_2 en su uso como combustible, donde el único producto secundario producido es vapor de agua. Chile se ha sumado a esta iniciativa con la "Estrategia Nacional del Hidrógeno".

Una forma de usar el H_2 como portador de energía, es a través de la celda de combustible de óxido sólido (SOFC), que proporciona electricidad a través de la conversión de energía química en el hidrógeno. La SOFC se compone de un electrodo de oxígeno, electrodo de combustible y un electrolito, constituido en su mayoría de materiales óxidos cerámicos dopados, con funcionamiento en temperaturas de 700 a 1000°C.

Esta forma de trabajo genera especificidad en sus elementos constitutivos, ya que deben tener características mecánicas, térmicas, físicas y eléctricas muy precisas, debido a que, en estos modos de funcionamiento a altas temperaturas, los materiales sufren de fatiga, stress y degradación celular que afecta su comportamiento eléctrico. De esta forma, la necesidad del desarrollo de estos materiales constituyentes de la SOFC, y en especial el electrodo de oxígeno es de alto interés en el desarrollo energético mundial y de la comunidad científica.

En la siguiente sección se ahondará en el estado del arte de los electros de oxígenos y sus características, centrándonos en el caso de LSM.

Bibliografía

1. Eckhart, M.T., et al. *Financing solar electricity in the US: an introduction*. in *Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2020. Routledge.
2. Waheed, R., S. Sarwar, and C. Wei, *The survey of economic growth, energy consumption and carbon emission*. Energy Reports, 2019. **5**: p. 1103-1115.
3. Saud, S. and S. Chen, *An empirical analysis of financial development and energy demand: establishing the role of globalization*. Environmental Science and Pollution Research, 2018. **25**(24): p. 24326-24337.
4. IEA, *KEY WORLD ENERGY STATISTICS*. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021.
5. Petroleum, B., *BP statistical review of world energy report*. BP: London, UK, 2019.
6. ME, *ANUARIO ESTADÍSTICO DE ENERGÍA 2021*. ENERGÍA CND, editor.: MINISTERIO DE ENERGÍA, 2021.
7. Assembly, U.G., *Transforming our world: the 2030 agenda for sustainable development, 21 October 2015*. 2015, A/RES/70/1.
8. Przychodzen, W. and J. Przychodzen, *Determinants of renewable energy production in transition economies: A panel data approach*. Energy, 2020. **191**: p. 116583.
9. Shahbaz, M., et al., *Does renewable energy consumption add in economic growth? An application of auto-regressive distributed lag model in Pakistan*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **44**: p. 576-585.
10. Beltrán-Telles, A., et al., *Prospective of wind and solar photovoltaic energy for electricity production*. CienciaUAT, 2017. **11**(2): p. 105.
11. Marina, O.A., et al., *Electrode performance in reversible solid oxide fuel cells*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(5): p. B452.
12. Staffell, I., et al., *The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system*. Energy & Environmental Science, 2019. **12**(2): p. 463-491.
13. Ito, H., et al., *Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions*. International journal of hydrogen energy, 2011. **36**(17): p. 10527-10540.
14. Pandiyan, A., et al., *Review of solid oxide electrolysis cells: a clean energy strategy for hydrogen generation*. Nanomaterials and Energy, 2019. **8**(1): p. 2-22.
15. Stolten, D., *Hydrogen and fuel cells: fundamentals, technologies and applications*. 2010: John Wiley & Sons.
16. McDowall, W., *Technology roadmaps for transition management: The case of hydrogen energy*. Technological forecasting and social change, 2012. **79**(3): p. 530-542.
17. Together, S.S., *International Energy Agency*.
18. Lympieropoulos, N., et al., *The status of SOFC and SOEC R&D in the European fuel cell and hydrogen joint undertaking programme*. ECS Transactions, 2019. **91**(1): p. 9.
19. Hunter, M. and M.C.W. Hunter, *Robert Boyle, 1627-91: scrupulosity and science*. 2000: Boydell & Brewer.
20. West, J.B., *Henry Cavendish (1731–1810): hydrogen, carbon dioxide, water, and weighing the world*. American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology, 2014. **307**(1): p. L1-L6.
21. Hughes, J., *The Strath report: Britain confronts the H-bomb, 1954–1955*. History and Technology, 2003. **19**(3): p. 257-275.
22. Ishaq, H., I. Dincer, and C. Crawford, *A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities*. International Journal of Hydrogen Energy, 2022. **47**(62): p. 26238-26264.

23. da Silva Veras, T., T.S. Mozer, and A. da Silva César, *Hydrogen: trends, production and characterization of the main process worldwide*. International journal of hydrogen energy, 2017. **42**(4): p. 2018-2033.
24. Data, I., *statistics, Explore energy data by category, indicator, country or region*. International Energy Agency (IEA), 2020.
25. Capurso, T., et al., *Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition*. Energy Conversion and Management, 2022. **251**: p. 114898.
26. Agency, I.R.E., *Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5° C Climate Goal*. 2020, International Renewable Energy Agency Abu Dhabi, United Arab Emirates.
27. Ministerio de Energía, G.d.C., *Estrategia Nacional Hidrógeno Verde*. ME, 2020.
28. HIDRÓGENO, A.C.D., *ANUARIO 2021. H2 CHILE*, 2021.
29. Chile, G.d. *Conozca cómo es el primer vehículo ecológico que funciona con pila de hidrógeno, que solo emite vapor de agua, y que ya fue autorizado para circular en Chile*. 2022; Available from: <https://www.gob.cl/noticias/conozca-como-es-el-primer-vehiculo-ecologico-que-funciona-con-pila-de-hidrogeno-que-solo-emite-vapor-de-agua-y-que-ya-fue-autorizado-para-circular-en-chile/#:~:text=Se%20trata%20del%20primer%20veh%C3%ADculo,pila%20que%20genera%20la%20energ%C3%ADa>.
30. Vielstich, W., A. Lamm, and H. Gasteiger, *Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology, applications*. 2003.
31. Dicks, A.L. and D.A. Rand, *Fuel cell systems explained*. 2018: John Wiley & Sons.
32. Grove, W., *On a new voltaic combination of gasses by platinum*. London and Edinburgh Philosophical Magazine, 1839. **14**: p. 127-130.
33. Mond, L. and C. Langer, V. *A new form of gas battery*. Proceedings of the Royal Society of London, 1890. **46**(280-285): p. 296-304.
34. Kirubakaran, A., S. Jain, and R. Nema, *A review on fuel cell technologies and power electronic interface*. Renewable and sustainable energy reviews, 2009. **13**(9): p. 2430-2440.
35. Lucia, U., *Overview on fuel cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **30**: p. 164-169.
36. Alvarado-Flores, J. and L. Ávalos-Rodríguez, *Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)*. Revista mexicana de física, 2013. **59**(1): p. 66-87.
37. Mahato, N., et al., *Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review*. Progress in Materials Science, 2015. **72**: p. 141-337.
38. Abdelkareem, M.A., et al., *Environmental aspects of fuel cells: A review*. Science of The Total Environment, 2021. **752**: p. 141803.
39. WoS, *Dimensions: Publishing Analytics* 2022.
40. Singh, M., D. Zappa, and E. Comini, *Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(54): p. 27643-27674.
41. Zakaria, Z., et al., *A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature*. International Journal of Energy Research, 2020. **44**(2): p. 594-611.
42. Shen, M. and P. Zhang, *Progress and challenges of cathode contact layer for solid oxide fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(58): p. 33876-33894.
43. Vásquez, R., & Salinas, F., *Tecnologías del hidrógeno y perspectivas para Chile*. Santiago de Chile: sn, 2018.

2. Estado del arte acerca de Electroodos de Oxígeno para SOFC

El electrodo de oxígeno (cátodo) es un conductor electrónico, poroso por donde fluye y se adsorbe el oxígeno molecular (suministrado por aire), y se reduce a iones de óxido al aceptar los electrones entrantes del colector de corriente. Dependiendo de la naturaleza del material del cátodo, la reacción de reducción del oxígeno puede producirse en la interfase electrodo/gas o en algún lugar cercano a la interfase electrodo/electrolito/gas denominada banda de triple fase (TPB) [1]. A continuación, los iones de óxido o las especies atómicas total o parcialmente reducidas se transportan a través de las vías masivas o superficiales hasta la interfaz electrolito/electrodo/gas, donde se produce la reducción completa. Los iones de óxido se transportan posteriormente al ánodo (mediante difusión a través del electrolito denso), y incurren en la oxidación del combustible (hidrógeno ó metano)[2].

Los requisitos básicos para un cátodo son, por tanto:[2-4]:

- Alta conductividad electrónica e iónica.
- Elevada actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno en el cátodo.
- Estabilidad química en atmósfera oxidante.
- Coeficiente de expansión similar, buena adherencia y compatibilidad química al electrolito sólido.
- Estructura porosa que permite un rápido transporte de masa de reactivos y gases productos.
- Bajo coste.

En una SOFC bien diseñada, es ampliamente conocido que las pérdidas globales de la celda están generalmente dominadas por las pérdidas de polarización para la reducción de O_2 en el cátodo [5, 6]. Por lo tanto, la elección del material del cátodo y la ingeniería de su microestructura son decisivas para el rendimiento eléctrico de la celda de combustible.

Debido a la elevada temperatura de funcionamiento, sólo pueden utilizarse como materiales catódicos metales nobles u óxidos conductores electrónicos. Los primeros son inadecuados para aplicaciones comerciales por su elevado coste y su insuficiente estabilidad a largo plazo; además, de restar una de las principales ventajas de la SOFC frente a las celdas de combustible de baja temperatura, que es la posibilidad de trabajar sin ningún catalizador valioso. Por ello, la elección del material del cátodo depende del material electrolítico elegido, de la temperatura de funcionamiento deseada, el diseño de la celda y los métodos específicos de fabricación de la cerámica [7].

Por todo esto, los temas más importantes en el campo de la investigación sobre cátodos son: a) comprender los mecanismos de transporte de oxígeno en distintos tipos de materiales catódicos, b) diseñar nuevas composiciones y microestructuras de materiales catódicos, c) explorar las correlaciones estructura-propiedades-rendimiento, d) comprender la influencia de diversos factores como el tiempo, la temperatura, los ciclos térmicos, la polarización, las condiciones de funcionamiento y las impurezas en el rendimiento de los cátodos, e) desarrollar técnicas avanzadas

de procesamiento y caracterización que permitan mejorar el control y la evaluación de la microestructura de los cátodos, y evaluación de la microestructura de los cátodos[2, 6-8].

Hoy en día la mayoría de los cátodos utilizados para SOFC ó ReSOFC son óxidos del tipo perovskita ABO_3 y se basan en materiales con base La, Sr, Pr, Gd o Y; y también para los dobles perovskitas $ABO_3A_2BB'O_6$ bajo el uso de Cr, Ni, Co, Fe [9-11]. En la tabla 2.1 se puede apreciar un listado de algunos cátodos su conductividad eléctrica y dilatación térmica reportada para SOFC hasta la fecha.

Tabla 2.1: Listado de Materiales Catódicos para SOFC [9, 10].

Siglas	Fórmula química representativa	Conductividad ($S\text{ cm}^{-1}$) a 700°C	Dilatación Térmica ($\times 10^{-6}K^{-1}$)
Cátodos con lantano			
LSM	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	180	11.8
LSF	$La_xSr_{1-x}FeO_3$	90	13.2
LSC	$La_xSr_{1-x}CoO_3$	1360	20.5
LSCF	$La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}MnO_3$	191	20.1
LSMC	$La_xSr_{1-x}Mn_yCo_{1-y}O_3$	52	18.1
LCM	$La_xCa_{1-x}MnO_3$	115	10.4
LSFN	$La_xSr_{1-x}Fe_yNi_{1-y}O_3$	271	-
LNF	$LaNi_{1-x}Fe_xO_3$	625	11.4
LSCN	$La_xSr_{1-x}Co_yNi_{1-y}O_3$	330	11.4
LBC	$La_xBa_{1-x}CoO_3$	560	-
LNC	$LaNi_{1-x}Co_xO_3$	125	-
Cátodos con gadolinio			
GSC	$Gd_xSr_{1-x}CoO_3$	65	16.2
Cátodos con itria			
YSCuF	$Y_{1-x}Sr_xCu_yFe_{1-y}O_3$	162	23.24
YCCF	$Y_{1-x}Ca_xCo_yFe_{1-y}O_3$	232	-
YBCu	$YBaCo_{2-x}Fe_xO$	144	-
Cátodos con estroncio			
SSC	$Sm_xSr_{1-x}CoO_3$	1500	20.5
NSC	$Nd_xSr_{1-x}CoO_3$	370	22
Cátodos con praseodimio			
PSM	$Pr_xSr_{1-x}MnO_3$	209	11.6
PSF	$Pr_xSr_{1-x}Fe_yO_3$	550	13.2

El material $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM), es el más comúnmente usado como electrodo de oxígeno que reporta la SOFC ó ReSOFC debido a la alta conductividad electrónica y que posee un coeficiente de expansión térmica cercano al electrolito más utilizado la Ittria-circonia estabilizada (YSZ)[12].

Al comparar esta perovskita con otras, presenta un mayor potencial y versatilidad a distintos rangos de temperatura, pero con mayores densidades de resistencia, aun así es el material más investigado debido a que es el mejor material que se adapta a la celda (figura 2.1)[7]. Sin embargo, se revisará

los pro y contras de algunos tipos de cátodos, dejando para una siguiente sección el cátodo LaSrMnO_3 , que es el interés de esta investigación.

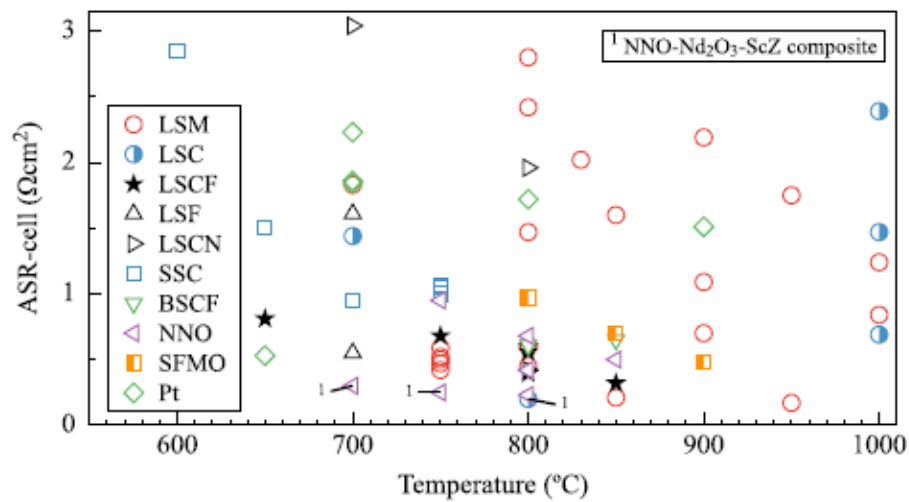


Fig 2.1: Resistencia específica por área vs temperatura para diferentes electrodos de oxígeno. Perovskitas: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN), $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC), $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), Doble Perovskitas: $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFMO)[7].

- Materiales catódicos con Sr.

Los materiales con base en estroncio han mostrado tener una mayor conductividad iónica que el LSM, y una excelente difusión de oxígeno [2, 9]. Sin embargo, se reporta que estos reaccionan con YSZ, y por ende aumentan sus resistencias a temperaturas mayores a 900°C [13]. Otras investigaciones han podido demostrar la aplicación de estos cátodos a sistema de baja temperaturas, incorporando una capa Inter difusora de GDC [14].

- Materiales catódicos con Pr.

Los cátodos basados en praseodimio han exhibido un menor sobrepotencial y un aumento en la actividad catalítica y eléctrica. También han mostrado una baja reacción y expansión térmica similar con el electrolito de Itria de Circonia Estabilizada (YSZ)[10]. Sin embargo se especifica que son materiales para el desarrollo de temperaturas intermedias, ya que existe contaminación de la celda debido a la segregación de praseodimio a temperaturas mayores de 600°C [13, 15].

- Materiales con Gd

EL gadolinio (Gd) usado como componente de electrodos de oxígeno, son también un buen prospecto para sistema de bajas temperaturas, ya que esto impide la reacción del Gd con otros componentes de la celda[9, 16]. Los cátodos con GSC presenta un sobrepotencial cercano a LSM a

temperaturas de 800°C, pero al depositarlo con el electrolito de YZS, favorece la producción de GdZrO que es un material degradador de la celda de combustible. Los cátodos basados en Gd tienen un coeficiente de expansión térmica cercano al YSZ y al GDC[10, 13, 14].

- Materiales con La

En el caso de la manganita de lantano dopada con estroncio LSF es uno de los mejores candidatos para operar a temperaturas de 650 a 800°C [17]. Este cátodo a mostrado propiedades resaltantes que otros cátodos en base a La debido al sobrepotencial[6, 18, 19]. El resto de los electrodos de oxígeno con base de lantano han mostrado algunas mejoras de conductividad y estabilidad química en ambiente reductores y oxidantes[9]. El LSC proporciona mayor conductividad que el LSM y mayor densidad de potencia con electrolitos LSGM, ya que presenta problema de reactividad y expansión térmica con la YZS [14, 16].

2.1 Lantano Estroncio Manganita

La manganita de lantano sustituida por estroncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), también conocida como LSM ó LSMO en las literaturas, es el material estándar para el desarrollo de cátodos para SOFC de altas temperaturas. El LSM pertenece a la familia de óxidos de perovskita ABO_3 . La figura 2.2 exhibe la estructura cristalina de una perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, donde los iones de La ocupan 12 sitios "A" y los iones de Mn ocupan los sitios B. Al incorporar el dopamiento con estroncio (Sr), ocupando parcialmente el sitio "A", la conductividad eléctrica y la actividad catalítica mejoran considerablemente[20], un requisito fundamental para su aplicación en SOFC ó en ReSOFC.

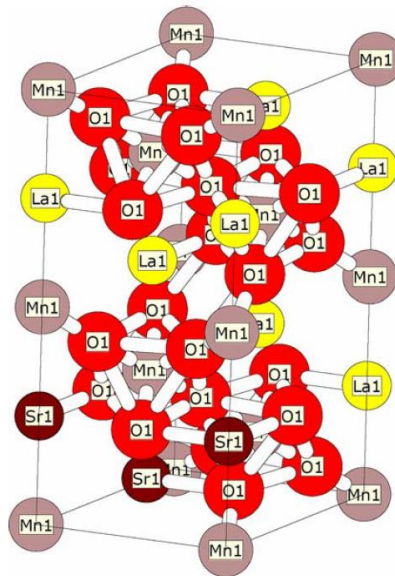


Fig 2.2: Estructura cristalina del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [21].

Hammouche et al. [22] desde 1989 empezaron a estudiar las propiedades cristalográficas y térmicas de $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Los investigadores en ese entonces observaron ligeros desplazamientos de todos los picos en la dirección creciente de los ángulos de difracción a medida

que aumentaba el nivel de dopaje con Sr. Esta observación llevo establecer todos los patrones de DRX del LSM bajo el sistema hexagonal-romboédrico.

Otras investigaciones posteriores determinaron que dependiendo del nivel de dopaje con estroncio (Sr) el LSM puede mostrar tres tipos de red: romboédrica ($0 \leq x \leq 0.5$), tetragonal ($x = 0.5$) y cúbica ($x = 0.7$)[21, 23, 24]. Al aumentar el contenido de Sr hasta $x = 0.2$, la estructura perovskita adopta una distorsión ortorrómbica, y cambia a una estructura monoclinica o hexagonal para $0.2 \leq x \leq 0.3$. Todo esto manifiesta una influencia de la relación catión A/B en los cambios de las constantes de red y el volumen de celda de la fase perovskita, y se hace aun mayor cuando existe el efecto del contenido de Sr.

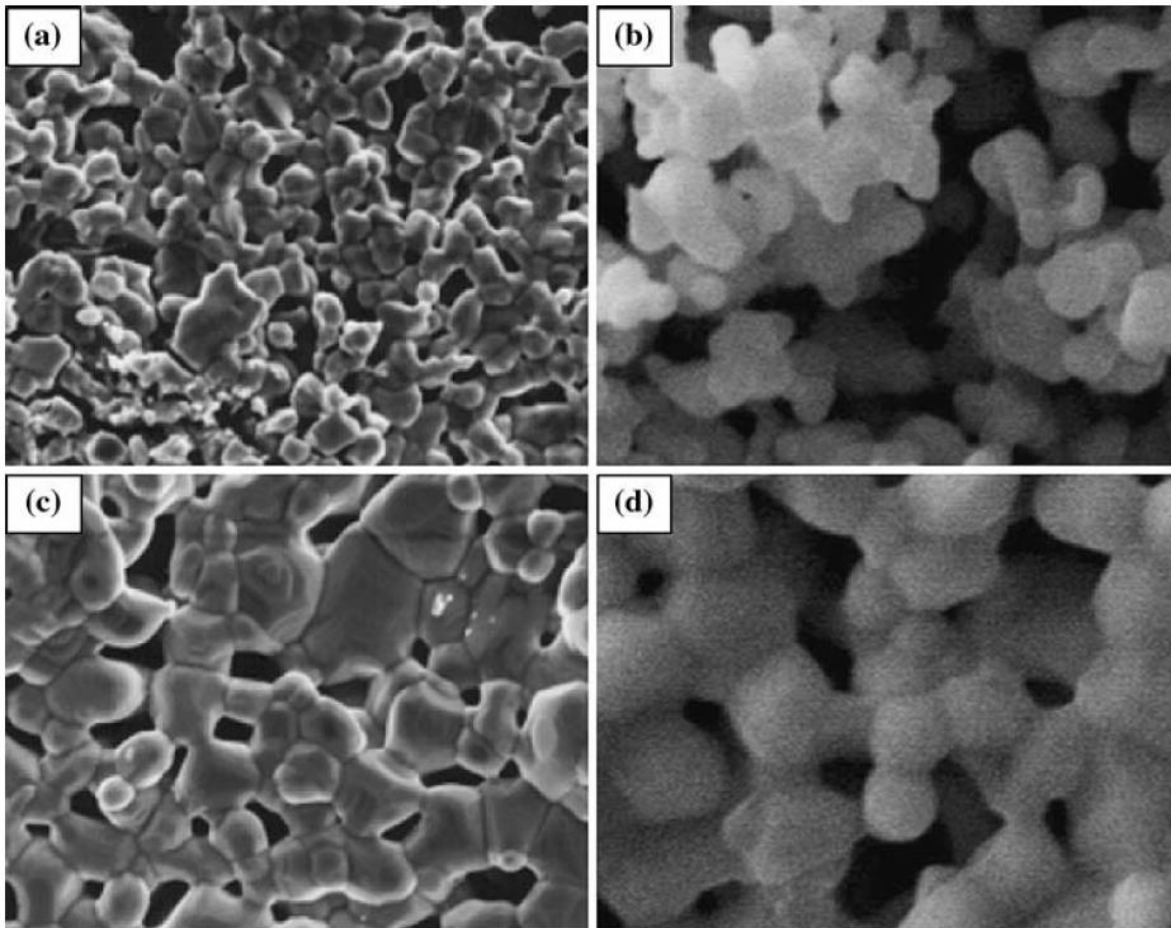


Fig 2.3: Imágenes SEM de un electrodo $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ con diferentes tratamientos térmicos a) 1000°C , b) 1100°C , c) 1200°C y d) 1300°C por 1600 H [27].

Sin embargo, la importancia de la vigilancia de esta característica radica en la generación de fases secundarias indeseadas durante la síntesis del material que puedan afectar su comportamiento. Cuando $A/B < 1$, las diferentes investigaciones muestran la presencia de fases menores de Mn_3O_4 . Cuando $A/B = 1$ y $A/B > 1$, se observan fases secundarias de La_2O_3 y su sub producto hidratado $\text{La}(\text{OH})_3$. Cualquiera de estas fases son impurezas para el uso del LSM como cátodo de la SOFC, debido a su bajo punto de fusión ($\sim 252^\circ\text{C}$) y a su tendencia a hincharse y degradar la resistencia del

cátodo[25]. Por otro lado el exceso de La_2O_3 reacciona con la YSZ para formar una fase de circonato de lantano altamente resistiva en la interfaz LSM/ YSZ [26]. Por ello el control de la síntesis del material es un factor altamente relevante para que pueda fungir como componente de la SOFC.

Una de las características más importantes para el buen funcionamiento de la SOFC es la estabilidad de los electrodos a altas temperaturas, esta es una de las principales preocupaciones para el rendimiento a largo plazo a las celdas de combustible de óxido sólido. La estabilidad microestructural de los cátodos de LSM está relacionada con el comportamiento térmico del cátodo durante el ciclo térmico de sinterización[27]. Para el LSM se identificaron dos etapas de sinterización presentando los siguientes comportamientos térmicos, la primera por debajo de 1200°C no existe la identificación de límite de grano[28]. Por encima de los 1200°C los procesos de crecimiento de grano dictan el comportamiento de sinterización de los materiales (Fig.2.3). Mediante análisis SEM se ha observado una disminución de los poros en las muestras de LSM tras el ciclo térmico, esto se considera que la contracción del perovskita LSM está causada por un cambio entre las simetrías hexagonal y tetragonal debido a la liberación y absorción de oxígeno.

Tabla 2.2: Conductividad iónica y densidad de los electrodos de oxígeno LSM a diferentes temperaturas y composiciones [30].

Composición	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	$\sigma_i (\text{S cm}^{-1})$	Densidad (%)
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$	900	1.10×10^{-7}	> 97
$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	1000	2.09×10^{-6}	> 97
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	1000	5.76×10^{-6}	> 97
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	800	5.9×10^{-8}	> 97
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	800	1.7×10^{-4}	> 97
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	800	6.3×10^{-4}	> 93

La porosidad tiene un efecto significativo en la conductividad eléctrica del electrodo LSM, por ende, la conductividad eléctrica depende significativamente de la preparación y de la estructura cristalina de la muestra de LSM[21, 23]. Al ser el LSM un conductor tipo p, la conductividad electrónica se ve reforzada por la sustitución del sitio La^{3+} por iones como el del Sr. De los dopantes alcalinotérreos, la sustitución por Sr es preferible para aplicaciones SOFC de alta temperatura porque la perovskita resultante forma compuestos estables con alta conductividad en la atmósfera oxidante que se encuentra en el cátodo[29]. Cuando se sustituye un ion La^{3+} en el sitio A por un ion Sr^{2+} , se forma un agujero eléctrico en el sitio B para mantener la electroneutralidad, lo que aumenta la conductividad eléctrica[30].

Las Lantano manganitas dopadas con estroncio, no tan solo muestran una buena conductividad eléctrica, si no también conductividad iónica, por ende, se conoce como un conductor mixto. La conducción iónica de los LSM se debe a las vacantes de oxígeno en la red de oxígeno. Estas vacantes pueden producirse por (a) sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} y (b) oxidación parcial de Mn^{4+} a Mn^{3+} o de Mn^{3+} a Mn^{2+} [31, 32]. La Tabla 2.2 resume las conductividades iónicas de algunos materiales catódicos basados en LSM. Las variaciones en los valores de conductividad iónica pueden estar relacionadas con las diferencias significativas en las muestras preparadas y las técnicas utilizadas. Se considera que la muy baja conductividad iónica del oxígeno del LSM es el factor principal de las elevadas pérdidas de polarización del cátodo de LSM para la reacción de reducción del O_2 .

Otro factor importante de destacar son las propiedades mecánicas del LSM como la microdureza, sin embargo, las mediciones de las propiedades mecánicas de los materiales de las celdas de combustible SOFC no han recibido mucha atención, y esto es debido a que la resistencia del material es sensible al método de procesamiento o método de síntesis empleado, por ello, es posible obtener una amplia gama de valores de resistencia para la misma composición. Sin embargo, la micro dureza del material es relativamente sensible al procesado, ya que depende de la unión a nivel atómico y no está controlado por el tamaño del defecto de síntesis. Meixner y Cutler [33] estudiaron en detalle la micro dureza del LSM y descubrieron que disminuye con el incremento de Sr en el sitio A y mostraba una fuerte dependencia del historial de procesado.

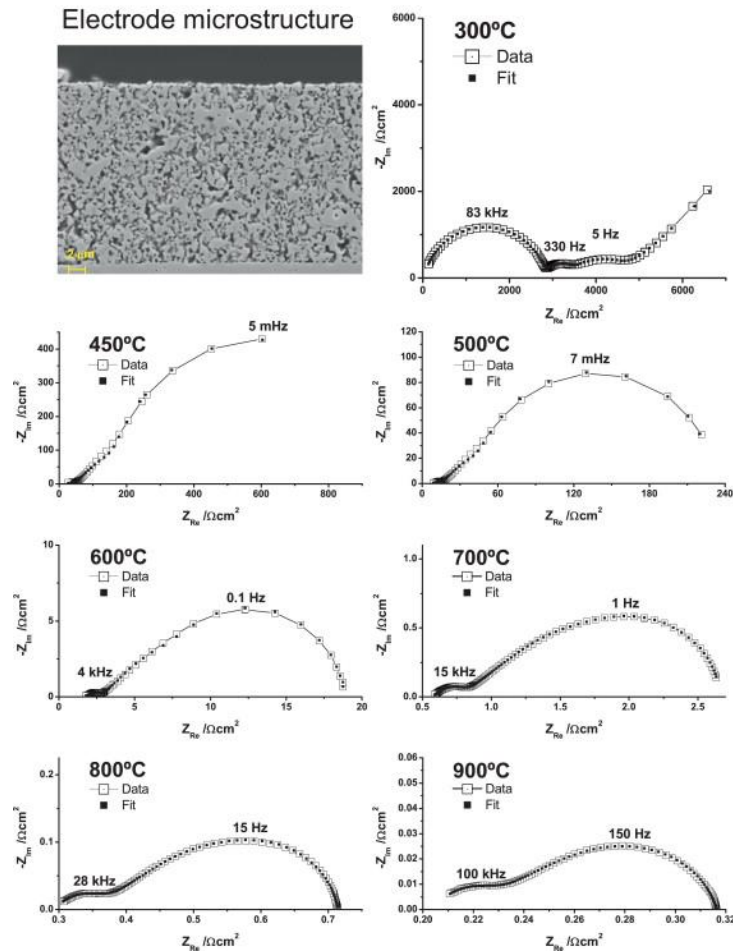


Fig 2.4: Espectros de impedancia en el rango de temperaturas 300-900 °C de un cátodo compuesto de LSM:YSZ sobre un electrolito de YSZ sinterizado a 1180 °C[34].

Siguiendo este orden de ideas, el comportamiento de la impedancia para identificar la reducción de O_2 en cátodos basados en LSM es de suma importancia para caracterizar el rendimiento catalítico del mismo. La impedancia se caracteriza generalmente a través de la fabricación de celdas simétricas por medio del electrodo de oxígeno (LSM) y un electrolito de prueba que generalmente es utilizado el YSZ [34].

La figura 2.4 muestra las respuestas típicas de impedancia analizadas por circuitos equivalentes para la reducción de oxígeno en un cátodo de LSM soportado sobre un electrolito de YSZ y sinterizado a 1180°C, estas medidas fueron realizadas desde 300°C a 900°C. Como se puede apreciar el arco de impedancia cambia significativamente con la temperatura, y se caracteriza por dos arcos separables a bajas y altas frecuencias[35-37]. El proceso del electrodo está asociado con el arco de alta frecuencia y es independiente de la presión del oxígeno con una energía de activación de $\sim 74 \text{ kJ mol}^{-1}$ [38]. El arco de baja frecuencia tiene una energía de activación de $\sim 202 \text{ kJ mol}^{-1}$ y tiene una dependencia con respecto a la presión parcial de O_2 de ~ 0.5 a bajas temperaturas y ~ 0.85 a altas temperaturas. La reacción de reducción del O_2 está limitada por la difusión de especies de oxígeno en la superficie del LSM y la migración de iones de oxígeno en el electrolito YSZ[39].

2.2 Interacción del LSM con otros componentes de la SOFC

A. Interacción con el electrolito Itria de Circonia Estabilizada (YSZ)

La reactividad entre el LSM y el electrolito YSZ se ha estudiado ampliamente tanto experimental como teóricamente. Yokokawa et al. [40-42] examinaron la estabilidad termodinámica de varias fases de perovskita con respecto a los productos de reacción en presencia de circonia, proporcionando un marco para comprender la compatibilidad química y termodinámica de la formación de las fases entre el electrodo y el electrolito.

Sus cálculos termodinámicos han sugerido que la formación de la fase de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, es la principal causa del aumento de la resistividad y pérdidas por polarización en la SOFC. La interacción y la formación de la interfase entre el electrodo de LSM y el electrolito de YSZ varían con la composición estequiométrica de LSM [43, 44], la relación La/Sr en el sitio A [21] y la temperatura y atmósfera de los tratamientos térmicos [45].

Por lo general la presencia de esta fase se espera durante el proceso de sinterización del electrodo a temperaturas de 1000-1400 °C en aire. La presencia elevada de la fase circonato de lantano ocurre cuando el contenido de (La + Sr) en el sitio A sean iones de Mn^{3+} en el sitio B y cuando la relación Sr/La sea de 0.43. Todo esto manifiesta que el alto contenido de Sr conduce al agotamiento del Sr de la red y a la eventual formación de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Los mecanismos de degradación reportados para LSM incluyen deslaminación, fallas mecánicas y aumento de la polarización debido a la formación interfacial de circonato de lantano ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), desarrollo de porosidad en el límite de grano con el YSZ, y cambios morfológicos relacionados con la formación de nano partículas con granos de LSM cerca de la superficie del electrolito [46].

B. Interacción con el electrolito LSGM

Además del electrolito YSZ, también se ha informado de la interacción y difusión entre el cátodo de la SOFC y otros electrolitos, sin embargo, la interacción entre el electrodo de LSM y el electrolito de LSGM apenas se ha descrito. Huang et al. [47] y Pelosato et al. [48], explica que por el contrario del YSZ, en la reactividad del LSM/LSGM sólo se detectó una pequeña inter difusión de Mn en LSGM y de Ga en LSM en la interfase a pesar de haber sido sinterizado a 1470 °C. Esto significa que la difusión de Mn en el electrolito es menos pronunciada.

Teniendo en cuenta las pequeñas reacciones de inter difusión entre el LSM y el LSGM, además que el coeficiente de expansión térmica es similar ya que pertenece a la misma familia de los lantánidos, el LSM es un material catódico apropiado para las pilas de combustible basadas en LSGM.

C. Interacción con electrodo de combustible LSCM

Bastidas et al.[49], confirmaron que LSCM posee conductividad tanto en atmósferas oxidantes como reductoras, por tanto, tiene aplicaciones como cátodo y ánodo en una SOFC simétrica. Tao et al. informaron de que el LSCM posee propiedades semiconductoras de tipo semiconductoras de tipo p [50]. El similar coeficiente de expansión térmica lo hace un material prometedor para formar duo de electrodos con el LSM[51].

2.3 Métodos de síntesis del LSM

El desarrollo de nuevos enfoques de síntesis para la escala comercial, rápidos y rentables, para producir los polvos con las características deseadas, y el uso de herramientas para evaluar la eficiencia de los pasos de procesamiento son de vital interés para mejorar el rendimiento del electrodo LSM. Como resultado, se han dedicado importantes esfuerzos al procesado de este material, y es por ello, que se han explorado y se siguen reportando diversos métodos, como la reacción en estado sólido [52-56], hidrotérmica [57-61], sol-gel [62-69], coprecipitación [52, 70-73] y el proceso de combustión [74-79], para ajustar con precisión el tamaño (dispersión) de las partículas, la conductividad electrónica y iónica, actividad catalítica y la estabilidad química, mecánica y térmica del electrodo de oxígeno.

- Método de combustión

La combustión es un método eficaz, respetuoso con el medio ambiente y de bajo coste para desarrollar el cátodo LSM. Los polvos de óxido cerámico preparados por el método de combustión utilizan una combinación de nitratos metálicos en una solución acuosa con combustibles como urea, glicina, ácido cítrico u otros hidratos de carbono solubles en agua. El producto final se obtiene directamente con esta técnica. En el caso de una fase cristalina particular deseado, se puede llevar a cabo un tratamiento térmico de los polvos después de utilizar la técnica de combustión[80, 81]. La combustión es un método de baja temperatura y bajo coste que permite controlar mejor el tamaño de las partículas del producto. En este método se puede acomodar una mayor concentración de dopante en comparación con la reacción en estado sólido y los métodos mecano-térmicos. Además, permite un mejor control de la microestructura y de su forma y tamaño, lo que influye en las propiedades generales del producto obtenido.

Explica Hotza et al.[74], y Deganello et al.[76], que en la síntesis por combustión de polvos de perovskita de LSM, la variación de los parámetros de reacción, como el tipo y la proporción de combustible, puede modificar varias propiedades del material obtenido, como la deficiencia de oxígeno y las propiedades electroquímicas; el tratamiento térmico posterior también es un paso importante, ya que puede modificar la estructura cristalina, la morfología y las propiedades finales del material. Dependiendo de la ruta adoptada, los cristales inicialmente pequeños pueden crecer y formar estructuras más grandes como aglomerados. Para diferentes rutas de síntesis de polvos

cerámicos, muchos autores informan de la influencia de los parámetros de reacción en el material obtenido [75, 82, 83].

Guo et al. [75], utilizaron ácido cítrico en la síntesis e informaron de la obtención de aglomerados formados por pequeñas partículas con bordes afilados y forma irregular. Además, se puede obtener una reacción de combustión más intensa aumentando la relación molar de nitratos y combustible. En el trabajo de Deganello et al. [76] los autores reportaron una investigación sistemática del efecto de diferentes parámetros de síntesis en sistemas de perovskita y mostraron que la relación combustible/oxidante tiene una fuerte influencia en las propiedades estructurales y morfológicas de los polvos. Kong et al. [77] manifiesta que la fase romboédrica o cúbica se estabiliza incluso después de la calcinación a temperaturas más elevadas (1350 °C) en función del contenido de estroncio. Chakraborty et al. [78], mostraron que el coeficiente de dilatación térmica aumenta con el incremento de la sustitución por estroncio. Aruna et al. [79] evidenció que la conductividad eléctrica en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ aumenta hasta $x=0.16$ por encima del cual disminuye. Se observó una conductividad máxima de $202 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ a 900 °C en aire, con una densidad sinterizada 90% del valor teórico.

- Método de Sol-gel

El sol-gel es una técnica de baja temperatura con un mejor control sobre el tamaño de las partículas de los productos finales. El procedimiento químico implica una solución que se convierte en un sistema bifásico similar a un gel. Este método permite controlar la composición química del producto. Se utilizan tintes orgánicos y metales de tierras raras para dopar la solución. Los dopantes se dispersan uniformemente en el producto final. Esta técnica se utiliza comúnmente en el procesamiento de cerámica y también para la producción de películas delgadas a base de óxidos metálicos. Los nanomateriales obtenidos tienen amplias aplicaciones en electrónica, medicina y óptica [62-64].

Ravi et al. [65] utilizaron el método de sol-gel para sintetizar nanopartículas de LSM, en el que se utilizó ácido oxálico como agente quelante, ácido oleico como tensioactivo en matriz de ácido poliacrílico y nitratos metálicos como materiales de partida. El gel se calentó a 100 °C y se secó en atmósfera para obtener polvos. A continuación, estos polvos se molieron y se recocieron a temperaturas de 500 a 800 °C durante 4 h para obtener nanopartículas de LSM con diferentes tamaños de partícula. Ezaami et al. [66], estudiaron el comportamiento crítico de muestras de LSMO sintetizadas por reacción sol-gel, y su conclusión fue que la variación de las partículas ha sido identificada como la causa principal de los cambios en las propiedades. La reducción del tamaño de partícula también fue descubierta por Arun et al. [67], cuando prepararon muestras de LSM por diferentes rutas de síntesis (sol-gel y reacción en estado sólido). Sugirieron que la reducción del tamaño de las partículas había dado lugar al aumento de los límites efectivos de los granos y de la relación superficie/volumen, así como a la formación de desórdenes (estructurales y magnéticos) en las superficies de los granos. Según la bibliografía, las propiedades físicas, como los comportamientos magnético y eléctrico, de las manganitas dependen en gran medida del tamaño de las partículas. Además de la ruta de síntesis, el tamaño de partícula también puede ajustarse variando las temperaturas de sinterización, como demostraron Ng et al. [68]. Además, la variación de las partículas se podía conseguir empleando diferentes proporciones de agua/tensioactivo en el método de microemulsión. Hintze et al. [69], informaron de que el CT de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ se reducía

significativamente (22%) cuando el tamaño de partícula disminuía a ~25 nm con respecto a los cristales masivos.

- Método de Co-precipitación

La coprecipitación se utiliza para obtener productos finales de gran pureza y con un mejor control estequiométrico. El método de coprecipitación produce amplias distribuciones del tamaño de las partículas, con tamaños medios que van de la submicra a la micra. En comparación con otros métodos, las temperaturas de calcinación, en este caso, suelen ser más bajas, y el producto es fácil de moler para obtener tamaños de partícula más finos. La formación de polvo co-precipitado es generalmente más tediosa que otros métodos químicos y físicos debido a la lenta precipitación y a los rigurosos pasos de lavado que aumentan el tiempo de síntesis [52].

Dyakonov et al. [70], sintetizaron nanopartículas de manganita $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.9}Mn_{1.1}O_3$ mediante este método, en el que se disolvió una mezcla de cantidades estequiométricas de polvos de Mn_3O_4 , La_2O_3 y $SrCO_3$ de alta pureza en ácido nítrico diluido. Esta solución se evaporó y se secó, y después se coció a 500 °C para descomponer los nitratos. El resto seco se volvió a moler a fondo y se recoció a temperaturas de 800 a 950 °C durante 20 h en aire, y a continuación se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. El producto resultante se molió repetidamente y se obtuvieron nano polvos con tamaños medios de partícula de 40, 75 y 100 nm. Pang et al. [71], también sintetizaron nanopartículas de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ mediante un método de coprecipitación asistida por sonicación. Del mismo modo, se obtuvieron nano polvos de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ con diferentes tamaños medios (13, 18 y 26 nm) tras el recocido a 700, 800 y 900 °C, respectivamente [72]. Utilizando un método mejorado de coprecipitación química mejorado, Zi et al. [73], sintetizaron nanopartículas de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ con tamaños de partícula en el rango de 50-200 nm.

Estos investigadores manifestaron que los datos de DRX exhiben la formación de la fase a partir de 800 hasta los 1300°C. El volumen de la celda unitaria y el tamaño de las partículas aumentan linealmente con la temperatura de sinterización. La resistividad eléctrica resulta ser mayor con la reducción del tamaño de las partículas debido a la fuerte contribución de la superficie.

La conductividad eléctrica específica de los elementos LSM sinterizados alcanzó los 35 S/cm (medidos a 800 °C) tras la sinterización a 1200 °C y los 60 S/cm (medidos a 800 °C) tras la sinterización a 1300 °C. Se cree que esta conductividad eléctrica relativamente alta es consecuencia de la buena sinterabilidad del polvo y del excelente contacto partícula a partícula. Se obtuvieron cuerpos sinterizados homogéneos con una mayor porosidad, pero con un buen contacto entre las partículas.

- Método de Reacción de Estado Sólido

El método de reacción en estado sólido es un método sencillo, versátil, de uso común y rentable para obtener un producto final y deseado [52, 53]. El método de reacción en estado sólido se utiliza para obtener sólidos inorgánicos policristalinos y para la síntesis orgánica. El método de reacción en estado sólido consiste en moler y mezclar polvos estequiométricos manualmente o mediante molienda de bolas. A veces va seguido de la calcinación de los materiales antes del tratamiento térmico final. Cuando uno o más polvos de la muestra están en forma de carbonato, se realiza la calcinación. Calcinación es la eliminación de los carbonatos de la composición para obtener el producto final en forma de óxido[54].

Kumar et al.[55], mostraba que los análisis de DRX muestran con tamaños de cristalito de unos 21 nm a 60 nm, utilizando un aumento de la intensidad para obtener la formación de fase única LSM. La muestra sintetizada por el método de estado sólido presentaba menor área superficial y mayor tamaño de partícula en comparación con otras muestras preparadas por métodos de química húmeda recogidas en la bibliografía. Avila et al. [56], explica que las porosidades de los gránulos sinterizados a 1100 a 1300°C fue del 34-35%, lo que resulta apropiado para su aplicación como material catódico en las SOFC. Todas las muestras mostraron valores similares de conductividad eléctrica, pero estos fueron mucho más bajos que los medidos por otras técnicas en la literatura.

- Método de Síntesis Hidrotérmica

La síntesis hidrotérmica es uno de los métodos más utilizados para la preparación de nanomateriales[52]. Se trata básicamente de un método basado en la reacción en solución. En la síntesis hidrotérmica, la formación de nanomateriales puede producirse en un amplio intervalo de temperaturas, desde la temperatura ambiente hasta temperaturas muy elevadas. Para controlar la morfología de los materiales que se van a preparar, se pueden utilizar condiciones de baja o alta presión en función de la presión de vapor de la composición principal de la reacción [57]. El método de síntesis hidrotérmica presenta importantes ventajas frente a otros. La síntesis hidrotérmica puede generar nanomateriales que no son estables a temperaturas elevadas. Se pueden producir nanomateriales con altas presiones de vapor mediante el método hidrotermal con una pérdida mínima de materiales. Las composiciones de los nanomateriales a sintetizar pueden controlarse bien en la síntesis hidrotérmica mediante reacciones químicas en fase líquida o multifase[58].

Deng et al. [59], informaron de la síntesis de partículas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ utilizando una estrategia modificada de ácido cítrico acoplada a un tratamiento hidrotérmico. Niu et al. [60], encontraron que el dopado con Sr conducía a una disminución de la cantidad de oxígeno sobre estequiométrico y también provocaba un aumento de la concentración de Mn^{4+} , mejorando en consecuencia la capacidad redox de los catalizadores. Anwar et al.[61], informó de la síntesis hidrotermal asistida por microondas de nanopartículas de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ que presentaban una morfología en forma de bastón con un tamaño medio de cristalito de 11 nm.

2.4 Tipo de diseños de SOFC

Dos tipos de diseño de pila SOFC que fueron inmensamente en la última década con el fin de fabricar pilas de SOFC altamente eficientes y duraderas, son el diseño planar y el tubular [84]. Las SOFC planares tienen una mayor densidad de potencia, mientras que las configuraciones tubulares pueden simplificar los retos asociados al sellado (figura 2.5) [85].

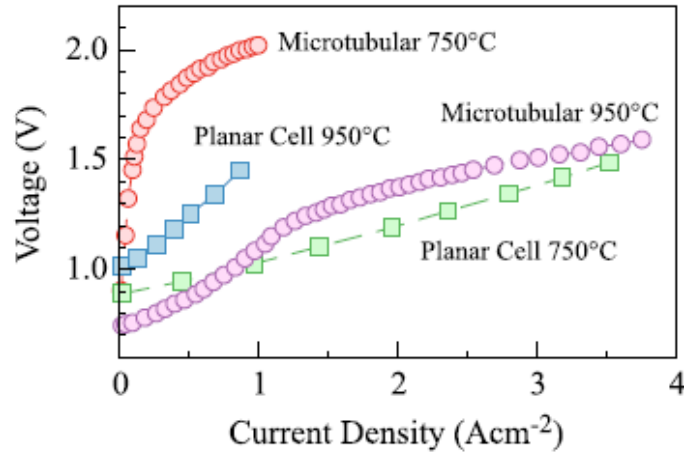


Fig 2.5: V vs J para celdas tubulares y planar en sistemas LSM/YSZ/Ni [86].

El diseño planar se subdivide en dos tipos: A) auto soportados, b) con apoyo externo. En el diseño del auto soportado uno de los tres componentes principales (ánodo, electrolito y cátodo) puede utilizarse como soporte para fabricar toda la celda (figura 2.6), y por lo general el material de soporte es más grueso que el de los otros dos componentes. Por otro lado, en la SOFC con soporte externo el sustrato poroso grueso o algún metal se utiliza como soporte para la celda y todos los componentes que la constituyen[1, 84].

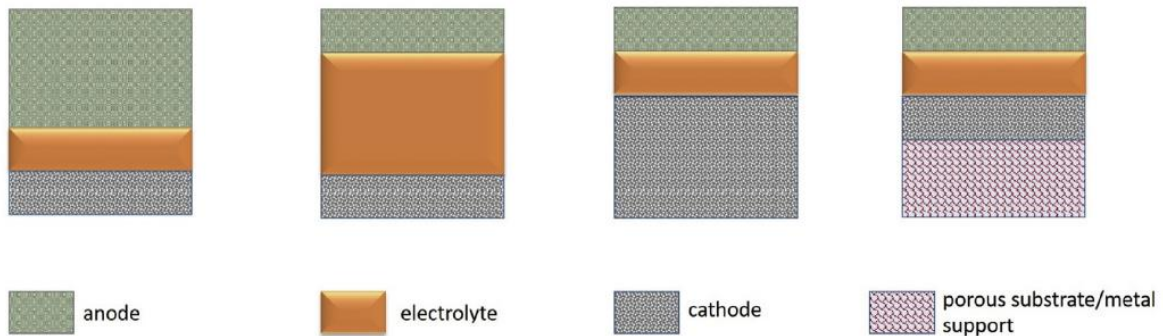


Fig 2.6: SOFC soportada por ánodo, electrolito, cátodo y sustrato poroso/metal en configuración de celda planar[1].

Las SOFC soportado sobre los electrodos, es el uso de electrolitos finos que reducen significativamente las pérdidas óhmicas y ofrecen la posibilidad de trabajar a temperaturas de funcionamiento más bajas. A su vez, la menor temperatura de funcionamiento aumenta la vida útil de la celda al reducir la degradación [87]. Sin embargo, con electrodos más gruesos, el combustible y el oxidante tienen dificultades para atravesarlos, lo que disminuye el rendimiento de la celda.

Las celdas de combustible de estado sólido soportadas sobre electrolito (ES-SOFC) presentan una distribución de la densidad de corriente muy uniforme y simétrica en toda la celda en comparación con las soportadas por electrodos. Sin embargo, el rendimiento de la ES-SOFC, se deteriora más ya que un electrolito más grueso presenta una mayor atenuación al paso de iones a través de él [88].

Además, se han empleado varias técnicas diferentes para fabricar SOFC planares [89-91]. Pero las más comunes son tape casting [92], dry pressing [93] y screen printing [94]. Para el caso de esta investigación es conveniente desarrollar el estado del arte del sistema auto soportado por sus tres componentes ánodo, cátodo y electrolito.

- SOFC soportada sobre Ánodo (AS-SOFC).

La mayor ventaja de la AS-SOFC es el uso de un electrolito fino que reduce en gran medida las pérdidas óhmicas y permite trabajar a temperaturas de funcionamiento más bajas con un mayor rendimiento. Chang et al. [95], ha caracterizado la AS-SOFC (ánodo: Ni-YSZ, electrolito: YSZ y cátodo: YSZ-LSM/LSM o GDC-LSM/LSM) mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La celda se preparó en secuencias, es decir, tape casting y screen printing. A 800 °C, la celda con YSZ-LSM/ LSM o GDC-LSM/LSM mostró densidades de potencia máximas de 411 y 289 mW cm⁻² respectivamente.

Faes et al. [91], utilizó el modelado por inyección de polvo para fabricar la AS-SOFC (ánodo: Ni-YSZ, electrolito: YSZ y cátodo: LSM-YSZ). La celda presenta una densidad de potencia máxima de 0.45 Wcm⁻² a 810 °C con H₂ humidificado. Jiang et al. [96], fabricó una AS-SOFC con una configuración de NiO-YSZ/YSZ/GDC/ BSFA-GDC y se probó en hidrógeno humidificado. En este trabajo, el cátodo BSFA-GDC se sintetizó mediante pulverización húmeda de polvo (WPS) y una sola celda alcanzó densidades de potencia máxima de 848 mWcm⁻² a 800 °C.

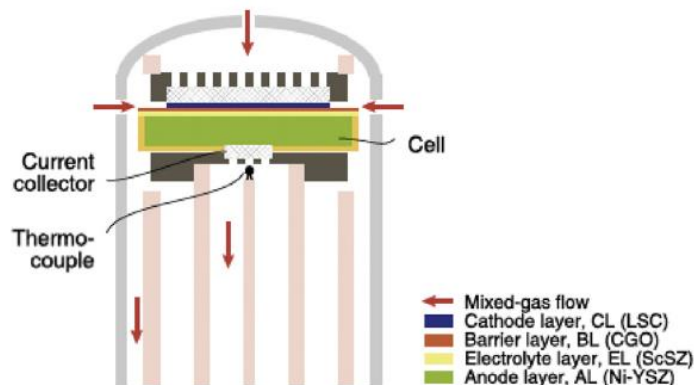


Fig 2.7: Pilas de combustible de óxido sólido con estructura soportada por ánodos[97].

La figura 2.7 exhibe una pila de combustible soportada sobre ánodo desarrollada por J. J. Choi et al. [97], ellos han fabricado AS-SOFC (ánodo: Ni-YSZ, electrolito: ScSZ, cátodo: LSC-CGO) utilizando un proceso de deposición de aerosoles. Utilizando H₂ como combustible, la celda mostró una densidad de potencia máxima de 0.39 Wcm⁻² a 650 C. YD Kim et al. [98], han investigado el comportamiento de degradación de la SOFC soportada por ánodos basados en YSZ bajo dos condiciones de carga eléctrica, es decir, modos de disparo de carga (0.2 A.cm⁻²) y ciclo de carga (0.20-0.12 A.cm⁻²) durante

60 veces (aproximadamente 1450 h), esto reveló que se produce una degradación considerable debido a los cambios microestructurales causados por la tensión eléctrica (disparo de carga y ciclo).

- SOFC soportada sobre Electrolito (ES-SOFC)

La SOFC soportada por electrolito (ES-SOFC) es también una de las de las SOFC planas más investigadas. En comparación con la AS-SOFC, la ES-SOFC utiliza un electrolito denso y finas capas de electrodos (ánodo y cátodo). El uso de un ánodo delgado reduce significativamente la resistencia a la difusión[1].

Hou et al. [99], desarrollo una ES-SOFC basada en LSGM se preparó utilizando electrodos de perovskita. De hecho, se utilizaron $\text{Sr}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{FeMoO}_6$ (SKFMO) como ánodo y $\text{Sr}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{FeO}_3$ (SKFO) como cátodo. Con combustible H_2 , se observó una densidad de potencia máxima de 937 mW cm^{-2} a 850°C . También se fabricó una ES-SOFC de temperatura intermedia utilizando un $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (LSFCu) como cátodo [100], SDC como soporte electrolítico, mientras que Ni-SDC sirvió como ánodo. A 800°C , la celda alcanzó una densidad de potencia máxima de 530 mW.cm^{-2} con hidrógeno como combustible. Kim et al. [101], fabricó una ES-SOFC cerámicas utilizando YSZ como soporte electrolítico, LSCM-GDC como ánodo y LSM-GDC como cátodo. Este tipo de SOFC mostró muchas ventajas, como estabilidad redox, tolerancia al carbono y resistencia al azufre. Utilizando H_2 humidificado, se alcanzó una densidad de potencia de 0.21 Wcm^{-2} a 800°C .

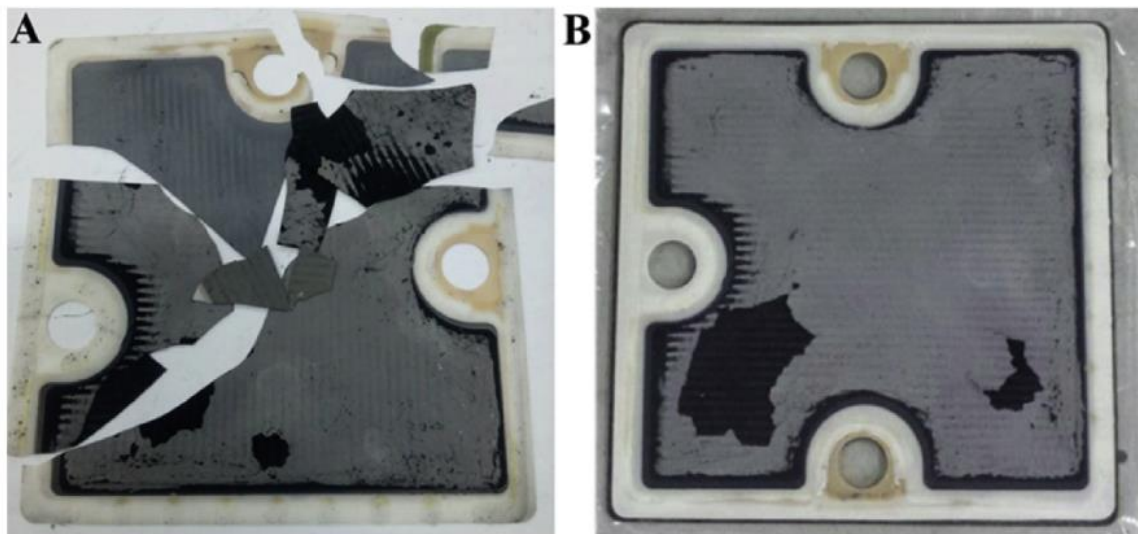


Fig 2.8: Celda soportada sobre electrolito 8YSZ a) luego del proceso de sinterizado, b) antes del proceso de sinterizado [102].

F. Flex et al. [102], ha investigado el análisis de fallos de ES-SOFC (figura 2.8), revelando que el fallo mecánico de una célula individual en una pila está asociado a la carga de flexión local que se produce debido a contactos no homogéneos y desiguales entre la celda y las interconexiones metálicas. También se ha observado que la separación entre capas influye en las propiedades mecánicas y electroquímicas del del soporte electrolítico YSZ [103]. Abdullah et al.[104], evaluó el rendimiento de ES-SOFC (ánodo: NiO-20SDC, electrolito: 20SDC (20 mol% ceria dopada con Sm (CeO_2), cátodo: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{2.9}$ (LSM)), y esto se hizo por medio de dos métodos de calentamiento diferentes, calentamiento convencional e irradiación de ondas milimétricas. La SOFC calentada utilizando este

último método mostró un rendimiento superior debido a la mejora de la conductividad iónica del electrolito, ya sea debido a la energía no térmica de ondas milimétricas.

- SOFC soportada sobre Cátodo (CS-SOFC)

En la actualidad se puede encontrar una amplia bibliografía sobre el desarrollo de nuevos materiales catódicos para aplicaciones de SOFC. En concreto la mayoría de los artículos tratan de la síntesis y caracterización de materiales de cátodo que se utilizaron para fabricar SOFC con ánodo o con electrolito [52, 105-107]. Sin embargo, la CS-SOFC al ser la primera forma de diseñar una SOFC, han sido poco reportadas en los últimos 5 años, en comparación de los diseños ES-SOFC y AS-SOFC.

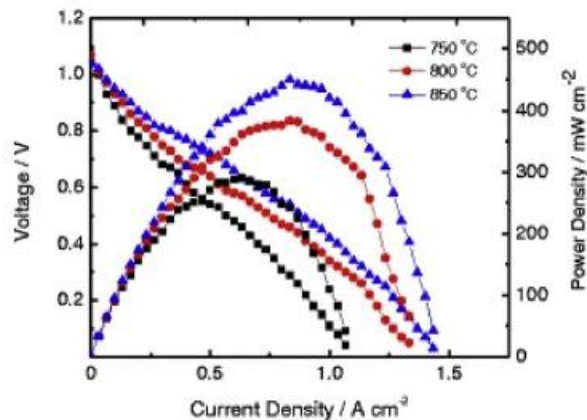


Fig 2.9: Curva I-V de una SOFC (LSM-GDC/ GDC-ScSZ/ Ni/ScSZ) soportada sobre cátodo operando con hidrógeno.

Zhao et al. [108], exhibe una CS-SOFC (ánodo: NiO-CGO, electrolito; SCSZ y cátodo: LSM-CGO) operadas a baja concentración de H₂ han mostrado un rendimiento prometedor. En particular, la celda exhibe una densidad de potencia máxima de 0.247 Wcm⁻² a 800°C. Otra CS-SOFC basado en LSM95, es decir, LSM95/YSZ/YSZ mediante tape casting se co-sinterizaron a 1250 °C durante 4 h. Se alcanzó una densidad de potencia máxima de 0.835 W.cm⁻² a 850°C con hidrógeno como combustible [109]. Ahmed et al. [110], fabricó una nueva CS-SOFC basada en LSM-GDC (figura 2.9) utilizando electrolito GDC-ScSZ y ánodo Ni/ScSZ [140]. La celda fue operada en SOFC (hidrógeno como combustible) y se obtuvieron densidades de potencia máximas de 450 y 225 mW.cm⁻² a 850°C respectivamente. Algo importante de recalcar por los investigadores, es que el espesor del soporte influía muy poco en el rendimiento de las CS-SOFC en comparación con las soportadas por electrolito, sin embargo, la densidad de corriente producida y distribuida es inferior a la ES-SOFC.

2.5. Conclusión

La manganita de lantano dopada con estroncio La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM) es un material ampliamente utilizado como material catódico en las pilas de combustible de óxido sólido debido a su elevada estabilidad química y térmica y a su actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno (O₂). El LSM se utiliza generalmente junto con electrolitos de óxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ)

en virtud de su compatibilidad termoquímica. Sin embargo, la estabilidad química, mecánica y térmica además de su compatibilidad con el electrolito sigue siendo estudiado, ya que se ha demostrado que existe una plena dependencia del método de síntesis en las características de material.

En este sentido la síntesis por combustión se ha utilizado para preparar una gran variedad de compuestos para aplicaciones tecnológicas y especialmente para el desarrollo de componentes de SOFC con la composición y estructura deseadas, y esta es una buena opción para la producción del LSM debido a su simplicidad, rentabilidad y calidad del producto obtenido.

Por otro lado, el uso de electrolito LSGM podría ser un candidato ideal para integrar la SOFC, ya que posee un coeficiente de expansión térmica muy cercano al electrodo LSM, y no existiría incompatibilidad química entre ellos debido a que son perovskitas lantánida. Otro factor resaltante es que sería innovador utilizar estos componentes ya que no existe investigaciones entre los dos materiales para formar una celda de combustible.

Para establecer un equilibrio mecánico en la celda de combustible, sería importante utilizar el electrodo de combustible LSCM, ya que poseería también un coeficiente de expansión térmica cercano tanto al electrodo de oxígeno como al electrolito. Adicionalmente es uno de los ánodos más utilizados por sus propiedades catalíticas en la oxidación del H₂.

El método de deposición sobre los otros componentes de la SOFC y el diseño de la SOFC misma juega un papel importante en la eficiencia de la celda. El método de deposición por Screen Printing es uno de los métodos más importantes para fabricar películas catódicas; este método puede coadyuvar a mejorar el área activa electroquímica, la conductividad electrónica de los electrodos y la difusión de los gases. Y una configuración de celda plana soportada sobre el electrolito brindaría mayor densidad estable de corriente.

Tomando en consideración todo lo planteado, se establece que mediante este trabajo se desarrollará el material, La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0.2, 0.4) "LSM", a través de la síntesis de solución combustión, con buena estabilidad estructural, morfológica, mecánica y eléctrica, para su uso como electrodo de oxígeno en la SOFC. Adicionalmente se construirá una SOFC soportada sobre el electrolito LSGM, con el uso de LSCM como electrodo de combustible y el LSM como electrodo de oxígeno. Ambos electrodos serán depositados por la técnica de Screen Printing para constituir la SOFC planar de alta temperatura para la producción de electricidad.

Bibliografía

1. Singh, M., D. Zappa, and E. Comini, *Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(54): p. 27643-27674.
2. Mahato, N., et al., *Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review*. Progress in Materials Science, 2015. **72**: p. 141-337.
3. Østergård, M., et al., *Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition*. Electrochimica acta, 1995. **40**(12): p. 1971-1981.

4. Haanappel, V., et al., *Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs*. Journal of Power Sources, 2005. **141**(2): p. 216-226.
5. Stambouli, A.B. and E. Traversa, *Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy*. Renewable and sustainable energy reviews, 2002. **6**(5): p. 433-455.
6. Takeda, Y., et al., *Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia*. Journal of the Electrochemical Society, 1987. **134**(11): p. 2656.
7. Kendall, K. and M. Kendall, *High-temperature solid oxide fuel cells for the 21st century: fundamentals, design and applications*. 2015: Elsevier.
8. Ivers-Tiffée, E., A. Weber, and D. Herbristrit, *Materials and technologies for SOFC-components*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(10-11): p. 1805-1811.
9. Alvarado-Flores, J. and L. Ávalos-Rodríguez, *Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)*. Revista mexicana de física, 2013. **59**(1): p. 66-87.
10. Ahmad, M.Z., et al., *Review on recent advancement in cathode material for lower and intermediate temperature solid oxide fuel cells application*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021.
11. Sun, C., R. Hui, and J. Roller, *Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **14**(7): p. 1125-1144.
12. Gómez, S.Y. and D. Hotza, *Current developments in reversible solid oxide fuel cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **61**: p. 155-174.
13. Abd Aziz, A.J., et al., *Review of composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications*. Ceramics International, 2020. **46**(15): p. 23314-23325.
14. Da Silva, F.S. and T.M. de Souza, *Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(41): p. 26020-26036.
15. Fabbri, E., D. Pergolesi, and E. Traversa, *Electrode materials: a challenge for the exploitation of protonic solid oxide fuel cells*. Science and technology of advanced materials, 2010.
16. Kaur, P. and K. Singh, *Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells*. Ceramics International, 2020. **46**(5): p. 5521-5535.
17. Simner, S.P., et al., *Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes*. Journal of power sources, 2003. **113**(1): p. 1-10.
18. Wincewicz, K.C. and J.S. Cooper, *Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives*. Journal of power sources, 2005. **140**(2): p. 280-296.
19. Yamamoto, H. and T. Kano, *Enhancement of Cathodoluminescence Efficiency of Rare Earth Activated Y_2O_3 by Tb^{3+} or Pr^{3+}* . Journal of The Electrochemical Society, 1979. **126**(2): p. 305.
20. Baharuddin, N.A., A. Muchtar, and M.R. Somalu, *Short review on cobalt-free cathodes for solid oxide fuel cells*. International journal of hydrogen energy, 2017. **42**(14): p. 9149-9155.
21. Jiang, S.P., *Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(21): p. 6799-6833.
22. Hammouche, A., E. Siebert, and A. Hammou, *Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells*. Materials Research Bulletin;(USA), 1989. **24**(3).
23. Wang, Y., et al., *Cathode material development*. Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling, in Ni, M. and Zhao, TS (ed.), The Royal Society of Chemistry, London, UK, 2013: p. 56-88.
24. Zhang, Z., O. Lin, and Z. Tang IV, *SOFC-IV: The Electrochemical Society*. 1995, Pennington.

25. Baumann, F., et al., *Quantitative comparison of mixed conducting SOFC cathode materials by means of thin film model electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(9): p. B931.
26. Arachi, Y., et al., *Electrical conductivity of the ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln= lanthanides) system*. Solid State Ionics, 1999. **121**(1-4): p. 133-139.
27. Mori, M., *Mechanisms of thermal expansion and shrinkage of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+δ} perovskites with different densities during thermal cycling in air*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(4): p. A732.
28. Poirson, A., et al., *A dilatometric study of the La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ sintering behaviour*. Solid State Ionics, 1997. **99**(3-4): p. 287-295.
29. Duan, C., et al., *Zr and Y co-doped perovskite as a stable, high performance cathode for solid oxide fuel cells operating below 500 C*. Energy & Environmental Science, 2017. **10**(1): p. 176-182.
30. Zhang, Z., et al., *Anion doping: a new strategy for developing high-performance perovskite-type cathode materials of solid oxide fuel cells*. Advanced Energy Materials, 2017. **7**(17): p. 1700242.
31. Pavone, M., et al., *First-principles study of lanthanum strontium manganite: Insights into electronic structure and oxygen vacancy formation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(25): p. 13346-13356.
32. Jørgensen, M.J., P. Holtappels, and C. Appel, *Durability test of SOFC cathodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 2000. **30**(4): p. 411-418.
33. Meixner, D.L. and R.A. Cutler, *Low-temperature plastic deformation of a perovskite ceramic material*. Solid State Ionics, 2002. **146**(3-4): p. 285-300.
34. Nielsen, J. and J. Hjelm, *Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM: YSZ cathodes*. Electrochimica Acta, 2014. **115**: p. 31-45.
35. Jiang, S., J. Love, and Y. Ramprakash, *Electrode behaviour at (La, Sr) MnO₃/Y₂O₃-ZrO₂ interface by electrochemical impedance spectroscopy*. Journal of Power Sources, 2002. **110**(1): p. 201-208.
36. Jiang, S., *A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La, Sr) MnO₃ and (La, Sr)(Co, Fe) O₃ electrodes*. Solid State Ionics, 2002. **146**.
37. Jiang, S., J. Zhang, and K. Foger, *Deposition of Chromium Species at Sr-Doped LaMnO₃ Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells II. Effect on O₂ Reduction Reaction*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(9): p. 3195.
38. Van Heuveln, F. and H.J. Bouwmeester, *Electrode Properties of Sr-Doped LaMnO₃ on Yttria-Stabilized Zirconia: II. Electrode Kinetics*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(1): p. 134.
39. Gharbage, B., T. Pagnier, and A. Hammou, *Oxygen Reduction at La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ Thin Film/Yttria-Stabilized Zirconia Interface Studied by Impedance Spectroscopy*. Journal of the Electrochemical Society, 1994. **141**(8): p. 2118.
40. Yokokawa, H., *Understanding materials compatibility*. Annual Review of Materials Research, 2003. **33**(1): p. 581-610.
41. Yokokawa, H., et al., *Thermodynamic analysis of reaction profiles between LaMO₃ (M= Ni, Co, Mn) and ZrO₂*. Journal of the Electrochemical Society, 1991. **138**(9): p. 2719.
42. Badwal, S., M. Bannister, and R. Hannink, *Science and Technology of Zirconia V*, Technomic Pub. Co., Lancaster, Pennsylvania, 1993.
43. Tietz, F., et al., *Survey of the quasi-ternary system La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃-La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃*. Progress in solid state chemistry, 2007. **35**(2-4): p. 539-543.
44. Arul, N.S. and V.D. Nithya, *Revolution of Perovskite*. 2020: Springer.

45. Srivastava, A. and N. Gaur. *Elastic and thermal properties of La_{1-x}Sr_xMnO₃ manganites*. in *Journal of Physics. Conference Series (Online)*. 2010.
46. Nakajo, A., J. Van Herle, and D. Favrat, *Sensitivity of stresses and failure mechanisms in SOFCs to the mechanical properties and geometry of the constitutive layers*. *Fuel Cells*, 2011. **11**(4): p. 537-552.
47. Huang, K., et al., *Characterization of Sr-Doped LaMnO₃ and LaCoO₃ as cathode materials for a doped LaGaO₃ ceramic fuel cell*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. **143**(11): p. 3630.
48. Pelosato, R., et al., *Characterization of (1-x)LaO.83SrO.17GaO.83MgO.17O2.83-xLaO.8SrO.2MnO3 (0 ≤ x ≤ 1) composite cathodes*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. **25**(12): p. 2587-2591.
49. Bastidas, D.M., S. Tao, and J.T. Irvine, *A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes*. *Journal of Materials Chemistry*, 2006. **16**(17): p. 1603-1605.
50. Tao, S. and J.T. Irvine, *Synthesis and characterization of (LaO.75SrO.25)CrO.5MnO.5O3-δ, a Redox-Stable, efficient perovskite anode for SOFCs*. *Journal of the electrochemical society*, 2004. **151**(2): p. A252.
51. Dwivedi, S., *Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte*. *International journal of hydrogen energy*, 2020. **45**(44): p. 23988-24013.
52. Xia, W., et al., *Research progress in rare earth-doped perovskite manganite oxide nanostructures*. *Nanoscale Research Letters*, 2020. **15**(1): p. 1-55.
53. Conceição, L., et al., *Solid-state synthesis of LaO.7SrO.3MnO3 powders using different grinding times*. *ECS Transactions*, 2009. **25**(2): p. 2301.
54. Bell, R.J., G.J. Millar, and J. Drennan, *Influence of synthesis route on the catalytic properties of La1-xSrxMnO3*. *Solid State Ionics*, 2000. **131**(3-4): p. 211-220.
55. Kumar, A., et al., *Solid-State Reaction Synthesis of Nanoscale Materials: Strategies and Applications*. *Chemical Reviews*, 2022. **122**(15): p. 12748-12863.
56. Avila, R.A.M., T.G. Tambago, and R.B. Cervera. *Preparation of porous LSM/YSZ composite with varying grain size of YSZ precursor using solid state reaction method*. in *Materials Science Forum*. 2018. Trans Tech Publ.
57. Lee, S.Y., J. Yun, and W.-P. Tai, *Synthesis of Ni-doped LaSrMnO3 nanopowders by hydrothermal method for SOFC interconnect applications*. *Advanced Powder Technology*, 2018. **29**(10): p. 2423-2428.
58. Islam, N.M., et al., *Hydrothermal synthesis of strontium doped lanthanum manganite nanoparticles by a supercritical flow reaction system*. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2011. **3**(3): p. 324-327.
59. Deng, J., et al., *Strontium-doped lanthanum cobaltite and manganite: highly active catalysts for toluene complete oxidation*. *Industrial & engineering chemistry research*, 2008. **47**(21): p. 8175-8183.
60. Niu, J., et al., *Nanosized perovskite-type oxides La1-xSrxMO3-δ (M= Co, Mn; x= 0, 0.4) for the catalytic removal of ethylacetate*. *Catalysis Today*, 2007. **126**(3-4): p. 420-429.
61. Anwar, M., et al., *Microwave assisted hydrothermal synthesis and magnetocaloric properties of LaO.67SrO.33MnO3 manganite*. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2012. **12**(7): p. 5523-5526.
62. Bajpai, N., et al., *Effects of rare earth ions (Tb, Ce, Eu, Dy) on the thermoluminescence characteristics of sol-gel derived and γ-irradiated SiO2 nanoparticles*. *Luminescence*, 2014. **29**(6): p. 669-673.
63. Ravichandran, D., et al., *Synthesis and characterization of sol-gel derived hexa-aluminate phosphors*. *Journal of materials research*, 1997. **12**(3): p. 819-824.

64. Parauha, Y.R., V. Sahu, and S. Dhoble, *Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge*. Materials Science and Engineering: B, 2021. **267**: p. 115054.
65. Ravi, S. and A. Karthikeyan, *Effect of calcination temperature on La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanoparticles synthesized with modified sol-gel route*. Physics Procedia, 2014. **54**: p. 45-54.
66. Ezaami, A., et al., *Critical properties in La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO₃ manganite: A comparison between sol-gel and solid state process*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **693**: p. 658-666.
67. Arun, B., M.V. Suneesh, and M. Vasundhara, *Comparative study of magnetic ordering and electrical transport in bulk and nano-grained Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ manganites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016. **418**: p. 265-272.
68. Ng, S., et al., *Grain size effect on the electrical and magneto-transport properties of nanosized Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃*. Results in Physics, 2018. **9**: p. 1192-1200.
69. Hintze, C.E., et al., *Size-induced changes of structural and ferromagnetic properties in La_{1-x}Sr_xMnO₃ nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2017. **121**(21): p. 214303.
70. Dyakonov, V., et al., *Nanoparticle size effect on the magnetic and transport properties of (La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.9}Mn_{1.1}O₃ manganites*. Low Temperature Physics, 2009. **35**(7): p. 568-576.
71. Pang, G., et al., *Preparation of La_{1-x}Sr_xMnO₃ nanoparticles by sonication-assisted coprecipitation*. Materials Research Bulletin, 2003. **38**(1): p. 11-16.
72. Rozenberg, E., et al., *Size and Nonstoichiometry Effects on Magnetic Properties of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ Manganite*. IEEE transactions on magnetics, 2009. **45**(6): p. 2576-2579.
73. Zi, Z., et al., *Synthesis of magnetoresistive La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanoparticles by an improved chemical coprecipitation method*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2009. **321**(15): p. 2378-2381.
74. Hotza, D. and J.D. Da Costa, *Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil*. International journal of hydrogen energy, 2008. **33**(19): p. 4915-4935.
75. Guo, R., et al., *Synthesis and properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ cathode by gel combustion*. Materials Letters, 2006. **60**(2): p. 261-265.
76. Deganello, F., et al., *Strontium and iron-doped barium cobaltite prepared by solution combustion synthesis: exploring a mixed-fuel approach for tailored intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode materials*. Materials for Renewable and Sustainable Energy, 2013. **2**(1): p. 1-14.
77. Kong, J., et al., *Synthesis and electrochemical properties of LSM and LSF perovskites as anode materials for high temperature steam electrolysis*. Journal of power sources, 2009. **186**(2): p. 485-489.
78. Chakraborty, A., et al., *Low-temperature synthesis of ultrafine La_{0.84}Sr_{0.16}MnO₃ powder by an autoignition process*. Journal of materials research, 1994. **9**(4): p. 986-991.
79. Aruna, S. and K. Patil, *Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.3)*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(12): p. 2499-2503.
80. Alves, A.K., C.P. Bergmann, and F.A. Berutti, *Novel synthesis and characterization of nanostructured materials*. 2013.
81. Varma, A., et al., *Solution combustion synthesis of nanoscale materials*. Chemical reviews, 2016. **116**(23): p. 14493-14586.
82. da Conceição, L., et al., *Effect of propellant on the combustion synthesized Sr-doped LaMnO₃ powders*. Ceramics International, 2009. **35**(4): p. 1683-1687.

83. Prabhakaran, K., et al., *Sucrose combustion synthesis of $LaxSr(1-x)MnO_3$ ($x \leq 0.2$) powders*. *Ceramics international*, 2005. **31**(2): p. 327-331.
84. Timurkutluk, B., et al., *A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016. **56**: p. 1101-1121.
85. Laguna-Bercero, M.A., et al., *High Efficiency Reversible Solid Oxide Microtubular Fuel Cells*. *ECS Transactions*, 2009. **25**(2): p. 865-872.
86. Wendel, C.H., *Design and analysis of reversible solid oxide cell systems for electrical energy storage*. 2015: Colorado School of Mines.
87. Chelmehsara, M.E. and J. Mahmoudimehr, *Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolyte-supported SOFCs*. *International journal of hydrogen energy*, 2018. **43**(32): p. 15521-15530.
88. Tucker, M.C., *Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(15): p. 4570-4582.
89. Harris, J., J. Kuhn, and O. Kesler, *Atmospheric plasma-sprayed metal-supported solid oxide fuel cells with varying cathode microstructures*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017. **164**(4): p. F441.
90. Solovyev, A., et al., *Solid oxide fuel cell with Ni-Al support*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. **40**(40): p. 14077-14084.
91. Faes, A., et al., *Fabrication of structured anode-supported solid oxide fuel cell by powder injection molding*. *Journal of power sources*, 2013. **227**: p. 35-40.
92. Zhou, Y., et al., *Metal-supported solid oxide fuel cells with a simple structure*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014. **161**(3): p. F332.
93. Chen, G., et al., *Characterization of planer cathode-supported SOFC prepared by a dual dry pressing method*. *Journal of alloys and compounds*, 2011. **509**(16): p. 5159-5162.
94. Pijolat, C., *Screen-printing for the fabrication of solid oxide fuel cells (SOFC)*, in *Printed Films*. 2012, Elsevier. p. 469-495.
95. Chang, Y.-C., et al., *Characterization of anode-supported solid oxide fuel cells with composite LSM-YSZ and LSM-GDC cathodes*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010. **158**(3): p. B259.
96. Jiang, T., et al., *Compositionally continuously graded cathode layers of $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Fe_{0.91}Al_{0.09}O_{3-\delta}-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_2)$ by wet powder spraying technique for solid oxide fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2014. **247**: p. 858-864.
97. Choi, J.-J., et al., *Low temperature preparation and characterization of LSGMC based IT-SOFC cell by aerosol deposition*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. **32**(1): p. 115-121.
98. Kim, Y.-D., et al., *Degradation of anode-supported solid oxide fuel cells under load trip and cycle conditions and their degradation prevention operating logic*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018. **165**(9): p. F728.
99. Hou, S.-e., et al., *Fe-based perovskites as electrodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(13): p. 5478-5484.
100. Zhou, Q., et al., *$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite oxide as cathode for IT-SOFC*. *international journal of hydrogen energy*, 2012. **37**(16): p. 11963-11968.
101. Kim, J., et al., *Fabrication and characterization of all-ceramic solid oxide fuel cells based on composite oxide anode*. *Journal of power sources*, 2013. **241**: p. 440-448.
102. Fleischhauer, F., et al., *Failure analysis of electrolyte-supported solid oxide fuel cells*. *Journal of power sources*, 2014. **258**: p. 382-390.
103. Timurkutluk, B. and S. Dokuyucu, *The role of tape thickness on mechanical properties and performance of electrolyte supports in solid oxide fuel cells*. *Ceramics International*, 2018. **44**(14): p. 17399-17406.

104. Abdullah, S.S.B.C., et al., *Millimeter-wave irradiation heating for operation of doped CeO₂ electrolyte-supported single solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2018. **374**: p. 92-96.
105. Lü, S., et al., *The evolution of structure and electrochemical properties of Y-site deficiency Y_{1-x}BaCoCuO_{5+δ} cathode for solid oxide fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(43): p. 23227-23236.
106. Pang, S., et al., *Synergistic effect of A-site cation ordered-disordered perovskite as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(7): p. F775.
107. Jin, J., et al., *Preparation and characterization of Ca₃Co₂O₆ as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Materials Letters, 2017. **187**: p. 53-55.
108. Zhao, L., X. Ye, and Z. Zhan, *High-performance cathode-supported solid oxide fuel cells with copper cermet anodes*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(15): p. 6201-6204.
109. Yuan, C., et al., *Infiltrated porous YSZ as a cathode active layer for cathode-supported solid oxide fuel cells*. Electrochemistry communications, 2014. **46**: p. 40-43.
110. Ahmed, B., et al., *Development of novel LSM/GDC composite and electrochemical characterization of LSM/GDC based cathode-supported direct carbon fuel cells*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014. **18**(2): p. 435-443.

3. Objetivos y Hipótesis

3.1. Hipótesis

La perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) con buena estabilidad estructural, morfológica, mecánica y eléctrica sintetizada por el método de solución combustión puede utilizarse como material constituyente del electrodo de oxígeno de la SOFC para la producción de electricidad.

3.2. Objetivo General

Construir una celda de combustible de óxido sólido para la producción de electricidad, mediante el uso y optimización de la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) como material constituyente del electrodo de oxígeno.

3.3. Objetivos Específicos

- Desarrollar la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ por medio de la síntesis por combustión rápida, para su uso como material constituyente del electrodo de oxígeno para SOFC, con buena estabilidad estructural, morfológica, mecánica y eléctrica.
- Desarrollar la perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ por medio de la síntesis por combustión rápida, para su uso como material constituyente del electrodo de oxígeno para SOFC, con buena estabilidad estructural, morfológica, mecánica y eléctrica.
- Elaborar el depósito por la técnica de Screen Printing de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$), sobre el electrolito LSGM y el ánodo LSCM, para la formación de una celda de combustible de óxido sólido de alta temperatura (SOFC), planar, soportada sobre el electrolito para la producción de electricidad.

4. Materiales y Metodología

4.1 Tipo de Investigación

El presente proyecto investigativo, sustentado en la aplicación de un método científico, se considera una investigación documental, explicativa. La investigación documental depende fundamentalmente de la información que se recoge o consulta en documentos, entendiéndose este término, en sentido amplio, como todo material de índole permanente, es decir, al que se puede acudir como fuente o referencia en cualquier momento o lugar, sin que se altere su naturaleza o sentido, para que aporte información o rinda cuentas de una realidad[1]. De la misma forma se considera una investigación explicativa, ya que no solo describe el problema o fenómeno observado, sino que se acerca y busca explicar las causas que originaron la situación analizada. La investigación de tipo explicativa busca establecer las causas en distintos tipos de estudio, estableciendo conclusiones y explicaciones para enriquecer o esclarecer las teorías, confirmando o no la tesis inicial.

4.2. Diseño de la Investigación

El diseño es una estrategia general de trabajo que el investigador determina una vez que ya ha alcanzado suficiente claridad respecto a su problema, orienta y esclarece las etapas que habrán de acometerse posteriormente. Esto implica seleccionar o desarrollar un diseño de investigación, aplicarlo al contexto particular del estudio; es decir, el diseño señala al investigador lo que debe hacer para alcanzar sus objetivos de estudio y contestar las interrogantes que se han planteado y analizado [1].

En virtud de ello puede afirmarse que esta investigación se corresponde con un diseño experimental. La investigación experimental prescribe una serie de pautas relativas a qué variables hay que manipular, de qué manera, cuántas veces hay que repetir el experimento y en qué orden para poder establecer con un grado de confianza predefinido la necesidad de una presunta relación de causa-efecto.

4.3. Procedimiento

La metodología de esta investigación se dividió en fases para cumplir con los objetivos anteriormente planteados y el análisis final de la investigación. Cada una de las fases están descritas como: a) síntesis, b) caracterización, c) deposición, d) formación de la celda, e) caracterización de la celda. Cada uno de estos pasos fueron posibles de realizar con el uso de los instrumentos del Laboratorio de Cerámicos Avanzados, Departamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción. Adicionalmente las caracterizaciones SEM/EDS y TEM fueron realizadas en el Laboratorio de Microscopía Avanzada, UDEC y el CMA Bio-Bio. El análisis

Rietveld de los datos de DRX fueron realizados en el Centro Nacional de Investigación Metalúrgica (CENIM-CSIC), España. Los ensayos de Microdureza se desarrollaron en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del BíoBío.

4.3. Materiales

Para la síntesis de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ fueron utilizadas las sales nitradas $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Merck, Darmstadt, Germany), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.8%, Sigma-Aldrich, San Luis, USA), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (97%, Sigma-Aldrich, San Luis, USA) fueron utilizados como precursores de los metales La, Sr y Mn, respectivamente. Como combustible, se utilizó ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99.99%, Sigma-Aldrich, San Luis, USA) en la proporción estequiométrica (Tabla 4.1). Para el desarrollo de la síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ fueron utilizados los mismos materiales en la configuración estequiométrica mostrada en la tabla 4.2.

Tabla 4.1: Cantidad de material precursor para el desarrollo de la síntesis de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Precursores	Cantidad (g)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.992
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.366
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.168
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2.212

Tabla 4.2: Cantidad de material precursor para el desarrollo de la síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

Precursores	Cantidad (g)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.348
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.765
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.268
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2.217

Para el desarrollo de la tinta de LSM y LSCM para depósito sobre los otros componentes de la SOFC, fue utilizado Terpeneol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, Sigma-Aldrich, San Luis, USA) y Ethyl Celulosa (48.0-49.5% (w/w) ethoxyl basis, Sigma-Aldrich, San Luis, USA). El electrodo de combustible que funge como ánodo LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, 99%, Cerpotech, Noruega) y el electrolito LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, 99%, Sigma-Aldrich, San Luis, USA) fueron adquiridos para constituir la celda de combustible de estado sólido de alta temperatura.

4.4. Método de Síntesis

Como hemos visto anteriormente el procesamiento de los materiales es determinante en el rendimiento de la SOFC, debido a la evolución de la fase asociada, el tamaño del grano y la distribución de las fases incluso la pureza y las tensiones residuales. Así, la optimización de diversos procesos de síntesis para los materiales que conforman los electrodos es una preocupación

primordial. Por ello el método utilizado para realizar la síntesis de esta investigación, es la síntesis por combustión rápida. Esta consiste en la obtención de diferentes materiales con mínimos aportes energéticos y sin necesidad de aplicar altas temperaturas.

Para realizar la síntesis de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ se disolvieron los precursores en 50 mL de agua bidestilada mediante agitación magnética (500 rpm) a temperatura ambiente durante 1 h (Figura 4.1).

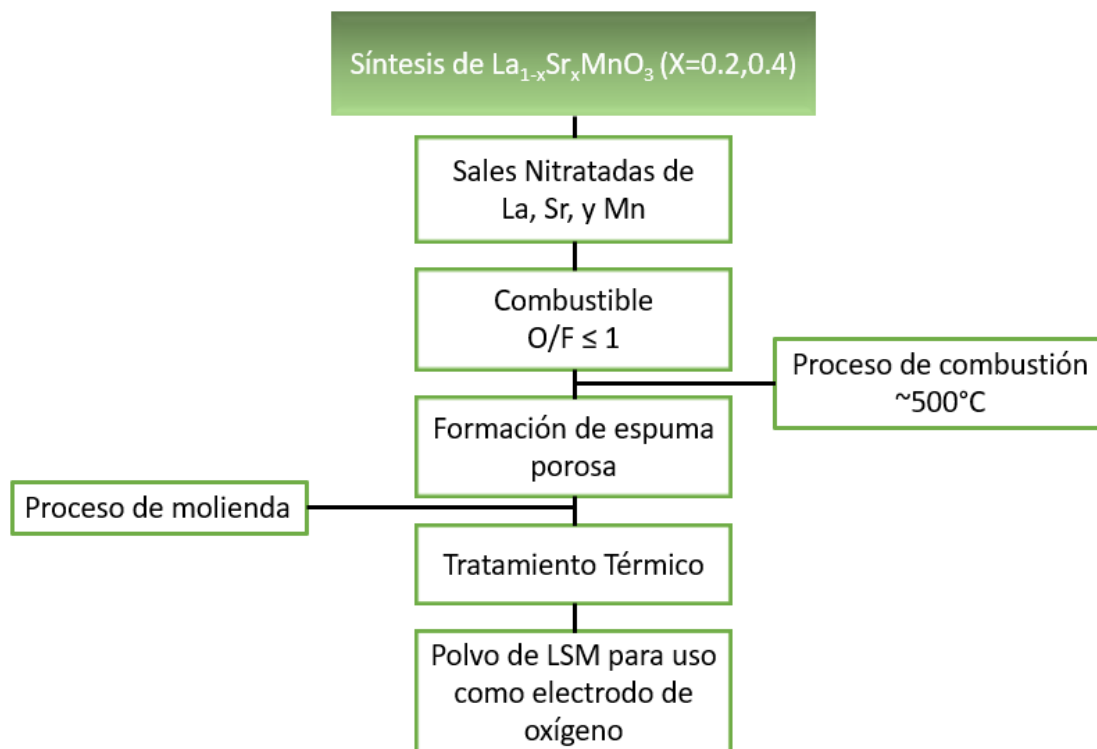


Fig 4.1: Procedimiento de síntesis de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($X=0.2, 0.4$) para su uso como electrodo de oxígeno en la SOFC.

La solución homogénea resultante se transfirió a un crisol de alúmina y se introdujo en un horno precalentado (Nabertherm, LT 40/12, Lilienthal, DE) a 500°C durante 5 min para iniciar el proceso de combustión rápida de la solución (Figura 4.2 A). Tras el proceso de combustión, se obtuvo un material esponjoso en forma de espuma, que se trituro suavemente y se molió en un mortero para obtener el polvo correspondiente (Figura 4.2 B y C). A continuación, el polvo se calcinó a 1400°C para $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y 1500°C para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ durante 8 horas utilizando una tasa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para eliminar cualquier residuo del proceso de combustión y consolidar la fase cristalina.

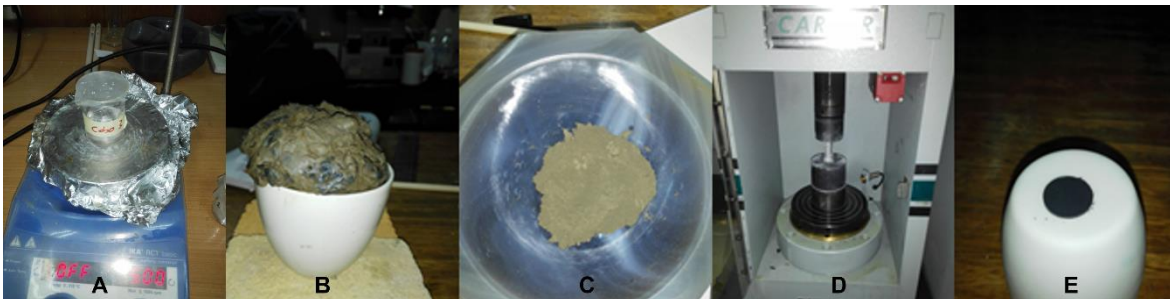


Fig 4.2: A) Mezcla de nitratos y combustible en agua bidestilada a 500 rpm, B) espuma de polvo cerámico obtenido luego de la combustión a 500°C, C) milling de la espuma para la obtención de nano partículas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2 / 0.4$), D) prensado del polvo cerámico, E) formación del Pellets para tratamiento térmico.

Además, el polvo de LSM combustionado (0,5 g) se compactó (10000 Lb durante 1 min) para formar gránulos de 11.2 mm de diámetro y 1,1 mm de grosor. A continuación, cada gránulo se sinterizó a las mismas temperaturas de 1300 y 1400°C durante 8 horas para obtener la estructura cristalina del cátodo. Estos servirían para realizar caracterizaciones de los materiales sintetizados (Figura 4.2 D y E).

4.5. Método de Deposición

Como ya se ha mencionado, la deposición del electrodo de combustible LSCM y del electrodo de oxígeno LSM sobre el electrolito LSGM fue realizado a través de la técnica de Screen Printing, que es un método de procesamiento cerámico fácil y barato para fabricar celdas de combustible SOFC. Para el desarrollo de esta técnica, se coloca sobre el sustrato a depositar un marco de metal o madera, que contiene una malla porosa, en él se vierte la tinta del material preparada[2]. A continuación, se utiliza una rasqueta para empujar la tinta a través de la malla diseñada.

Para el desarrollo de la técnica fue necesario construir el sustrato de depósito, que es el electrolito de LSGM. Fueron construidos los pellets de electrolitos LSGM por medio de la compactación de los polvos a 12.180 Kg durante 1 min, para formar pellets de 15.6 mm de diámetro y 0.5 mm de grosor utilizando 0.3 gr de polvo, para realizar diferentes tipos de caracterizaciones. También se construyeron pellets más grandes para su uso directamente como parte de la celda de combustible, de 24.5 mm de diámetro y 0.5mm de espesor, usando presiones de 19,020 Kg por 1 min, con el uso de 0.8 gr de LSGM (Figura 4.3 A). Estos pellets recibieron un tratamiento térmico de 1300°C por 8h en un horno Nabertherm HT 16/16.

El tipo de malla es fundamental para preparar cátodos porosos mediante la técnica de serigrafía, ya que esta puede influir significativamente en la microestructura de la película. El tipo de malla utilizada para el depósito fue la N°140 de 35 micras, marca Zetter. Este número de malla ha sido

recomendada por varios autores para aplicar los electrodos por esta técnica, ya que se observa que las películas depositadas por medio de mallas 100 y 140 poseían poros no homogéneos en comparación con las películas fabricadas con malla 120 [3-5]. Adicionalmente, la película catódica de malla 120 poseía la menor resistencia a la polarización (Figura 4.3 B).

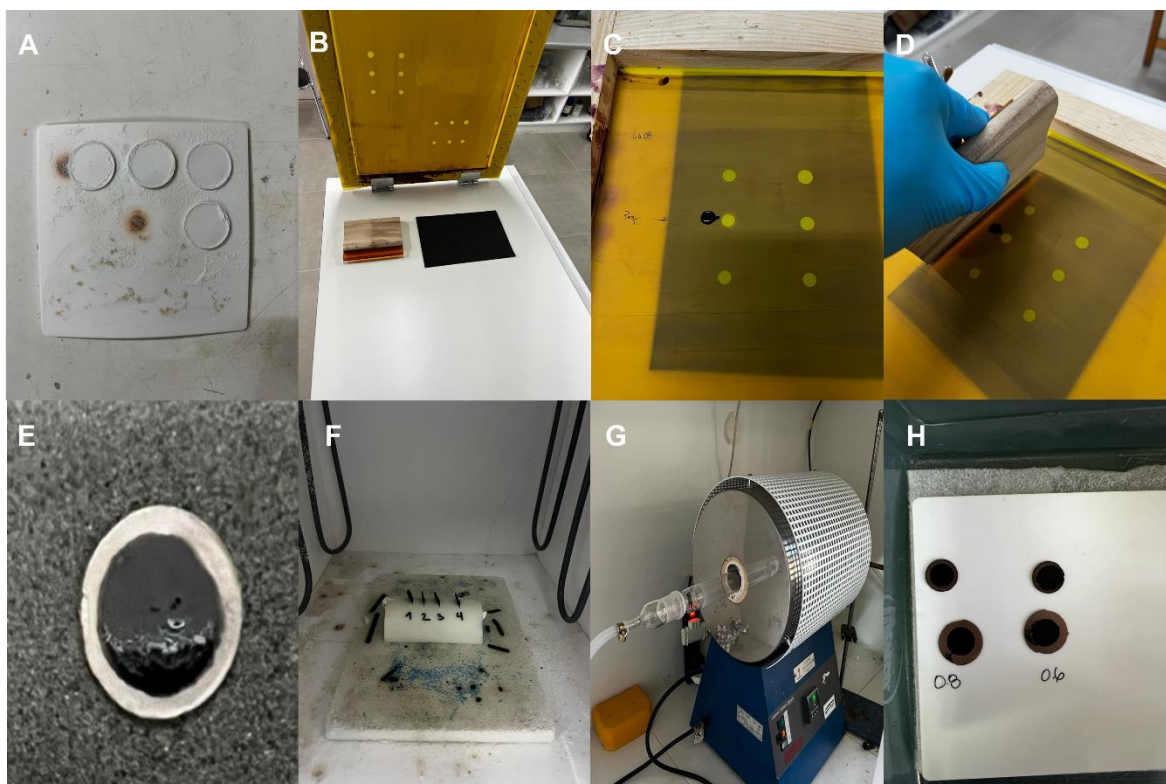


Fig 4.3: A) construcción de pellets de LSGM (electrolito) por compactación, B) sistema de Screen Printing con malla N°120, C) tinta LSM ó LSCM sobre la malla para su posterior deposición, D) uso de las rasqueta para la deposición, E) Pellet LSGM depositado con LSM ó LSCM, F) tratamiento térmico a 1200°C por 3h para unión LSM/LSGM, G) reducción de electrodo de combustible en atmósfera de Ar/H₂ (95/5%), H) celda de combustible de óxido sólido constituida.

Los polvos de LSM en fase se convirtieron en tinta, mezclándolo con el disolvente Terpinol y el aglutinante Ethyl Celulosa en proporciones 70 – 29.10 – 0.90 % en peso respectivamente. Este porcentaje de mezcla garantiza la obtención de microestructuras finas, uniformes y con una distribución de grano homogénea, debido a que la ethyl celulosa es un polímero lineal que genera las porosidades deseadas[3, 4, 6, 7].

La mezcla de estos componentes fue realizada en una molienda de triple rodillo (Wisemix Ball Mill) durante 24H (Figura 4.4). El mismo proceso fue utilizado para desarrollar las tintas del electrodo de combustible LSCM, para depositar los electrodos en el electrolito LSGM mediante la técnica de Screen Printing (Figura 4.3 C, D y E). Las capas depositadas sobre el electrolito fueron secadas a 100°C por 1H por separado. Luego fue aplicado un tratamiento térmico por partes que consistía en:

- A) Tratamiento térmico a 1200°C por 3h en aire para unión LSM/LSGM (Figura 4.3 F).

- B) Tratamiento térmico a 1200°C por 14h en atmósfera de Ar/H₂ en una proporción 95/5%, dentro de un horno tubular modelo Lenton Thermal Designs LTF 12/38/250 (Figura 4.3 G y H).



Fig 4.4: molienda de triple rodillo Wisemix Ball Mill.

4.6. Caracterización de Electrodo de Oxígeno La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0.2 / 0.4)

4.6.1. Difracción de Rayos X (DRX) y análisis Rietveld

La información cristalográfica de los polvos calcinados de La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0.2 / 0.4) se obtuvo utilizando los patrones de DRX registrados a temperatura ambiente con un difractómetro Bruker AXS D4 Endeavor (Figura 4.5) utilizando radiación Cu-K ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los espectros XRD se recogieron en geometría Bragg-Brentano con un rango de 20 a 70° con un ancho de paso de 0.02° y un tiempo de conteo de 1s por paso.

Los patrones obtenidos se refinaron utilizando la versión 4.2 del programa de análisis de Rietveld TOPAS (Bruker AXS) y la información cristalográfica de los polimorfos romboédricos R-3c y cúbicos Pm-3m para la perovskita LSM y la fase SrLaMnO₄ obtenida de las bases de datos de estructuras cristalinas de Pearson.

El protocolo de refinamiento Rietveld incluyó los parámetros de la celda unitaria, las coordenadas fraccionales de oxígeno x para la fase romboédrica, el fondo y el desplazamiento dos-theta. Finalmente, los parámetros microestructurales como el tamaño de cristalito y la microestructura se determinaron simultáneamente a partir del ensanchamiento de línea de los patrones de difracción mediante el enfoque de doble Voigt [8]. Para este análisis, se midió una muestra de referencia de

corindón proporcionada por Bruker en las mismas condiciones para eliminar la contribución instrumental al ensanchamiento de los picos. Las incertidumbres en todos los parámetros ajustados se determinaron a partir de las desviaciones estándar obtenidas de los refinamientos de Rietveld.

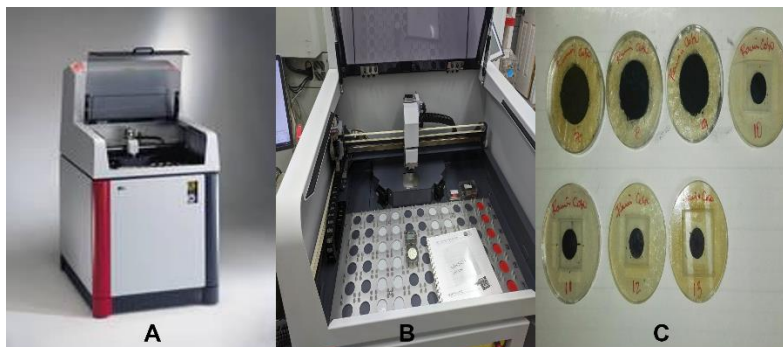


Fig 4.5: A) difractometro de rayos x Bruker AXS, D4 Endeavor, B) receptaculo de medición, C) muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2 / 0.4$) en portamuestra de equipo.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el tamaño de dominio y los parámetros de deformación tienen una fiabilidad que oscila entre el 10 y el 20%, asociada a limitaciones en la descripción de los perfiles de las líneas de difracción que podrían dar lugar a grandes desviaciones estándar. La concordancia entre las intensidades observadas y calculadas en los refinamientos se evaluó cuantitativamente mediante la figura de mérito (FoM) o factor R [9].

Los factores de concordancia utilizados con más frecuencia son el factor de mínimos cuadrados estadísticamente esperado del estadístico de recuento (R_{exp}), la suma ponderada de los residuos del ajuste de mínimos cuadrados (R_{wp}) y la bondad del ajuste (GoF o chi-cuadrado), que puede determinarse a partir de los otros dos factores R como $\text{GoF} = (R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}})^2$. Los valores pequeños de R_{wp} y R_{exp} son indicadores de una minimización satisfactoria y de una buena calidad de los datos, respectivamente. Cuando los datos recogidos tienen una precisión muy alta, los valores de R_{wp} y R_{exp} deben ser similares para un buen refinamiento, y entonces un GoF cercano a 1 significa que el modelo es correcto.

4.6.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La morfología y la composición del material se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Tescan, Vega 3 Easyprobe SBU, República Checa) equipado con un detector de rayos X de energía dispersiva (EDS).

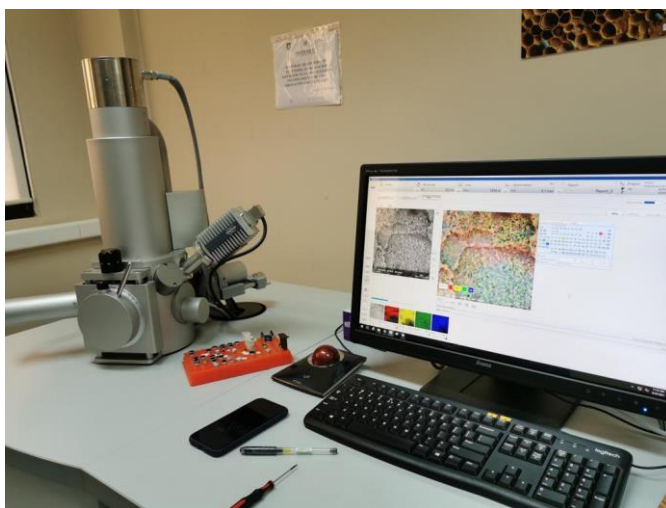


Fig 4.6: Equipo SEM/EDS Tescan, Vega 3 Easyprobe SBU.

4.6.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Se adoptó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para obtener las imágenes de alta resolución y verificar la existencia de fases en el material utilizando el software Gatan Microscopy Suite.

La estructura, la morfología, el tamaño y los planos cristalinos fueron examinados bajo la obtención del área seleccionada (SAED), luego la información de las imágenes se obtuvo al realizar una Transformada Rápida de Fourier (FTT) sobre la imagen de transmisión de electrones de alta resolución (HR-TEM). Se aplicó una máscara al espectro resultante en orden de seleccionar una familia de planos en particular, así como su desplazamiento de campo asociado (correspondiente a una intensidad difusa alrededor de la región de Bragg). Mediante la herramienta de Transformada Inversa (IFTT), se consiguió una imagen donde se aisló una dirección cristalográfica en particular, comparando los datos con los patrones de difracción indexados para las muestras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2 / 0.4$).

4.6.4. Espectrometría UV-VIS

Para los estudios de absorción óptica de las muestras y la energía de banda prohibida (E_g) se utilizó un espectrofotómetro UV-vis (Shimadzu UV-2600, Japón), y la teoría de Wood-Tauc [10, 11] para estudiar sus relaciones. La espectrometría UV-VIS utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 200nm y 800nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.



Fig 4.7: Espectrofotómetros UV Visible Shimadzu UV-2600.

4.6.5. Resistencia Eléctrica

Para los estudios de resistividad en función de la temperatura (50-700°C), las muestras de LSM se examinaron utilizando el método convencional de cuatro sondas colineales con el analizador de parámetros Keithley 4200-SCS (Figura 4.8 A). Esta técnica consiste en poner en contacto cuatro sondas equidistantes con un material de resistencia desconocida. El conjunto de sondas se coloca en el centro del material, como se muestra en la figura 4.8 B. Las dos sondas exteriores se utilizan para introducir corriente y los dos interiores para medir la caída de tensión resultante en la superficie de la muestra.

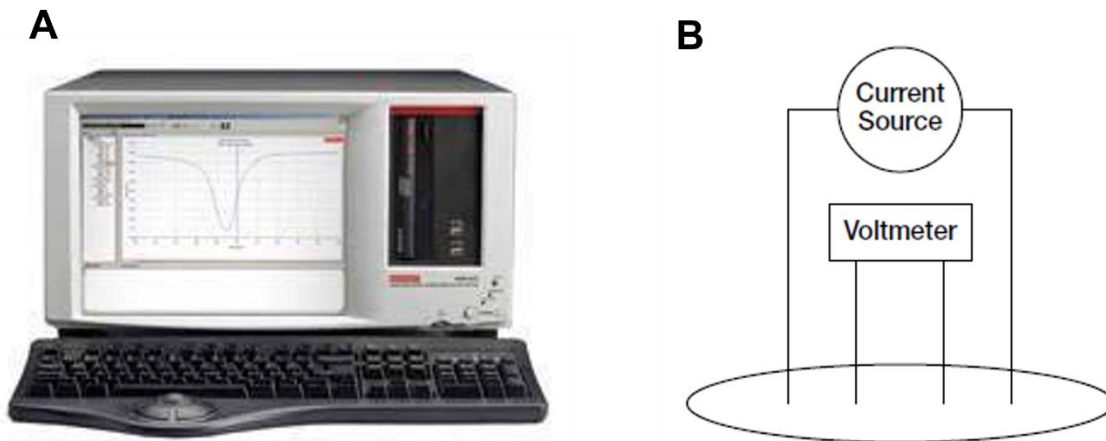


Fig 4.8: A) Analizador de parámetros Keithley 4200A-SCS, B) Configuración de resistividad de sonda colineal de cuatro puntos.

La resistividad volumétrica se calcula del siguiente modo

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \cdot t \cdot k \quad (1)$$

donde:

ρ = resistividad volumétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)

V = la tensión medida (voltios)

I = la corriente de la fuente (amperios)

t = espesor de la muestra (cm)

k = un factor de corrección basado en la relación entre el diámetro de la sonda y el de la oblea y en la relación entre el espesor de la oblea y la separación de la sonda.

4.6.6. Microdureza

La microdureza mecánica a temperatura ambiente del material consolidado se evaluó utilizando un microdurómetro Zwick/Roell 8187.5 ZHU. La microdureza aparente de cada muestra se caracterizó mediante un valor medio tomado de diez indentaciones realizadas aplicando una carga de 10 N sobre una superficie pulida durante 10 s en diferentes puntos.



Fig 4.9: Microdurómetro Zwick/Roell 8187.5 ZHU.

La microdureza puede ser determinada por la razón de la carga aplicada definida geoméricamente por la vía la impresión dejada por el contacto del indentador con la superficie de la muestra usando la relación:

$$H_v = 1854.4 \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (2)$$

Donde HV es la dureza Vickers en (GPa) sin grietas, P es la carga en (N) y d es la longitud diagonal de la indentación en (m).

4.6.7. Densidad y Porosidad

Los valores de porosidad y densidad aparente de las muestras se determinaron aplicando el método de Arquímedes, siguiendo la norma ASTM-C373-88 con impregnación de agua destilada. El procedimiento consiste en:

- Evaluar la masa de la probeta seca, es decir, secar la muestra con ciclos de 2 horas a 150°C para eliminar la humedad, registrando la masa hasta que su diferencia entre cada ciclo sea menor a 0.01 g. Este valor corresponde a la masa seca de la probeta (m_s).
- Sumergir la probeta en agua destilada a 95°C por 5h, utilizando un baño termostático (Mettmert WNB7) y siguiendo las especificaciones de la norma con respecto a la ubicación y sujeción de las probetas.
- Dejar reposar la probeta en el mismo medio durante 24h.
- Evaluar la masa de la probeta impregnada sumergida en agua. Este valor corresponde a la masa sumergida de la probeta (m_{sum}).
- Extraer la probeta sumergida, eliminar el exceso de agua con un paño húmedo y pesar la probeta sin el agua sobrante. Este valor corresponde a la masa saturada de la probeta (m_{sat}).

Para las mediciones de masas se utilizó una balanza analítica PCE-ABZ. Se realizaron 3 mediciones de cada valor requerido, considerando como valor resultado el promedio de estas 3 mediciones.

Las ecuaciones que rigen el análisis y su respectivo significado siguen a continuación:

Volumen exterior (V), en cm³:

$$V = m_s - m_{sum} \quad (3)$$

Volumen de poros abiertos (V_{PA}) y de porciones impermeables (V_{PC}), en cm³:

$$V_{PA} = m_s - m_{sat} \quad (4)$$

$$V_{PC} = m_{sat} - m_{sum} \quad (5)$$

Porosidad aparente (P) en %:

$$P = \left[\frac{m_s - m_{sat}}{V} \right] * 100 \quad (6)$$

Densidad aparente (B) en g/ cm³:

$$B = m_s / V \quad (5)$$

4.6.8. Sistema de testeo para SOFC

Para poder realizar la caracterización electroquímica de la celda de combustible de óxido sólido, se construyó un soporte de alúmina de dos vías, una donde se encontraba reposando la celda LSM/LSGM/LSCM sobre un sostén de cuarzo, y otra vía donde se introducía el gas de H_2/N_2 con un flujo de 100 ml/min. La pila de combustible se conectó para las pruebas eléctricas a través de malla de platino, conductores de plata y pasta de plata. La figura 4.10 muestra el diagrama general de conexión, así como las entradas de gas y el soporte tubular para el soporte de la pila de combustible. El soporte con la celda de combustible se introdujo en un horno tubular Thermcraft XST-3-0-12-1V2, haciendo el análisis a temperaturas de 600 y 700 °C.

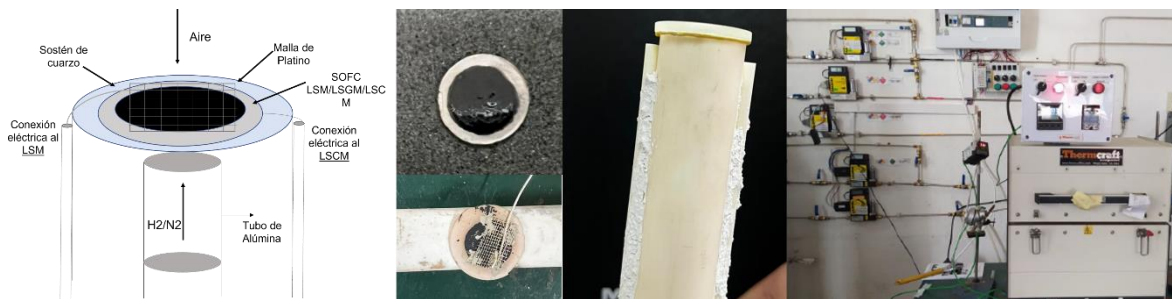


Fig 4.10: Diagrama del soporte para teste de celda de combustible de óxido sólido y sistema de gases y horno tubular para pruebas.

Bibliografía

1. Sampieri, R.H., *Metodología de la investigación: las rutas cuantitativa, cualitativa y mixta*. 2018: McGraw Hill México.
2. Baharuddin, N.A., et al., *Fabrication of high-quality electrode films for solid oxide fuel cell by screen printing: A review on important processing parameters*. International Journal of Energy Research, 2020. **44**(11): p. 8296-8313.
3. Piao, J., et al., *A study of process parameters of LSM and LSM-YSZ composite cathode films prepared by screen-printing*. Journal of Power Sources, 2008. **175**(1): p. 288-295.
4. Rotureau, D., et al., *Development of a planar SOFC device using screen-printing technology*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(12): p. 2633-2636.
5. Wang, Y., et al., *A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **65**: p. 961-977.
6. Somalu, M.R. and N.P. Brandon, *Rheological studies of nickel/scandia-stabilized-zirconia screen printing inks for solid oxide fuel cell anode fabrication*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. **95**(4): p. 1220-1228.
7. Phair, J.W., *Rheological analysis of concentrated zirconia pastes with ethyl cellulose for screen printing SOFC electrolyte films*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(7): p. 2130-2137.
8. Balzar, D. and H. Ledbetter, *Voigt-function modeling in Fourier analysis of size-and strain-broadened X-ray diffraction peaks*. Journal of Applied Crystallography, 1993. **26**(1): p. 97-103.

9. Pecharsky, V.K. and P.Y. Zavalij, *Powder diffractometry*. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2009: p. 263-300.
10. Rashad, M., A. Turkey, and A. Kandil, *Optical and electrical properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanopowders at different Sr²⁺ ion content*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013. **24**(9): p. 3284-3291.
11. Turkey, A.O., et al., *Tuning the optical and dielectric properties of calcium copper titanate Ca_xCu_{3-x}Ti₄O₁₂ nanopowders*. RSC Advances, 2015. **5**(24): p. 18767-18772.

5. Evaluación de la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ preparada por combustión rápida en solución.

5.1. Introducción

La manganita de lantano dopada con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) es un material ampliamente utilizado para sensores magnéticos, monitorización de gases, almacenamiento de información, eliminación de contaminantes de monóxido de carbono (CO) y tecnología de celdas de combustible. Especialmente es utilizado como material catódico en las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) debido a su elevada estabilidad química, térmica, y su actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno (O_2) [1-4]. El LSM se utiliza junto con electrolitos de óxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ) en virtud de su alta compatibilidad termoquímica. La notable conductividad electrónica y coeficiente de expansión térmica de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, allanan su camino como componente comercial adecuado para las aplicaciones SOFC. Como resultado, se han dedicado importantes esfuerzos al procesado y caracterización de este material. Se han explorado diversos métodos, como la reacción en estado sólido, el método del precursor polimérico [5, 6], la hidrotermia [7, 8], la pirólisis por pulverización [9, 10], el sol-gel [11-14], la coprecipitación [15-18] y el proceso de combustión [19-25], para ajustar con precisión el tamaño (dispersión) de las partículas, la conductividad (electrónica y electrocatalítica) y la estabilidad química y térmica.

El desarrollo de nuevos enfoques de síntesis para la escala comercial, rápidos y rentables, para producir los polvos con las características deseadas, y el uso de herramientas para evaluar la eficiencia de los pasos de procesamiento son de vital interés para mejorar el rendimiento del electrodo. En este sentido, la síntesis por solución combustión, se ha utilizado para preparar una gran variedad de compuestos para aplicaciones tecnológicas y especialmente para el desarrollo de componentes de SOFC con la composición y estructura deseadas, debido a que es una buena opción por su simplicidad, rentabilidad y calidad del producto obtenido [26-29]. Así, en este trabajo, los materiales $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ fueron sintetizados por el método de síntesis de solución rápida [29], que es una versión modificada del método de solución de combustión para hacerlo más rápido. Se investigaron sistemáticamente la morfología, la estructura, la composición y las propiedades ópticas de los LSM preparados.

5.2. Materiales y Métodos

5.2.1. Procesamiento y caracterización de polvos

Para la síntesis de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.8%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (97%) como precursores de los metales La, Sr y Mn, respectivamente. Como combustible, se disolvió ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99.99%) en la proporción estequiométrica (Tabla 5.1) con los precursores metálicos en 50 mL de agua bidestilada mediante agitación magnética (500 rpm) a temperatura ambiente durante 1 h.

Tabla 5.1: Parámetros de preparación de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Precusores	Cantidad (g)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.992
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.366
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.168
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2.212

La solución homogénea resultante se transfirió a un crisol de alúmina y se introdujo en un horno precalentado (Nabertherm, LT 40/12, Lilienthal, DE) a 500°C durante 5 min para iniciar el proceso de combustión rápida de la solución. Tras el proceso de combustión, se obtuvo un material esponjoso en forma de espuma, que se trituro suavemente y se molio en un mortero para obtener el polvo correspondiente. A continuación, el polvo se calinó a 1300 y 1400°C durante dos tiempos diferentes (4 y 8 horas) utilizando una tasa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para eliminar cualquier residuo del proceso de combustión y consolidar la fase cristalina.

Tabla 5.2: Parámetros de preparación de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Temperatura, $^\circ\text{C}$	Tiempo, horas	Nomenclaturas
500°C	5min	LSM500
1300°C	4	LSM1300-4h
1300°C	8	LSM1300-8h
1400°C	4	LSM1400-4h
1400°C	8	LSM1400-8h

Además, el polvo de LSM combustionado (0.5 g) se compactó (10000 Lb durante 1 min) para formar gránulos de 11.2 mm de diámetro y 1,1 mm de grosor. A continuación, cada gránulo se sinterizó a las mismas temperaturas de 1300 y 1400°C durante 4 y 8 horas para obtener la estructura cristalina del cátodo. Los números de código de las muestras figuran en la Tabla 5.2.

La información cristalográfica de los polvos calinados se obtuvo utilizando los patrones de DRX registrados a temperatura ambiente con un difractor Bruker AXS D4 Endeavor utilizando radiación Cu-K ($=1.5418 \text{ \AA}$). Los espectros de DRX se recogieron en geometría Bragg-Brentano con un rango de 20 a 70° con una anchura de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 1s por paso. Los patrones obtenidos se refinaron utilizando la versión 4.2 del programa de análisis de Rietveld TOPAS (Bruker AXS) y la información cristalográfica de los polimorfos romboédricos R-3c y cúbicos Pm-3m para la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y la fase SrLaMnO_4 obtenida de las bases de datos de estructuras cristalinas de Pearson y se proporcionan en la Tabla 5.3 [30]. El protocolo de refinamiento incluyó los parámetros de la celda unitaria, las coordenadas fraccionales de oxígeno x para la fase romboédrica, el fondo y el desplazamiento dos-theta. Finalmente, los parámetros microestructurales como el tamaño de cristalito y la microestructura se determinaron simultáneamente a partir del ensanchamiento de línea de los patrones de difracción mediante el enfoque de doble Voigt [31]. Para este análisis, se midió una muestra de referencia de corindón proporcionada por Bruker en las mismas condiciones para eliminar la contribución instrumental al ensanchamiento de los picos. Las incertidumbres en todos los parámetros ajustados se

determinaron a partir de las desviaciones estándar obtenidas de los refinamientos de Rietveld. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el tamaño de dominio y los parámetros de deformación tienen una fiabilidad que oscila entre el 10 y el 20%, asociada a limitaciones en la descripción de los perfiles de las líneas de difracción que podrían dar lugar a grandes desviaciones estándar. La concordancia entre las intensidades observadas y calculadas en los refinamientos se evaluó cuantitativamente mediante la figura de mérito (FoM) o factor R [32]. Los factores de concordancia utilizados con más frecuencia son el factor de mínimos cuadrados estadísticamente esperado del estadístico de recuento (Rexp), la suma ponderada de los residuos del ajuste de mínimos cuadrados (Rwp) y la bondad del ajuste (GoF o chi-cuadrado), que puede determinarse a partir de los otros dos factores R como $GoF = (Rwp/Rexp)^2$. Los valores pequeños de Rwp y Rexp son indicadores de una minimización satisfactoria y de una buena calidad de los datos, respectivamente. Cuando los datos recogidos tienen una precisión muy alta, los valores de Rwp y Rexp deben ser similares para un buen refinamiento, y entonces un GoF cercano a 1 significa que el modelo es correcto.

Tabla 5.3: Parámetros posicionales para el refinamiento Rietveld de la fase de la perovskita [30].

Átomos	Sitios	Ocupación de sitios	Coordenadas atómicas
La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃			
Space group R-3c (167)			
La,Sr	6a	0.8La+0.2Sr	0, 0, 1/4
Mn	6b	1	0, 0, 0
O	18e	1	x, 0, 1/4
Space group Pm-3m (221)			
La,Sr	1b	0.8La+0.2Sr	1/2, 1/2, 1/2
Mn	1a	1	0, 0, 0
O	3d	1	1/2, 0, 0
LaSrMnO₄			
Space group I4/mmm (139)			
La,Sr	4e	0.5La+0.5Sr	0, 0, 0.356
Mn	2a	1	0, 0, 0
O ₁	4c	1	0, 1/2, 0
O ₂	4e	1	0, 0, 0.153

La morfología y la composición del material se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Tescan, Vega 3 Easyprobe SBU, República Checa) equipado con un detector de rayos X de energía dispersiva (EDS). Asimismo, se adoptó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, Boston, MA, EE.UU.) para obtener las imágenes de alta resolución que permitieran verificar la existencia de fases en el material utilizando el software Gatan Microscopy Suite. Para los estudios de absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro UV-vis (Shimadzu UV-2600, Japón). Para los estudios de resistividad en función de la temperatura (50-700°C), las muestras de LSM se examinaron utilizando el método convencional de cuatro sondas colineales con Keithley 4200-SCS. La microdureza mecánica a temperatura ambiente del material consolidado se evaluó utilizando un microdurómetro Zwick/Roell 8187.5 ZHU. La microdureza aparente de cada muestra

se caracterizó mediante un valor medio tomado de diez indentaciones realizadas aplicando una carga de 10 N sobre una superficie pulida durante 10 s en diferentes puntos.

5.3. Resultado y Discusión

En la figura 5.1 se muestran los patrones de DRX de las muestras de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ sintetizadas por el método de combustión rápida en solución. Se muestra la DRX de la muestra quemada (LSM500) y de las muestras calcinadas a 1300 y 1400°C durante dos tiempos diferentes (4 y 8 horas). Se observa claramente un incremento en la intensidad de los picos de difracción, que se asocia a una mayor cristalinidad y al aumento del tamaño de partícula producido por el proceso de calcinación y se incrementa con la temperatura de sinterización [33, 34]. La fase primaria observada en estos difractogramas corresponde a los polimorfos romboédricos R-3c de la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (ficha JCPDS 98-009-7866), ya que se observan los picos de superred debidos a la inclinación octaédrica MO_6 . Es evidente que todas las muestras están formadas por una única fase, pero la muestra sin tratamiento térmico (LSM500) incluye la presencia de algunas impurezas. También es posible visualizar en la muestra LSM1300-8h, el incremento en el tamaño del pick en el plano (024), lo que indica un crecimiento preferencial de las cristalitas de la muestra en ese plano cristalográfico. En las cerámicas conductoras tipo perovskitas, la orientación cristalográfica juega un papel importante en la disminución de la resistividad [35], en particular el crecimiento preferencial en la orientación (204) mejora la conductividad eléctrica de los materiales y la estabilidad del material por encima de materiales con orientación preferencial (110), ya que la orientación preferencial (024) promueve la formación de caminos de transporte eléctrico [35-36]. Por otro lado, se ha informado de que se pueden obtener propiedades físicas muy diferentes en perovskitas con esta composición mediante los distintos métodos de síntesis y tratamientos térmicos, que se han relacionado con la variación de la composición, estequiometría y estructuras de defectos en el material [1, 18, 37]. Por lo tanto, no es erróneo esperar la presencia de otros polimorfos con composiciones nominalmente idénticas o algunas fases impuras, que pueden desempeñar un papel esencial en las propiedades. Sin embargo, el cotejo del patrón de DRX con la base de datos JCPDS no permitió la identificación inequívoca de otros polimorfos de esta fase en estas muestras debido al solapamiento de los picos de difracción. Este problema puede superarse utilizando el análisis de Rietveld, que proporciona una descomposición viable del patrón experimental de DRX calculado a partir de las estructuras cristalinas de los polimorfos reportados de la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$.

El análisis de Rietveld se realizó cuidadosamente para determinar la naturaleza cristalográfica exacta de las muestras. Aunque los datos de DRX se han modelado con éxito con simetría de grupo espacial R-3c como fase principal de la perovskita, la inclusión de los polimorfos Pm-3m como segunda fase en el refinamiento de Rietveld condujo a una mejora significativa del ajuste (GoF) para la muestra calcinada a 1300 °C durante 4h. El refinamiento Rietveld de los patrones XRD de LSM1300-4h se muestra en la Figura S1. La diferencia entre los datos experimentales y el patrón simulado ajustado se proporciona como un continuo. Una inspección más detallada de la curva de diferencia (línea gris) muestra el mejor ajuste de la Figura S1 (a), lo que sugiere la coexistencia de dos polimorfos distintos de perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ en las muestras, que incluyen una mayor fracción de una versión menos distorsionada del polimorfo estable $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ a temperatura ambiente cuando disminuye la temperatura y/o el tiempo de calcinación. Suponiendo que la suma de esas fases cristalinas fuera del 100%, la distribución de la concentración (en % en peso) entre las distintas fases

determinada a partir del refinamiento de Rietveld se muestra en la Tabla 5.4. También se puede observar en esta tabla la presencia de menos del 1% de la fase LaSrMnO_4 . Se está estudiando la presencia de una pequeña cantidad de esta fase en el material, que también ha sido reportada en trabajos anteriores [38-40]. La presencia de esta fase degrada el rendimiento del LSM en SOFC ya que la conductividad eléctrica de la fase LaSrMnO_4 es mucho menor que la de la perovskita LSM [41].

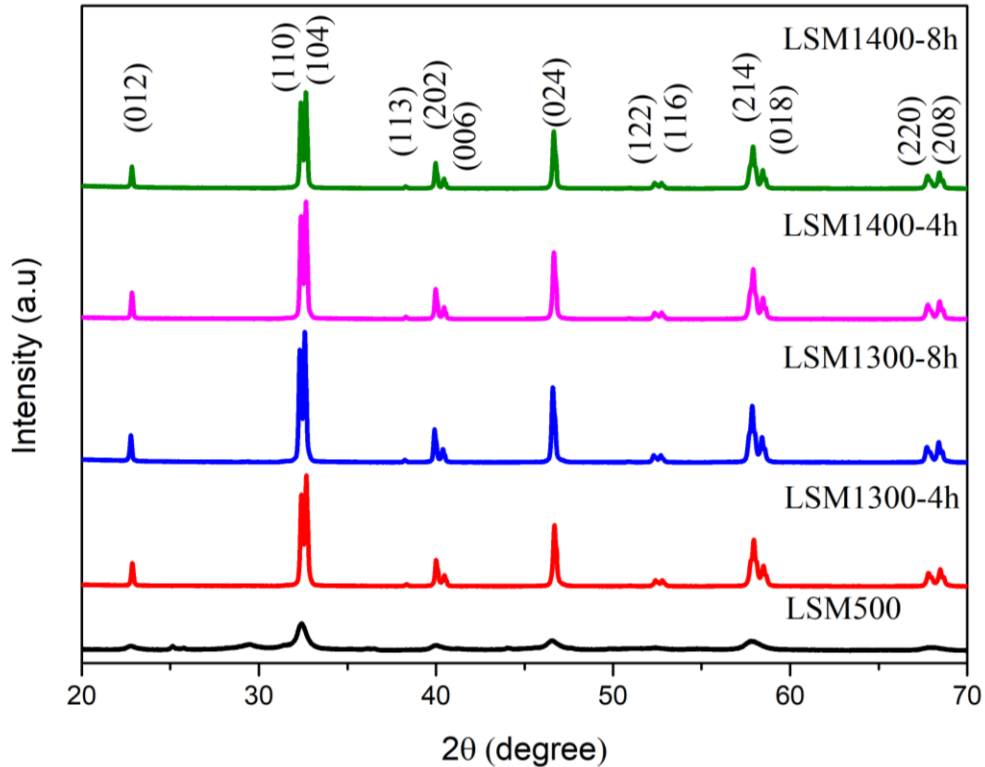


Fig 5.1: Patrones de DRX de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ combustionado y calcinado a 1300 and 1400 °C para diferentes temperaturas y tiempos (4 and 8 hrs).

Las perovskitas LaMnO_3 adoptan una estructura cúbica Pm-3m altamente simétrica a temperaturas elevadas. A medida que disminuye la temperatura, el octaedro MO_6 que comparte esquinas en esta estructura madre puede inclinarse, dando lugar a la transición polimórfica a una simetría inferior. Por lo tanto, los dos grupos espaciales más comunes a temperatura ambiente para este compuesto son R-3c y Pnma . En la perovskita LaMnO_3 , cuando La^{2+} se sustituye por Sr^{3+} , el proceso de calcinación da lugar a un producto fuera de estequiometría con la composición $(\text{LaMn})_{1-\delta}\text{O}_3$, por lo que el Mn^{3+} debe oxidarse parcialmente a Mn^{4+} para mantener la neutralidad de carga. El aumento de la fracción total de cationes Mn^{4+} también reduce la distorsión estática de Jahn-Teller, dando lugar a una estructura "más cúbica" [42]. Así, algunas investigaciones informaron de que la estructura de los materiales de perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ calcinados en aire y enfriados lentamente hasta temperatura ambiente son romboédricos para $0 \leq x \leq 0.5$ [1, 18, 38, 43] y cúbicos tras el recocido en oxígeno para $0.7 \leq x \leq 1$ [18, 44-46].

La temperatura y el tiempo de calcinación son los factores clave que influyen en la segregación de fases. Esto también se asocia con la distribución heterogénea de Sr y La en las muestras de polvo obtenidas a partir del método de combustión rápida en solución. A baja temperatura y/o tiempo de calcinación, una mayor concentración de Sr en algunas regiones de los polvos preparados y una alta concentración de cationes vacantes en los límites de los granos ultrafinos convertirán el Mn^{3+} en Mn^{4+} . Así, la estructura cristalina del material de perovskita puede cambiar localmente a cúbica. Cuando la temperatura de calcinación y el tiempo de recocido se aumentaron a 1400°C y 8h, se promovió la formación de una solución sólida homogénea con una única fase R-3c uniforme. Así, la fase cúbica no está presente en la muestra calcinada a 1400°C durante 8h.

Tabla 5.4: Análisis cuantitativo y parámetros microestructurales obtenido luego del refinamiento Rietveld de las muestras LSM.

Muestra	Fases	Peso. %	Parámetros de red (Å)	O(18e)-Position (x)	Tamaño de cristalita (nm)	R-factors
LSM1300-4h	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃		a= b=5.519(2)			
	S.G: R-3c	88.6%	c= 13.350(3)	0.448(1)	> 150	
	S.G: Pm-3m	10.9%	a= 3.873(1)		> 150	R _{exp} = 3.13 R _{wp} =5.10 GoF= 1.63
	LaSrMnO ₄		a= b= 3.837(2)			
	S.G:I4/mmm	0.5%	c= 12.55(2)			
LSM1300-8h	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃		a=b= 5.519(2)			
	S.G: R-3c	94.3%	c= 13.350(3)	0.449(1)	> 150	
	S.G: Pm-3m	5.2%	a= 3.861(2)		> 150	R _{exp} = 2.93 R _{wp} =6.18 GoF= 2.11
	LaSrMnO ₄		a =b =3.837(2)			
	S.G:I4/mmm	0.5%	c=12.55(2)			
LSM1400-4h	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃		a=b= 5.521(2)			
	S.G: R-3c	97.3%	c= 13.354(3)	0.450(1)	>150	
	S.G: Pm-3m	2.1%	a= 3.863(2)		> 150	R _{exp} = 3.13 R _{wp} =5.57 GoF= 1.78
	LaSrMnO ₄		a =b =3.837(2)			
	S.G:I4/mmm	0.5%	c=12.55(2)			
LSM1400-8h	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃		a=b= 5.522(2)			
	S.G: R-3c	99.5%	c= 13.357(3)	0.452(1)	>150	R _{exp} = 3.35 R _{wp} = 5.62 GoF= 1.68
	LaSrMnO ₄		a=b= 3.841(2)			
	S.G:I4/mmm	0.5%	c=12.50(2)			

La morfología y la microestructura de los polvos calcinados se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Para corroborar la existencia de los polimorfos descritos en el análisis de Rietveld, se analizan las muestras LSM1300-4h y LSM1400-8h, ya que presentaban las mayores y menores cantidades de los diferentes polimorfos de LSM. Las figuras 5.2 y 5.3 muestran las imágenes examinadas por HRTEM de las muestras LSM1300-4h y LSM1400-8h. Ambas imágenes muestran franjas de red bien

definidas, lo que corrobora los resultados del análisis de Rietveld de los patrones de DRX. Según la figura 5.2, la muestra LSM1300-4h presentaba la coexistencia de las tres fases que corresponden a diferentes distancias interplanares: (i) 0.224 nm relacionados con el plano de red (006) de la fase romboédrica R-3c de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; (ii) 0.1192 nm coincidentes con el plano (130) de la fase LaSrMnO_4 y (iii) 0.2231 nm asociados al plano (111) del polimorfo cúbico Pm-3m de la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$.

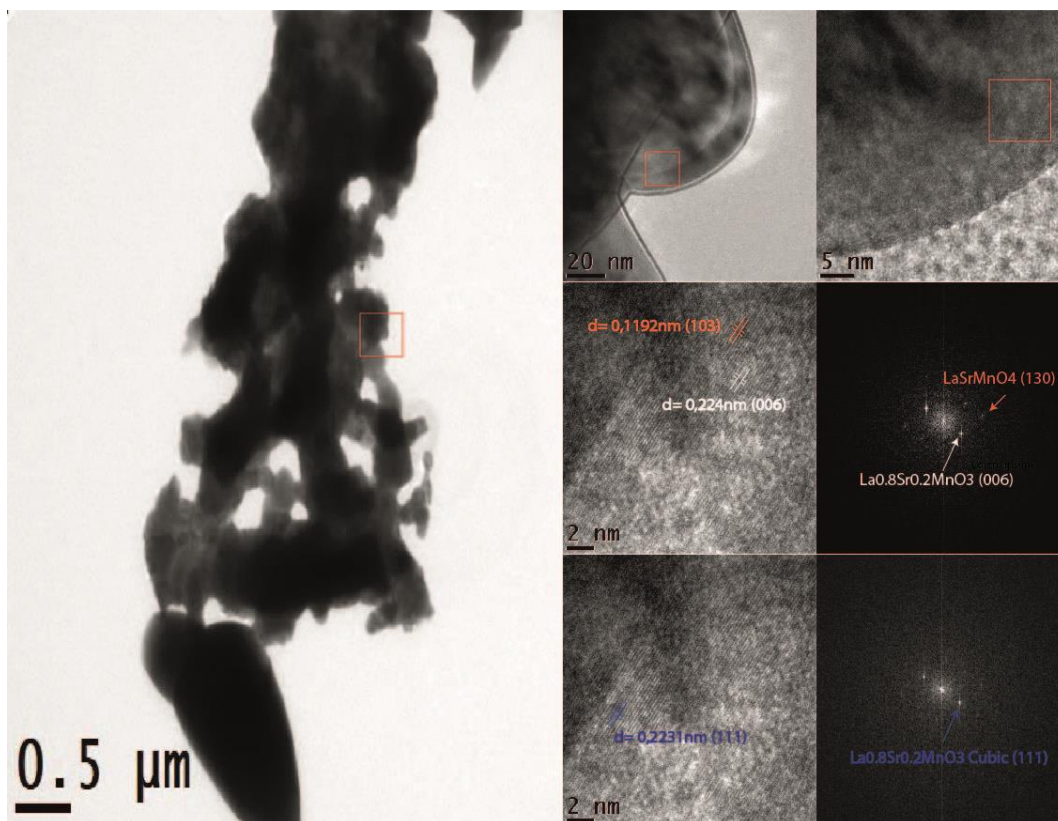


Fig 5.2: Imagen HRTEM para la muestra en polvo LSM1300-4h.

En el caso de la muestra LSM1400-8h (figura 5.3), se realizó una búsqueda exhaustiva de la presencia de las fases detalladas mediante el análisis de Rietveld. Se analizaron dos zonas de la misma imagen para determinar la presencia de estas fases. En la zona 1, sólo se exhibió la presencia de estas fases. En la zona 1, sólo se exhibió la presencia del $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ en la fase romboédrica R-3c que fue confirmada por la identificación de los planos (104) y (012) que coinciden con la distancia interplanar de 0.221 y 0.395 nm, respectivamente. Realizando el análisis de la zona 2, se pudo asociar la presencia de la distancia interplanar de 0.2655 nm coincidente con el plano (110) de la fase minoritaria LaSrMnO_4 . Los resultados concuerdan con los datos refinados de DRX. Resultados similares fueron reportados por las investigaciones de varios autores [38-41], donde observaron la presencia de la fase LaSrMnO_4 para 800-1200°C, utilizando el proceso glicina/nitrato (GNP). La existencia de esta fase es el resultado de la relación catión A/B, del contenido en Sr y de la temperatura de sinterización. Según varios autores, esta fase está presente cuando $A/B > 1$. También se menciona que el dopaje con Sr en contenido de 0.2 mol facilita la formación de esta fase. El análisis de Rietveld y las imágenes obtenidas por HR-TEM confirmaron la existencia de una fase minoritaria LaSrMnO_4 en nuestras muestras calcinadas a 1300 y 1400°C. Así

pues, el método de combustión rápida no permite la formación pura de la fase $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ a temperaturas de calcinación inferiores a 1400°C , debido a la rapidez del proceso de síntesis a bajas temperaturas de formación.

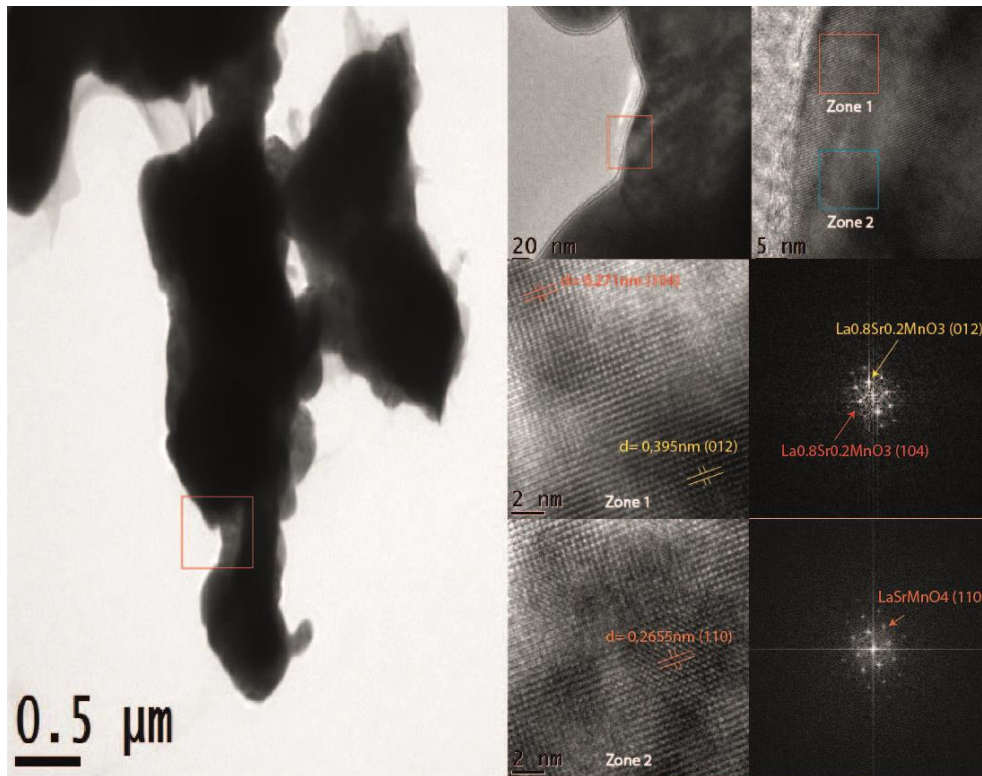


Fig 5.3: imágenes HRTEM para muestra en polvo de LSM1400-8H.

La morfología de los polvos sintetizados, como se muestra en la Figura 5.4, representaba una distribución irregular de los granos con menos de $1.5 \mu\text{m}$ para todas las muestras. La muestra sólo quemada (LSM500) no presenta límites de grano claros. Con la aplicación del tratamiento térmico, los límites de grano se hacen evidentes, el tamaño de grano y el número de límites de grano aumentan y disminuye la porosidad intragranular. La formación de aglomerados con un tamaño inferior a $1.8 \mu\text{m}$ fue evidente para el cambio de temperatura de 1300 a 1400°C . Las partículas de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ de LSM1400-8h mostraron los tamaños de grano más prominentes.

El tamaño de grano medio de las muestras se muestra en la Tabla 5.5. La mayor temperatura de sinterización/calcinación proporciona una mejor difusión de los cristalitas o granos, lo que conduce a un aumento del tamaño de grano o a la formación de aglomerados [47], como se observa en los tamaños de grano medidos. Estos tamaños coinciden con varias investigaciones de otros métodos de síntesis [1, 48, 49].

Además, las muestras presentaban una estructura porosa. La densidad y porosidad aparente se midieron utilizando el método de Arquímedes, y los valores se presentan en la Tabla 5.5. Como era de esperar, la porosidad es mayor que la densidad aparente. Como era de esperar, la porosidad se reduce al aumentar la temperatura y el tiempo de sinterización/calcinación debido a la coalescencia de los poros. Por otro lado, la dureza aumenta a mayor temperatura y tiempo de calcinación, lo que

está estrechamente relacionado con la mayor densidad aparente, alcanzando un valor máximo de 5.7 GPa para las muestras calcinadas a 1400°C durante 8h (LSM1400-8h).

El análisis composicional y los porcentajes estequiométricos en peso de La, Sr y Mn de las muestras de polvo calcinado se obtuvieron mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) y se muestran en la Tabla 5.6. Estos resultados concuerdan estrechamente con la estequiometría prevista y apoyan los resultados obtenidos por el análisis Rietveld de DRX.

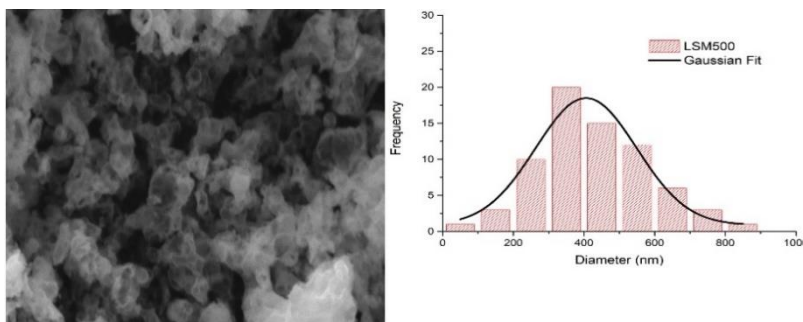
Tabla 5.5: Propiedades físicas y mecánicas de muestras en pellet de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ obtenidas a diferentes temperaturas de calcinación y tiempos.

Muestra	LSM1300-4h	LSM1300-8h	LSM1400-4h	LSM1400-8h
Dureza (GPa)	0.8 ± 0.1	3.5 ± 2.1	2.3 ± 1.3	5.7 ± 1.3
Densidad Bulk (g/cm^3)	5.2	5.3	5.5	5.7
Porosidad aparente (%)	13.5	9.7	5.1	1.6
Promedio de tamaño de grano (nm)	580	620	580	670

A partir del análisis EDS, se observa una íntima relación entre el tratamiento térmico aplicado y la optimización de la estequiometría deseada. Se puede comprobar que el aumento de la temperatura y del tiempo de calcinación favorece el estrechamiento de las diferencias entre los valores teóricos y experimentales de la estequiometría. Este estrechamiento puede deberse a la pérdida de elementos con el aumento de la temperatura y de los tiempos de exposición. La naturaleza de los valores obtenidos en el análisis EDS confirma el control estequiométrico durante la síntesis y evita interpretaciones erróneas sobre la composición del material. La sobreestequiometría relevante del oxígeno se debe a la naturaleza de peso menor del oxígeno para la dispersión de la radiación de rayos X [50-52].

Las muestras de LSM son cerámicas, pero varias investigaciones muestran una resistencia mínima, por lo que se decidió medir mediante la técnica de cuatro sondas colineales para eliminar la resistencia de contacto entre la muestra y los contactos eléctricos. La medida se realizó haciendo pasar una tensión continua constante en el rango de -3 a 3 mV con un paso de $2 \times 10^{-6}\text{V}$, a través de un par de hilos eléctricos en los extremos de la muestra, y a través de otro par de hilos se midió la corriente debida a la resistencia de la muestra.

La variación de la resistividad con la temperatura se muestra en la Figura 5.5 para las muestras LSM. Todas las muestras mostraron una disminución de la resistividad con el aumento de la temperatura, lo que es típico de las muestras LSM [47, 53]. La disminución de la resistividad con el aumento de la temperatura está asociada al aumento de la movilidad de los portadores de carga. El aumento de la conductividad del LSM se atribuye al salto de electrones del Mn^{3+} al Mn^{2+} .



Las propiedades de transporte eléctrico dependen no sólo del tamaño de grano de las muestras, sino también de la porosidad de la muestra. La muestra LSM1400-8h presentó una menor resistividad y un menor cambio resistivo en relación con la temperatura. Se trata de un factor excelente, ya que también presentaba un mayor tamaño de grano, como se observa en la caracterización morfológica, y una menor porosidad que desencadena una disminución apreciable de la resistividad. Investigaciones anteriores informaron de resistividades más altas a temperaturas de caracterización más bajas, apoyando así el comportamiento de baja resistividad de las muestras desarrolladas [54-56]. Varshney y Dodiya [54] observaron una resistividad mínima de 3.5 Ω .cm a bajas temperaturas.

Tabla 5.6: Porcentaje de peso estequiométrico de muestras en polvo de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ calcinadas a diferentes temperaturas y tiempos.

Muestra	Átomo	La	Sr	Mn	O	Total
	Estequiometría	0.8	0.2	1	3	
LSM1300-4h	Peso % (Expe.)	46.54	6.43	23.1	23.93	100
	Peso % (Teo.)	47.98	7.57	23.72	20.73	100
	Diferencia (%)	3.00	15.06	2.61	15.44	
LSM1300-8h	Peso % (Expe.)	46.19	6.99	21.83	24.99	100
	Peso % (Teo.)	47.98	7.57	23.72	20.73	100
	Diferencia (%)	3.73	7.66	7.97	20.55	
LSM1400-4h	Peso % (Expe.)	45.71	6.91	21.55	25.83	100
	Peso % (Teo.)	47.98	7.57	23.72	20.73	100
	Diferencia (%)	4.73	8.72	9.15	24.60	
LSM1400-8h	Peso % (Expe.)	46.68	7.3	22.01	24.01	100
	Peso % (Teo.)	47.98	7.57	23.72	20.73	100
	Diferencia (%)	2.71	3.57	7.21	15.82	

Para temperaturas intermedias, Wu, Qiu [55] y Zhu y Liu [56] reportaron resistividades de 21 y 40 Ω .cm, respectivamente. Es importante señalar que los resultados descritos anteriormente se desarrollan a temperaturas bajas e intermedias, mientras que nuestro estudio se ha desarrollado a temperaturas operacionales utilizando LSM como electrodos de oxígeno para SOFC. A pesar de ello, nuestros resultados mostraron valores de resistividad inferiores a los anteriormente mencionados, aproximándose a 1.2 Ω .cm en el rango de temperaturas de 600 a 700°C.

En la figura 5.6 se muestran las propiedades de absorción óptica del $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Se observó una banda de absorción fuerte y ancha de 300-800 nm. La banda de absorción ancha se extendió hacia 680 nm y luego disminuyó. Sin embargo, se observa una segunda absorbancia relevante a 370 nm para las muestras calcinadas a 1300°C (independientemente del tiempo de calcinación) y para la muestra LSM1400-8h, que presentaba la fase de mayor pureza. La ausencia de este pico de absorción en LSM1400-4h puede deberse a los defectos cristalinos formados durante el crecimiento

de los nanopolvos de LSM. La tendencia observada se atribuye al aumento del tamaño de grano identificado por el análisis SEM [18, 57, 58].

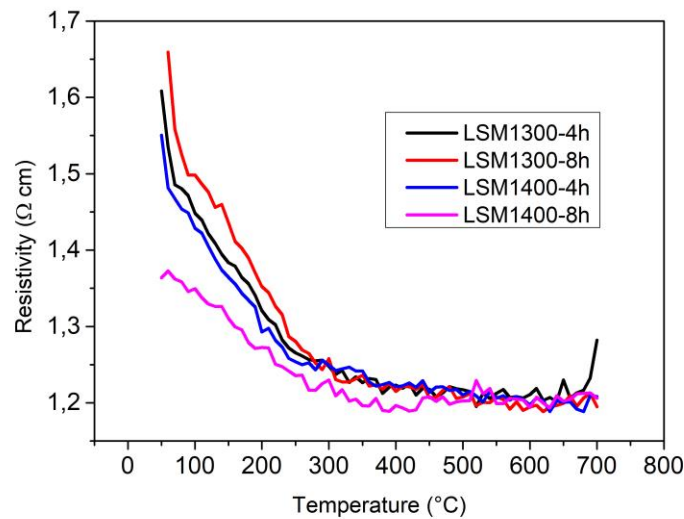


Fig 5.5: Variación de la resistividad con la temperatura para muestras en pellets LSM calcinadas a diferentes temperaturas y tiempos.

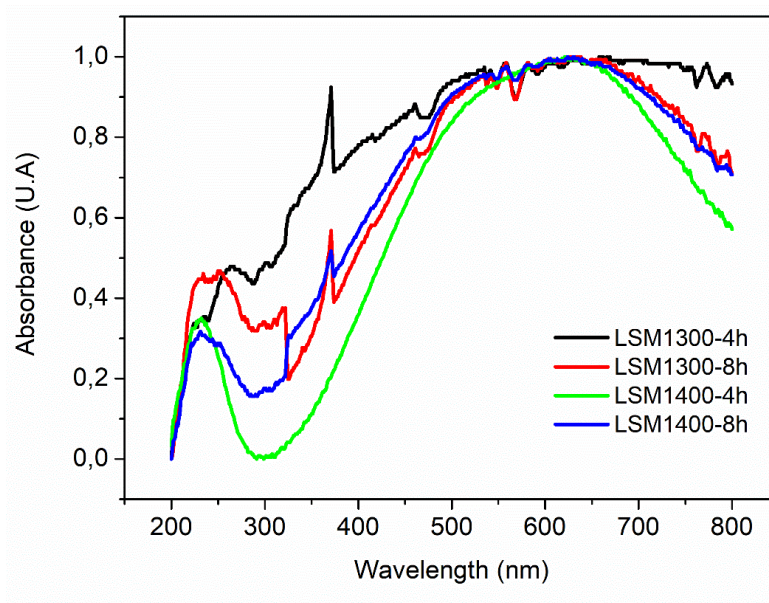


Fig 5.6: Espectro de absorbancia de muestras en polvo de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$.

Conclusión

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ se obtuvo con éxito mediante la síntesis rápida por combustión en solución seguida del tratamiento térmico a 1300 y 1400°C durante 4 y 8 horas. Los resultados obtenidos por DRX indicaron que las muestras tenían estructura de perovskita, y la fase de mayor pureza se presentó

en las muestras calcinadas a 1400°C durante 8 h (LSM1400-8h) con estructura romboédrica (R-3c) y tamaño de cristalito >150 nm. El análisis de Rietveld de los datos de DRX indicó la coexistencia de los polimorfos R-3c y Pm-3m de las muestras de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ obtenidas con temperaturas de calcinación inferiores a 1400°C. Las imágenes obtenidas por HR-TEM y analizadas por Transformada Rápida de Fourier (FFT) mostraron la coexistencia de los polimorfos R-3c y Pm-3m para la muestra LSM1300-4h y la existencia de la fase pura de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ en la muestra LSM-1400-8h. Las imágenes extraídas por SEM mostraron la influencia de los parámetros de calcinación en el tamaño de grano y la formación de aglomerados de hasta 3 μm . El tamaño de grano medio de 670 nm se exhibió para la muestra con mayor pureza. Como era de esperar, la porosidad se redujo al aumentar la temperatura y el tiempo de calcinación debido a la coalescencia de los poros durante la sinterización. La dureza aumentó al aumentar la temperatura y el tiempo de calcinación, alcanzando un valor máximo de 5.7 GPa, estrechamente relacionado con la mayor densidad aparente de 5.7 g/cm^3 . El análisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X confirmó el control estequiométrico bajo el método de síntesis avanzada y manifestó una íntima relación entre el tratamiento térmico aplicado y la optimización de la estequiometría. La dependencia de la resistividad con la temperatura para las muestras LSM mostró una disminución de la resistividad con el aumento de la temperatura y, por tanto, un aumento de la conductividad debido al salto de electrones de Mn^{3+} a Mn^{2+} , típico de las muestras LSM. La muestra LSM1400-8h mostró una baja resistividad de aproximadamente 1.2 $\Omega\cdot\text{cm}$ en un intervalo de temperaturas de funcionamiento de SOFC (600-700°C). Las propiedades ópticas de las muestras desarrolladas mostraron un amplio máximo de absorción de 300-800 nm y una fuerte absorción secundaria a 370 nm. En base a estos resultados, el material de cátodo de perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ obtenido por el método de síntesis rápida por combustión en solución mostró el desarrollo de un material con propiedades fisicoquímicas críticas de forma rápida y controlada que puede tener una aplicación como electrodo de oxígeno en la SOFC y campos relacionados de la cerámica avanzada.

Bibliografía

1. Grossin, D. and J. Noudem, *Synthesis of fine $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ powder by different ways*. Solid State Sciences, 2004. **6**(9): p. 939-944.
2. Haile, S.M., *Fuel cell materials and components*. Acta materialia, 2003. **51**(19): p. 5981-6000.
3. Maity, S., S. Ray, and D. Bhattacharya, *Phase, morphology and core-level electron spectroscopy of nano-sized $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ powders prepared by solution combustion synthesis*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013. **74**(2): p. 315-321.
4. Bieringer, M. and J.E. Greedan, *Structure and magnetism in $\text{BaLaMnO}_{4-\delta}$ ($\delta=0.00, 0.10$) and $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{LaMnO}_4$. Disappearance of magnetic order for $x>0.30$* . Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(2): p. 279-287.
5. Duran, P., et al., *Processing and characterisation of a fine nickel oxide/zirconia/composite prepared by polymeric complex solution synthesis*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(12): p. 2125-2133.
6. Razpotnik, T. and J. Maček, *Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 1405-1410.
7. Cheng, H., et al., *Hydrothermal synthesis of PbTiO_3 from PbO and TiO_2* . Journal of materials science letters, 1996. **15**(14): p. 1245-1246.
8. Ohara, Y., et al., *Hydrothermal synthesis of fibrous lead titanate powders*. Journal of materials science, 1995. **30**(1): p. 263-266.

9. Menzler, N.H., et al., *Materials synthesis and characterization of 8YSZ nanomaterials for the fabrication of electrolyte membranes in solid oxide fuel cells*. *Ceramics international*, 2003. **29**(6): p. 619-628.
10. Stoermer, A.O., J.L. Rupp, and L.J. Gauckler, *Spray pyrolysis of electrolyte interlayers for vacuum plasma-sprayed SOFC*. *Solid State Ionics*, 2006. **177**(19-25): p. 2075-2079.
11. Egger, P., et al., *YSZ freestanding films from hybrid polymer–oxide composites by the sol–gel process: Influence of polymer features on ceramic microstructure*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. **25**(12): p. 2647-2650.
12. Hassini, A., et al., *Upshift of ferromagnetic–paramagnetic phase transition temperature of La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Ru_xO₃ probed by electron spin resonance*. *Solid state sciences*, 2002. **4**(7): p. 907-910.
13. Bersani, D., et al., *Phase transformations in sol-gel prepared PbTiO₃*. *Journal of materials science*, 1996. **31**(12): p. 3153-3157.
14. Zhao, Q., W. Chen, and Q. Zhu, *Synthesis of various size CdS nanocrystals in pore of polyacrylamide gels at room temperature*. *Materials Letters*, 2003. **57**(11): p. 1756-1758.
15. Sugimoto, T., *Preparation of monodispersed colloidal particles*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1987. **28**: p. 65-108.
16. Fox, G., E. Breval, and R.E. Newnham, *Crystallization of nanometre-size coprecipitated PbTiO₃ powders*. *Journal of materials science*, 1991. **26**(10): p. 2566-2572.
17. Safari, A., et al., *0-3 PIEZOELECTRIC COMPOSITES PREPARED BY COPRECIPITATED PbTiO₃/3 POWDER*. 1987.
18. Turkey, A.O., et al., *Tailoring optical, magnetic and electric behavior of lanthanum strontium manganite La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM) nanopowders prepared via a co-precipitation method with different Sr²⁺ ion contents*. *RSC Advances*, 2016. **6**(22): p. 17980-17986.
19. Akbari-Fakhrabadi, A., et al., *Effect of rare earth dopants on structural and mechanical properties of nanoceria synthesized by combustion method*. *Materials Science and Engineering: A*, 2016. **649**: p. 168-173.
20. Mangalaraja, R. and S. Ananthakumar, *Kasimayan Uma, Romel M. Jimenez, Marta López and Carlos P. Camurri*. *Mater. Sci. Engg. A*, 2009. **517**: p. 91.
21. Mangalaraja, R., et al., *Electrical and thermal characterization of Sm³⁺ doped ceria electrolytes synthesized by combustion technique*. *Journal of alloys and compounds*, 2012. **510**(1): p. 134-140.
22. Mangalaraja, R., et al., *Microwave assisted combustion synthesis of nanocrystalline yttria and its powder characteristics*. *Powder Technology*, 2009. **191**(3): p. 309-314.
23. Marinšek, M., K. Zupan, and J. Maček, *Ni–YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis*. *Journal of power sources*, 2002. **106**(1-2): p. 178-188.
24. Wang, W., et al., *A comparison of LSM, LSF, and LSCo for solid oxide electrolyzer anodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. **153**(11): p. A2066-A2070.
25. Gan, L., et al., *Preparation of fine LaNiO₃ powder from oxalate precursors via reactions in inverse microemulsions*. *Materials chemistry and physics*, 1994. **37**(3): p. 263-268.
26. Bhaduri, S., *Combustion Synthesis: An Update*. *Ceramics and Composites Processing Methods*, 2012: p. 391.
27. Aruna, S.T. and A.S. Mukasyan, *Combustion synthesis and nanomaterials*. *Current opinion in solid state and materials science*, 2008. **12**(3-4): p. 44-50.
28. Parauha, Y.R., V. Sahu, and S. Dhoble, *Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge*. *Materials Science and Engineering: B*, 2021. **267**: p. 115054.

29. Durango-Petro, J., et al., *Fast Solution Synthesis of NiO-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} Nanocomposite via Different Approach: Influence of Processing Parameters and Characterizations*. Materials, 2021. **14**(12): p. 3437.
30. Villars, P. and K. Cenzual, *Pearson's crystal data: crystal structure database for inorganic compounds*, A.I.M. Park, Editor. 2022: Ohio USA.
31. Balzar, D. and H. Ledbetter, *Voigt-function modeling in Fourier analysis of size-and strain-broadened X-ray diffraction peaks*. Journal of Applied Crystallography, 1993. **26**(1): p. 97-103.
32. Pecharsky, V. and P. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. 2008: Springer Science & Business Media.
33. Ravi, S. and A. Karthikeyan, *Effect of calcination temperature on La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanoparticles synthesized with modified sol-gel route*. Physics Procedia, 2014. **54**: p. 45-54.
34. Gaur, A. and G. Varma, *Sintering temperature effect on electrical transport and magnetoresistance of nanophasic La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. **18**(39): p. 8837.
35. Alvarado-Flores, J. and L. Ávalos-Rodríguez, *Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)*. Revista mexicana de física, 2013. **59**(1): p. 66-87.
36. Lee, Y., et al. (2018). *High-performance anode-supported solid oxide fuel cells with preferentially oriented perovskite nanocolumns*. Nano Energy, 44, 363-369.
37. Tsekouras, G. A., et al. (2017). *Effect of crystal orientation on the electrical properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} thin films*. Journal of Materials Chemistry A, 5(18), 8709-8716.
38. Cherepanov, V., L.Y. Barkhatova, and V. Voronin, *Phase equilibria in the La–Sr–Mn–O system*. Journal of Solid State Chemistry, 1997. **134**(1): p. 38-44.
39. Takeda, Y., et al., *Phase relation in the system (La_{1-x}A_x)_{1-y}MnO_{3+z} (A= Sr and Ca)*. Materials research bulletin, 1991. **26**(2-3): p. 153-162.
40. Van Roosmalen, J., et al., *Phases in the perovskite-type LaMnO_{3+δ} solid solution and the La₂O₃-Mn₂O₃ phase diagram*. Journal of Solid State Chemistry, 1995. **114**(2): p. 516-523.
41. Zheng, F. and L.R. Pederson, *Phase behavior of lanthanum strontium manganites*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(8): p. 2810.
42. Coey, J. and M. Viret, *Molnár S v 1999*. Adv. Phys. **48**: p. 167-293.
43. Takeda, Y., et al., *O. Yamamoto, M. Mori, C. Asakawa, and T. Abe*. MRS Bull, 1991. **26**: p. 153.
44. Rørmark, L., et al., *Oxygen stoichiometry and structural properties of La_{1-x}A_xMnO_{3±δ} (A= Ca or Sr and 0≤ x≤ 1)*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(4): p. 1058-1067.
45. Kikuchi, K., et al., *Syntheses and Magnetic Properties of La_{1-x}Sr_xMnO_y (0.5≤ x≤ 1.0) Perovskite*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **146**(1): p. 1-5.
46. Gholizadeh, A., et al., *Calcium and strontium substituted lanthanum manganite–cobaltite [La_{1-x}(Ca, Sr)_xMn_{0.5}Co_{0.5}O₃] nano-catalysts for low temperature CO oxidation*. Ceramics International, 2016. **42**(10): p. 12055-12063.
47. Saleem, M. and D. Varshney, *Structural, thermal, and transport properties of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ nanoparticles synthesized via the sol–gel auto-combustion technique*. RSC Advances, 2018. **8**(3): p. 1600-1609.
48. Yu, M., et al., *Novel synthesis and magnetocaloric assessment of functional oxide perovskites*. Materials Science and Engineering: B, 2003. **97**(3): p. 245-250.

49. Poirson, A., et al., *A dilatometric study of the La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ sintering behaviour*. Solid State Ionics, 1997. **99**(3-4): p. 287-295.
50. Triana, C., D.L. Téllez, and J. Roa-Rojas, *Synthesis process and structural characterization of the Sr₂EuRuO₆ complex perovskite*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **516**: p. 179-185.
51. Ehi-Eromosele, C., et al., *Structural and magnetic characterization of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanoparticles obtained by the citrate-gel combustion method: Effect of fuel to oxidizer ratio*. Ceramics International, 2016. **42**(1): p. 636-643.
52. Pacheco, A.C. and J.G. Cuaspuda, *Síntesis y caracterización del sistema La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃*. Revista Ciencia en Desarrollo, 2015. **6**(2): p. 133-139.
53. Shinde, K., et al., *Combustion synthesis and characterization of perovskite La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **134**(2-3): p. 881-885.
54. Varshney, D. and N. Dodiya, *Electrical resistivity of the hole doped La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ manganites: Role of electron–electron/phonon/magnon interactions*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**(3): p. 896-904.
55. Wu, C., J. Qiu, and Y. He, *Relevancy of phase separation between electrical and thermal properties in La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ thin films*. Physica B: Condensed Matter, 2011. **406**(10): p. 1886-1889.
56. Zhu, N. and Y.J. Liu. *Prediction of the Magneto-Resistance of La_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ and La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ via Temperature and Magnetic Field*. in *Advanced Materials Research*. 2013. Trans Tech Publ.
57. Afje, F.R. and M. Ehsani, *Size-dependent photocatalytic activity of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis*. Materials Research Express, 2018. **5**(4): p. 045012.
58. Rashad, M., A. Turkey, and A. Kandil, *Optical and electrical properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanopowders at different Sr²⁺ ion content*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013. **24**(9): p. 3284-3291.

Material Suplementario

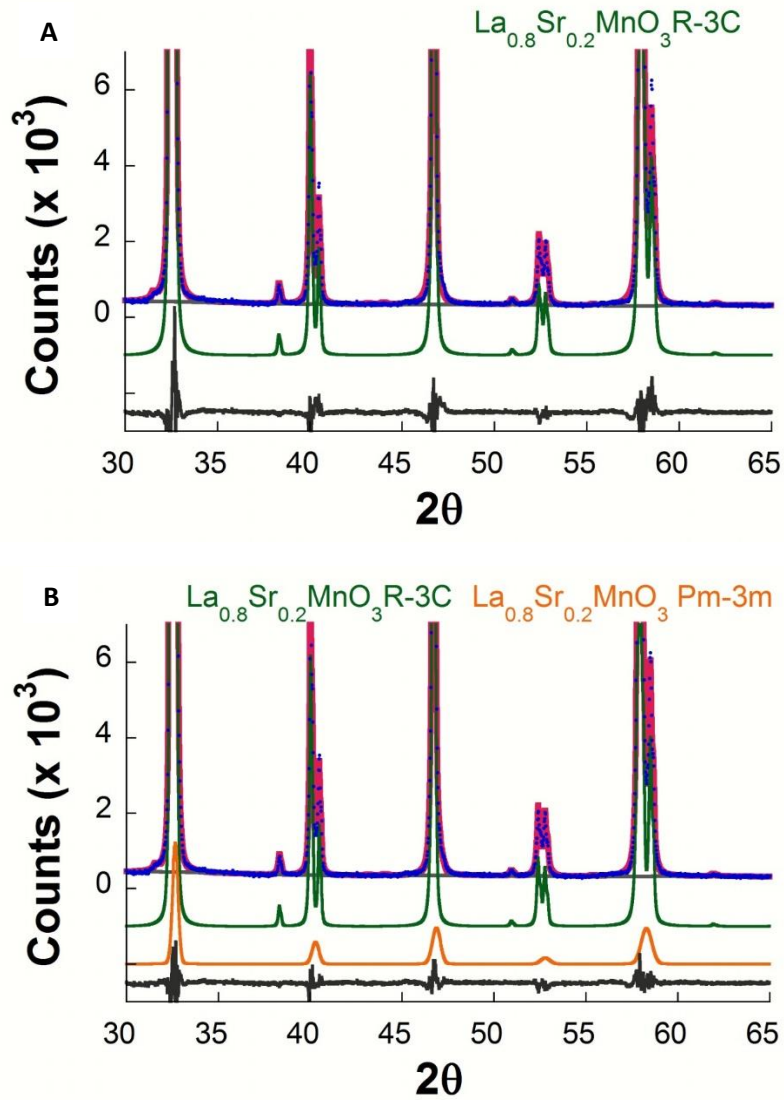


Fig. S1: Refinamiento de Rietveld de los patrones de DRX de LSM1300-4h considerando (a) sólo el romboédrico R-3c y (b) también los polimorfos cúbicos Pm-3m de la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. La diferencia entre los datos experimentales y el patrón simulado ajustado se representa como una línea gris continua en la parte inferior. (Círculos azules: Datos experimentales; Línea sólida verde: Fase romboédrica; Línea sólida naranja: fase cúbica; Línea sólida roja: Datos ajustados).

6. Evaluación de las propiedades estructurales y funcionales de La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ Perovskita Preparada por el Método de Combustión de Solución Rápida de combustión rápida.

6.1. Introducción

Las perovskitas son una clase de materiales cerámicos funcionales que pueden caracterizarse a grandes rasgos por la fórmula general ABX₃, donde X denota un haluro (Cl, Br o I) o un ión oxígeno, que puede subdividirse a su vez en haluros y/u óxidos de perovskita. Los haluros de perovskita se utilizan ampliamente en dispositivos optoelectrónicos y en células solares de perovskita debido a su gran absorción óptica, buena movilidad de los portadores de carga y baja brecha de banda óptica (1.2-1.4 eV) [1]. Una perovskita con óxidos suele denominarse estructura ABO₃ o A₂BO₄. Un catión más grande, A, está situado en el borde central de la estructura en una celda unitaria cristalina cúbica perfecta de perovskita, mientras que un catión más pequeño, B, está situado en el centro del octaedro. Ambos cationes están unidos por el anión O [2]. Un catión, que tiene 12 átomos de oxígeno para su coordinación, puede ser de tierras raras, alcalino o alcalinotérreo. Cualquier ión de metal de transición de una configuración 3d, 4d o 5d puede ser el catión B, que está rodeado por seis átomos de oxígeno en coordinación octaédrica. Mientras que el catión B se encarga de la actividad catalítica en la estructura perovskita, el catión A desempeña una función crucial en la estabilización de la estructura. Como se ha indicado anteriormente, la capacidad de modificar las características catalíticas de una estructura de perovskita mediante la sustitución parcial o completa de los cationes A y B permite un mejor ajuste a las aplicaciones catalíticas requeridas [3,4]. En muchos campos, como las pilas de combustible de óxido sólido y las electrolíticas (SOFC y SOEC, respectivamente) [5], las células solares [1,6], las membranas cerámicas [7,8], la catálisis heterogénea [3,9], la fotocatálisis [10,11], la división del agua [12], los refrigeradores magnéticos [13], los biomateriales y los fármacos inteligentes [14], esta clase de material ha mostrado signos de desarrollo. Su estructura y propiedades únicas incluyen conductividad electrónica e iónica, superconductividad, piezoelectricidad, propiedades magnéticas y actividad catalítica [15]. Desde que Libby [16] y Voorhoeve et al. [17] estudiaron por primera vez las perovskitas a principios de la década de 1970, los óxidos de tipo perovskita han ganado una enorme atención como catalizadores viables para aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía. Desde entonces, se ha producido un enorme aumento de las investigaciones sobre las perovskitas como catalizadores o precursores catalíticos. Además, debido a su capacidad para mantener muchas vacantes de oxígeno, son opciones deseables para electrodos en aplicaciones de SOFC. aplicaciones SOFC.

La microestructura y la composición de los materiales de los electrodos tienen un gran impacto en el rendimiento de las pilas de combustible SOFC. Los materiales que pueden emplearse están limitados por las altas temperaturas y la presencia de atmósferas oxidantes o reductoras. Los óxidos de perovskita pueden funcionar como catalizadores en procesos de oxidación y reducción, que dependen en gran medida de la estructura de bandas y de la densidad de estados [18]. En la actualidad, las SOFC de mayor rendimiento en el sector comercial se componen principalmente de conductores de iones de oxígeno formados por óxidos de perovskita como La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF) o La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSM) e Y₂O₃-ZrO₂ (YSZ), etc., como cátodo compuesto [19-23]. Estos materiales catódicos presentan polarización, que es la causa principal de la pérdida de energía y de la baja estabilidad operativa de las SOFC [24]. Además, el elevado coste de las SOFC se debe principalmente al alto coste de producción de los LSM [25]. Como resultado, una de las principales

áreas de investigación en las SOFC es la síntesis de aproximaciones a estos materiales de óxido de perovskita con el fin de compensar sus muchas desventajas [26], que incluyen el coste, así como problemas estructurales, morfológicos, eléctricos, térmicos, magnéticos, etc.

En la generación actual de pilas de combustible SOFC, se suele utilizar una composición nominal de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$). Los materiales magnetorresistentes masivos se aplican para otro uso para los compuestos del grupo de la manganita de lantano dopada [27,28]. El uso de materiales incluidos en esta categoría se ve influido por su microestructura final, tamaño de grano, tamaño de poro y distribución del tamaño de poro, además de sus propiedades químicas, estructurales y termodinámicas [29-31]. La distribución del tamaño de los poros es crucial tanto para la permeabilidad del gas oxígeno como para la conversión del oxígeno en iones oxígeno, especialmente en dispositivos SOFC con diseños tubulares en los que el LSM sirve tanto de cátodo como de tubo de soporte. Para predecir el resultado de la reacción cuando el electrolito interactúa con el sistema La-Mn-Zr-O, también debe investigarse la homogeneidad del LSM [31]. En el proceso tradicional de síntesis cerámica, que se basa en la difusión de los componentes en su estado sólido a altas temperaturas, estas características dependen de los parámetros de procesado pero son difícilmente ajustables. Por lo tanto, la creación de métodos de síntesis novedosos, rápidos y asequibles para su uso a escala comercial, junto con la aplicación de herramientas para evaluar la eficacia del procesado, es de suma importancia para mejorar el rendimiento de los electrodos en las SOFC y su actividad catalítica en aplicaciones energéticas.

Debido a su simplicidad, rentabilidad y alta calidad del producto final, la síntesis por combustión en solución, que se ha utilizado para preparar una variedad de compuestos para aplicaciones tecnológicas, particularmente en el desarrollo de componentes de SOFC con la composición y estructura deseadas, es una buena opción en esta situación [32-35]. Así, en esta investigación, se buscó obtener un material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ con estructura de óxido de perovskita utilizando el método de síntesis de combustión rápida mediante la disolución de nitratos metálicos en una solución acuosa y su posterior combustión directa en un solo paso durante sólo 10 min, obteniendo una espuma de polvo que fue molida en un mortero de ágata y posteriormente calcinada a temperaturas de 1400, 1450, o 1500°C durante 8 h. Se examinaron minuciosamente la formación de fases, la forma, la estructura cristalina, la estabilización y las características eléctricas y ópticas de los materiales de perovskita LSM ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) preparados.

6.2. Materiales y Métodos

El desarrollo de la síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ por el método de combustión rápida en solución comenzó con el uso de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99.99%, Sigma-Aldrich, San Luis, MO, EE.UU.) como combustible en la proporción estequiométrica deseada de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Merck, Darmstadt, Alemania), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.8%, Sigma-Aldrich, San Luis, MO, EE.UU.), y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (97%, Sigma Aldrich, San Luis, MO, EE.UU.) como precursores (Tabla 6.1). Estos materiales se mezclaron en 50 mL de agua y se agitaron a temperatura ambiente durante 1 h. A continuación, la solución se quemó a 500 °C durante 10 min en un horno Nabertherm, LT 40/12 (Lilienthal, Alemania), generando una combustión rápida. Por último, el polvo espumado se molió en un mortero de ágata y se calcinó a diferentes temperaturas de 1400, 1450 o 1500 °C durante 8 h.

Tabla 6.1: Cantidad de material precursor para el desarrollo de la síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

Precursores	Cantidad (g)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.348
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.765
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.268
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2.217

Además, se fabricaron pastillas de 11,5 mm de diámetro y 1 mm de grosor a partir del polvo comburente compactándolas a 10,000 Lb durante 1 min. Por último, los gránulos se sinterizaron a las mismas temperaturas de 1400, 1450 y 1500°C. La codificación de las muestras se encuentra en la tabla 6.2.

Tabla 6.2: Nomenclaturas y parámetros de las muestras $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

Temperatura, °C	Tiempo (min/h)	Nomenclaturas
500	5min	LSM500
1400	8	LSM1400
1450	8	LSM1450
1500	8	LSM1500

La estructura cristalina y la fase de los elementos presentes en los polvos calcinados de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ se obtuvieron mediante difractor de rayos X (Bruker AXS, D4 Endeavor, Bremen, DE) con 40 kV, 20 mA y 0.1542 nm Cu-K α con un rango angular de 2θ de 20° a 70° a 0,02°/paso y 1 s/paso. Además, se realizó el análisis de Rietveld de los patrones de DRX para obtener la información microestructural utilizando el software TOPAS (Bruker AXS) versión 4.2. La morfología, estructura y composición del material se observaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Tescan, Vega 3 Easyprobe SBU, República Checa) equipado con un detector de rayos X de energía dispersiva (EDS). Además, se midieron la densidad aparente y la porosidad mediante el método de Arquímedes. Las propiedades ópticas de los materiales se midieron con un espectrofotómetro UV-vis (Shimadzu UV-2600, Japón). La resistividad en función de la temperatura (50-700°C) se examinó utilizando el método convencional de cuatro sondas colineales con Keithley 4200-SCS. Además, se evaluó la microdureza mecánica a temperatura ambiente de los materiales utilizando un microdurómetro Zwick/Roell 8187.5 ZHU.

6.3. Resultados y Discusión

La figura 6.1 muestra los patrones de DRX de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ calcinado (LSM500) y calcinado a 1400, 1450 y 1500 °C (LSM1400, LSM1450 y LSM1450, respectivamente). El patrón LSM500 presentaba múltiples picos debidos a las impurezas presentes en la muestra, que no se observaron en las muestras calcinadas. Además, observamos un aumento en la intensidad de los picos de difracción de las muestras calcinadas a 1450 y 1500 °C y picos más estrechos; esto estaba relacionado con la mayor cristalinidad [36]. Del mismo modo, las muestras LSM1400, LSM1450 y LSM1500 mostraron

picos similares a los de informes anteriores [37-39] para una sola fase, que corresponde a la perovskita monofásica $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ hexagonal R-3C (JCPDS No.: 98-009-9555). Experiencias anteriores han demostrado la existencia de polimorfos con composiciones nominales idénticas durante la formación de la fase LSM con este método de síntesis [40,41]. Para estudiar en detalle las propiedades estructurales de las muestras, se realizaron refinamientos de Rietveld utilizando el software TOPAS (Bruker AXS) con la función de doble Voigt[42].

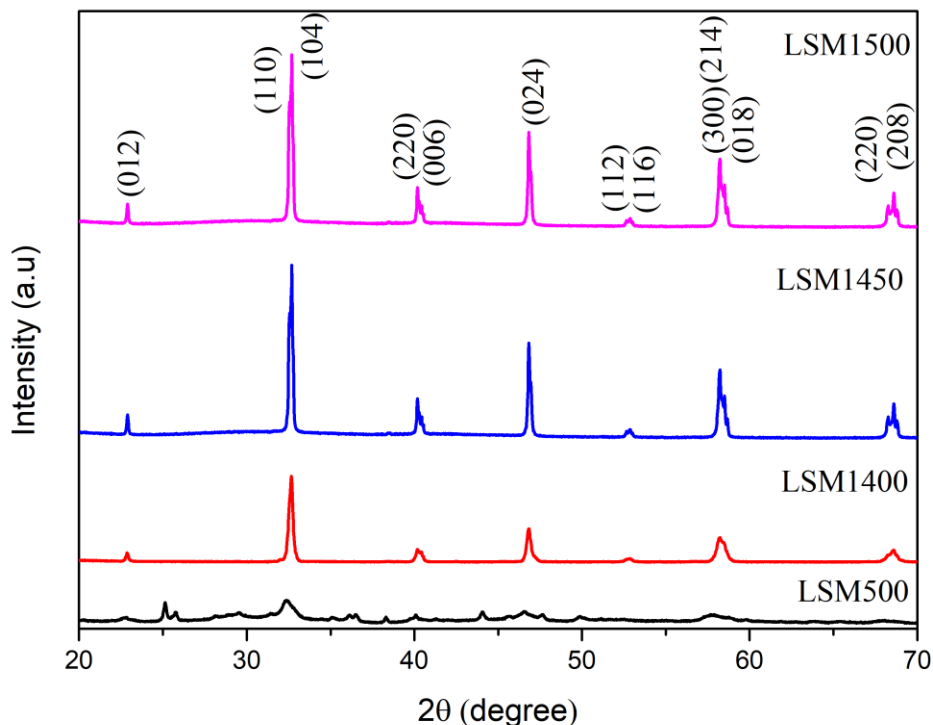


Fig 6.1: Patrones de DRX de polvos de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ combustionado y calcinado a 1400, 1450 y 1500°C por 8h.

Para la muestra LSM1400, los datos de DRX se modelaron con la simetría del grupo espacial R-3c como fase principal de la perovskita. El polimorfo Pm-3m se incluyó como segunda fase en el refinamiento; esto mejoró significativamente el ajuste (bondad de ajuste [GoF]). La diferencia entre los datos experimentales y el patrón simulado ajustado se presenta como un continuo. La figura S1 del material suplementario muestra la línea gris como el mejor ajuste que sugiere la coexistencia de dos polimorfos distintos de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ en la muestra LSM1400 que presenta el grupo espacial, 96.29% de R 3c y 3.71% de fases Pm-3m. Esto se debe probablemente a que las perovskitas LaMnO_3 adoptan una estructura cúbica Pm-3m altamente simétrica a temperaturas elevadas [42,43]. Islam et al. explicaron que estas perovskitas de tipo ABO_3 pueden desviarse de la estructura cúbica ideal debido a distorsiones en los octaedros BO_6 rígidos, es decir, por cambios en las longitudes de los enlaces B-O, generando flexibilidad en la distorsión antisimétrica de tipo Jahn- Teller de los octaedros BO_6 [44].

Así, a medida que disminuye la temperatura, el octaedro MO₆ que comparte las esquinas en esta estructura puede inclinarse, dando lugar a la transición polimórfica a la simetría inferior. Estas distorsiones son inducidas por enlaces de valencia, degeneraciones orbitales, distorsiones polares, fluctuaciones de valencia, etc. Por lo tanto, el tratamiento térmico aplicado a las muestras es un factor crucial que influye en la segregación de fases. Esto se puso de manifiesto en las muestras LSM1450 y LSM1500, que mostraron un ajuste satisfactorio con una única fase R-3c uniforme. El polvo LSM1500 mostró una mejora en el GoF con respecto a la muestra LSM1450, mostrando una variación en los parámetros de red con la temperatura, de acuerdo con la bibliografía [38,41,43,44]. La cuantificación de fases y los parámetros microestructurales del refinamiento de Rietveld se muestran en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3: Análisis cuantitativo y parámetros microestructurales obtenido luego del refinamiento Rietveld de las muestras LSM.

Muestra	Fases	Peso. %	Parámetros de red (Å)	O(18e)-Posición (x)	Tamaño de cristalita (nm)	R-factors
LSM1400	La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ S.G: R-3c	96.29%	a= b=5.487(2) c= 13.352(3)	0.4516(1)	> 150	R _{exp} = 5.15 R _{wp} =9.13 GoF= 1.66
	S.G: Pm-3m	3.71%	a= 3.873(1)		> 150	
LSM1450	La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ S.G: R-3c	100%	a=b= 5.486(2) c= 13.354(3)	0.4665(1)	> 150	R _{exp} = 2.61 R _{wp} = 4.41 GoF= 2.11
LSM1500	La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ S.G: R-3c	100%	a=b= 5.484(2) c= 13.346(3)	0.4686(1)	>150	R _{exp} = 2.90 R _{wp} =4.39 GoF= 1.51

Además, a través de este análisis, fue posible identificar la no existencia de la fase SrO, ya que es un fenómeno indeseable destacado en la literatura para perovskitas [45-48], ya que puede conducir a una menor conductividad electrónica. Squizzato et al. [48] explicaron que el metal de transición B-sitio de las perovskitas juega un papel fundamental en la actividad catalítica, por lo que es necesario preservar la estructura pura LSM para optimizar sus propiedades de reducción de oxígeno en la SOFC. Con la ausencia de la fase SrO en todos los materiales desarrollados por el método de combustión rápida, es evidente que esta ruta de síntesis, y en particular el material LSM1500, ofrece una disposición cristalina prometedora para su uso como material catalítico en la SOFC.

Es bien sabido que las propiedades catalíticas de un material están estrechamente relacionadas con la morfología de sus partículas [49,50]. El efecto morfológico juega un papel fundamental en el rendimiento de los materiales constituyentes de la SOFC, y la existencia de diferentes morfologías puede jugar un papel importante en la influencia del rendimiento de los catalizadores en particular de las perovskitas. Por ello, la morfología de los polvos sintetizados y calcinados se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), y las imágenes se muestran en la Figura 6.2. En el LSM500 (Figura 6.2A), la falta de ordenación de su estructura se refleja en el SEM porque no presenta límites de grano, lo que implica la no formación de granos definidos. Sin embargo, el efecto de la calcinación trae como consecuencia morfológica la evidencia de límites de grano claros, un aumento del tamaño de grano y una disminución de la porosidad, como se corrobora en la Figura

6.2B-D. A medida que aumenta la temperatura de calcinación, la distribución del tamaño de grano aumenta significativamente hasta presentar aglomerados de hasta 3000 nm en la muestra LSM1500.

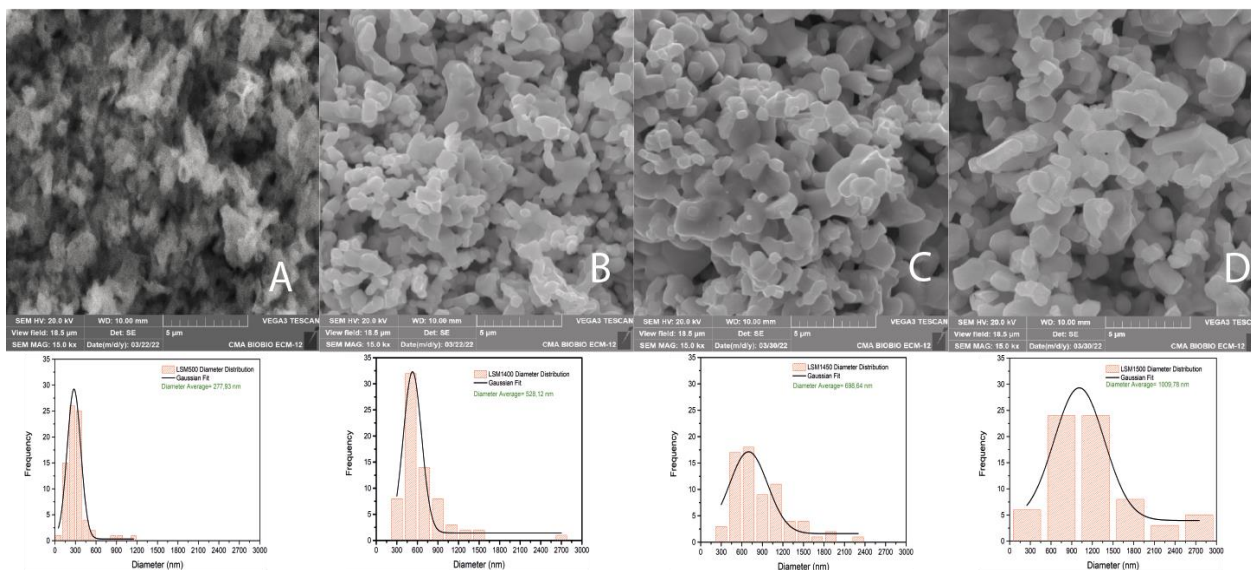


Fig 6.2: Imágenes SEM y distribución granulométrica correspondiente de los polvos LSM calcinados y calcinados: (A) LSM500, (B) LSM1400, (C) LSM1450, y (D) LSM1500.

La muestra preparada presentaba una distribución granulométrica más regular que el material del que se había informado anteriormente, con una composición química diferente. La regularidad de las partículas redundaría en mejoras en la actividad catalítica debido a la facilidad de transferencia de carga por la generación de poros con tamaños y volúmenes más homogéneos [48,50]. Los tamaños medios de grano coinciden con los de la bibliografía para la composición de la perovskita sintetizada [38,39,51]. Además, estas imágenes SEM revelaron que estos granos estaban compuestos por La, Sr, Mn, y O en porcentaje estequiométrico en peso (Tabla 6.4). La comparación entre los valores teóricos y experimentales de las muestras preparadas analizadas por EDS exhibió un control estequiométrico razonable en el proceso de síntesis de los materiales (Material Suplementario Figura S2). Se corroboró el efecto de la calcinación en la optimización de la estequiometría deseada, ya que el aumento de la temperatura de calcinación hizo que las diferencias entre los valores teóricos y experimentales se redujeran considerablemente [40,41].

La tabla 6.5 muestra la densidad aparente y la porosidad comparadas con el tamaño de grano y la microdureza de las muestras. La medición por el método de Arquímedes lo ratificó, lo que se observa en el SEM y el EDS, mostrando que a medida que aumentaba la temperatura disminuía la porosidad. El tamaño de grano se hizo más prominente, el material era más denso, y la microdureza aumentó hasta 0.4 GPa para el LSM1500.

Tabla 6.4: Porcentaje estequiométrico en peso de las muestras de polvo de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ calcinadas a diferentes temperaturas.

Muestra	Átomo	La	Sr	Mn	O
	Estequiometría	0.6	0.4	1	3
LSM1400	Peso. % (Expe.)	38.59	15.04	24.86	21.51
	Peso. % (Teo.)	37.66	15.84	24.82	21.68
	Diferencia (%)	2.47	5.07	0.16	0.78
LSM1450	Peso. % (Expe.)	35.45	15.05	24.17	25.33
	Peso. % (Teo.)	37.66	15.84	24.82	21.68
	Diferencia (%)	5.87	4.99	2.62	16.84
LSM1500	Peso. % (Expe.)	38.33	15.44	24.34	21.89
	Peso. % (Teo.)	37.66	15.84	24.82	21.68
	Diferencia (%)	1.78	2.53	1.93	0.97

En la figura 6.3 se muestra la variación de la resistividad en función de la temperatura. La medida se realizó mediante la técnica de cuatro sondas colineales, con una tensión continua que oscilaba entre -3 y 3 mV con un paso de 2×10^{-6} V, midiendo la corriente obtenida y obteniendo la resistividad punto a punto según la ley de Ohm. Todas las muestras evaluadas mostraron una rápida disminución de la resistividad con el aumento de la temperatura, típica de las muestras LSM [52,53], asociada al aumento de la movilidad de los portadores de carga debido a salto de electrones de Mn^{3+} a Mn^{2+} .

Tabla 6.5: Propiedades mecánicas y físicas de muestras de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ obtenidas a diferentes temperaturas de calcinación.

Muestras	LSM1400	LSM1450	LSM1500
Dureza (GPa)	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Densidad Bulk (g/cm^3)	6.20	4.58	4.75
Porosidad aparente (%)	3.9	21.9	10.3
Promedio tamaño de grano (nm)	528	696	1010

El efecto de la calcinación también fue visible, ya que la muestra LSM1500 presentó el gradiente de decaimiento de resistividad más pronunciado en comparación con las muestras calcinadas a una temperatura inferior (1400 y 1500°), con una resistividad inferior de $1.1 \Omega\text{-cm}$ a una temperatura de

550 °C. Esto se asocia con la íntima relación entre la resistividad y el tamaño de grano para las muestras LSM [41,52-55]. Además, no se observaron diferencias entre las muestras sintetizadas mediante el enfoque de combustión rápida en solución.

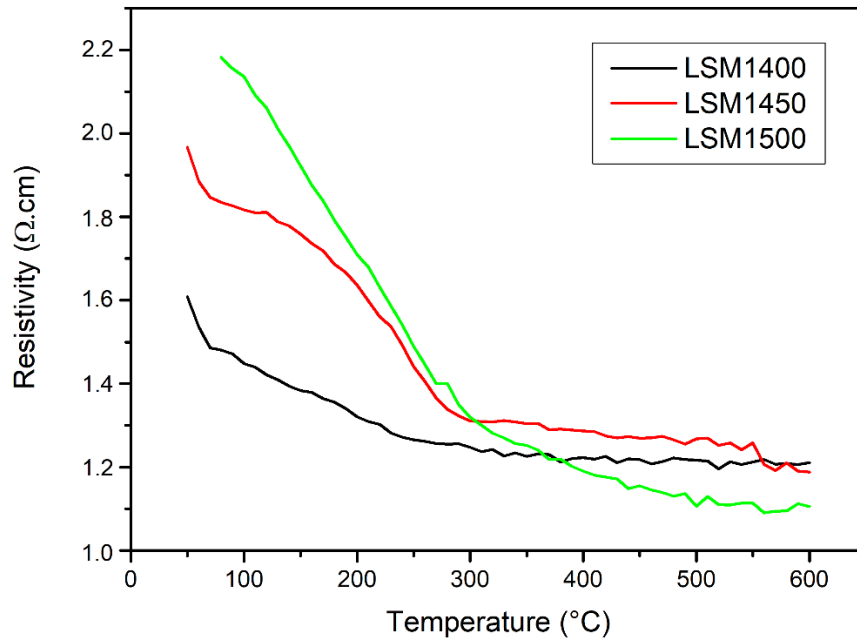


Fig 6.3: Variación de la resistividad con la temperatura de las muestras calcinadas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$.

La absorción óptica de las muestras y la energía de banda prohibida (E_g) se evaluaron utilizando la teoría de Wood-Tauc [56,57] representada en la Figura 6.4. La respuesta óptica de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ se mostró claramente en el rango de longitudes de onda de 500 a 800 nm, lo que concuerda estrechamente con otras investigaciones [58], con un segundo rango de absorción de 460 nm a 480 nm.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

La muestra calcinada a 1500 °C (LSM1500) mostró una mejor respuesta óptica que las calcinadas a temperaturas inferiores (1400 y 1450 °C), posiblemente debido a su mejor disposición cristalina y morfológica [41,56,57,59]. La relación entre la energía de band gap y el coeficiente de absorción según la teoría de Wood-Tauc se formula mediante la Ecuación (1), donde α es el coeficiente de absorción; $h\nu$ es la energía fotónica; y A es una constante que depende de la masa efectiva de electrones, huecos e índice de refracción del material. Los valores de band gap calculados oscilaron entre 3.71 y 3.95 eV, que se aproximan a los valores existentes para estos materiales de perovskita [57,60-62]. Sin embargo, el cambio en la energía de band-gap se atribuye a la diferencia en la relación Mn^{4+} a Mn^{3+} en función de la relación La/Sr y del proceso de calcinación. Dado que el Sr^{3+} sustituyó al La^{2+} , el tratamiento térmico dio lugar a un producto fuera de estequiometría; por lo tanto, el Mn^{3+} debe oxidarse a Mn^{4+} para mantener la neutralidad de carga.

Es importante señalar que estos valores de brecha de banda profundizan en la versatilidad del material LSM sintetizado de este modo. Además de ser un buen catalizador para la SOFC, podría ser

un candidato adecuado para procesos de fotocatalisis o para desarrollar dispositivos optoelectronicos de alta frecuencia, ya que los valores de band gap de los materiales se obtienen por encima de 2 eV y valores de absorción de 500 a 700 nm [10,11,57,63,64].

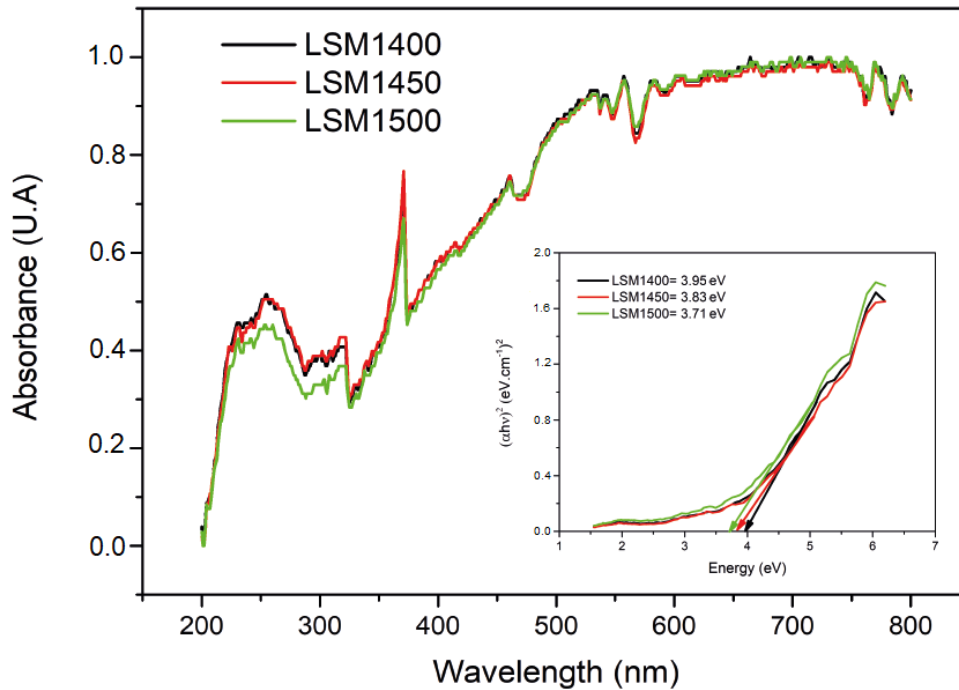


Fig 6.4: Absorbancia óptica y espectros de banda prohibida de las muestras de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ calcinadas a diferentes temperaturas (1400, 1450 o 1500 °C).

6.4. Conclusiones

Se comprobó que la síntesis de combustión rápida en solución era una forma alternativa de obtener el compuesto perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ mediante tratamiento térmico a 1400, 1450 o 1500 °C durante 8 h. Los resultados obtenidos por DRX indicaron que todas las muestras presentaban la estructura cristalina primaria hexagonal (R-3c). La muestra monofásica con la mejor disposición cristalina se encontró en LSM1500, con un tamaño de cristalito >150 nm. La muestra LSM1400, analizada mediante el análisis de Rietveld de los datos de DRX, mostró la coexistencia de las fases R-3c y Pm-3m, corroborando la descripción proporcionada para otras composiciones con el mismo método de síntesis. Las imágenes SEM mostraron la influencia del tratamiento térmico aplicado a las muestras, ya que existía una estrecha relación entre la temperatura de calcinación, el tamaño de grano y la formación de aglomerados. El tamaño medio de grano de la muestra LSM1500 era de 1010 nm, y la formación de aglomerados alcanzaba los 3 μm . Como era de esperar, la porosidad disminuyó al aumentar la temperatura de calcinación, y la dureza alcanzó un valor máximo de 0.40 GPa. El análisis EDS mostró una estrecha relación entre el tratamiento térmico aplicado y la optimización de la estequiometría. La dependencia de la resistividad con la temperatura para las muestras de LSM mostró una disminución de la resistividad con el aumento de la temperatura, alcanzando una resistividad de aproximadamente 1.1 $\Omega\cdot\text{cm}$ para la muestra calcinada a 1500 °C, que puede ser un material de electrodo adecuado para SOFCs. Además, la respuesta óptica de las

muestras fabricadas se produce en el rango de longitudes de onda de 500 a 800 nm, y los valores de la brecha de banda calculados oscilan entre 3.71 y 3.95 eV, lo que demuestra que el compuesto de perovskita sintetizado puede ser un candidato adecuado para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de alta frecuencia.

Bibliografía

1. Pitaro, M.; Tekelenburg, E.K.; Shao, S.; Loi, M.A. Tin halide perovskites: From fundamental properties to solar cells. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2105844.
2. Zhu, H.; Zhang, P.; Dai, S. Recent Advances of Lanthanum-Based Perovskite Oxides for Catalysis. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6370–6385.
3. Zhu, J.; Li, H.; Zhong, L.; Xiao, P.; Xu, X.; Yang, X.; Zhao, Z.; Li, J. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2917–2940.
4. Royer, S.; Duprez, D.; Can, F.; Courtois, X.; Batiot-Dupeyrat, C.; Laassiri, S.; Alamdari, H. Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10292–10368.
5. Hussain, S.; Yangping, L. Review of solid oxide fuel cell materials: Cathode, anode, and electrolyte. *Energy Transitions* **2020**, *4*, 113–126.
6. Su, C.; Wang, W.; Shao, Z. Cation-Deficient Perovskites for Clean Energy Conversion. *Accounts Mater. Res.* **2021**, *2*, 477–488.
7. Athayde, D.D.; Souza, D.F.; Silva, A.M.; Vasconcelos, D.; Nunes, E.H.; da Costa, J.C.; Vasconcelos, W.L. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 6555–6571.
8. Wang, Z.; Li, Z.; Cui, Y.; Chen, T.; Hu, J.; Kawi, S. Highly efficient NO decomposition via dual-functional catalytic perovskite hollow fiber membrane reactor coupled with partial oxidation of methane at medium-low temperature. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 9937–9946.
9. Hwang, J.; Rao, R.R.; Giordano, L.; Katayama, Y.; Yu, Y.; Shao-Horn, Y. Perovskites in catalysis and electrocatalysis. *Science* **2017**, *358*, 751–756.
10. Xu, Y.F.; Yang, M.Z.; Chen, B.X.; Wang, X.D.; Chen, H.Y.; Kuang, D.B.; Su, C.Y. A CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dot/Graphene Oxide Composite for Photocatalytic CO₂ Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5660–5663.
11. Zhu, Y.; Liu, Y.; Miller, K.A.; Zhu, H.; Egap, E. Lead Halide Perovskite Nanocrystals as Photocatalysts for PET-RAFT Polymerization under Visible and Near-Infrared Irradiation. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 725–730.
12. Sun, H.; Dai, J.; Zhou, W.; Shao, Z. Emerging Strategies for Developing High-Performance Perovskite-Based Materials for Electrochemical Water Splitting. *Energy Fuels* **2020**, *34*, a 10547–10567.
13. Yu, B.F.; Gao, Q.; Zhang, B.; Meng, X.Z.; Chen, Z. Review on research of room temperature magnetic refrigeration. *Int. J. Refrig.* **2003**, *26*, 622–636.
14. Biswas, S.; Keshri, S.; Goswami, S.; Isaac, J.; Ganguly, S.; Perov, N. Antibiotic loading and release studies of LSMO nanoparticles embedded in an acrylic polymer. *Phase Transit.* **2016**, *89*, 1203–1212.
15. Žužić, A.; Ressler, A.; Macan, J. Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review. *Ceram. Int.* **2022**, *48*, 27240–27261.
16. Libby, W.F. Promising Catalyst for Auto Exhaust. *Science* **1971**, *171*, 499–500.
17. Voorhoeve, R.J.H.; Remeika, J.P.; Trimble, L.E. Defect Chemistry and Catalysis in Oxidation and Reduction over Perovskite-Type Oxides. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2006**, *272*, 3–21.
18. Hanif, M.B.; Rauf, S.; Motol, M.; Babar, Z.; Li, C.J.; Li, C.X. Recent progress of perovskite-based electrolyte materials for solid oxide fuel cells and performance optimizing strategies for energy storage applications. *Mat. Res. Bull.* **2022**, *146*, 111612.

19. Yang, G.; Su, C.; Shi, H.; Zhu, Y.; Song, Y.; Zhou, W.; Shao, Z. Towards reducing operation temperature of solid oxide fuel cells: Our past fifteen years of efforts in cathode development. *Energ. Fuel.* **2020**, *34*, 15169–15194.
20. Park, B.-K.; Barnett, S.A. Boosting solid oxide fuel cell performance via electrolyte thickness reduction and cathode infiltration. *J. Mater. Chem. A.* **2020**, *8*, 11626–11631.
21. Wang, W.; Mogensen, M. High-performance lanthanum-ferrite based cathode for SOFC. *Solid State Ion.* **2005**, *176*, 457–462.
22. Liu, J.; Zhou, M.; Zhang, Y.; Liu, P.; Liu, Z.; Xie, Y.; Cai, W.; Yu, F.; Zhou, Q.; Wang, X.; et al. Electrochemical Oxidation of Carbon at High Temperature: Principles and Applications. *Energy Fuels* **2017**, *32*, 4107–4117.
23. Wang, G.; Zhang, Y.; Han, M. Densification of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} interlayer to improve the stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} interface and SOFC. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *857*, 113591–113598.
24. Sun, C.; Hui, R.; Roller, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, *14*, 1125–1144.
25. Saha, S.; Ghanawat, S.J.; Purohit, R.D. Solution combustion synthesis of nano particle La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ powder by a unique oxidant-fuel combination and its characterization. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 1939–1943.
26. Tsvetkov, N.; Lu, Q.; Sun, L.; Crumlin, E.J.; Yildiz, B. Improved chemical and electrochemical stability of perovskite oxides with less reducible cations at the surface. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 1010–1016.
27. Jin, S.; Tiefel, T.H.; McCormack, M.; Fastneach, R.A.; Ramesh, R.; Clien, L.H. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science* **1994**, *264*, 413.
28. Mahesh, R.; Mahendiran, R.; Raychaudhuri, A.K.; Rao, C.N.R. Effect of particle size on the giant magnetoresistance of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2291.
29. Huang, Y.H.; Xu, Z.G.; Yan, C.H.; Wang, Z.M.; Zhu, T.; Liao, C.S.; Gao, S.; Xu, G.X. Soft chemical synthesis and transport properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ granular perovskites. *Solid State Commun.* **2000**, *114*, 43.
30. Zhang, N.; Ding, W.; Zhong, W.; Xing, D.; Du, Y. Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃. *Phys. Rev. B* **1997**, *B56*, 8138.
31. Yokokawa, H.; Sakai, N.; Kawada, T.; Dokiwa, M. Thermodynamic analysis on interface between perovskite electrode and YSZ electrolyte. *Solid State Ion.* **1990**, *40*, 398.
32. Mangalaraja, R.; Mouzon, J.; Hedström, P.; Camurri, C.P.; Ananthakumar, S.; Odén, M. Microwave assisted combustion synthesis of nanocrystalline yttria and its powder characteristics. *Powder Technol.* **2009**, *191*, 309–314.
33. Marinšek, M.; Zupan, K.; Maček, J. Ni-YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis. *J. Power Sources* **2002**, *106*, 178–188.
34. Wang, W.; Huang, Y.; Jung, S.; Vohs, J.M.; Gorte, R.J. A Comparison of LSM, LSF, and LSCo for Solid Oxide Electrolyzer Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2066–A2070.
35. Gan, L.M.; Chan, H.S.; Zhang, L.H.; Chew, C.H.; Loo, B.H. Preparation of fine LaNiO₃ powder from oxalate precursors via reactions in inverse micro emulsions. *Mater. Chem. Phys.* **1994**, *37*, 263–268.
36. Di Florio, G.; Macchi, E.G.; Mongibello, L.; Baratto, M.C.; Basosi, R.; Busi, E.; Caliano, M.; Cigolotti, V.; Testi, M.; Trini, M. Comparative life cycle assessment of two different SOFC-based cogeneration systems with thermal energy storage integrated into a single family house nanogrid. *Appl. Energ.* **2021**, *285–304*, 116378–116397.
37. Neagu, D.; Irvine, J.T. Structure and properties of La_{0.4}Sr_{0.4}TiO₃ ceramics for use as anode materials in solid oxide fuel cells. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5042–5053.

38. Raoufi, T.; Ehsani, M.; Khoshnoud, D.S. Critical behavior near the paramagnetic to ferromagnetic phase transition temperature in La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ ceramic: A comparison between sol-gel and solid state process. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 5204–5215.
39. Sanna, C.; Squizzato, E.; Costamagna, P.; Holtappels, P.; Glisenti, A. Electrochemical study of symmetrical intermediate temperature-solid oxide fuel cells based on La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} for operation in direct methane/air. *Electrochim. Acta* **2022**, *409*, 139939.
40. Durango-Petro, J.; Salvo, C.; Usuba, J.; Abarzua, G.; Sanhueza, F.; Mangalaraja, R.V. Fast Solution Synthesis of NiO-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} Nanocomposite via Different Approach: Influence of Processing Parameters and Characterizations. *Materials* **2021**, *14*, 3437.
41. Rendón, R.C.; Udayabhaskar, R.; Salvo, C.; Sepúlveda, E.; Rodríguez, J.J.; Camurri, C.P.; Viswanathan, M.R. Evaluation of La_{0.8} Sr_{0.2}MnO₃ perovskite prepared by fast solution combustion. *Ceram. Int.* **2022**, *48*, 35100–35107.
42. Balzar, D.; Ledbetter, H. Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 97–103.
43. Coey, J.M.D.; Viret, M.; Von Molnár, S. Mixed-valence manganites. *Adv. Phys.* **1999**, *48*, 167–293.
44. Islam, M.A.; Rondinelli, J.M.; E Spanier, J. Normal mode determination of perovskite crystal structures with octahedral rotations: Theory and applications. *J. Physics: Condens. Matter* **2013**, *25*, 175902.
45. Wu, Q.-H.; Liu, M.; Jaegermann, W. X-ray photoelectron spectroscopy of La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 1980–1983.
46. Caillol, N.; Pijolat, M.; Siebert, E. Investigation of chemisorbed oxygen, surface segregation and effect of post-treatments on La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ powder and screen-printed layers for solid oxide fuel cell cathodes. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 4641–4648.
47. Jiang, S. The electrochemical performance of LSM/zirconia–yttria interface as a function of a-site non-stoichiometry and cathodic current treatment. *Solid State Ionics* **1999**, *121*, 1–10.
48. Squizzato, E.; Sanna, C.; Glisenti, A.; Costamagna, P. Structural and catalytic characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ nanofibers for application in direct methane intermediate temperature solid oxide fuel cell anodes. *Energies*, 2021. **14**, p. 3602.
49. Xie, X.; Li, Y.; Liu, Z.-Q.; Haruta, M.; Shen, W. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods. *Nature* **2009**, *458*, 746–749.
50. Arandiyán, H.; Dai, H.; Deng, J.; Liu, Y.; Bai, B.; Wang, Y.; Li, X.; Xie, S.; Li, J. Three-dimensionally ordered macroporous La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ with high surface areas: Active catalysts for the combustion of methane. *J. Catal.* **2013**, *307*, 327–339.
51. Huang, F.; Sun, X.; Zheng, Y.; Xiao, Y.; Zheng, Y. Facile co precipitation synthesis of La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ perovskites with high surface area. *Mater. Lett.* **2018**, *210*, 287–290.
52. Saleem, M.; Varshney, D. Structural, thermal, and transport properties of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ nanoparticles synthesized via the sol–gel auto-combustion technique. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 1600–1609.
53. Shinde, K.P.; Thorat, N.D.; Pawar, S.S.; Pawar, S.H. Combustion synthesis and characterization of perovskite La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *134*, 881–885.
54. Varshney, D.; Dodiya, N. Electrical resistivity of the hole doped La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ manganites: Role of electron–electron/phonon/magnon interactions. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129*, 896–904.
55. Zhu, N.; Liu, Y.J. Prediction of the Magneto-Resistance of La_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ and La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ via Temperature and Magnetic Field. In *Advanced Materials Research*; Trans Tech Publications Ltd.: Bäch, Switzerland, 2013.
56. Rashad, M., A. Turkey, and A. Kandil, Optical and electrical properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanopowders at different Sr₂₊ ion content. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2013**, *24*, 3284–3291.

57. Turky, A.O.; Rashad, M.M.; Zaki, Z.I.; Ibrahim, I.A.; Bechelany, M. Tuning the optical and dielectric properties of calcium copper titanate $\text{Ca}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanopowders. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 18767–18772.
58. Cui, K.; Cheng, Y.; Dai, J.; Liu, J. Synthesis, characterization and microwave absorption properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ /polyaniline composite. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 810–816.
59. Afje, F.R.; Ehsani, M. Size-dependent photocatalytic activity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis. *Mater. Res. Express* **2018**, *5*, 045012.
60. Cesaria, M.; Caricato, A.P.; Leggieri, G.; Martino, M.; Maruccio, G. Optical response of oxygen deficient $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films deposited by pulsed laser deposition. *Thin Solid Film.* **2013**, *545*, 592–600.
61. Busse, P.; Yin, Z.; Mierwaldt, D.; Scholz, J.; Kressdorf, B.; Glaser, L.; Miedema, P.S.; Rothkirch, A.; Viehhaus, J.; Jooss, C.; Techert, S. Probing the surface of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ in water vapor by in situ photon-in/photon-out spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 7893–7902.
62. Liu, X.L.; Machida, A.M.; Moritomo, Y.M.; Ichida, M.I.; Nakamura, A.N. Room-temperature photo switching in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ film. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, L670.
63. de Jong, M.P.; Dediu, V.A.; Taliani, C.; Salaneck, W.R. Electronic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films for hybrid organic/inorganic spintronics applications. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 7292–7296.
64. Takenaka, K.; Sawaki, Y.; Shiozaki, R.; Sugai, S. Electronic structure of the double-exchange ferromagnet $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ studied by optical reflectivity. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 13864.

Material Suplementario

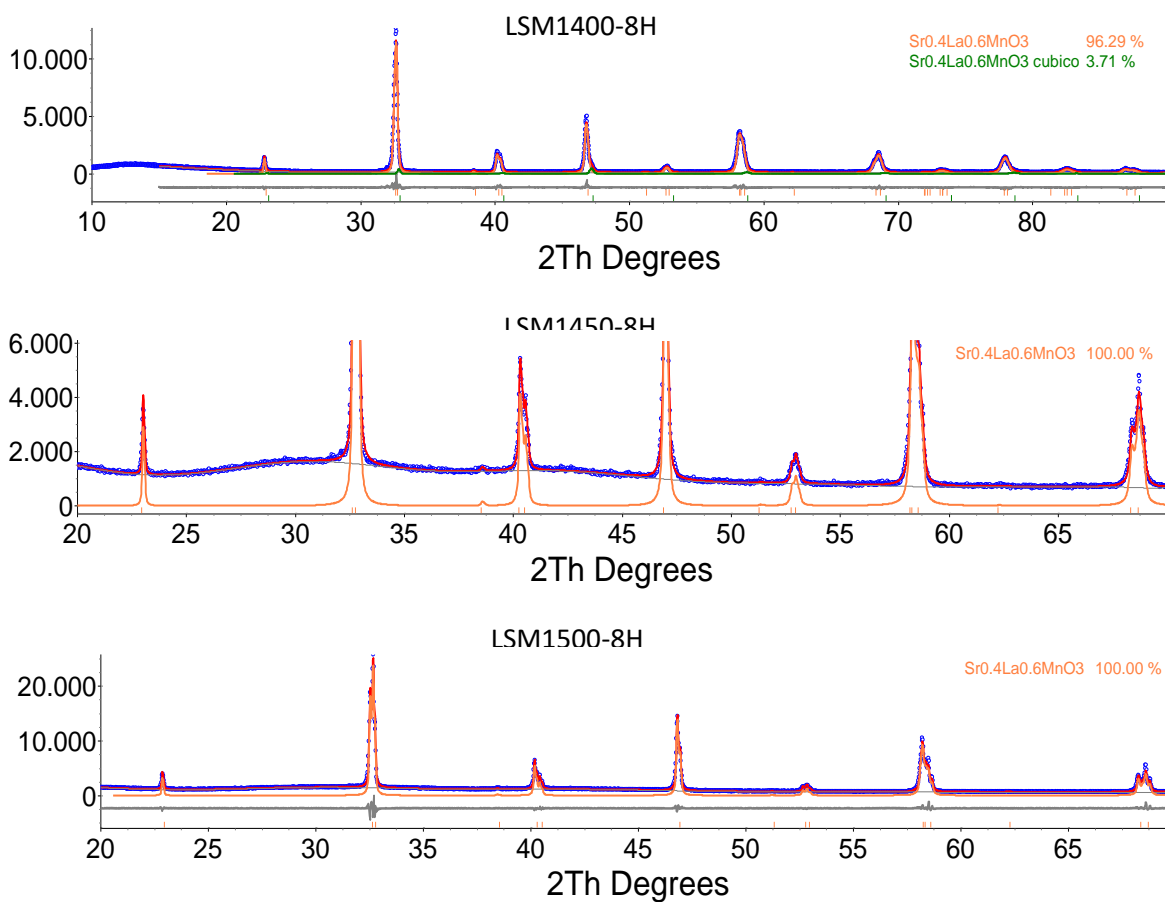


Fig. S1: Refinamiento de Rietveld de los patrones de DRX de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ considerando (a) sólo el romboédrico R-3c y (b) también los polimorfos cúbicos Pm-3m de la perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$. La diferencia entre los datos experimentales y el patrón simulado ajustado se representa como una línea gris continua en la parte inferior. (Círculos azules abiertos: Datos experimentales; Línea continua verde: Fase cúbica; Línea sólida naranja: Fase romboédrica; Línea continua roja: Datos ajustados).

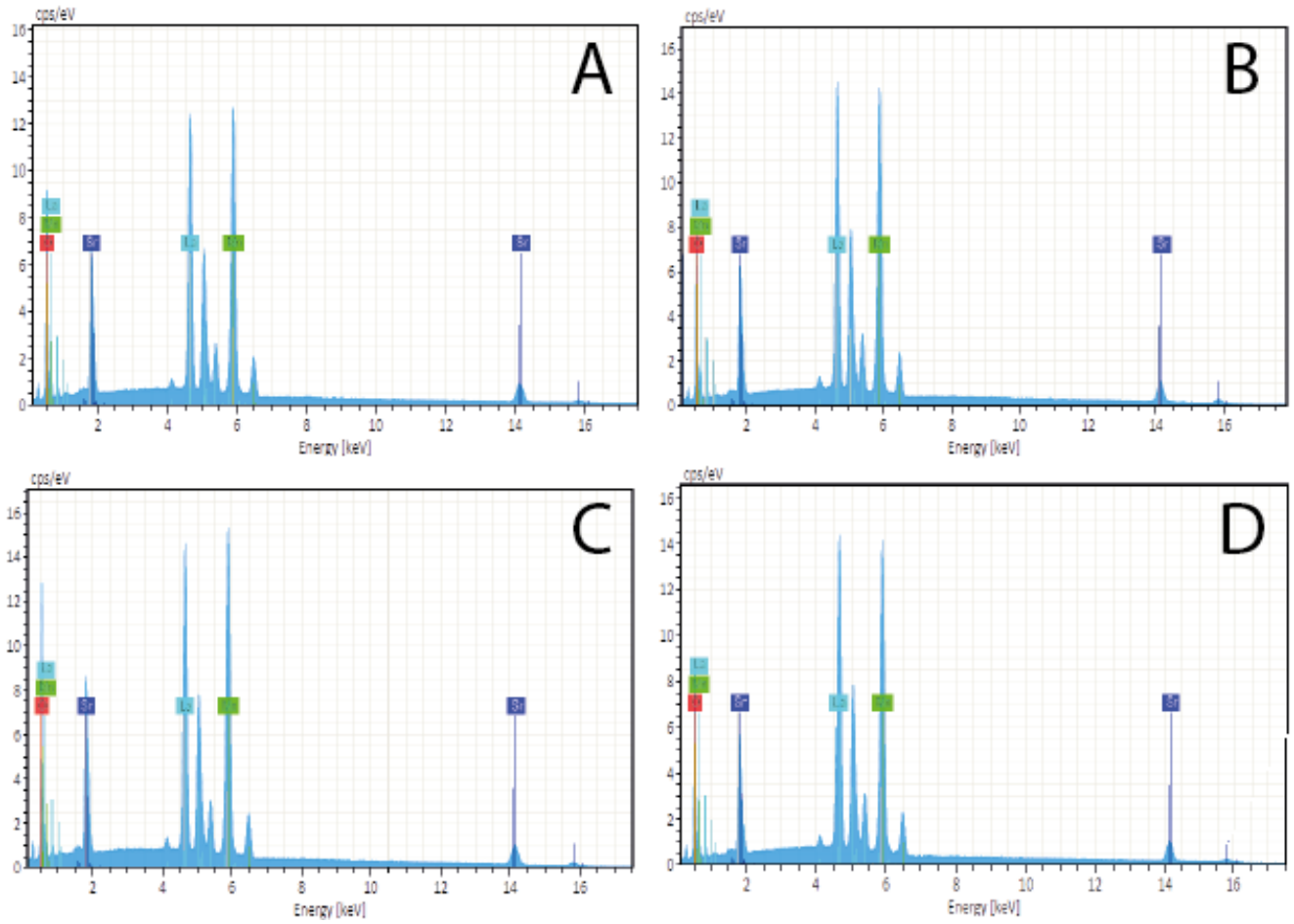


Fig. S2: Mapeo EDS de los polvos LSM combustonados y calcinados A) LSM500, B) LSM1400, C) LSM1450, D) LSM1500.

7. Rendimiento de una SOFC planar simple mediante el uso de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.2,0.4$) como electrodo de oxígeno para la producción de electricidad.

7.1. Introducción

La concentración actual de CO_2 en la atmósfera es superior a 420 ppm [1], generando problemas asociados al cambio climático. En este contexto, las pilas de combustible surgieron como una alternativa limpia para producir energía mediante una reacción electroquímica libre de emisiones de CO_2 . Las pilas de combustible son sistemas de conversión de energía muy actuales y prometedores para la nueva economía energética y, especialmente, en el futuro escenario del hidrógeno. La principal ventaja de las pilas de combustible es su alto rendimiento en sistemas de distintos tamaños. Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) presentan mayores eficiencias al trabajar a temperaturas elevadas (800-1000°C)[2]. Además, estas pilas pueden utilizarse eventualmente para muchas aplicaciones, como el ciclo combinado con turbinas de gas y la cogeneración de calor debido a las altas temperaturas de las SOFC.

Estas altas temperaturas plantean problemas significativos para la selección de materiales y la durabilidad, especialmente para aplicaciones a menor escala; por ello, también existe un impulso considerable para desarrollar materiales estables química, mecánica, eléctrica y catalíticamente.

La versátil estructura de tipo perovskita (ABO_3) es una opción interesante para desarrollar nuevos materiales para pilas de combustible de óxido sólido. Es bien sabido que la conductividad iónica del electrolito $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM) [3-7], es superior a la de la circonita dopada con itria (YSZ). Este material tiene una conductividad iónica de aproximadamente $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1073 °K, una buena estabilidad química y una conducción electrónica despreciable en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno (1-10-20 atm)[8]. Por otro lado, el LSGM presenta algunas desventajas como electrolito, debido a la incompatibilidad química con materiales anódicos basados en Ni [8,9]. El Ni reacciona con LSGM para formar LaNiO_3 [9]. Sin embargo, puede utilizarse un material de ánodo alternativo sin níquel, para evitar las reacciones interfaciales.

Sfeir et al. [10] estudiaron la estabilidad termodinámica y la actividad catalítica del sistema $(\text{LaA})(\text{CrB})\text{O}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ y $B = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) como materiales anódicos alternativos bajo condiciones de operación simuladas de la SOFC. Termodinámicamente, la sustitución por Sr y Mn mantiene la estabilidad de la perovskita mientras que otros sustitutos desestabilizan el sistema. Por ello el uso de LSCM es una buena alternativa como ánodo. El LSCM es un conductor de tipo p con una conductividad de $\sim 38 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en aire y de $1.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en 5% de H_2 a 900°C. La resistencia a la polarización del electrodo para las reacciones de oxidación en CH_4 húmedo y H_2 a 900 °C fue de 0.85 y 0.26 cm^2 , respectivamente. Los rendimientos se consideran compatibles con los del cermet Ni/YSZ de Ni/YSZ. Tao e Irvine [11, 12].

Para el cátodo de la SOFC el uso de LSM para el electrodo de oxígeno en dispositivos SOFC, son altamente utilizados debido a su alta conductividad electrónica-iónica, alto nivel de oxígeno y alta difusividad [13], además se ha demostrado su estabilidad en ambientes oxidante y reductores, pero al ser depositado sobre el electrolito de itria de circonio estabilizada (YSZ) exhibió la formación de grupos de nanopartículas que llevaron a daños estructurales en el material, acompañado por el aumento en la polarización del electrodo y resistencias óhmicas. Sin embargo, ha exhibido

variaciones en los valores de conductividad iónica, y estas están relacionadas con las diferencias significativas en las muestras preparadas y las técnicas utilizadas. Sin embargo, la síntesis puede optimizarse para mejorar las características eléctricas, térmicas y mecánicas del material para su uso con los otros componentes de la SOFC [13, 14].

En este trabajo se realizó la síntesis por combustión rápida de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) en las composiciones $X=0.2$ y 0.4 , buscando optimizar las características eléctricas, mecánicas, estructurales y morfológicas. Se ensayó el LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$) como electrolito y $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM) como ánodo, respectivamente. Se investigó la fabricación y el rendimiento del sistema LSCM/ LSGM/LSM soportado por electrolito para evaluar su viabilidad como SOFC estable a altas temperaturas.

7.2. Materiales y Métodos

Para la síntesis de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ se utilizaron $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.8%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (97%) como precursores de los metales La, Sr y Mn, respectivamente. Como combustible, se disolvió ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99.99%) en la proporción estequiométrica (Tabla 7.1) con los precursores metálicos en 50 mL de agua bidestilada mediante agitación magnética (500 rpm) a temperatura ambiente durante 1 h.

Tabla 7.1: Parámetros de preparación de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

Precursores	Cantidad (g)
Composición: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.992
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.366
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.168
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2.212
Composición: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.348
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.765
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.268
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2.217

La solución homogénea resultante se transfirió a un crisol de alúmina y se introdujo en un horno precalentado (Nabertherm, LT 40/12, Lilienthal, DE) a 500°C durante 5 min para iniciar el proceso de combustión rápida de la solución. Tras el proceso de combustión, se obtuvo un material esponjoso en forma de espuma, que se trituró suavemente y se molió en un mortero para obtener el polvo correspondiente. A continuación, el polvo de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ se calcinó a 1400°C por 8h, mientras que el polvo de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ fue calcinado a 1500°C durante 8 horas, en ambos casos utilizando una tasa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para eliminar cualquier residuo del proceso de combustión y consolidar la fase cristalina.

El electrodo de combustible que funge como ánodo LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, 99%, Cerpotech, Noruega) y el electrolito LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, 99%, Sigma-Aldrich, San Luis, USA) fueron adquiridos para constituir la celda de combustible de estado sólido de alta temperatura. A partir del polvo LSGM, se construyó un pellet de LSGM bajo la acción de la fuerza de 10,000 Lb de una prensa uniaxial y se sinterizó a 1400°C durante 6 h. Fue desarrollada una tinta de los electrodos LSM y LSCM con solvente Terpineol y aglutinante y Ethyl Celulosa en porcentajes de 70-29,10-0,90% en peso respectivamente, mezclada en una molienda de triple rodillo durante 24 horas, para depositar los electrodos en el electrolito LSGM mediante la técnica de Screen Printing bajo el uso de malla N°120 de 35 micras.

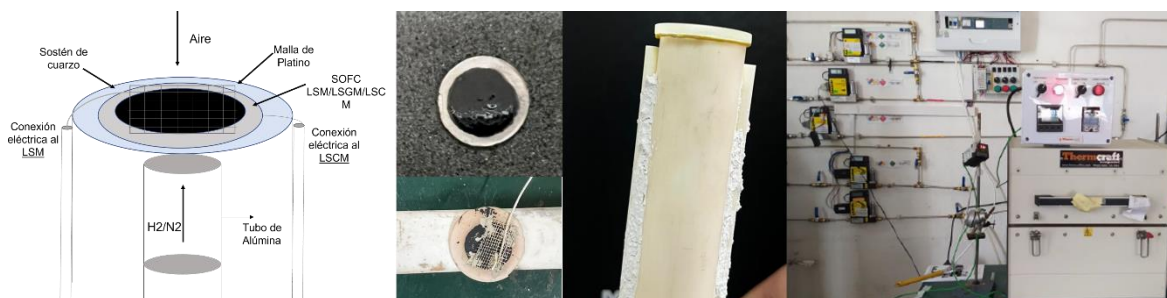


Fig 7.1: Diagrama del soporte para teste de celda de combustible de óxido sólido y sistema de gases y horno tubular para pruebas.

La media celda LSM-LSGM se sinterizó a 1200°C durante 3 h, y la celda completa de LSM-LSGM-LSCM se sinterizó a 1200°C durante 14 horas en atmósfera de Ar/H₂ en una proporción de 95/5%. La SOFC LSM-LSGM-LSCM se conectó a la configuración de alúmina dispuesta para las pruebas eléctricas a través de la malla de platino, los conductores de plata y pasta de plata.

La información cristalográfica de los polvos calcinados se obtuvo utilizando los patrones de DRX registrados a temperatura ambiente con un difractómetro Bruker AXS D4 Endeavor utilizando radiación Cu-K ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los espectros de DRX se recogieron en geometría Bragg-Brentano con un rango de 20 a 70° con una anchura de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 1s por paso. Así mismo, la morfología y la composición del material se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Tescan, Vega 3 Easyprobe SBU, República Checa). La construcción de la curva I-V se realizó a partir de los datos obtenidos por el método de frecuencia variable y utilizando rangos de temperatura de 600 a 700°C , partiendo de la tensión en circuito abierto (OCV). El flujo de hidrógeno puro suministrado al electrodo de combustible fue de 100 ml/min .

7.3. Resultados y Discusión

SOFC LSCM/LSGM/ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.2,0.4$)

La figura 7.2 muestra los datos DRX de los diferentes materiales, y valida la conformación de una única fase tanto en las muestras sintetizadas como en las adquiridas.

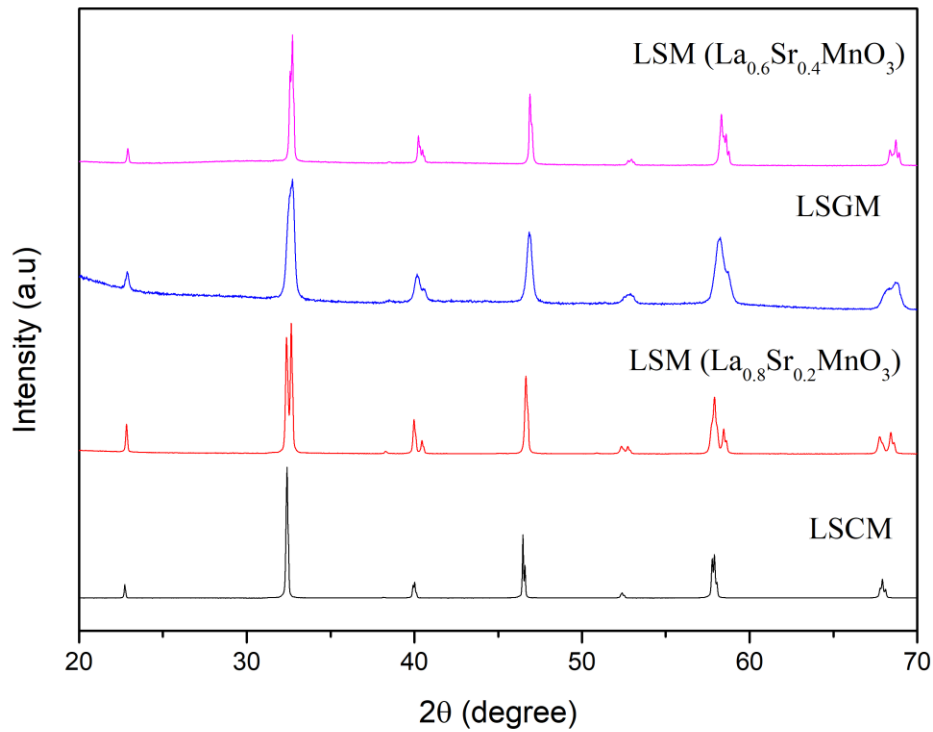


Fig 7.2: Patrones XRD de LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), LSM ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$), LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$) y LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$).

La fase primaria observada en estos difractogramas corresponde a los polimorfos romboédricos R-3c de la perovskita LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) (JCPDS 98-009-7866), mientras que la información DRX de la lantano manganita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ muestra una perovskita monofásica hexagonal R-3c (JCPDS No.: 98-009-9555). Para la LSCM, se exhibe una estructura hexagonal R-3c (ICSD 98-018-0811) y para la LSGM, se encontró la existencia de fases ortorrómbicas Imma (JCPDS: 37-1493).

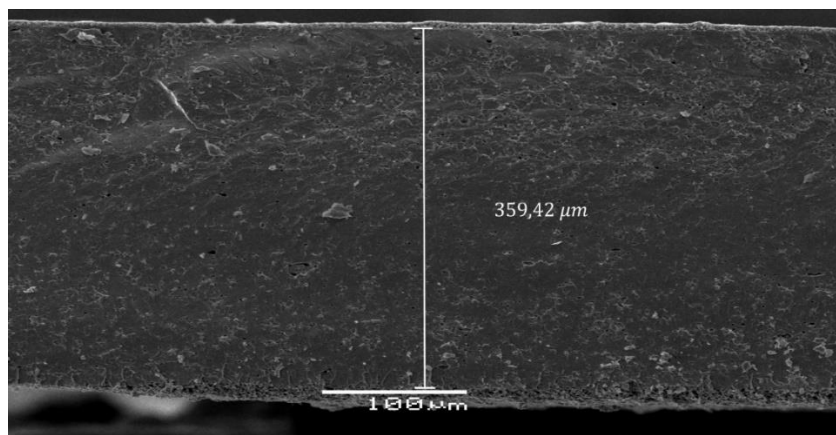


Fig 7.3: Análisis SEM de la celda de combustible LSCM/LSGM/LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), tamaño de electrolito denso LSGM.

Los ensayos de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la celda tras la etapa de co-sinterización mostraron la presencia de un electrolito de porosidad inexistente, con un espesor de $359\mu\text{m}$ (figura 7.3), cubierto por ambos electrodos, que presentan una porosidad mayor, necesaria para la difusión de las moléculas implicadas en la reacción electroquímica de reducción y oxidación. El espesor del electrodo LSM $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ depositado fue de $7.8\mu\text{m}$, con una distribución irregular de los granos con menos de $1.5\mu\text{m}$ para todas las muestras y formación de aglomerados de menos de $1.8\mu\text{m}$. El ánodo presenta una capa depositada de $2.5\mu\text{m}$ y un tamaño de grano inferior a 500nm , con una distribución más regular que las partículas del cátodo (figura 7.4).

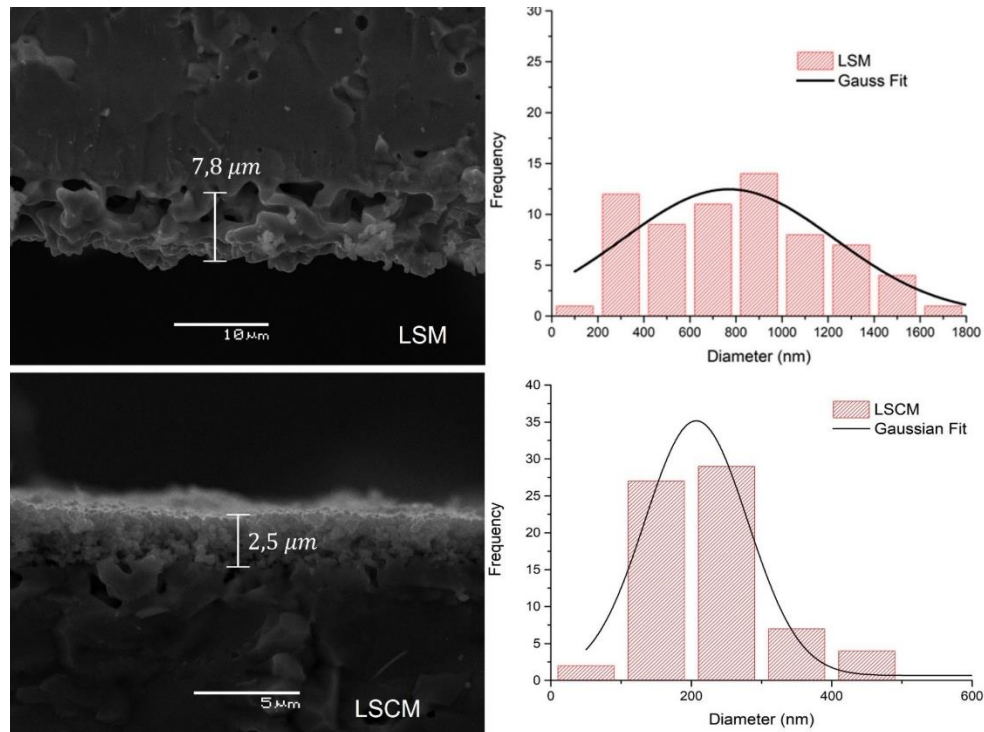


Fig 7.4: Análisis SEM de la pila de combustible LSCM/LSGM/LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), tamaño de capa de depósito LSM y LSCM con distribución de tamaño de granos.

El caso de la celda LSCM/LSGM/LSM ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$), no pudo realizarse la medición debido a que en el proceso de co-sinterización, las muestras sufrían esfuerzos mecánicos que las hacían quebrarse (Figura 7.5). Las causas del rompimiento de la celda pueden estar relacionadas a varios factores. En primer caso Kim et al. [15], menciona que en lo que respecta a la microestructura de la LSCM, demostraron que ésta se reduce parcialmente en las condiciones de funcionamiento del ánodo y esto conduce a la formación de grietas en la capa de LSCM. Adicionalmente Stevenson et al.[16], manifiesta que al realizar una inspección SEM de las superficies fracturadas a diversas temperaturas, se mostró que la fractura predominante era la transgranular. Mohammadi et al.[17], manifiesta que la adición de un 5% de aglutinante al polvo de LSCM, antes de las temperaturas de sinterización, mejora la integridad mecánica del ánodo, debido a que minoriza el número de microfisuras que son típicas de los gránulos que contienen sólo formadores de poros. En segundo lugar, podría existir un fenómeno de contracción en el LSM ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) luego del tratamiento térmico. Según Mori (2001)[18], menciona que a partir de los resultados de la termogravimetría y la difracción de rayos X de alta temperatura, pudo evidenciar una contracción del 20% del compuesto $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, durante la medición del ciclo térmico debido al cambio de fase de un $\alpha\text{-MnO}_{3.5}$

causado por la liberación de oxígeno. Para contrarrestar ello se necesitaría disminuir la rata de enfriamiento, para que de esta manera el estrés mecánico disminuya en función de la temperatura.



Fig 7.5: Quiebre mecánico de las muestras LSCM/LSGM/LSM ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) en el tratamiento de co-sinterización a 1200°C por 3H.

Las curvas IV y densidad de potencia se muestran en la figura 7.3.5. Para la temperatura de 700°C la OCV fue ligeramente superior. La curva IV muestra una tensión en circuito abierto (OCV) igual a 1.01 y 1.07 V para 600°C y 700°C , respectivamente. La curva de densidad de potencia (P-I) mostró un desplazamiento hacia la derecha del eje X a medida que aumentaba la temperatura de funcionamiento. A 600°C , la celda LSCM/LSGM/LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), proporciona una potencia máxima de $1.57 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, mientras que, para 700°C , la potencia resultó ser de $4.3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

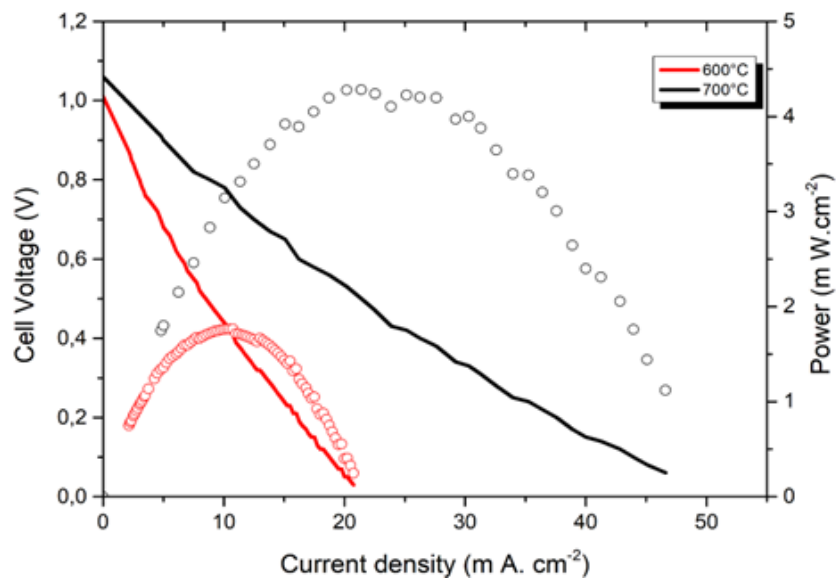


Fig 7.3: Curva IV y de potencia para la celda LSCM/LSGM/LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$).

Aunque SOFC está planteada bajo un diseño planar, donde se espera que la densidad de corriente sea mayor a los diseños con soporte sobre electrodos, en este caso se ha observado densidades de corriente muy bajas cercanas a 20 y 50 mA.cm⁻² para 600 y 700°C, respectivamente, lo que plantea una baja potencia en la celda.

La principal causa de esto podría estar en los efectos de la polarización, debido a que los materiales pueden necesitar espesores diferentes dependiendo del diseño de soporte [19]. Por otro lado, el aumento de la polarización también radicaría en las microfracturas desarrolladas en electrodo de oxígeno LSCM, lo cual minimizan sus propiedades catalíticas en la oxidación del combustible, y reducen la potencia de la celda en general[20, 21]. Una tercera causa puede estar enmarcada en la técnica de deposición, aunque esta técnica ha sido altamente utilizada, puede que el uso de mallas con diferente tamaño pueda garantizar un mejor contacto entre electrolito y electrodos. Una cuarta causa consiste en el no uso de un composito de LSGM/LSM como electrodo, ya que se ha verificado que estos mejoran el rendimiento de la celda en dispositivos LSM/YSZ y LSM/ CGD [21].

7.4. Conclusiones

Se planteo la fabricación de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) utilizando LSM La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM) en las composiciones X=0.2 y 0.4 como electrodo de oxígeno, LSGM (La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃) como electrolito y La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ (LSCM) como ánodo, respectivamente. Estudios previos de SOFC se han testado celdas SOFC en combinaciones LSCM/LSGM o LSGM/LSM, sin embargo, los tres compuestos propuestos en esta investigación no han sido verificados. Los materiales sintetizados La_{1-x}Sr_xMnO₃ (X=0.2 y 0.4) y los adquiridos se encontraban en fases puras contrastados con cartas indexadas de DRX. La deposición de los componentes fue realizada por la técnica de Screen Printing, para desarrollar una mono celda LSCM/LSGM/LSM soportada por electrolito. Sin embargo, en el proceso de co-sinterización de la celda LSCM/LSGM/LSM(La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃), las muestras sufrían esfuerzos mecánicos que las hacían quebrarse, posiblemente debido a la existencia de micro fisuras en el electrodo LSCM o a la contracción volumétrica del material debido a la tasa de enfriamiento durante el ciclo de tratamiento térmico. La SOFC LSCM/LSGM/LSM(La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃) desarrollada constaba de un electrolito LSGM con un espesor de 359µm, fabricado por compactación, mientras que el electrodo LSM La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ depositado fue de 7.8 µm, y el ánodo de LSCM presento una capa depositada de 2.5 µm. La SOFC fue evaluada a 600 y 700 °C con 100 ml.min⁻¹ de H₂. La curva IV indicaba que el OCV aumentaba ligeramente al aumentar la temperatura, mientras que en circuito cerrado se obtenía una mayor potencia a temperaturas más elevadas. La potencia máxima alcanzada fue de 4.3 mW.cm⁻² a 700°C, que correspondía al intervalo más bajo señalado en la bibliografía para este tipo de celdas de combustible. Los posibles factores que afectan al rendimiento son las pérdidas por polarización debido al grosor de las capas de electrodos depositadas, la existencia de micro fisuras en el electrodo de combustible LSCM, el uso de malla N°120 por la técnica de Screen Printing y el no uso de composito LSM/LSGM.

Bibliografía

1. Thompson, R.L., *Climate feedback from wetland emissions of methane may necessitate larger anthropogenic reductions to stay within 1.5° C or 2.0° C warming*. Authorea Preprints, 2022.

2. Peña-Martínez, J., et al., *Anodic Performance and Intermediate Temperature Fuel Cell Testing of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} at Lanthanum Gallate Electrolytes*. Chemistry of materials, 2006. **18**(4): p. 1001-1006.
3. Ishihara, T., H. Matsuda, and Y. Takita, *Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor*. Journal of the American chemical society, 1994. **116**(9): p. 3801-3803.
4. Huang, K., R.S. Tichy, and J.B. Goodenough, *Superior perovskite oxide-ion conductor; strontium-and magnesium-doped LaGaO₃: I, phase relationships and electrical properties*. Journal of the American ceramic society, 1998. **81**(10): p. 2565-2575.
5. Pena-Martinez, J., et al., *Fuel cell studies of perovskite-type materials for IT-SOFC*. Journal of power sources, 2006. **159**(2): p. 914-921.
6. Slater, P., et al., *High-temperature powder neutron diffraction study of the oxide ion conductor La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}*. Journal of Solid State Chemistry, 1998. **139**(1): p. 135-143.
7. Kim, J.-H. and H.-I. Yoo, *Partial electronic conductivity and electrolytic domain of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}*. Solid State Ionics, 2001. **140**(1-2): p. 105-113.
8. Duong, A.T. and D.R. Mumm, *On the interaction of SSC and LSGM in composite SOFC electrodes*. Journal of power sources, 2013. **241**: p. 281-287.
9. Singh, R.K. and P. Singh, *Electrical conductivity of barium substituted LSGM electrolyte materials for IT-SOFC*. Solid State Ionics, 2014. **262**: p. 428-432.
10. Sfeir, J., *LaCrO₃-based anodes: stability considerations*. Journal of Power Sources, 2003. **118**(1-2): p. 276-285.
11. Tao, S. and J.T. Irvine, *A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells*. Nature materials, 2003. **2**(5): p. 320-323.
12. Tao, S. and J.T. Irvine, *Synthesis and characterization of (La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}, a Redox-Stable, efficient perovskite anode for SOFCs*. Journal of the electrochemical society, 2004. **151**(2): p. A252.
13. Rendón, R.C., et al., *Evaluation of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ perovskite prepared by fast solution combustion*. Ceramics International, 2022. **48**(23): p. 35100-35107.
14. Rendón, R.C., et al., *Evaluation of Structural and Functional Properties of La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ Perovskite Prepared by the Fast Solution Combustion Approach*. Catalysts, 2022. **12**(12): p. 1636.
15. Kim, G., et al., *Investigation of the structural and catalytic requirements for high-performance SOFC anodes formed by infiltration of LSCM*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2009. **12**(3): p. B48.
16. Stevenson, J.W., et al., *Effect of A-site cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate*. Solid State Ionics, 1998. **113**: p. 571-583.
17. Mohammadi, A., et al., *Anode Supported LSCM-LSGM-LSM Solid Oxide Fuel Cell*. Advances in Solid Oxide Fuel Cells II: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2006. **27**: p. 27-34.
18. Mori, M. (2001). Expansion Behavior of Mn₃O₄+ δ Spinel and Shrinkage Behavior of La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ Composites with the Spinel during Thermal Cycling in O₂ Atmosphere. ECS Proceedings Volumes, 2001(1), 641.
19. Chan, S. and Z. Xia, *Polarization effects in electrolyte/electrode-supported solid oxide fuel cells*. Journal of Applied Electrochemistry, 2002. **32**(3): p. 339-347.
20. Huang, B., et al., *Performance of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} perovskite-structure anode material at lanthanum gallate electrolyte for IT-SOFC running on ethanol fuel*. Journal of power sources, 2007. **167**(1): p. 39-46.

21. Sanna, C., et al., *Electrochemical study of symmetrical intermediate temperature-solid oxide fuel cells based on La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} for operation in direct methane/air*. *Electrochimica Acta*, 2022. **409**: p. 139939.

8. Conclusiones Generales

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ se obtuvieron con éxito mediante la síntesis rápida por combustión en solución seguida del tratamiento térmico a 1400°C y 1500°C durante 8 h respectivamente. Los resultados obtenidos por DRX indicaron que las muestras tenían fases puras, con estructura de perovskita, romboédrica (R-3c) y tamaño de cristalito >150 nm para $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Mientras que para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ se consiguió una estructura cristalina primaria hexagonal (R-3c), con un tamaño de cristalito >150 nm. El análisis de Rietveld de los datos de DRX de ambos compuestos indicó la coexistencia de los polimorfos R-3c y Pm-3m obtenidas con temperaturas de calcinación inferiores a 1400°C y las imágenes HR-TEM validaron esta coexistencia impurezas de fases. Por ello los materiales desarrollados $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.2,0.4$), sintetizados por el método de solución combustión, deben ser calcinados a temperaturas iguales o superiores a los 1400°C para tener estabilidad estructural. Las imágenes extraídas por SEM mostraron la influencia de los parámetros de calcinación en el tamaño de grano y la formación de aglomerados de hasta $3\ \mu\text{m}$ en las muestras de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, lo que hace que el material pueda ser un buen conductor eléctrico debido al tamaño de grado desarrollado. Un factor importante en la obtención de un material resistente mecánicamente fue el uso de altas tasas de temperaturas de calcinación, ya que la dureza aumentó al aumentar la temperatura y el tiempo de calcinación, alcanzando un valor máximo de 5.7 GPa, lo que hace de estos materiales altamente resistentes para los ciclos SOFC a altas temperaturas.

En ambos compuestos el análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X confirmó el control estequiométrico bajo el método de síntesis avanzada y manifestó una íntima relación entre el tratamiento térmico aplicado y la optimización de la estequiometría. La dependencia de la resistividad con la temperatura para las muestras LSM mostró una disminución de la resistividad con el aumento de la temperatura y, por tanto, un aumento de la conductividad. La muestra $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ mostró una resistividad de aproximadamente $1.2\ \Omega\cdot\text{cm}$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ de $1.1\ \Omega\cdot\text{cm}$ en un intervalo de temperaturas de funcionamiento de SOFC ($600\text{--}700^\circ\text{C}$). Para la muestra de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ se evidenció una respuesta óptica interesante, ya que los valores de la brecha de banda calculados oscilan entre 3.71 y 3.95 eV, lo que demuestra que el compuesto también puede ser un candidato adecuado para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de alta frecuencia.

A partir de estos materiales estables estructural, morfológica, mecánica y eléctricamente, se construyó una celda SOFC en composiciones LSCM/LSGM/LSM, produciendo una innovación en la construcción de esta celda debido a que no existen citaciones de estos tres elementos como constituyentes de una SOFC. La deposición de los componentes fue realizada por la técnica de Screen Printing, seguido de tratamiento térmico de sinterizado para desarrollar una mono celda LSCM/LSGM/LSM soportada por electrolito. Sin embargo, en el proceso de co-sinterización de la celda LSCM/LSGM/LSM($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$), las muestras sufrían esfuerzos mecánicos que las hacían quebrarse, posiblemente debido a la existencia de micro fisuras en el electrodo LSCM o a la contracción volumétrica del material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ debido a la tasa de enfriamiento ó calentamiento durante el ciclo de tratamiento térmico.

Por otro lado, si fue construida la SOFC LSCM/LSGM/LSM($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) y caracterizada 600 y 700°C con $100\ \text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 . La potencia máxima alcanzada por la SOFC correspondía al intervalo más bajo señalado en la bibliografía para este tipo de celdas de combustible. La principal causa de esto podría estar en los efectos de la polarización, debido a que los materiales pueden necesitar

espesores diferentes dependiendo del diseño de soporte. Por otro lado, el aumento de la polarización también radicaría en las microfracturas desarrolladas en electrodo de oxígeno LSCM, lo cual minimizan sus propiedades catalíticas en la oxidación del combustible, y reducen la potencia de la celda en general. Una tercera causa puede estar enmarcada en la técnica de deposición, aunque esta técnica ha sido altamente utilizada, puede que el uso de mallas con diferente tamaño pueda garantizar un mejor contacto entre electrolito y electrodos. Una cuarta causa consiste en el no uso de un composito de LSGM/LSM como electrodo, ya que se ha verificado que estos mejoran el rendimiento de la celda en dispositivos LSM/YSZ y LSM/ CGD.