TESIS CARRERA DOCTORADO EN FÍSICA

ESTUDIO DE COMPUESTOS $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (A = Co, Mn y Ni) COMO MATERIAL DE ÁNODO SOFCs

M.Cs. Paola Dager Caballero
Doctorando

Dr. Alberto Caneiro
Director

Miembros del Jurado:
Dra. Adriana Serquis
Dr. Alfredo Tolley
Dra. Susana Larrondo

Febrero 2018

Departamento de Caracterización de Materiales y Óxidos no-Estequiométricos
Centro Atómico Bariloche
Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

Resumen

El crecimiento de la población mundial y de la consecuente demanda energética global ha incrementado la búsqueda de fuentes de energía alternativas, ambientalmente amigables, que faciliten cubrir las necesidades energéticas actuales. Investigadores de todo el mundo han propuesto el desarrollo de sistemas de conversión de energía que funcionen con hidrocarburos ligeros tales como; hexano, metano, butano, etc. Estos últimos, generan menores cantidades de contaminantes al ambiente, y permiten una transición paulatina a la denominada "economía del hidrógeno". Uno de estos dispositivos de conversión de energía son las celdas combustibles de óxido sólido (*SOFC*s, del inglés: *Solid Oxide Fuel Cells*).

En las SOFCs tanto el electrolito como los electrodos son sólidos y pueden ser usadas en sistemas de co-generación de energía (potencia y calor). No obstante, las altas temperaturas de funcionamiento de las SOFCs (800 - 1000 °C) hacen que se aumenten los costos de fabricación debido al uso de costosos materiales de interconexión. Es por ello que se ha planteado el desarrollo de celdas combustibles de óxido sólido de temperatura intermedia (*IT-SOFCs*, del inglés: *Intermediate Temperature-SOFCs*). Las IT-SOFCs utilizan electrolitos tales como; la perovskita $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$ (LSGM), y la fluorita $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (CGO), que permiten una temperatura de trabajo entre 500 y 700 °C, y electrodos que presentan conductividad mixta (iónica y electrónica). Dentro de los materiales con conductividad mixta que han sido evaluados, la doble perovskita Sr_2MgMoO_6 (SMMO) ha resultado especialmente llamativa para ser usada como material de ánodo en las SOFCs. Entre las características que hacen que el compuesto SMMO incremente su potencial uso en SOFC se destacan: la estabilidad térmica a alta

temperatura, la tolerancia a los combustibles ricos en C y la resistencia a los sulfuros. El carbón y los sulfuros son contaminantes propios del uso de hidrocarburos.

En esta tesis se desarrolló la síntesis y caracterización de compuestos dobles perovskitas Sr_2MgMoO_6 con sustituciones parciales en el sitio del Mo por metales de transición Co, Mn y Ni; es decir, $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMA, A = Co, Mn y Ni). A la fecha de ejecución de este trabajo sólo se han reportado para el sitio-Mo, sustituciones parciales con Nb, W y V, mientras que, los metales de transición propuestos aquí han sido usados para dopar el sitio-Mg.

Los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ fueron obtenidos a través de la síntesis por el método de combustión en solución y posterior tratamiento térmico en aire. Como parte de este trabajo se optimizaron parámetros relacionados con la síntesis (coeficiente estequiométrico, contenido de nitrato de amonio) y se ajustaron las condiciones de los tratamientos térmicos de manera de obtener materiales monofásicos.

La mayoría de las síntesis reportadas en la literatura para los compuestos Sr_2MgMoO_6 y sus derivados se realizan por métodos de estado sólido y sol-gel bajo atmósfera reductora[1], y a temperaturas superiores a 1200 ºC, en esta tesis fue posible obtener los materiales monofásicos con tratamientos térmicos en aire a temperaturas de: 900 °C para Sr_2MgMoO_6 (SMMO), 1000 °C para $Sr_2MgMo_{0.9}Mn_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMMn), 1100 °C para $Sr_2MgMo_{0.9}Ni_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMNi) y 1200 °C para $Sr_2MgMo_{0.9}Co_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMCo).

Los compuestos sintetizados en esta tesis presentan una estructura tipo sal de roca, formada por octaedros alternantes de $Mo(A)O_6$ y MgO_6 compartiendo las esquinas, con el Sr ubicado en las cavidades cubo-octaédricas. Estos materiales muestran una fase doble perovskita con grupo espacial $I\bar{1}$ para polvos SMMO, SMMCo y SMMNi, e $I4/m$ para SMMMn. A 800 °C en aire y bajo de 5%H_2 los

[1] $Sr_2Mg_{1-x}Al_xMoO_{6-\delta}$: Xie_2011, $Sr_2MgMo_{0.8}Nb_{0.2}O_{6-\delta}$: Escudero_2013, $Sr_2Mg_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$: Dorai_2013, $Sr_{2-x}Sm_xMgMoO_{6-\delta}$: Zhang_2011

compuestos SMMO y SMMA, exhiben una estructura cúbica con grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

Estudios termogravimétricos, de titulación coulométrica y de difracción de neutrones desarrollados por otros autores, han reportado que el compuesto Sr_2MgMoO_6 es completamente estequiométrico ($\delta = 0$) en aire. Sobre la base de estos resultados, se hicieron medidas termogravimétricas que permitieron determinar el contenido absoluto de oxígeno de los compuestos SMMO y SMMA bajo atmósfera de aire y de 10%H_2 a 800 ºC. Los ensayos TGA efectuados en esta tesis revelaron que bajo un flujo de 10%H_2 a 800 ºC, el compuestos $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ presenta una concentración de vacancias de oxígeno; $\delta \approx 0{,}06$. Mientras que, experimentos TGA en aire a 800 ºC mostraron que el ingreso de metales de transición; Co, Mn y Ni, con estados de oxidación menores al del Mo generan una deficiencia de oxígeno: $0{,}11 < \delta < 0{,}27$; en la doble perovskita $Sr_2MgMoO_{6-\delta.}$ Lo antes mencionado estaría asociado al cambio en el estado de oxidación del Mo (de 6+ a 5+), debido al ingreso de elementos aliovalentes a la estructura de SMMO. La concentración de vacancias de oxígeno aumentó durante las medidas termogravimétricas a 800 °C una vez que la atmósfera es cambiada de aire a 10%H_2 ($0{,}07 < \Delta\delta < 0{,}16$).

Experimentos de espectroscopia fotelectrónica de rayos X (XPS) "*ex -situ*" (antes y después de tratamiento térmico en 10%H_2 a 800 ºC durante 12h) sobre los materiales SMMO y SMMA, permitieron verificar los resultados obtenidos a través de medidas TGA. La concentración de vacancias de oxígeno (δ) en aire por el ingreso de metales de transición en la estructura del SMMO se puede explicar por la presencia de Mo^{5+} en los compuestos SMMCo y SMMNi. Por otro lado, el cambio en la no-estequiometria de oxígeno ($\Delta\delta$) en 10%H_2 a 800 ºC está vinculado al incremento del contenido de Mo^{5+} en todos los compuestos (SMMO y SMMA). En los materiales dopados con Co y Mn también se presenta la reducción del estado de oxidación del metal de transición respectivo, lo que incrementa el número de vacancias de oxígeno. En el caso del compuesto SMMNi, los ensayos XPS

posteriores a la calcinación en 10%H_2 señalan que la variación en el contenido de oxígeno ($\Delta\delta$) se debe sólo al cambio de valencia del Mo.

Medidas de conductividad eléctrica en aire y 10%H_2 en función de la temperatura indicaron que las dobles perovskitas SMMO y SMMA presentan una conductividad tipo-*n*. La incorporación de los metales de transición; Co, Mn y Ni resultó perjudicial para la conductividad de la doble perovskita Sr_2MgMoO_6 en aire, ya que los valores de conductividad disminuyeron de 3×10^{-2} S/cm para SMMO a 1×10^{-5} S/cm para SMMMn y SMMNi. Por otra parte, en atmósfera de 10%H_2 se observó que, la conductividad de la muestra no dopada, SMMO, fue de aproximadamente 0,7 S/cm; mientras que los compuestos dopados con los metales de transición; Co, Mn y Ni mostraron valores de conductividad de 0,8; 0,25 y 0,6 S/cm respectivamente. Los valores de energía de activación, $E_a \sim$ 0,9 eV; calculados para los materiales dopados con Mn y Ni fueron asociados a conductividad predominantemente de tipo iónico. Por otro lado, los valores $E_a \sim$ 0,3 eV para los compuestos SMMO y SMMCo se relacionaron con conductividad mayoritariamente electrónica.

Los tamaños de granos de los compuestos SMMO y SMMA sintetizados en esta tesis, el cual estuvo en un rango entre 200 nm y 1 μm, tuvieron un impacto positivo sobre la respuesta electroquímica de los materiales, como fue visto por medidas de impedancia a 800 °C en 10%H_2. Los valores de resistencia de área específica para los compuestos SMMO y SMMA en condición de ánodo fueron hasta 2 órdenes de magnitud menores a las reportadas en la literatura. En condición de cátodo (800 °C y aire), usando el compuesto $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (LSM) como colector de corriente se observó que el ingreso de metal de transición a la estructura del compuesto Sr_2MgMoO_6 disminuye la resistencia de área específica de un valor aproximado de 10 Ωcm^2 para SMMO a 2 Ωcm^2 para SMMCo. Lo anterior, abre la posibilidad de una configuración de celda de combustible de óxido sólido simétrica (*S-SOFC*, del inglés: *Symmetrical-SOFC*), lo que disminuiría los costos de fabricación.

Finalmente, estudios de difracción de rayos X a temperatura ambiente de polvos SMMO y SMMA antes y después de un tratamiento térmico en 10%CH_4 a 800 °C durante 18 h, mostraron que la estructura doble perovskita para estos compuestos se conserva. Los patrones de XRD posteriores a la calcinación en metano no mostraron picos de fases adicionales relacionados al carbón. La resistencia a la deposición de carbón de las dobles perovskitas SMMO y SMMA en comparación con polvos comerciales de Ni-CGO, hace que los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ sean particularmente atractivos para ser usados como ánodos en SOFCs que utilicen hidrocarburos ligeros como combustibles.

Abstract

The growth of the world population and the subsequent global energy demand have increased the search of alternative environment-friendly energy sources, which can provide current energy requirements. Researches around the world have proposed the development of energy conversion systems able to operate with light hydrocarbons such as: hexane, butane, etc. These hydrocarbons release small amounts of pollutants to environment, and they allow a gradual transition to the so-called “Hydrogen economy”. Device conversion energy for this purpose is the so-called Solid Oxide Fuel Cell (SOFC).

In the SOFCs, electrolyte and electrodes are solid. SOFCs are particularly attractive because in addition to direct electrical energy convention, it produces heat. Nevertheless, the high operating temperature (800 – 1000 º C) of SOFC requires the use of expensive interconnecting materials. In this context, it has been suggested the development of Intermediate Temperature SOFCs (IT-SOFCs). IT-SOFCs use electrolyte such as; $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.815}$ (LSGM) and $Ce_{0.95}Gd_{0.10}O_{1.95}$ (CGO) fluorite, which decrease the operating temperatures to 500 – 700 ºC, as well as electrodes with mixed conductivity (ionic and electronic). Among the materials with mixed conductivity, the Sr_2MgMoO_6 double perovskite appears as an interesting compound to be used as SOFC’s anode due to its good thermal stability at high temperature; its tolerance to carbon deposition and sulphur poisoning. Carbon and sulphur are contaminants associated to the use of hydrocarbons.

In this thesis the synthesis and characterisation of Sr_2MgMoO_6 (SMMO) double perovskite compound with partial substitutions of Mo by transition metals Co, Mn and Ni; i.e, $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMA; A = Co, Mn and Ni) was carried out. At the beginning of this work, only partial substitutions with Nb, W, and V on Mo-site had

been reported, whilst transition metals as those proposed here (Co, Mn and Ni) only had been used to replace Mg in SMMO compound.

Sr_2MgMoO_6 and $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ compounds were synthesised through the combustion-solution method followed by a thermal treatment in air. In order to obtain single-phase materials, several parameters related to synthesis such as stoichiometry coefficient and amount of ammonium nitrate, as well as the thermal treatment conditions were optimised. According to literature most of Sr_2MgMoO_6 compounds and its derivatives have been synthesised by solid state reaction, and sol-gel method under reductive atmosphere[2] at temperatures above 1200 ºC. In the present thesis it was possible to obtain single phase materials at lower temperatures: 900 °C for Sr_2MgMoO_6 (SMMO), 1000 °C for $Sr_2MgMo_{0.9}Mn_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMMn), 1100 °C for $Sr_2MgMo_{0.9}Ni_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMNi) and 1200 °C for $Sr_2MgMo_{0.9}Co_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMCo).

The SMMO and SMMA compounds synthesised in this thesis present a rock-salt structure formed by alternating $Mo(A)O_6$ and MgO_6 octahedra sharing the corners with Sr located in the cube-octahedral cavities. These materials showed a double perovskite phase with space group (s.g) $I\bar{1}$ for SMMO, SMMCo and SMMNi, also $I4/m$ for SMMMn. At 800 ºC under air and 5%H_2 atmospheres SMMO and SMMA displayed a cubic structure with s.g $Fm\bar{3}m$.

Thermogravimetric, coulometric titration and neutron diffraction studies reported by other authors indicate that $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ has full stoichiometry in air (δ = 0). Based on the above mentioned, thermogravimetric analysis (TGA) measurements were performed to determine the absolute oxygen content for SMMO and SMMA compounds under air and 10%H_2 atmospheres at 800 ºC. TGA measurements indicated that $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ under 10%H_2 flux at 800 ºC displayed a concentration of oxygen vacancies, $\delta \sim 0.06$. The incorporation Mn, Co, Ni to the SMMO double perovskite structure increases the oxygen non-stoichiometry to values $0.11 < \delta < 0.27$, in air at 800 ºC. This behaviour should be mainly related to

[2] $Sr_2Mg_{1-x}Al_xMoO_{6-\delta}$: Xie_2011, $Sr_2MgMo_{0.8}Nb_{0.2}O_{6-\delta}$: Escudero_2013, $Sr_2Mg_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$: Dorai_2013, $Sr_{2-x}Sm_xMgMoO_{6-\delta}$: Zhang_2011

a change of the oxidation state of Mo (from 6+ to 5+) due to the incorporation of aliovalent elements to SMMO-structure. The concentration of oxygen vacancies increased once the atmosphere was switched from air to 10%H_2 ($0.07 < \Delta\delta < 0.16$).

"*Ex-situ*" X-ray photoelectron spectroscopy experiments (XPS) (before and after a thermal treatment in 10%H_2-Ar at 800 ºC for 12 h) on SMMO and SMMA materials allowed verifying the TGA results. Concentration of oxygen vacancies (δ) in air due to the partial substitution of Mo by transition metals can be explained by the presence of Mo^{5+} in SMMCo and SMMNi compounds. The change of oxygen non-stoichiometry ($\Delta\delta$) in 10%H_2 at 800 ºC is related to an increase of Mo^{5+} content in SMMO and SMMA compounds. In addition to this, a change on the oxidation state of transition metals was also observed for the Co- and Mn-containing compounds. In regard to SMMNi compound, XPS experiments after thermal treatment in 10%H_2 indicate that the variation in oxygen content is only associated to an increase of Mo^{5+} content.

Electrical conductivity measurements at 800 ºC in air and 10%H_2 with temperature displayed that SMMO and SMMA exhibit *n*-type conductivity. The transition metal (Co, Mn or Ni) incorporation was detrimental for conductivity of Sr_2MgMoO_6 double perovskite in air. Conductivity values decreased from 3×10^{-2} S/cm for SMMO to 1×10^{-5} S/cm for SMMMn and SMMNi compounds. On the other hand, under 10%H_2 flux it was detected that, conductivity for non-doped sample was 0.7 S/cm; whilst conductivity values for SMMCo, SMMMn and SMMNi were 0.8, 0.25 and 0.6 S/cm respectively. The activation energy values, $E_a < 0.9$ eV for SMMMn and SMMNi double perovskitas, were associated to conductivity with a predominant ionic transport, and $E_a < 0.3$ eV for SMMO and SMMCo samples were mainly related to electronic conductivity.

The EIS measurements at 800 ºC and 10%H_2 showed that the small grain size (200 nm - 1μm) of SMMO and SMMA compounds had a positive impact on the electrochemical response of these materials. Under condition of anode, the area specific resistance (ASR) values were up to 2 orders of magnitude smaller than those registered in literature. Meanwhile, under condition of cathode (air-800 ºC) and

using $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (LSM) compound as current collector, it was observed that Mo-substitution by transition metals (Co, Mn or Ni) on Mo-site of Sr_2MgMoO_6 structure decreases from 10 Ωcm^2 for SMMO to 2 Ωcm^2 for SMMCo. The aforementioned, opens up the possibility of a symmetrical solid oxide fuel cell (S-SOFC) configuration, which would reduce fabrication costs.

Finally, XRD studies at room temperature of SMMO and SMMA powders, before and after a thermal treatment under 10%CH_4 atmosphere at 800 ºC during 18 h, showed that SMMO and SMMA maintenance their double perovskita structure. The carbon-deposition resistance showed by Sr_2MgMoO_6 and $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ double perovskites in comparison with Ni-CGO commercial powders indicates that SMMO and SMMA compounds shaping up as candidates for SOFC's anodes using light hydrocarbons as fuels.

Índice de Figuras

Figura 1.1 Representación esquemática de una celda combustible……3

Figura 1.2 Representación esquemática del funcionamiento de una SOFC…….....…..5

Figura 1.3 Representación de las zonas activas para la reducción de oxígeno para un conductor: **a)** electrónico puro, donde la reducción del oxígeno es el punto triple (marcado en rojo) y **b)** Mixto donde la zona activa es toda la superficie del cátodo……7

Figura 1.4 Representación pictórica de una estructura perovskita simple……...14

Figura 1.5 Representación esquemática del ordenamiento de los cationes B' y B'' para la perovskita doble $A_2B'B''X_6$: **a)** completamente ordenada, **b)** parcialmente ordenada y **c)** aleatoria o desordenada……..……..15

Figura 1.6 Estructuras perovskitas dobles con ordenamiento de los cationes $\boldsymbol{B'}$y $\boldsymbol{B''}$tipo **a)** sal de roca, **b)** capas y **c)** columnas……...….16

Figura 1.7 a) Representación de la estructura perovskita doble con grupo espacial $\boldsymbol{I\bar{1}}$ propuesta por Bernuy-López, **b)** Vista de una estructura perovskita doble cúbica ideal y una triclínica. (Estas representaciones gráficas están basadas en los datos reportados por Bernuy-López en ICSD 173121-triclínica)……..…19

Figura 2.1 Diagrama del proceso de síntesis de las muestras SMMO y SMMA……..24

Figura 2.2 Fotografías de polvos y pastillas en verde de los compuestos SMMO y SMMA……...25

Figura 2.3 a) Representación esquemática del proceso de difracción de rayos-X **b)** Fotografía del montaje de muestra en el difractómetro de rayos-X marca Panalytical Empyrean donde se observa el Tubo de rayos-X con anticátodo de Cu-Kα (1), el detector PIXcell (2) y el portamuestra con eje de rotación (spinner) (3)…….…….27

Figura 2.4 Representación de la interacción de un haz de electrones con un material de estudio…….……..…30

Figura 2.5 a) Microscopio electrónico de barrido (Nova Nano-SEM 230) del Departamento de Caracterización de Materiales del CAB **b)** Esquema de funcionamiento de un SEM…...31

Figura 2.6 a) Microscopio electrónico de transmisión de la División de Física de Metales del CAB **b)** Esquema de la columna de un TEM……..32

Figura 2.7 a) Diagrama de energía para procesos de dispersión Rayleigh y Raman **b)** Molécula dispersando un haz de luz láser incidente **c)** Fotografía de espectrómetro Raman perteneciente al laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica del CAB……...34

Figura 2.8 a) Configuración de un experimento XPS, **b)** representación esquemática del proceso de fotoemisión de electrones…….…….35

Figura 2.9 a) Fotografías del espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica ELEXSYS II-E500, **b)** Diagrama esquemático de la técnica de EPR……..……37

Figura 2.10 a) Diagrama esquemático de la termobalanza acoplada al sistema bomba-sensor. Detalle del arreglo experimental de la zona donde se ubica la muestra **b)** Fotografía termobalanza usada para las mediciones termogravimétricas presentadas en este trabajo……...39

Figura 2.11 a) Diagrama Nyquist, **b)** Diagrama de Bode……...40

Figura 2.12 Representación del equipo utilizado en medidas de EIS……...43

Figura 2.13 Patrones de rayos X de los estudios de compatibilidad química entre polvos de electrodo SMMO y electrolitos LSGM y CGO……...……...…44

Figura 2.14 Pastilla de CGO pintada con el electrodo SMMCo instantes antes de ser centrifugada ……..……...45

Figura 2.15 Representación esquemática del dispositivo para medir resistividad por el método de 4 puntas……47

Figura 3.1 Fotografías con la secuencia del proceso de combustión, una solución de oxidantes y combustible es calentada hasta la autoignición donde se generan las cenizas que posteriormente serán calcinadas en aire…….49

Figura 3.2 Patrones de XRD para cenizas producto de la combustión con y sin presencia de nitrato de amonio en la solución…….50

Figura 3.3 a) Patrones de XRD para polvos Sr_2MgMoO_6 calcinados en aire a 1000 ºC con distintos coeficiente estequiométrico, **b)** Detalle entre 23 y 36° de los patrones de XRD donde se señalan las impurezas para polvos Sr_2MgMoO_6 sintetizados con distintos valores de φ……..……...…..51

Figura 3.4 a) Patrones de XRD para polvos Sr_2MgMoO_6 calcinados en aire a 1000 ºC con coeficiente estequiométrico constante y contenido de NA variable, **b)** Detalle entre 23 y 36° de los patrones de XRD donde se señalan las impurezas para polvos Sr_2MgMoO_6 sintetizados con φ = 2,8 y 0,5 < R < 2,0……..……52

Figura 3.5 Patrones de XRD para polvos Sr_2MgMoO_6 calcinados en aire a 900 y 1000 ºC con φ = 2,8 y contenido de nitrato de amonio; R = 0,75 y 1,0……..…53

Figura 3.6 Patrones de XRD para polvos Sr_2MgMoO_6 calcinados en aire a temperatura variable (700 – 1000 ºC) con ***φ*** y NA constante……..……54

Figura 3.7 Patrón de XRD y su perfil de refinamiento Rietveld para polvos Sr_2MgMoO_6 calcinados en aire a 900 ºC……...……55

Figura 3.8 Patrones de XRD para polvos $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ dopados entre 5 y 20% en el sitio-Mo: **a)** y **b)** Mn, **c)** y **d)** Ni **……**…….……57

Figura 3.9 a) Patrones de XRD para tres muestras de SMMMn térmicamente tratadas en aire durante 12h: dos de las muestras fueron calcinadas a 900 °C (línea gris y violeta) y una fue calcinada a 1000 °C (línea roja) **b)** Detalle de los difractogramas entre 22 y 37° del compuesto SMMMn……..…….……..……58

Figura 3.10 a) Patrones de XRD para compuestos SMMNi térmicamente tratados en aire en un rango de temperatura entre 1000 y 1200 °C, **b)** Detalle de los difractogramas del compuesto SMMNi.……59

Figura 3.11 a) Patrones de XRD para compuestos SMMCo térmicamente tratados en aire en un rango de temperatura entre 1100 y 1200 °C, **b)** Magnificación de los difractogramas del compuesto SMMCo……..……60

Figura 3.12 Micrografías SEM/TEM y distribución de tamaño de grano para polvos SMMO térmicamente tratados en aire a 900 y 1000 ºC…….61

Figura 3.13 Micrografías SEM/TEM y distribuciones de tamaño de grano para polvos SMMA.……62

Figura 4.1 Modos Raman permitidos para el O en la estructura $\boldsymbol{Fm\bar{3}m}$…….……..65

Figura 4.2 Modos vibracionales a temperatura ambiente para compuestos SMMO y SMMA.…….…...66

Figura 4.3 Representación de la estructura del compuesto Sr_2MgMoO_6 basado en una estructura doble perovskita $\boldsymbol{Fm\bar{3}m}$ ……67

Figura 4.4 a) Patrones de XRD para polvos SMMA (A = Co, Mn y Ni) **b)** Ampliación de difractogramas en un rango entre 24 y 37° donde se observan picos de impurezas SrO, $SrCO_3$.……69

Figura 4.5 Difractogramas junto a perfiles de refinamiento Rietveld para compuestos SMMA. Recuadro: Ampliación del pico alrededor de 67º…….71

Figura 4.6 Parámetros estructurales de los compuestos SMMO y SMMA en función del radio iónico del elemento que ocupa el sitio del Mo **a)** parámetros a, b y c, **b)** Volumen de la red. Aquí, $r_{Mo^{6+}}$ para SMMO, $r_{Co^{3+}}$ para SMMCo, $r_{Mn^{3+}}$ para SMMMn y $r_{Ni^{2+}}$ para SMMNi…….71

Figura 4.7 Representación de la estructura tetragonal del compuesto SMMMn…….73

Figura 4.8 Patrones de difracción de electrones de los compuestos **a)** SMMO y **b)** SMMMn.……..76

Figura 4.9 Patrones de difracción de electrones de los compuestos **a)** SMMCo y **b)** SMMNi……..77

Figura 4.10 Patrones de XRD para compuestos almacenados en aire **a)** SMMMn, **b)** SMMNi y **c)** SMMO……...…….79

Figura 4.11 Fotografías de los polvos Ni-CGO, SMMO y SMMA antes y después de tratamiento térmico en 10%CH_4-Ar (seco) durante 18 h……..……..80

Figura 4.12 Patrones de XRD para polvos Ni-CGO antes y después de tratamiento térmico en 10%CH_4 durante 18 h ……...……...….81

Figura 4.13 Patrones de XRD para polvos SMMO y SMMA antes y después de tratamiento térmico en 10%CH_4 durante 18 h: **a)** SMMO, **b)** SMMMn, **c)** SMMCo y **d)** SMMNi. Recuadro en Figuras 4.13c y 4.13d detalle entre 24 y 33°…….…...82

Figura 5.1 Patrones de XRD a 800 °C en un atmósfera de aire junto al respectivo perfil de refinamiento Rietveld para los compuestos **a)** SMMO, **b)** SMMMn, **c)** SMMCo y **d)** SMMNi……...……...…....85

Figura 5.2 Patrones de XRD a 800 °C en un flujo de 5%H_2 de los compuestos **a)** SMMO, **b)** SMMMn, **c)** SMMCo y **d)** SMMNi…….…….....86

Figure 5.3 Evolución de la masa relativa con el tiempo bajo un flujo de 10%H_2-Ar de los compuestos SMMO y SMMA a 900 y 950 ºC…….....88

Figura 5.4 Patrones de XRD posteriores a prueba de estabilidad termodinámica a 950 ºC bajo un flujo de 10%H_2, medidos a temperatura ambiente para compuestos: **a)** SMMO, **b)** SMMMn, **c)** SMMCo y **d)** SMMNi. Los polvos SMMO fueron enfriados en 10%H2 desde 1000 ºC …….....89

Figura 5.5 Patrones de XRD después de una reducción completa (100%H_2 – 1060 °C) para polvos **a)** SMMMn y **b)** SMMNi……..…….....91

Figura 5.6 Curvas TGA en función del tiempo para una oxidación (aire) – reducción (10%H_2) consecutiva para compuestos SMMO y SMMA.…….…….94

Figura 5.7 Espectros XPS para Mo-3d antes (izq) y después (der) de tratamiento en 10%H_2-Ar durante 12 h para compuestos SMMO y SMMA……..……..……95

Figura 5.8 Espectros ESR a temperatura ambiente de polvos SMMO **a)** antes y **b)** después de tratamiento en 10%H_2-Ar a 800 °C…….…….97

Figura 5.9 Espectros XPS para dopantes A-2p (A = Mn, Co y Ni) antes y después de un tratamiento térmico en H_2-diluido de los compuestos a) SMMMn y SMMMn-R, **b)** SMMCo y SMMCo-R, **c)** SMMNi y SMMNi-R…….....100

Figura 5.10 Espectros de ESR a temperatura ambiente de polvos **a)** SMMCo, **b)** SMMMn y **c)** SMMNi sintetizados en aire en un rango de temperatura entre 1000 y 1200 °C ……..101

Figura 6.1 Conductividad eléctrica de los compuestos SMMO y SMMA en **a)** aire y **b)** bajo un flujo de 10%H_2-Ar. Recuadro en Figura 6.1a; detalle de la medida n aire para dobles perovskitas SMMA (A = Co, Mn y Ni)…..……..…..……107

Figura 6.2 Gráfico tipo Arrhenius para la conductividad eléctrica bajo una atmósfera de aire y 10%H_2-Ar para compuestos: **a)** SMMA y **b)** Detalle de gráfico tipo Arrhenius para la conductividad eléctrica de las dobles perovskitas SMMO y SMMMn…….…110

Figura 6.3 Comparación de diagramas tipo Arrhenius para el compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ reportados en la literatura y los obtenidos para los compuestos SMMO y SMMA sintetizados durante el desarrollo de esta tesis……...112

Figura 6.4 Comparación entre diagramas tipo Arrhenius para la conductividad eléctrica reportada en la literatura para compuestos $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ dopado en el sitio-Mo y los obtenidos para los compuestos SMMO y SMMA sintetizados durante el desarrollo de esta tesis……..……113

Figura 6.5 Micrografía SEM de interfase electrodo SMMCo/CGO con temperatura de adhesión de prueba electrodo/electrolito de 900 °C durante 4 h……..……..…115

Figura 6.6 Micrografías SEM de la interfase electrodo: **a)** SMMO, **b)** SMMCo, **c)** SMMMn y **d)** SMMNi /electrolito-CGO, temperatura de adhesión de prueba electrodo/electrolito: 1000 °C durante 3 h……..……..……116

Figura 6.7 Micrografías SEM la interfase electrodo SMMMn /electrolito CGO térmicamente tratados a 1000 °C durante 3 h…….…...117

Figura 6.8 Espectros de impedancia para celdas simétricas SMMO(A)/CGO/SMMO(A) medidas en 10%H_2 **a)** 600 °C y **b)** 700 °C……...……...……118

Figura 6.9 a) Diagrama de Nyquist para celdas simétricas SMMO/CGO/SMMO y SMMA/CGO/SMMA en 10%H_2 a 800 ºC, **b)** Diagrama de Bode, **c)** Diagrama tipo Arrhenius para celdas simétricas SMMO(A)/CGO/SMMO(A)……...……...119

Figura 6.10 Comparación de la respuesta electroquímica a 800 °C entre distintos autores del compuesto Sr_2MgMoO_6……..…121

Figura 6.11 Comparación de la respuesta electroquímica a 800 °C entre distintos autores de los compuestos dopados con Co y Ni en los sitios del Mg (SMCoM y SMNiM) y el Mo (SMMCo y SMMNi)……..…….123

Figura 6.12 Difractogramas antes (pre) y después (post) a medidas de impedancia de celdas simétricas: **a)** SMMO/CGO/SMMO y **b)** SMMCo/CGO/SMMCo. El patrón de XRD del CGO en esta figura ha sido agregado para facilitar la comparación……..…124

Figura 6.13 Espectro de impedancia colectado en atmósfera de aire seco a 800 ºC para celdas simétricas para los electrodos SMMO, SMMCo y SMMMn……..…125

Figura 6.14 Espectro de impedancia colectado en atmósfera de aire seco a 800 ºC para celdas simétricas **a)** SMMCo/CGO/SMMCo y **b)** LSM/CGO/LSM……..……126

Figura 6.15 Espectros de impedancia en atmósfera de aire para celdas simétricas, LSM/SMMO(A)/CGO/ SMMO(A)/LSM (LSM: colector de corriente) medidos a temperaturas de **a)** 600 ºC y **b)** 700 ºC……127

Figura 6.16 a) Espectros de impedancia en atmósfera de aire para celdas simétricas, LSM/SMMO(A)/CGO/ SMMO(A)/LSM, **b)** Diagrama de Bode y **c)** Diagrama tipo Arrhenius….....128

Figura 6.17 Patrones de DRX antes (Pre) y después (Post) de medidas de impedancia en aire de celdas simétrica a) LSM/SMMO/CGO/SMMO/LSM (a modo de ejemplo se incluyen los patrones de difracción de LSM, CGO y SMMO) ……..…130

Figura 6.18 Patrones de DRX antes (Pre) y después (Post) de medidas de impedancia en aire de celdas simétrica **a)** LSM/SMMMn/CGO/SMMMn/LSM y **b)** LSM/SMMCo/CGO/SMMCo/LSM. En ambos difractogramas se encuentra incluida una magnificación entre 28 y 36º……131

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Comparación de distintos tipos de celdas combustibles……..…..4

Tabla 2.1 Distintas representaciones para la respuesta electroquímica de un material……42

Tabla 3.1 Parámetros estructurales para polvos SMMO térmicamente tratado en aire a 900 ºC durante 12 h…….……56

Tabla 4.1 Modos vibracionales para compuestos SMMO y SMMA medidos a temperatura ambiente…….. 65

Tabla 4.2 Parámetros estructurales para polvos SMMO y SMMA.……72

Tabla 4.3 Distancias interplanares SMMO; 0,02 < %E < 2……..……..76

Tabla 4.4 Distancias interplanares SMMMn; 0,2 < %E < 7……..…..76

Tabla 4.5 Distancias interplanares SMMCo; 1 < %E < 6……...……...…….77

Tabla 4.6 Distancias interplanares SMMNi; 0,05 < %E <7……...…….77

Tabla 5.1 Parámetros estructurales a 800 °C en atmósferas oxidante/reductora de polvos SMMO y SMMA……..…….87

Tabla 5.2 Energía de ligadura para Mo-3d para polvos SMMO y SMMA antes y después de tratamiento térmico en H_2-diluido……..……96

Tabla 5.3 Porcentajes aproximados de Mo^{6+} y Mo^{5+} para dobles perovskitas Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ antes y después de TT en 10%H_2 a 800 °C……....98

Tabla 5.4 Comparación de la no-estequiometría de oxígeno determinada a través de medidas TGA y XPS para dobles perovskitas Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ antes y después de TT en 10%H_2 a 800 °C……104

Tabla 6.1 Conductividad eléctrica de compuestos SMMO y SMMA a 800 ºC en atmósfera de aire y 10%H_2-Ar. CS: método de combustión-solución, N-C: método de nitratos-citratos, P.L: método de precursor de liofilización ……....111

Tabla 6.2 Valores ASR de los electrodos SMMO y SMMA en atmósfera de aire y 10%H_2-Ar comparados con los valores ASR reportados en la literatura. CS: combustión-solución, N-C: nitrato-citrato, P.L: método de precursor de liofilización……120

Abreviaturas

AFC: celda de combustible alcalina (*Alkaline Fuel Cell)*
ASR: Resistencia de área específica (*Area Specific Resistance*)

CGO: óxido de cerio dopado con gadolinio, Ce0.9Gd0.1O1.95

CS: Combustión-solución

Cpe: Elemento de fase constante (*Constant Phase Element*)

DCFC: Celda de combustible de carbón directo (*Direct Carbon fuel cell*)

DMFC: Celdas de combustible de metanol directo (*Direct Methanol Fuel Cell*)

DRX: Difracción de rayos X

EDS: Espectroscopia dispersiva en energía (*Energy Dispersive Spectroscopy*)
EIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

HT-XRD: Difracción de rayos X a alta temperatura (*High Temperature X Ray Diffraction*)
IT-SOFC: Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (*Intermediate Temperature - Solid Oxide Fuel Cell*)

LSGM: Galatos de La-Sr, $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$
LSFC: $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$

LSM: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

MCFC: Celdas de combustible de carbonato fundido (*Melted Carnonate Fuel Cell*).

MIEC: Conductores Mixtos Electrónicos e Iónicos (*Mixed Ionic and Electronic Conductors*)

N-C: método de nitratos-citratos

PAFC: Celda de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)

PEMFC: Celda de combustible de membrana polimérica (*Polymer Exchange Membrane Fuel Cell*)

pO_2: presión parcial de oxígeno

R//Cpe: Circuito equivalente conformado por una resistencia en paralelo con un elemento de fase constante

ESR: Resonancia de espín electrónico (Electron Spin Resonance)

EPR: Resonancia paramagnética electrónica (Electron Paramagnetic Resonance)

SEM: Microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*)

SSR: reacción de estado sólido (*Solid State Reaction*)

SMCoM: $Sr_2Mg_{0.9}Co_{0.1}MoO_{6-\delta}$

SMMCo: $Sr_2MgMo_{0.9}Co_{0.1}O_{6-\delta}$

SMMMn: $Sr_2MgMo_{0.9}Mn_{0.1}O_{6-\delta}$

SMMNi: $Sr_2MgMo_{0.9}Ni_{0.1}O_{6-\delta}$

SMMO: Sr_2MgMoO_6

SMNiM: $Sr_2Mg_{0.9}Ni_{0.1}MoO_{6-\delta}$

SOFC: celda combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*)

TEC: coeficiente de expansión térmica (*Thermal Expansion Coefficient*)

TEM: Microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*)

TGA: Análisis termogravimétrico (Themogravimetric Analysis)

TPB: Punto de contacto triple electrodo/electrolito/gas (*Triple Phase Boundary)*

W: Elemento de Warburg

XPS: Espectrosocopia fotoelectrónica de rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy)

YSZ: Zirconia estabilizada con itria $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$

Índice General

Resumen

Abstract

Índice de Figuras

Índice de Tablas

Abreviaturas

Capítulo 1 1

1. Introducción General 1

1.1 Del petróleo al hidrógeno 1

1.2 Celdas combustibles 2

1.2.1 Celdas Combustibles de óxido sólido 4

1.3 Componentes principales de una SOFC 5

1.3.1 El electrolito. 6

1.3.2 El cátodo. 7

1.3.3 El ánodo 8

1.3.3.1 Ánodos basados en compuestos cerámicos-metal (cermet) 9

1.3.3.2 Ánodos de nueva generación 10

1.4 Perovskitas 12

1.4.1 Generalidades sobre distorsiones y ordenamiento en dobles perovskitas 16

1.4.2 Ánodo de doble perovskita $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ (SMMO) 18

1.5 Alcance de esta tesis 21

Capítulo 2 23

2. Técnicas experimentales de síntesis y caracterización de los materiales obtenidos 23

2.1 Preparación de muestras 23

2.1.1. Síntesis de muestras en polvo por el método de combustión 23

2.1.2 Preparación de pastillas a partir de polvos SMMO y SMMA 26
2.2.1 Difracción de rayos X (XRD) 26
2.2.1.2 Difracción de Rayos X a alta temperatura 28
2.2.2 Método Rietveld 28
2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido 29
2.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión 31
2.2.5 Espectroscopia Raman 33
2.2.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X 35
2.2.7 Resonancia de espín electrónico 36
2.2.8 Análisis termogravimétrico 37
2.2.9 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica 39
2.2.9.1 Elementos simples 40
2.2.9.2 Elementos complejos 41
2.2.10 Ensayos de compatibilidad química electrodo – electrolito 43
2.2.11 Fabricación de celdas simétricas 45
2.2.12 Medidas de resistividad eléctrica (ρ) 46
Capítulo 3 48
3. Optimización de la síntesis de los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (A = Co, Mn o Ni) 48
3.1 Método de solución-combustión 48
3.2 Fase doble perovskita 49
3.2.1 Obtención de la fase doble perovskita en compuestos Sr_2MgMoO_6 (SMMO) . 49
3.2.2 Fase doble perovskita en compuestos $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (A = Co, Mn y Ni) . 56
3.3 Microestructura de compuestos SMMO y SMMA 61
3.4 Conclusiones sobre la optimización de la síntesis de materiales 63
Capítulo 4 64
4. Estudio estructural de las dobles perovskitas SMMO y SMMA 64
4.1 Estructura doble perovskita - Medidas Raman a temperatura ambiente 64
4.2 Clasificación estructural de los compuestos $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (A = Co, Mn o Ni) 68
4.2.1 Difracción de rayos X 68
4.2.2 Difracción de electrones 74
4.3 Estabilidad durante el almacenamiento en aire 78
4.4 Estabilidad en CH_4 79

4.5 Conclusiones sobre el estudio estructural de los materiales..... 83
Capítulo 5 84
5. Cambios estructurales y propiedades electrónicas de los materiales 84
5.1 Estudio estructural a alta temperatura..... 84
5.2 Estabilidad térmica a alta temperatura 88
5.3 Contenido de oxígeno en los compuestos SMMO y SMMA..... 90
5.4 Estado de oxidación del Mo y los metales de transición..... 94
5.5 Correlación entre el contenido de oxígeno determinado por TGA y el estimado a partir de los estados de oxidación establecidos por XPS…….101
5.6 Conclusiones sobre los cambios estructurales y las propiedades electrónicas de los materiales..... 104
Capítulo 6 106
6. Propiedades eléctricas y electroquímicas de los compuestos SMMO y SMMA 106
6.1 Conductividad eléctrica en compuestos SMMO y SMMA 106
6.2 Evaluación de la respuesta electroquímica de compuestos SMMO y SMMA 115
6.2.1 Respuesta electroquímica en atmósfera reductora (10%H_2-Ar) 118
6.2.2 Respuesta electroquímica en atmósfera oxidante 125
6.3 Conclusiones sobre las propiedades eléctricas y electroquímicas de los compuestos SMMO y SMMA. 132
Capítulo 7 134
Conclusiones generales..... 134
Agradecimientos……...138
Bibliografía……...140

Capítulo 1

1. Introducción General

1.1 Del petróleo al hidrógeno

El acelerado crecimiento de la demanda energética mundial y la utilización de las reservas fósiles está contribuyendo al aumento del denominado efecto invernadero y la presencia de contaminantes en el medio ambiente [1–4]. Combustibles fósiles tales como el petróleo, son recursos no renovables localizados en determinadas regiones del planeta. Su abastecimiento y precio está manejado por su disponibilidad, intereses políticos, económicos y argumentos ecológicos [5]. Ello ha generado una intensa actividad de investigación en la búsqueda y desarrollo de nuevas alternativas energéticas; sostenibles y con el menor impacto negativo sobre el medio ambiente.

Desde hace algunos años se plantea la denominada “economía del hidrógeno” [3,6–10] como alternativa ambientalmente amigable que podría contribuir a solventar las necesidades energéticas globales. Sin embargo, el hidrógeno es un vector de energía, no una fuente de ella [3] por lo que se necesita para su aprovechamiento de dispositivos como, por ejemplo, las celdas combustibles [11], [12], [13]. Una de las propiedades más importantes del H_2 es la energía específica de su combustión 120 MJ/kg en comparación con 50 y 44,6 MJ/kg del gas natural y el petróleo respectivamente [14]. Lo anterior, se contrapone con su baja densidad, lo que hace que se requiera un gran volumen de H_2 en el caso de alta demanda energética. También hay que agregar el alto grado de explosividad del hidrógeno al

mezclarse con aire, lo que ha hecho que diversos grupos de investigación se dediquen a desarrollar formas más seguras de almacenarlo tales como, hidruros metálicos o nanofibras de grafito y liberarlo en modo gaseoso en la celda [3,14,15]. A pesar de que el hidrógeno es el elemento más abundante en la naturaleza, se encuentra combinado en su mayor parte formando agua, es decir, no hay hidrógeno libre en la Tierra. Por tanto, el H_2 no es un combustible primario, por lo que debe producirse a partir de otros como por ejemplo el gas natural, el petróleo, el carbón, etc. Vemos entonces que se requiere una millonaria inversión en investigación, desarrollo e infraestructura necesarios para llegar a una economía basada en el H_2 y celdas combustibles [2,10,15].

La transición gradual de fuentes de energía basadas en la quema de petróleo a hidrógeno es posible a través del uso de hidrocarburos ligeros como; metano, propano, butano, etc. La mayor eficiencia de conversión de los dispositivos electroquímicos tales como las celdas de combustible reduciría la emisión de gases de efecto invernadero al ambiente (óxido nitroso y dióxido de carbono), en comparación al emitido por la combustión interna de los mismos hidrocarburos. Para poder llevar a cabo esta transición desde combustibles tipo hidrocarburos a H_2 pasando por la conversión electroquímica de hidrocarburos, es necesario avanzar en la tarea de desarrollar materiales de ánodo para celdas combustibles que, además de ser electro-catalíticos para la oxidación de combustibles ricos en C, presenten alta tolerancia a la formación de carbón y al envenenamiento por sulfuros, impurezas propias del uso de hidrocarburos.

1.2 Celdas combustibles

El concepto de celda combustible data de principios del siglo XIX y fue presentado por Sir Humprey Davy pero, no fue sino hasta 1839 que Sir William Grove construye una celda de hidrógeno [16]. Las celdas combustibles son dispositivos que generan energía eléctrica a partir de la oxidación electroquímica de un combustible [12,17,18]. Las celdas combustibles son consideradas una

tecnología eficiente que puede aportar a los acelerados requerimientos energéticos mundiales con una baja emisión de contaminantes al medio ambiente.

La Figura 1.1 muestra un esquema simplificado del funcionamiento de una celda combustible basado en las reacciones químicas conocidas como “Redox”. En una celda combustible los reactivos que intervienen en las reacciones fluyen en compartimientos independientes (ánodo y cátodo) conectados a través de un conductor eléctrico o colector de corriente. Aquí un flujo de oxidante (puede ser oxígeno) se “reduce” en el cátodo al recibir electrones que el otro reactivo implicado (combustible) cede [19]. El combustible, que puede ser H_2 al ceder electrones en el ánodo se dice que se “oxida”. Los electrones cedidos por el combustible pasan a través del conductor eléctrico generando una corriente eléctrica. El electrolito, permite el paso de las especies cargadas (iones), pero no el paso de los reactivos en su forma original. Además, el electrolito es un aislante electrónico lo que obliga a las cargas negativas a circular por el colector de corriente.

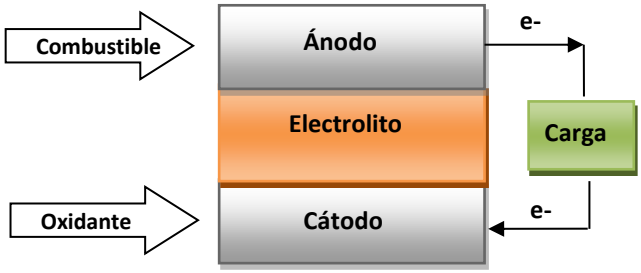


Figura 1.1 Representación esquemática de una celda combustible

Las celdas combustibles presentan rango de temperaturas de trabajo que van desde temperatura cercanas a la ambiente como son las de membrana de intercambio protónico (*PEMFCs: Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) y celdas alcalinas (*AFC: Alkaline Cell*;), las celdas de temperatura intermedia; celdas combustibles de carbonato fundido *(MCFCs: Molten-Carbonate Fuel Cells*), y las celdas de alta temperatura (800 – 1000 ºC) como las celdas combustibles de óxido

sólido (*SOFCs: Solid Oxide Fuel Cells*) [17]. La Tabla 1.1 muestra un listado de los principales tipos de celdas combustibles con algunos datos característicos.

Celda combustible	Temp. de operac. (ºC)	Potencia (kW)	Eficiencia (%)	Aplicaciones
PEM (Polymer electrolyte membrane)	60-110	0.01 - 250	40 – 55	Móviles, baja potencia
AFC (Alkaline fuel cell)	70 – 130	0.1 – 50	50 – 70	Móvil, militar, espacial
PAFC (Phosphoric acid fuel cell)	175 – 210	50 – 1000	40 – 45	Generación de potencia a media y gran escala
MCFC (Molten Carbonate F.C)	550 – 650	200-10^5	50-60	Generación de potencia a gran escala
SOFC (Solid Oxide F.C)	500-1000	0.5 - 2000	40 – 72	Generación de potencia media y gran escala, y cogeneración de energía
DMFC (Direct methanol F.C)	70 – 130	10^{-3} – 100	40	Móvil y portable

Tabla 1.1 Comparación de distintos tipos de celdas combustibles. Tomada de Ref. [20]

1.2.1 Celdas Combustibles de óxido sólido

En una celda celda combustible de óxido sólido (*SOFC* del inglés: *Solid Oxide Fuel Cell*) tanto el electrolito como los electrodos (ánodo y cátodo) son sólidos y, a diferencia de otras celdas combustibles, las SOFC son muy versátiles ya que pueden operar no sólo con H_2 sino también con distintos tipo de combustibles (metanol, etanol, gas natural, biocombustibles, hidrocarburos, etc) [21,22].

En la Figura 1.2 puede verse un esquema de una celda combustible de óxido sólido. Una SOFC contiene un electrolito de óxido sólido, el cual actúa como un conductor de iones óxido a temperaturas comprendidas entre 600 y 1000 ºC.

En el cátodo la reacción de reducción del oxígeno puede representarse por la ecuación:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} \qquad \textbf{(1.2.1)}$$

Mientras que en el ánodo la oxidación del combustible puede ser descrita en el caso de usar H_2 por la ecuación:

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \qquad \textbf{(1.2.2)}$$

Si el combustible es metano (CH_4) entonces:

$$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^- \qquad \textbf{(1.2.3)}$$

La reacción global de la celda, combinando las ecuaciones (1.2.1) y (1.2.2):

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \textbf{(1.2.4)}$$

En el caso de metano, se combinan las ecuaciones (1.2.1) y (1.2.3):

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2 \qquad \textbf{(1.2.5)}$$

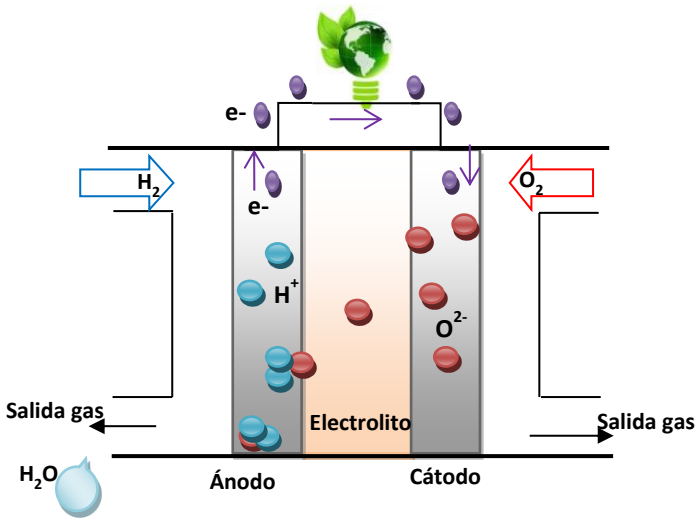


Figura 1.2 Representación esquemática del funcionamiento de una SOFC

1.3 **Componentes principales de una** SOFC

Los componentes principales de una celda SOFC tales como el electrolito, el cátodo y el ánodo tienen una función determinada y deben cumplir con ciertos requerimientos.

1.3.1 El electrolito.

El electrolito [23,24] de una SOFC es un óxido sólido que actúa como separador físico del ánodo y el cátodo evitando el contacto de los diferentes gases. El electrolito se encarga de transportar los iones entre los electrodos. Dentro de los requisitos que debe poseer el electrolito están:

- ✓ Alta densidad, mayor del 95% de la densidad teórica sin presencia de porosidad interconectada [11], [25]
- ✓ Estabilidad en atmósferas reductoras y oxidantes,
- ✓ Alta conductividad iónica e insignificante conductividad electrónica a la temperatura de operación de la celda.

El electrolito más usado en SOFCs es la circonia estabilizada con itria ($(Y_2O_3)_{0.08}$-$(ZrO_2)_{0.92}$(YSZ)), pues exhibe una alta estabilidad en atmósferas reductoras y oxidantes, y una significativa conductividad iónica por encima de 800 ^{o}C. Sin embargo, las altas temperaturas de operación para una SOFC suponen un inconveniente importante en lo que se refiere a costos y vida útil de la celda. Lo anterior ha planteado el uso de materiales de electrolito que operen en temperaturas entre 500 y 800 ºC. Dentro de los electrolitos propuestos para funcionar en temperaturas intermedias se encuentran los óxidos basados en estructuras de galatos de lantano ($LaGaO_3$) tales como: $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$ (LSGM), el cual ha mostrado tener una alta conductividad iónica. Sin embargo, se ha reportado que es extremadamente difícil obtener la perovskita LSGM sin la formación de fases secundarias [11]. Los electrolitos basados en CeO_2 (ceria), tales como; $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) [11], son también particularmente atractivos para ser usados en el rango entre 500 y 800 ºC ya que, al igual que el LSGM posee una alta conductividad iónica. La principal desventaja de la ceria dopada con Gd es que en condiciones reductoras y alta temperatura, el Ce^{4+} se reduce parcialmente a Ce^{3+} introduciendo conductividad electrónica lo que disminuye la eficiencia de la celda [26], [27]. Las celdas que operan en este rango de temperatura son conocidas como celdas combustibles de óxido sólido de temperatura intermedias (*IT-SOFCs* del inglés: *Intermediate temperature-Solid Oxide Fuel Cells*).

1.3.2 El cátodo.

En el cátodo se produce la reducción del oxígeno del aire de acuerdo a la ec. (1.2.1). Algunas de las características que debe exhibir el cátodo son:

- ✓ Alta conductividad iónica y electrónica
- ✓ Alta actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno
- ✓ Alta porosidad para que el oxígeno llegue a los sitios activos
- ✓ Coeficiente de expansión térmica similar al electrolito (*TEC* del inglés *Themal Expansion Coefficient*)
- ✓ Estabilidad en atmósferas oxidantes
- ✓ Compatibilidad química con el electrolito.

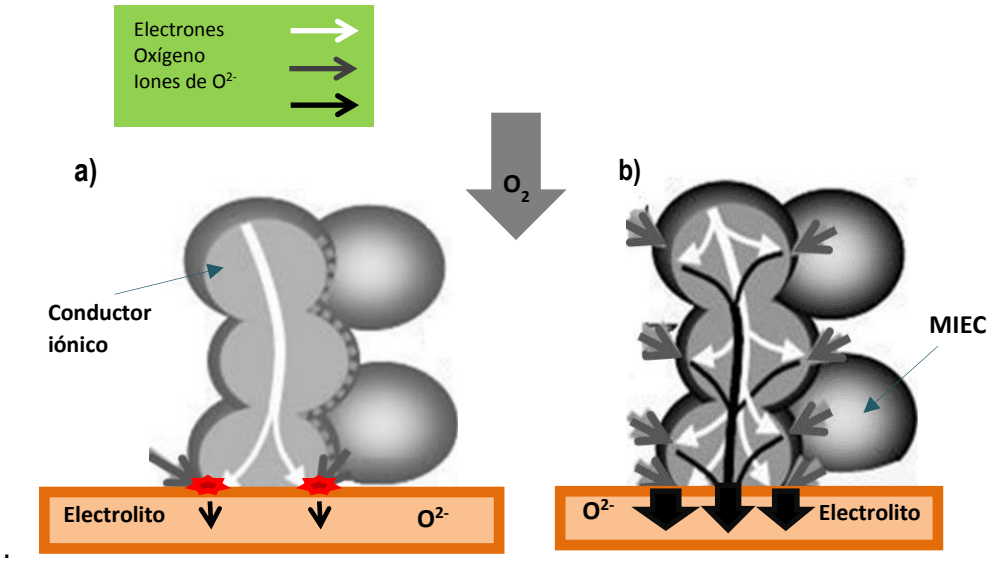


Figura 1.3 Representación de las zonas activas para la reducción de oxígeno para un conductor: **a)** electrónico puro, donde la reducción del oxígeno es en el punto triple (marcado en rojo) y **b)** Mixto donde la zona activa es toda la superficie del cátodo

Si el cátodo es un conductor electrónico puro sólo se transportan los electrones necesarios para la reacción catódica, y la necesidad de iones O^{2-} para completar la reacción confina la reacción en los puntos de contacto triple electrodo/electrolito/gas (*TPB* del inglés: *Triple Phase Boundary*). En un conductor mixto, la conductividad iónica permite difundir los iones óxidos dentro del electrodo y por ello la reacción de electrodo se produce en una región más extendida que la que corresponde a la TPB.

En la Figura 1.3 se puede observar las zonas activas de reacción para materiales conductores electrónicos y mixtos

En la etapa inicial de desarrollo de las SOFCs, se usaba platino para el cátodo, pero el uso de metales nobles no resultaba económicamente rentable para la implementación masiva de las celdas combustibles [28],[29]. Por ello, a partir de 1969, Tedmon y colaboradores [30] hicieron pruebas en SOFC con $LaCoO_3$ obteniéndose buenos rendimientos. Sin embargo, al aumentar el tiempo de operación se presentó problemas de reactividad con el electrolito YSZ.

Investigaciones posteriores estuvieron enfocadas a la perovskita $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM, x = 0,2; 0,5) las que presentaban un alto rendimiento a temperaturas mayores a 800 ºC [20]. Este material presenta altos valores de conductividad tipo-*p*, 200 Scm^{-1} a 1000 ºC. No obstante, las manganitas LSM exhiben alta resistencia de polarización a bajas temperaturas y cierta incompatibilidad química con el electrolito YSZ a altas temperaturas, generándose una fase aislante $La_2Zr_2O_7$ [11].

Con el objetivo de aumentar la actividad electrocatalítica, en particular a menores temperaturas (T < 800 ºC) se buscó ampliar la zona de reacción utilizando como cátodos materiales con conductividad mixta (*MIEC* del inglés: *Mixed Ionic and Electronic Conductivity*). Se continuó trabajando con materiales tipo perovskita con conductividad mixta, y se encontró que las ferritas $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (LSF), y las cobalto-ferritas de La ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, LSCF), presentan altos valores de conductividad electrónica e iónica. Sin embargo, el LSCF mostró reactividad química con YSZ a altas temperaturas y un coeficiente de expansión térmica considerablemente más alto que el de LSM, el cual ya es mayor que el de YSZ. Lo anterior, hace que LSCF sea atractivo para ser usado en celdas IT-SOFC con electrolitos derivados del CeO_2 o de los galatos de lantano ($LaGaO_3$) [28].

1.3.3 El ánodo

La función principal del ánodo es la oxidación del combustible y la conducción de los electrones, producidos durante la reacción de oxidación y que van al colector

de corriente [20]. Generalmente, suele usarse como combustible hidrógeno o hidrocarburos como metano, butano, etc. El ánodo debe cumplir con los siguientes requisitos:

- ✓ Debe presentar conductividad mixta o ser un composite cermet, ya que, al igual los cátodos, esto permite extender la zona de reacción más allá de la que corresponde a los TPB.
- ✓ Elevada actividad catalítica para facilitar la reacción de oxidación del hidrógeno u otros combustibles.
- ✓ Coeficientes de expansión térmica similares a los del electrolito
- ✓ No deben presentar transiciones de fase con cambio de volumen que pueden generar tensiones durante los ciclados térmicos de puesta en operación [31].
- ✓ Deben presentar compatibilidad química con el electrolito, evitando la formación de compuestos aislantes en la interfase ánodo/electrolito que afectan el funcionamiento del ánodo [31].
- ✓ Alta porosidad para permitir el paso del combustible hasta los sitios de reacción [28]
- ✓ Alta tolerancia a la deposición de carbón y envenenamiento por sulfuros, los cuales son productos típicos cuando se trabaja con hidrocarburos.

1.3.3.1 Ánodos basados en compuestos cerámicos-metal (cermet)

Muchos materiales han sido evaluados como ánodo en SOFC, incluyendo metales preciosos como Pt, Au y metales de transición tales como Co y Ni. Siendo este último el más atractivo entre otras razones por ser más barato que el Co y que los metales nobles. Si bien los metales aportan la conductividad eléctrica y los sitios activos para la electro-oxidación, un ánodo más efectivo requiere de un conductor iónico de manera de transportar fácilmente los iones O desde el electrolito hacia los sitios de reacción. Los cermets (metal + cerámica) Ni-YSZ pueden cumplir la mayoría de los requerimientos ya que su coeficiente de expansión térmica puede adaptarse mejor al del YSZ ($13{,}3 \times 10^{-6}\ K^{-1}$ y $10{,}5 \times 10^{-6}\ K^{-1}$, respectivamente), posee una conductividad electrónica elevada ($\sigma_e \approx 2 \times 10^4\ Scm^{-1}$) gracias al Ni [32] y alta conductividad iónica debido al soporte de YSZ [11]. Sin embargo, las altas

temperatura de operación de las SOFCs durante mucho tiempo conllevan al crecimiento de las partículas de Ni. Además, en el caso de celdas alimentadas con combustibles ricos en C, el níquel genera depósitos de carbón y presenta una baja tolerancia al azufre cuando se trabaja con gas natural. Se han hecho muchos esfuerzos para mejorar la estabilidad de los ánodos de cermet basados en Ni. Se ha propuesto bajar la temperatura de operación para evitar los depósitos de carbono, reportándose que compuestos tales como, Ni–$Ce_xZr_{1-x}O_2$ (x = 0; 0,25; 0,5; 0,75, y 1) muestran una buena tolerancia a la coquización a 700 ºC [33].

Para que el ánodo pudiera funcionar con hidrocarburos se han explorado también los cermets Cu-CeO_2-YSZ [34–36], donde Cu-CeO_2 desempeñaban el rol del Ni dentro de una matriz de YSZ. Con estos nuevos elementos Cu y Ce se buscan ánodos que sean conductores iónico/electrónico y catalíticamente más activos para la oxidación del combustible que aquellos que sólo contienen ceria (CeO_2) [34–36]. Sin embargo, el Cu no es tan buen electrocatalizador como el Ni y las densidades de potencia son menores que las de Ni-YSZ. Además, el Cu tiene un punto de fusión bajo (1083 ºC) y, no es compatible con los métodos de fabricación a alta temperatura de las SOFCs [37]. Se han investigado también los compuestos Ru-YSZ [38] , Rh-YSZ [39,40] pero sus propiedades no son mejores que las del Ni-YSZ [41]. Otro cermet que ha resultado llamativo aunque, requiere mayores estudios es el Ni-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (Ni-SDC), el cual ha mostrado alta actividad catalítica y bajas resistencias de polarización de ánodo (0,1 Ωcm^2) indicativo de una buena conexión eléctrica entre el ánodo y el electrolito [42]. Independientemente de poder aumentar la tolerancia al C de este tipo de ánodos, su estabilidad a largo plazo aún no puede garantizarse. Por otra parte, los cambios de volumen que tienen lugar durante ciclos de oxidación/reducción por ejemplo del Ni/NiO afectan la estabilidad mecánica de las celdas con este tipo de ánodo.

1.3.3.2 Ánodos de nueva generación

Como alternativa para reemplazar al níquel se han propuesto también materiales de ánodo tipo óxidos con estructuras tales como: espinelas (AB_2O_4), pirocloros ($A_2B_2O_7$), estructuras tipo bronces de wolframio (A_xWO_3), fluoritas (AO_2)

y dobles perovskitas ($A_2B'B''O_6$). Sustituciones parciales de Y^{3+} con Sr^{2+} en la pirocloro $(Y_{1-x}Sr_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ [43] incrementan el ordenamiento estructural y disminuyen la conductividad iónica del material cuando x = 0,1. Al aumentar el contenido de Sr en la red, aumenta la concentración de vacancias de oxígeno y la conductividad es más alta que la observada en el compuesto no dopado YST. El pirocloro $Gd_2Ti_yMo_{1-y}O_7$ [44] puede ser considerado como potencial material para ánodo en SOFCs por su tolerancia al azufre, y por su conductividad electrónica a 1000 ºC, la cual es 15 S/cm bajo un flujo de 1%H_2-3%H_2O-96%N_2 [45]. Este material presenta una aceptable compatibilidad química con el electrolito YSZ. La interdifusión de cationes de YSZ y $Gd_2Ti_yMo_{1-y}O_7$ lleva a pequeñas variaciones de los parámetros de red que deben ser tenidos en cuenta. La estructura bronce-tungsteno $(Sr_{2-x}Ba_x)_{0.6}Ti_{0.2}Ni_{0.8}O_{3-\delta}$ muestra una conductividad eléctrica de 10 S/cm, pero muestra incompatibilidad química con el electrolito YSZ y presenta un TEC relativamente bajo comparado al del YSZ [46]. Si la circonia estabilizada es dopada con titanio (YTZ) es una fluorita con conductividad electrónica debido a la presencia de Ti^{3+}.

Actualmente los investigadores han centrado su atención en materiales tipo perovskitas, siendo los titanatos y las cromitas, los más estudiados, debido a su estabilidad en atmósferas reductoras. Perovskitas del tipo $SrTiO_3$ presentan baja conductividad electrónica en atmósfera reductora, pero las sustituciones parciales del Sr [33] por La o Y mejora la conductividad electrónica manteniendo la estabilidad del material [32]. No obstante, los compuestos basados en $SrTiO_3$ presentan una actividad electrocatalítica para la oxidación del H_2 muy baja. Por esto, se ha sugerido la introducción de Mn y Ga en la estructura perovskita, obteniéndose compuestos tales como, $La_4Sr_8Ti_{11}Mn_{0.5}Ga_{0.5}O_{37.5}$. En este material el Mn^{3+} se reduce a Mn^{2+} y parte del Ti^{4+} pasa a Ti^{3+} bajo un flujo de hidrógeno [32], favoreciéndose la conductividad electrónica [47]. Este compuesto ha mostrado un excelente rendimiento en hidrógeno húmedo y actividad para la oxidación del metano. Resultados similares fueron observados para la perovskita $La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-x}$, la que además demostró tolerancia a atmósferas que contienen oxígeno, carbón y sulfuros [26]. La perovskita $LaCrO_3$ es estable, y cuando se dopa con Sr mejora su

estabilidad en condiciones reductoras [48] y disminuye la resistencia de polarización. Por otro lado, la perovskita $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (LSCM) es un semiconductor tipo-*p* con conductividad electrónica aproximada de 38 Scm^{-1} en aire y 1,5 Scm^{-1} a 900 ºC en 5%H_2-Ar [33]. Este compuesto es estable tanto en atmósfera reductora como oxidante así que podría ser usado en una configuración de celda simétrica, aunque, no es lo suficientemente estable en atmósferas ricas en azufre.

Los ánodos basados en los compuestos $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$–$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (LSFCO–CGO), siendo $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ una perovskita, han sido investigados para la oxidación directa de metano en IT-SOFCs [49]. Los experimentos indicaron que la buena actividad catalítica del LSFCO se debe a la alta movilidad superficial y disponibilidad del oxígeno iónico en este material. Los resultados indicaron que un suministro eficiente de iones de oxígeno al ánodo- LSFCO, bajo condiciones de operación de una SOFC, evita la degradación de la estructura perovskita [49]. También, estos autores señalaron que no existe una degradación significativa del ánodo LSFCO-CGO después de 140 h de operación de la SOFC con metano. Se le atribuye al CGO la protección de la superficie en este material a la degradación. Durante la reducción de este material se observó la segregación de especies metálicas Fe y Co las cuales, se re-incorporan a la estructura una vez que se re-oxida la muestra. A pesar de estos resultados, los investigadores advierten la necesidad de más pruebas en condiciones de operación electroquímica de la celda [49].

Dentro de las perovskitas, aquellas que contiene Mo tales como la doble perovskita $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ [50] y sus derivados son particularmente atractivas debido a su potencial uso como material de ánodo en celdas combustibles de óxido sólido. Lo anterior, está ligado a los prometedores resultados referentes a la conductividad, estabilidad y tolerancia al sulfuro de estos compuestos. Más adelante se entrará en detalle acerca de la doble perovskita $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$.

1.4 Perovskitas

Durante el desarrollo de los distintos componentes de las SOFCs, las estructuras tipo perovskitas han llamado mucho la atención debido principalmente,

a su capacidad de presentar conductividad electrónica e iónica. Los materiales que cristalizan en estructuras perovskitas además de sus aplicaciones en celdas combustibles, exhiben una variada gama de propiedades físicas y químicas entre ellas: aislación eléctrica [51], semiconductividad [52], superconductividad [53,54], ordenamiento magnético (ferri y ferromagnetismo) [55], conductividad iónica [56], magnetoresistencia colosal [57,58], etc. Estas propiedades permiten aplicaciones tecnológicas tales como; dieléctrico o piezoeléctrico en dispositivos electrónicos y sensores, componentes de memorias magnéticas, electrodos y electrolitos en SOFCs, y componentes para celdas solares, entre otras.

La estructura perovskita cúbica ideal, ABX_3 tiene un catión pequeño en el sitio-B (metales de transición) octaédricamente coordinados por aniones X, las esquinas de los octaedros son compartidas para formar una red tridimensional. Por otro lado, los cationes más grandes del sitio-A (generalmente tierra alcalina) se ubican en las cavidades cubo-octaédrica de coordinación-12 [51]. La Figura 1.4 muestra la estructura de una perovskita simple ideal. La excepcional estructura y flexibilidad química de las perovskitas hacen que sufran distorsiones que la desvían del modelo ideal. Los octaedros BX_6 pueden expandirse/contraerse e inclinarse (rotar) para compensar las relaciones de tamaño iónico no ideales. También, en casos de inestabilidades electrónicas, los octaedros pueden distorsionarse o los cationes pueden desplazarse de sus posiciones ideales [59]. Existen un sinnúmero de compuestos tipo perovskitas simples, pero las sustituciones parciales de los sitios A y/o B hacen que la lista de materiales tipo perovskita aumente [51]. En el caso particular de sustituciones del catión B por otro B' genera soluciones sólidas del tipo $AB_{1-x}B'_xX_3$. Si $x \simeq 0{,}5$ y si además B' y B tienen una adecuada diferencia de carga y/o tamaño, el ordenamiento de los cationes del sitio-B puede ocurrir [60], generándose las denominadas dobles perovskitas o perovskitas complejas, que en adelante serán descritas como $A_2B'B''X_6$ [61].

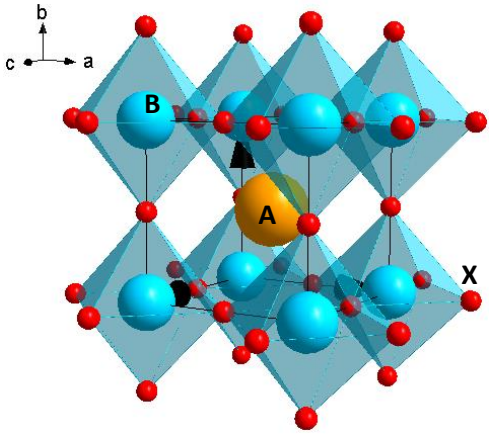


Figura 1.4 Representación pictórica de una estructura perovskita simple

En las dobles perovskitas, los cationes, idealmente, se ordenan alternativamente en las 3 direcciones del espacio, como se ve en la Figura 1.5a. No obstante, es común la existencia de defectos catiónicos en los que el catión $B'(B'')$ ocupa la posición del $B''(B')$, lo que se denomina anti-sitio. La Figuras 1.5b y 1.5c exhiben esquemas donde se muestra la existencia de este defecto en estructuras perovskitas: parcialmente ordenada y una aleatoria (desordenada) [62]. Los arreglos ordenados, o parcialmente ordenados sólo se han observado en los óxidos de dobles perovskitas $A_2B'B''O_6$.

Cuando en un óxido doble perovskita se presenta un ordenamiento en el que los cationes B'y B'' se alternan en todas las direcciones del espacio, se crea un arreglo denominado tipo sal de roca NaCl (3D), también conocido como estructura *elpasolita*, por el mineral K_2NaAlF_6. Ocasionalmente, los cationes B' y B'' pueden ordenarse de manera estratificada, donde se alternan en una sola dirección, ordenamiento en capas (2D). En muy raros casos un ordenamiento en columnas (1D) toma lugar, donde B' y B''se alternan en dos direcciones, este tipo de ordenamiento se presenta cuando el sitio A es ocupado por dos elementos distintos. En la Figura 1.6 muestra los distintos arreglos tomados por las dobles perovskitas.

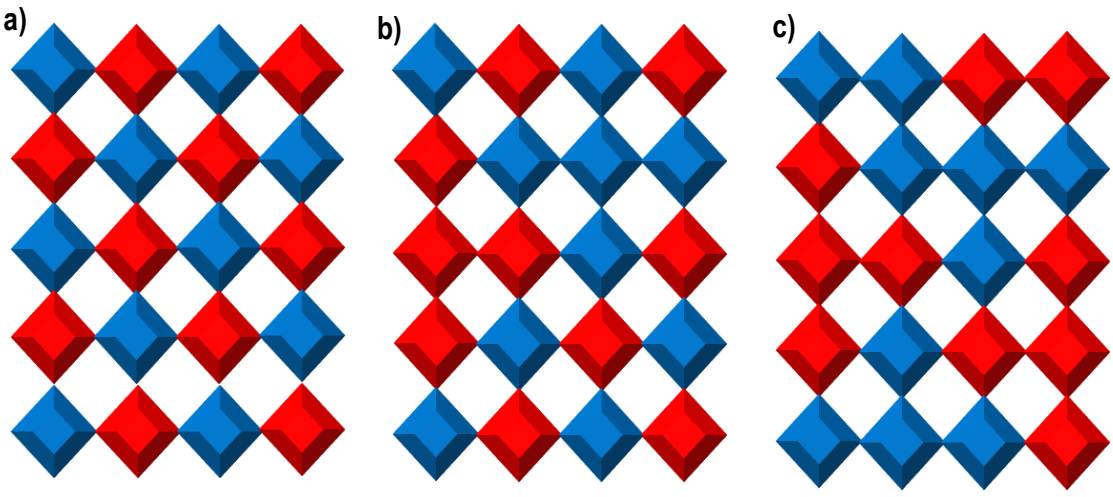


Figura 1.5 Representación esquemática del ordenamiento de los cationes B' y B'' para la perovskita doble $A_2B'B''X_6$: **a)** completamente ordenada, **b)** parcialmente ordenada y **c)** aleatoria o desordenada.

La estructura sal de roca (Fig. 1.6a); posee una estructura arquetipo (sin distorsiones de ningún tipo) de simetría cúbica con grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Las distorsiones en la estructura doble perovskita dependen de la diferencia de los radios iónicos catiónicos, el ordenamiento de los sitios-B, la inestabilidad electrónica, la covalencia de los enlaces y otras preferencias de unión, las condiciones de síntesis y el contenido de oxígeno [59],[63]. Las deformaciones han traído como resultado que este tipo de compuestos sean reportados bajo distintas simetrías tales como tetragonal, ortorrómbica, monoclínica y hasta triclínica.

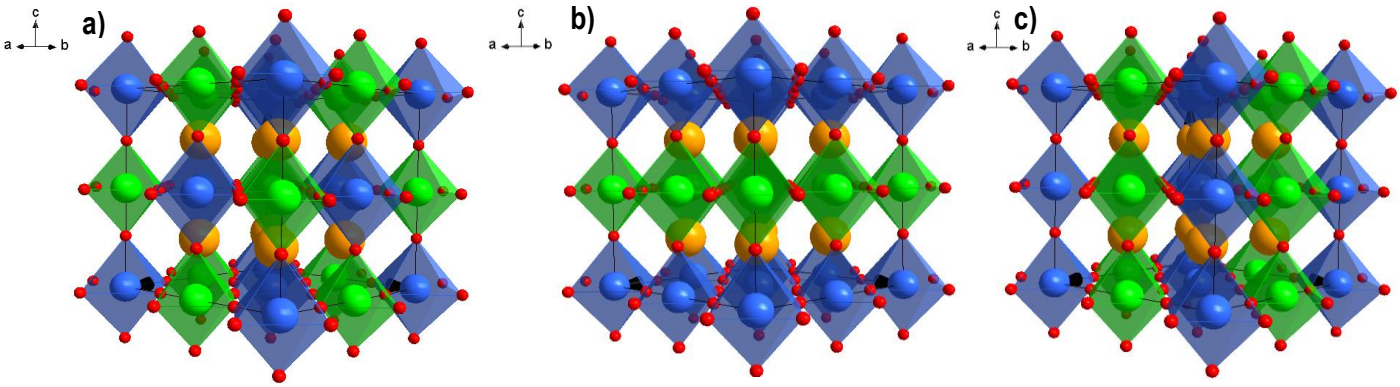


Figura 1.6 Estructuras perovskitas dobles con ordenamiento de los cationes B'y B''tipo **a)** sal de roca **b)** capas y **c)** columnas.

1.4.1 Generalidades sobre distorsiones y ordenamiento en dobles perovskitas

Es común encontrar distorsiones en la estructura perovskita que la alejan de la celda cúbica ideal $Pm\bar{3}m$. El requisito esencial para la estabilidad de la estructura perovskita es que los cationes A y B tengan los tamaños adecuados para formar una coordinación de aniones 12 y 6, dodecaédrica y octaédrica, respectivamente [64]. Una estimación cuantitativa de este efecto se puede conseguir a través del factor de tolerancia de Goldschmidt, "t". Este se basa en la idea que la perovskita es una estructura iónica y que los átomos son esferas en contacto entre sí. Para perovskitas simples el factor de tolerancia puede ser calculado a través de:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \qquad \textbf{(1.4.1)}$$

Donde r_A, r_B y r_O son los radios iónicos de A, B y O respectivamente. Se estima que la estructura tipo perovskita se obtiene en un rango $0{,}75 \leq t \leq 1{,}0$.

En dobles perovskitas o perovskitas complejas $A_2B'B''O_6$ el factor de ajuste (t_f) viene dado por:

$$t_f = \frac{\sqrt{2}(r_A + r_O)}{\left(\frac{r_{B\prime} + r_{B\prime\prime}}{2} + r_O\right)} \qquad \textbf{(1.4.2)}$$

Este último describe el desajuste entre el catión A y el espacio cubo-octaédrico entre $B'O_6$ y $B''O_6$. Usando los radios de Shannon [65], si $t_f < 1$, el radio del catión en el sitio-A es más pequeño que el ideal, y la estructura compensa el desajuste de tamaño rotando los octaedros $B'O_6$ y $B''O_6$, observándose estructuras tetragonales u ortorrómbicas. Cuando $t_f > 1$, el radio catiónico de A, es muy grande y la tensión debido al desajuste en el tamaño no puede aliviarse con la inclinación octaédrica. Para este caso, se han reportado estructuras hexagonales. En perovskitas $A_2B'B''O_6$ con $t_f < 1$, la tensión no sólo se puede aliviar con la inclinación octaédrica sino, con un cambio en la longitud de los enlaces, también ambos efectos: rotación y cambio en longitud de enlaces pueden presentarse [51], [66]. Para una adecuada clasificación estructural de las estructuras perovskitas debido a distorsiones octaédricas deben consultarse los detallados estudios adelantados por Glazer y complementados por Woodward en las Ref. [61,67,68]

Por otro lado, en óxidos de metales de transición, el orden de los cationes es descrito a través del parámetro de orden de largo alcance Bragg-Williams [66] $\xi = 2g_i - 1$, donde g_i es la ocupación del catión i en su sitio cristalográfico correcto obtenido de los refinamientos. Para una perovskita doble $A_2B'B''O_6$ el grado de orden del catión B' es dado refinando la ocupación parcial de B' en el sitio B'' y viceversa, entonces $\xi = 2g_B - 1$. Si $\xi = 1$, la estructura es completamente ordenada y para $\xi = 0$ la estructura cristalina está completamente desordenada. No obstante, el ordenamiento catiónico parcial también es posible [59],[69].

El ordenamiento catiónico del sitio-B en la estructura doble perovskita $A_2B'B''O_6$ es favorecido cuando existe una diferencia en la carga y tamaño de los cationes del sitio-B [70], [71], dichas características se encuentran ligadas al estado de oxidación del catión (Z_B). El arreglo tipo sal de roca (ordenado) el cual es el más simétrico y favorable desde el punto de vista electrostático, prevalece cuando la diferencia de carga entre los cationes, $\Delta Z_B = |Z_{B''} - Z_{B'}| > 2$, mientras que, los compuestos serán desordenados si $\Delta Z_B < 2$ [71]. Esto se explica a través de las repulsiones electrostáticas entre los cationes del sitio-B: colocar átomos altamente cargados $(Z_{B''})$ muy cerca uno del otro, es energéticamente menos favorable que

un arreglo donde un catión altamente cargado ($Z_{B''}$) es rodeado por otros con menos carga ($Z_{B'}$) [51,59,71,72]. Generalmente, entre más grande es la diferencia de los radios iónicos (Δr_B), el aumento en la tensiones de la red superan las consideraciones entrópicas, y los cationes se ordenan. Se ha demostrado que una diferencia de radio entre 7 y 17% es suficiente para producir ordenamiento [73], [74].

1.4.2 Ánodo de doble perovskita $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ (SMMO)

Las dobles perovskitas que contienen Mo se han perfilado como material de ánodo alternativo tolerante al sulfuro, contaminación propia de los hidrocarburos. En el 2006, Goodenough y Huang reportaron que las dobles perovskitas $Sr_2Mg_{1-x}Mn_xMoO_{6-\delta}$ (SMMM) y $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ (SMMO) [50] presentan tolerancia a las impurezas asociadas con el uso de hidrocarburos en un rango de temperatura entre 650 y 1000 ºC.

La doble perovskita SMMO ha mostrado estabilidad en atmósferas oxidantes y reductoras, con vacancias de oxígeno, $\delta \approx 0{,}05$ [75–77] generadas en atmósferas reductoras. Estas vacancias pueden ser creadas gracias a la presencia de cationes en el sitio–B con la habilidad de cambiar su estado de oxidación [27]. Distintas investigaciones que van desde el método de síntesis hasta sustituciones en los sitios A y/o B que pudieran mejorar las propiedades del compuesto SMMO han sido realizadas. Entre ellas se encuentra el exhaustivo estudio hecho por Bernuy-López *et al*. en el 2007 [75], en el que se establece que el compuesto SMMO exhibe una estructura cristalina triclínica con grupo espacial $I\bar{1}$. En este modelo los octaedros MgO_6 y MoO_6 alternantes están distorsionados debido a desplazamientos de algunos átomos de oxígeno de las posiciones ideales como se ve en la Figura 1.7. No obstante, para describir la estructura de la doble perovskita $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ se han utilizado también los grupos espaciales $I4/mmm$, $I/4m$ [78,79] y $P2_1/n$ [76,80,81].

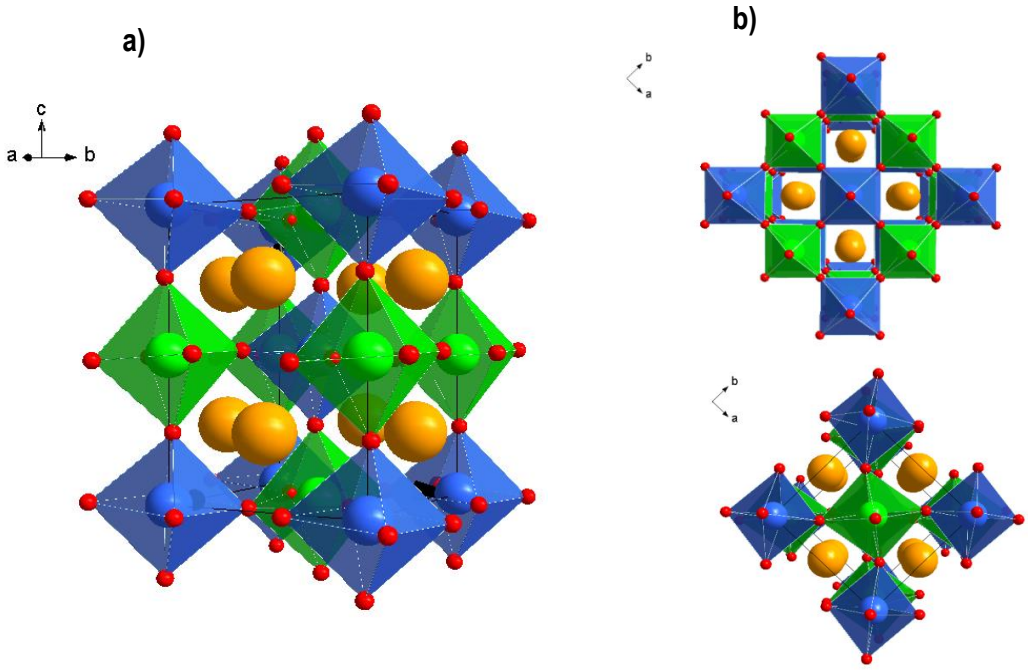


Figura 1.7 a) Representación de la estructura perovskita doble con grupo espacial $I\bar{1}$ propuesta por Bernuy-López **b)** Vista de una estructura perovskita doble cúbica ideal y una triclínica. (Estas representaciones gráficas están basadas en los datos reportados por Bernuy-López en ICSD 173121-triclínica)

Las sustituciones parciales en los sitios A(Sr) o B(Mg y Mo) de la estructura doble perovskita SMMO con tierras alcalinas y metales de transición influyen sobre la estabilidad química, la actividad electrocatalítica y la conductividad eléctrica de este compuesto. En este contexto, sustituciones parciales hechas con Sm en $Sr_{1-x}Sm_xMgMoO_{6-\delta}$ [78] y La en $Sr_{2-x}La_xMgMoO_{6-\delta}$ [80] aumenta la conductividad eléctrica en cada uno de los compuesto, debido a que estas sustituciones llevan a la reducción parcial de Mo^{6+} a Mo^{5+} incrementando los portadores de carga, mejorando el rendimiento como ánodo de una celda SOFC. Sin embargo, el dopaje con lantano estimula la segregación de $SrMoO_4$ y La_2O_3 en condiciones oxidantes, lo cual representa una desventaja ya que, las SOFCs son fabricadas en aire [82]. En el caso particular de la doble perovskita, $Sr_{1.6}Sm_{0.4}MgMoO_{6-\delta}$ se observó un buen rendimiento electroquímico a 850 ºC en un ambiente con sulfuro (gas comercial), lo que la perfila como un atractivo material de ánodo para SOFCs.

Otros estudios se han enfocado en reemplazar el sitio del Mg con metales de transición tales como Co, Al y Ni [83–85]. En el compuesto $Sr_2Mg_{1-x}Co_xMoO_{6-\delta}$ [83] se obtuvo un valor de resistencia de polarización de ánodo de 0,49 Ωcm^2 en un flujo 5%H_2-Ar a 800ºC, siendo este valor casi 4 veces más bajo que el registrado por estos mismos autores para el compuesto SMMO. La presencia de cobalto facilita el mecanismo de conducción eléctrica de los compuestos, lo que se vio reflejado en una disminución de la energía de activación (E_a) de 0,23 eV para Sr_2MgMO_6 a una E_a casi dos veces menor en la muestra con un 70% de Co. Igual tendencia fue observada para muestras dopadas con Al [84] y Ni [85], comportamiento que fue atribuido al aumento del contenido de Mo^{5+} y por ende a las vacancias de oxígeno. No obstante, se observó que la conductividad y la respuesta electroquímica de las muestras dependen de las condiciones de síntesis y del grado de reducción de los materiales. En el compuesto $Sr_2Mg_{0.5}Fe_{0.5}MoO_{6-\delta}$ [86], se detectó la coexistencia de Mo^{6+}, Mo^{5+} y Mo^{4+}, también la presencia de la impureza $SrMoO_4$. Esta última impureza puede reducirse en un ambiente enriquecido con hidrógeno en $SrMoO_3$ [87,88] conocido por su gran conductividad eléctrica. La presencia de Mo multivalente y de $SrMoO_3$ llevaron a valores de conductividad de 28 S/cm a 800 ºC en atmósfera de H_2 para el compuesto $Sr_2Mg_{0.5}Fe_{0.5}MoO_{6-\delta}$.

Respecto a sustituciones parciales en el sitio del Mo, hay estudios con Nb, V y W [89–91]. En las investigaciones donde el Mo es reemplazado con Nb [89], se observó un incremento en el rendimiento debido a que la presencia de Nb^{5+} estimula la deficiencia de oxígeno en la estructura, lo cual mejora la conductividad iónica. En este trabajo se concluyó que la alta concentración de vacancias de O generadas por un exceso de Nb^{5+} y el hecho que sólo el Nb presente valencia mixta actúan en contra de la conductividad eléctrica del material [89]. Los resultados de pruebas hechas en una atmósfera enriquecida con metano, indicaron que el compuesto $Sr_2MgMo_{0.8}Nb_{0.2}O_{6-\delta}$ [90] acumula carbón reduciendo la densidad de potencia de la celda [90]. Por otro lado, la sustitución de Mo con W tiene pocos efectos sobre la estructura cristalina y en la química redox del compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$. Esto último

se asocia con el hecho que W y Mo se encuentra isovalentes en la estructura (W^{6+} y Mo^{6+}). La presencia de W disminuye la conductividad eléctrica del material.

1.5 Alcance de esta tesis

Los resultados anteriormente plasmados abarcan diversas caracterizaciones de las propiedades del compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$, y distintas alternativas han sido exploradas con el objetivo de mejorar la respuesta eléctrica de estos materiales. Sin embargo, a la fecha de iniciar este trabajo, la posibilidad de hacer sustituciones parciales del sitio del Mo con metales de transición del bloque *3d*: Co, Mn y Ni no habían sido reportadas. En esta investigación se aplicó un método alternativo de síntesis, descrito en el Capítulo 3 de este trabajo, que permitió mejorar las propiedades microestructurales de los compuestos $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMA, A = Co, Mn y Ni), así como también simplificar la obtención de los mismos.

Durante el desarrollo de esta tesis, los efectos y la eficiencia de la sustitución del sitio-Mo por metales de transición sobre las propiedades estructurales, térmicas y eléctricas fueron evaluados y comparados con materiales que presentan sustituciones tanto en el sitio-Mg como en el sitio-Mo. En este contexto, a diferencia de los compuestos $Sr_2Mg_{1-x}Co_xMoO_{6-\delta}$ y $Sr_2Mg_{1-x}Ni_xMoO_{6-\delta}$ que toleran hasta un 90% de sustitución del Mg, en esta tesis, la sustitución del Mo con un metal de transición (Co, Mn y Ni) tiene 10% como límite de solubilidad, como se muestra en los Capítulo 3 y 4 de esta investigación.

Experimentos de termogravimetría a 800 ºC en H_2-diluido, consignados en el Capítulo 5, confirmaron el bajo grado de reducibilidad reportado para SMMO. Estudios termogravimétricos en condiciones similares permitieron determinar el contenido de oxígeno de los compuestos SMMA, contrastando esto con la falta de reportes para el compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ dopado con Co, Mn y Ni en el sitio del Mg.

En la literatura hay pocos estudios referentes al estado de oxidación de los elementos constituyentes del compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ con sustituciones parciales en los sitios del Mo y Mg. En el Capítulo 5 de esta tesis se presentan los estudios XPS de los materiales dopados ($Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$), sintetizados en este trabajo, los cuales permitieron ver que: contrario a lo registrado para $Sr_2MgMo_{0.8}Nb_{0.2}O_{6-\delta}$ donde sólo al Nb se le detectó valencia mixta, en los compuestos SMMCo, SMMMn se observó valencia mixta tanto para Mo como para el Co y el Mn. Entretanto, en la muestra SMMNi es el Mo quien presenta valencia mixta.

La evaluación de las propiedades eléctricas y electroquímica de las dobles perovskitas SMMO y SMMA, mostrada en el Capítulo 6 de este trabajo, evidenció la dependencia de la conductividad y la resistencia de polarización de electrodo con las condiciones de síntesis y el grado de reducción de los materiales. Los valores de energía de activación de los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ dejan ver la contribución del transporte iónico a la conductividad de los materiales sintetizados en esta tesis. Por otro lado, la comparación entre los valores de resistencia de polarización para las muestras dopadas con Ni o Co en los sitios de Mg y Mo exponen la efectividad de las sustituciones parciales en el sitio-Mo.

Capítulo 2

2. Técnicas experimentales de síntesis y caracterización de los materiales obtenidos

A continuación se discuten los materiales y métodos utilizados para la obtención de los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (A = Co, Mn o Ni) así como también las técnicas utilizadas para la caracterización de las propiedades estructurales, microestructurales, electrónicas, eléctricas y electroquímicas de los mismos.

2.1 Preparación de muestras

2.1.1. Síntesis de muestras en polvo por el método de combustión

De acuerdo a la literatura, en la síntesis del compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ y sus derivados se han empleado los métodos tradicionales tales como reacción de estado sólido [70,75,89,90] y sol-gel [76, 80, 81, 83, 84, 92, 93] y una modificación del método precursor de liofilización [77,94]. Durante el desarrollo de esta tesis los óxidos cerámicos de composición $Sr_2MgMo_{1-x}A_xO_{6-\delta}$ (SMMA; x = 0, 0,1; A = Co, Mn, Ni) fueron preparadas mediante el método de solución-combustión (SC), propuesto por Kingsley y Patil [95–98] para la síntesis de materiales intermetálicos, aleaciones y nanomateriales [97]

SC es un proceso que involucra reacciones químicas entre una solución acuosa de un sistema redox constituido por los iones de nitratos metálicos (oxidantes), y un combustible orgánico (urea, glicina, ácido cítrico, etc). El carácter

reductor/oxidante de la mezcla se expresa a través del denominado coeficiente estequiométrico, φ $\left(\varphi = \frac{valencia\ \ total\ combustible}{valencia\ \ total\ oxidante}\right)$ [99–102]. En este trabajo se empleó glicina ($C_2H_5NO_2$) como combustible y agente acomplejante y nitrato de amonio (NA: NH_4NO_3) como acelerante de la combustión.

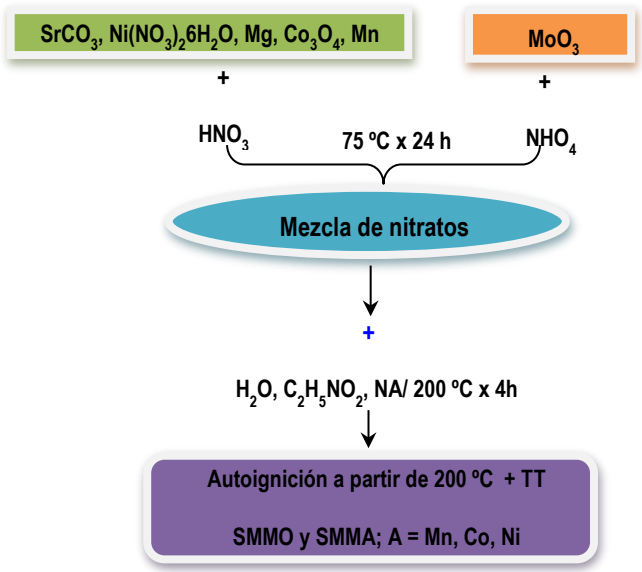


Figura 2.1 Diagrama del proceso de síntesis de las muestras SMMO y SMMA

Para la preparación de la muestra no dopada (SMMO), cantidades estequiométricas de $SrCO_3$ y de Mg metálico, fueron disueltas en una solución de ácido nítrico (HNO_3), mientras que la cantidad correspondiente al MoO_3 fue disuelta en hidróxido de amonio (NH_4OH). Una vez mezclados en solución, la misma fue calentada a 75 ºC durante 24 h para obtener una mezcla de nitratos. Estos nitratos fueron diluidos en ~ 100 ml de agua destilada y NA, y posteriormente fueron calentados a ~ 200 ºC por 4 h. Durante la etapa final de eliminación de volátiles, la solución comenzó a incrementar su volumen formándose una espuma viscosa produciéndose finalmente su autoignición [102], la cual demora entre 40 s a 2 min. Un proceso similar fue empleado para la preparación de los compuestos dopados con metales de transición; Co, Mn y Ni. En el caso de los compuestos SMMMn y

SMMCo, Mn-metálico y polvos de Co_2O_3 fueron disueltos en una solución de ácido nítrico mientras que el $Ni(NO_3)_2 6H_2O$ utilizado para la síntesis de SMMNi, se disolvió en agua destilada.

Es importante mencionar que la relación de nitrato de amonio adicionado a la solución de nitratos con respecto al combustible se calculó por $R = \frac{masa\ NA}{masa\ glicina}$. Las cenizas resultantes de la combustión fueron térmicamente tratadas en aire a diferentes temperaturas y tiempos con el objetivo de optimizar la T de síntesis. Esta temperatura se fijó en 900 y 1000 ºC para Sr_2MgMoO_6 (SMMO), 1000 ºC para $Sr_2MgMo_{0.9}Mn_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMMn) y 1100ºC para $Sr_2MgMo_{0.9}Ni_xO_{6-\delta}$ (SMMNi) durante 12 h, mientras que, las cenizas del compuesto $Sr_2MgMo_{0.9}Co_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMCo) fueron calcinadas en aire por 10 h a 1200ºC. La Figura 2.1 muestra un diagrama del método de síntesis. Los detalles de la optimización de la síntesis para la obtención de la fase doble perovskitas en los compuestos SMMO y SMMA se encuentran expuestos en el Capítulo 3.

Figura 2.2 Fotografías de polvos y pastillas en verde de los compuestos SMMO y SMMA

El color que cada una de las muestras adquirió después de la calcinación en aire es una característica a mencionar. Mientras que, los polvos no dopados, SMMO, tuvieron una tonalidad casi blanca, con ligero tinte amarillento, SMMMn

logró un tono verde grisáceo, SMMNi presentó un color amarillo brillante y el material dopado con Co mostró un color café oscuro. Los metales de transición son conocidos por ser elementos ópticamente activos y su introducción en el sitio del Mo de la doble perovskita Sr_2MMoO_6 hace que ésta modifique su tonalidad blancuzca, y que el nuevo color que adquiera dependa del dopante que entra a la estructura de SMMO. En la Figura 2.2 se exhiben fotografías donde puede verse las tonalidades anteriormente descritas.

2.1.2 Preparación de pastillas a partir de polvos SMMO y SMMA

Para la obtención de pastillas densas de SMMO y SMMA, primero se realizaron pastillas en verde mediante prensado uniaxial a 65 kg/cm^2 alrededor de 220 mg de polvos SMMO y SMMA. Estas pastillas en verde luego fueron densificadas por calcinación en aire a 1300 ºC durante 4 h. Las pastillas densificadas con un diámetro promedio de 0,81 cm fueron posteriormente cortadas en barras para realizar mediciones de transporte eléctrico. La Figura 2.2 muestra una fotografía de las pastillas en verde antes de ser densificadas a 1300 ºC en aire.

2.2 Técnicas experimentales y equipos utilizados

2.2.1 Difracción de rayos X

Los rayos-X son radiación electromagnética con longitudes de onda comprendidas entre 0,01 nm y 10 nm. La difracción de rayos-X (*XRD*, del inglés: *X-Ray Diffraction*) se fundamenta en la dispersión de la onda electromagnética característica del haz de rayos X por la densidad electrónica de los átomos que forman el sólido. Si el sólido tiene una disposición periódica (orden cristalino) y si se cumple las condiciones dadas por la Ley de Bragg (ecuación 2.2.1) se presenta un fenómeno de interferencia constructiva. La Figura 2.3 contiene una representación esquemática del fenómeno de difracción de rayos X.

Las medidas de difracción de rayos X a temperatura ambiente hechas durante el desarrollo de este trabajo permitieron:

- ✓ Comprobar la formación de la fase doble perovskita en los polvos SMMO y SMMA y la presencia de fases secundarias.
- ✓ Verificar la compatibilidad química de los polvos sintetizados y los materiales utilizados como electrolito y polvos de LSM usados como material colector de corriente
- ✓ Evaluar la estabilidad de la fase doble perovskita en las muestras SMMO y SMMA luego de ser expuestas a una atmósfera reductora.

$$2dsen\theta = n\lambda \qquad \textbf{(2.2.1)}$$

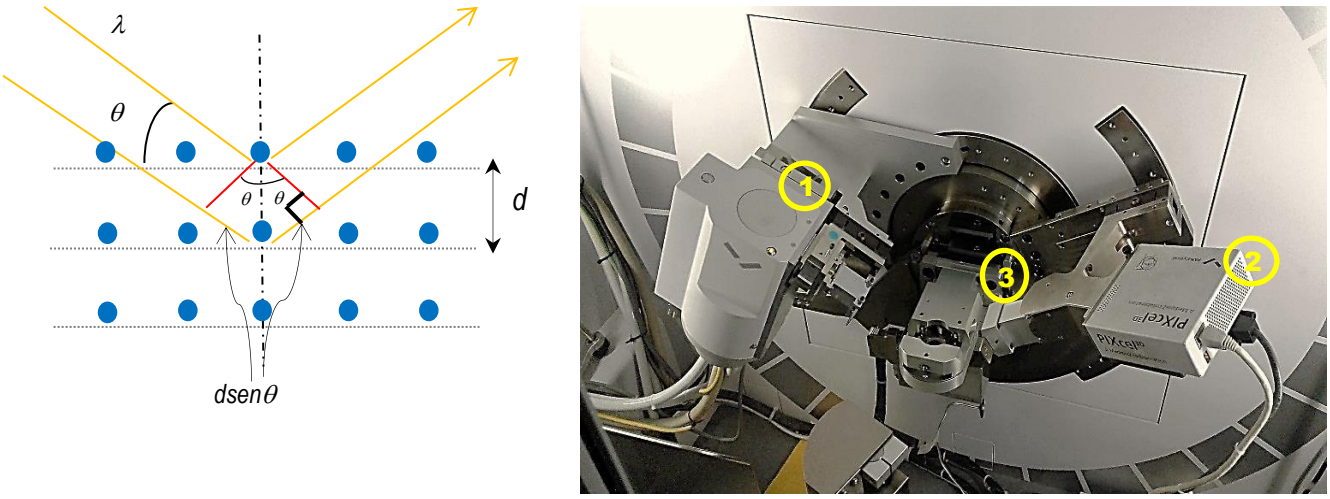


Figura 2.3 a) Representación esquemática del proceso de difracción de rayos-X **b)** Fotografía del montaje de muestra en el difractómetro de rayos-X marca Panalytical Empyrean donde se observa el tubo de rayos-X con anticátodo de Cu, el detector PIXcell (2) y el portamuestra con eje de rotación (spinner) (3).

Los patrones de difracción fueron colectados usando un difractómetro marca Panalytical modelo Empyrean con radiación de Cu-Kα 1,5418 Å y monocromador

de grafito. Este equipo se encuentra en el Departamento de Caracterización de Materiales del centro Atómico Bariloche (CAB).

2.2.1.2 Difracción de Rayos X a alta temperatura

Medidas de difracción de rayos X a alta temperatura se hicieron usando una cámara de alta temperatura AntonPaar HTK-1200N. Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente a 800 ºC bajo atmósfera oxidante (aire), una vez a 800 ºC los patrones de difracción fueron colectados. Culminadas las medidas en aire y a la misma temperatura, se intercambió la atmósfera de la cámara por una mezcla de 5%H_2+45%Ar+50%He para realizar mediciones en atmósfera reductora. Estas mediciones permitieron determinar transiciones de fase a alta temperatura bajo atmosferas oxidantes y reductoras en polvos SMMO y SMMA.

2.2.2 Método Rietveld

El método Rietveld [103] es una técnica que permite refinar parámetros estructurales de una muestra ajustando el perfil de línea de un patrón de XRD con un modelo teórico. El perfil de línea es calculado incluyendo parámetros instrumentales y propios de la muestra y mediante iteraciones sucesivas se compara con el perfil experimental de manera de minimizar la diferencia entre ambas. La función que se minimiza es:

$$S_y = \sum_i W_i \left[y_{i(obs)} - y_{i(calc)} \right]^2 \qquad \textbf{(2.2.2)}$$

donde $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el difractograma y W_i es el peso respectivo dado a estas intensidades

Los criterios de ajuste, que permiten evaluar la calidad del procedimiento seguido durante el modelado, son:

- ✓ El residuo de perfil ponderado R_{wp}, el cual da seguimiento al refinamiento por estar la función a minimizar en el numerador y se calcula por:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i \left(y_{i(obs)} - y_{i(calc)} \right)^2}{\sum W_i \left(y_{i(obs)} \right)^2} \right]^{1/2} \qquad \textbf{(2.2.3)}$$

- ✓ Valor esperado R_{exp}, el cual muestra la calidad de los datos adquiridos durante la medida del patrón de difracción

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)^2}{\sum W_i\left(y_{i(obs)}\right)^2}\right]^{1/2} \qquad \textbf{(2.2.4)}$$

N: número de datos observados y P: número de parámetros a refinar

- ✓ Bondad del ajuste, χ^2, el cual se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \qquad \textbf{(2.2.5)}$$

- ✓ Residuo de factor de Bragg, R_B, indica la veracidad del grupo espacial, los parámetros de red, número de ocupación de los átomos en los sitios correspondientes.

$$R_B = \frac{\sum|y_k(obs)-y_k(calc)|}{\sum y_k(obs)} \qquad \textbf{(2.2.6)}$$

donde, $y_k(obs)$: Intensidad observada de la k-ésima reflexión,

$y_k(calc)$: Intensidad calculada de la k-ésima reflexión

2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido (*SEM* del inglés: *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica que se basa en las señales que se generan en la superficie de una muestra cuando la misma es bombardeada con un haz de electrones con energías comprendidas entre centenas de eV y 30 keV [104].

La interacción del haz de electrones con una muestra da lugar a la desviación del haz de electrones (proceso elástico sin pérdida de energía) y a la pérdida de energía debido a interacciones inelásticas (ionizaciones, plasmones, electrones secundarios, fonones). Los electrones secundarios que escapan de la superficie, provienen de regiones de sólo algunos nm y poseen energías inferiores a los 50 eV. Los mismos se utilizan para generar imágenes con contraste topográfico de alta resolución [105], [106]. Una fracción de los electrones incidentes, luego de sufrir interacciones elásticas e inelásticas vuelven a salir de la muestra. Estos electrones los cuales pueden provenir de regiones cercanas a los 1000 Å (dependiendo del número atómico promedio de la muestra y de la energía del haz incidente) y se

denominan electrones retrodispersados, y son utilizados para brindar imágenes con contraste por número atómico.

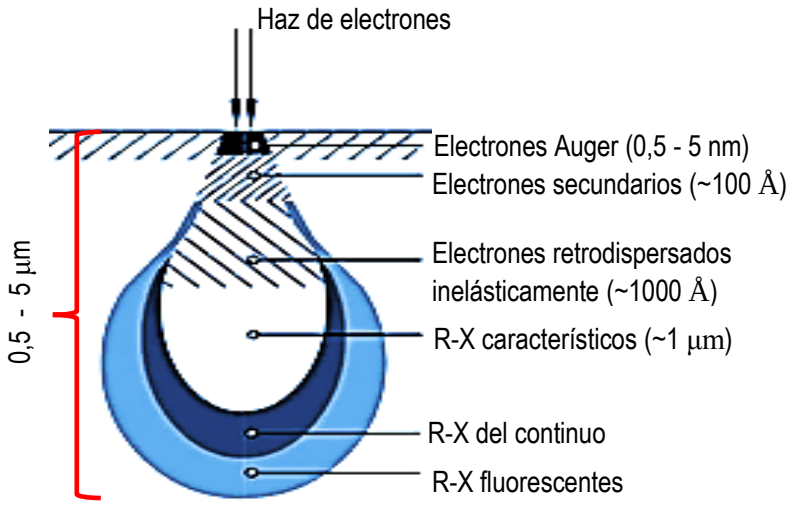


Figura 2.4 Representación esquemática de la interacción de un haz de electrones con un material y el origen de las diferentes señales.

Las ionizaciones de los átomos mediante el haz de electrones generan la emisión de rayos-X característicos, los cuales permiten identificar elementos y realizar análisis cuantitativos de composición química mediante por ejemplo la Espectrometría Dispersiva en Energía (*EDS* del inglés: *Energy Dispersive Spectrometry*). La Figura 2.4 exhibe la interacción de un haz de electrones con una muestra, y se indica la profundidad aproximada donde proviene cada señal.

En este trabajo se utilizó la técnica de SEM para hacer micrografías de las celdas simétricas SMMO/CGO/SMMO y SMMA/CGO/SMMA y así observar su interfase, espesor y microestructura de los electrodos. Para ello se utilizó un microscopio SEM-FEG Nova Nano SEM 230 de emisión de campo equipado con un espectrómetro EDS del Departamento de Caracterización de Materiales del CAB, el cual puede verse en la Figura 2.5. El análisis composicional de los polvos SMMO y SMMA se hizo por EDS utilizando los programas con correcciones ZAF y $\varphi(\rho z)$.

Para evitar la acumulación de carga en las muestras, una capa de Au fue depositada sobre los polvos SMMO y SMMA por medio de pulverización catódica durante 20 segundos.

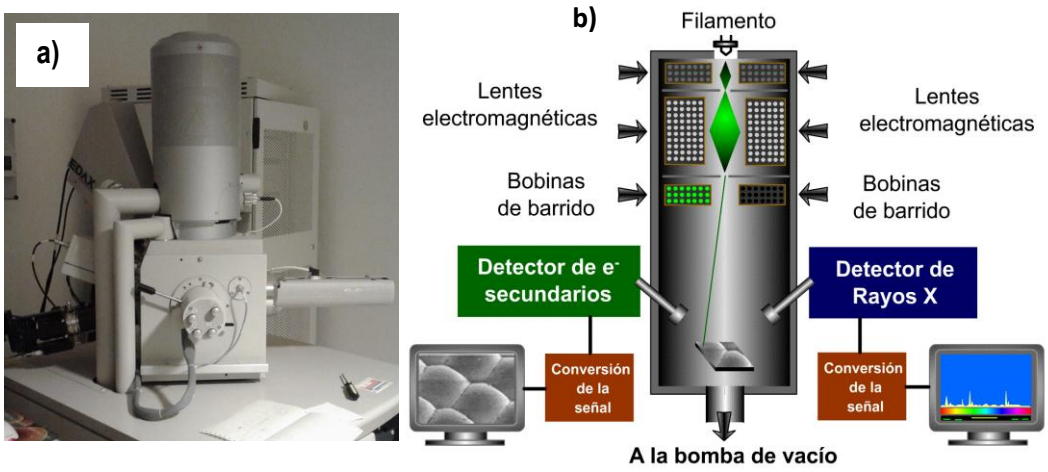


Figura 2.5 a) Microscopio electrónico de barrido (Nova Nano-SEM 230) del Departamento de Caracterización de Materiales del CAB **b)** Esquema de funcionamiento de un SEM[3]

2.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (*TEM* del inglés: *Transmision Electron Microcopy*) se basa en la detección de los electrones transmitidos que atraviesan una muestra muy delgada (~ 200 nm) que es bombardeada con un haz de electrones de alta energía (generalmente entre 80 y 200 keV). Esta técnica da información sobre la organización de la materia en volumen permitiendo detectar por ejemplo la presencia de defectos de líneas (dislocaciones), precipitados, fallas de apilamiento hasta imágenes con resolución atómica.

Un TEM consiste en una fuente de electrones y un conjunto de lentes electromagnéticas que sirven para enfocarlos. Para la formación de imágenes, se utilizan los electrones que atraviesan la muestra. Si al formar la imagen se emplea

[3] http://quimica.unab.cl/wp-content/uploads/2014/10/construccion.gif

el haz transmitido (que no ha sido difractado), las imágenes que se obtienen se denominan de campo claro (campo claro o *bright-field*, BF).

Por otro lado, si se utilizan electrones difractados para construir la imagen, la fracción de muestra que se encuentra en condición de difracción aparecerá brillante sobre un fondo oscuro (campo oscuro o *dark-field*, DF). A su vez es posible obtener el patrón de difracción de electrones en una zona de algunos pocos nm, y junto con la técnica de alta resolución (*High Resolution Transmission Electron Microscopy,* HRTEM), extraer información de la estructura cristalina y los defectos del material.

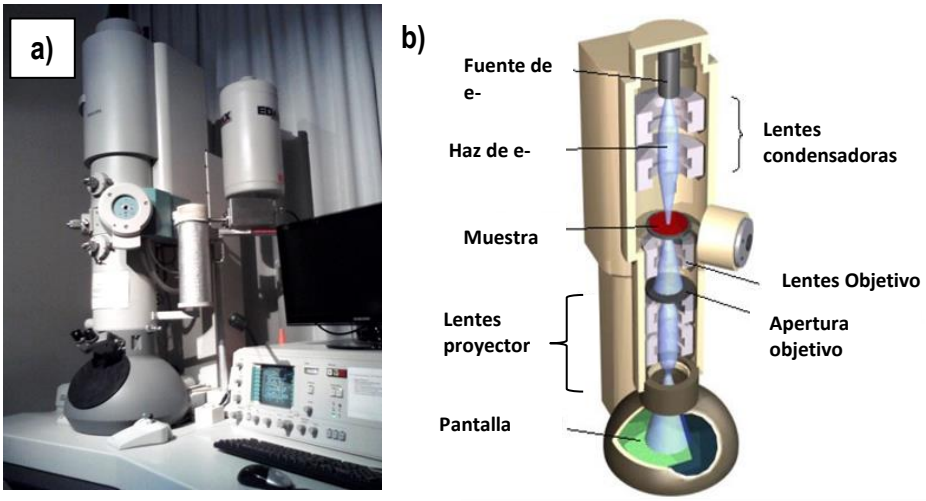


Figura 2.6 a) Microscopio electrónico de transmisión de la División de Física de Metales del CAB **b)** Esquema de la columna de un TEM[4]

Para identificar las fases y caracterizar la microestructura se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión marca PHILIPS modelo CM200UT, que cuenta con cañón de electrones de LaB_6 y resolución punto a punto de 0,2 nm. Este equipo se encuentra en la División de Física de Metales del CAB, y está equipado con un espectrómetro de dispersión en energía marca EDAX. Se utilizó el

4 http://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/nanotechnology/nano02.htm

portamuestras *Double Tilt* (*DoubleTilt Ultra TWIN holder PHILIPS PW* 6595/55) que permite rotar la muestra en dos ejes. El voltaje de aceleración utilizado fue de 200 kV. La Figura 2.6 muestra una fotografía del equipo utilizado en este trabajo junto con un esquema de funcionamiento del mismo.

2.2.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que en pocos segundos proporciona información química y estructural de un material. Al igual que la espectroscopia de infrarrojo (IR), la espectroscopia Raman analiza las propiedades moleculares basadas en vibraciones a nivel molecular, pero, a diferencia de la técnica IR que implica la absorción infrarroja, Raman se fundamenta en la dispersión.

La espectroscopia Raman mide la intensidad y frecuencia de los fotones que se dispersan inelásticamente en un material al ser irradiado con luz monocromática, procedente de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano o violeta cercano. Cuando una radiación monocromática incide sobre una muestra, se dispersa en todas las direcciones debido a la interacción con las moléculas del material. La mayor parte de esta radiación dispersada tiene una frecuencia igual a la frecuencia de la radiación incidente y se conoce como dispersión de Rayleigh, tal como se muestra en la Figura 2.7.

Cuando la frecuencia de la radiación incidente es mayor a la de la radiación dispersada se genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama anti-Stokes, siempre y cuando la molécula decaiga a un estado de energía menor al inicial [107–109]

La dispersión Raman contiene siempre líneas Stokes y anti-Stokes, las cuales tienen valores de frecuencia idénticos. Por ello, la diferencia de frecuencia entre la luz incidente y dispersada es independiente de la longitud de onda de la luz incidente. Sin embargo, a temperatura ambiente, la línea Stokes tiene una

intensidad mayor que la anti-Stokes. Los iones, enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Estas oscilaciones en torno a las posiciones de equilibrio de los iones se realizan con frecuencias bien determinadas en función de que iones intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. Un cambio de simetría de la estructura cristalina dará lugar a un cambio en las características de los enlaces, lo que se traducirá en un cambio en el espectro Raman característico del material objeto de estudio [62].

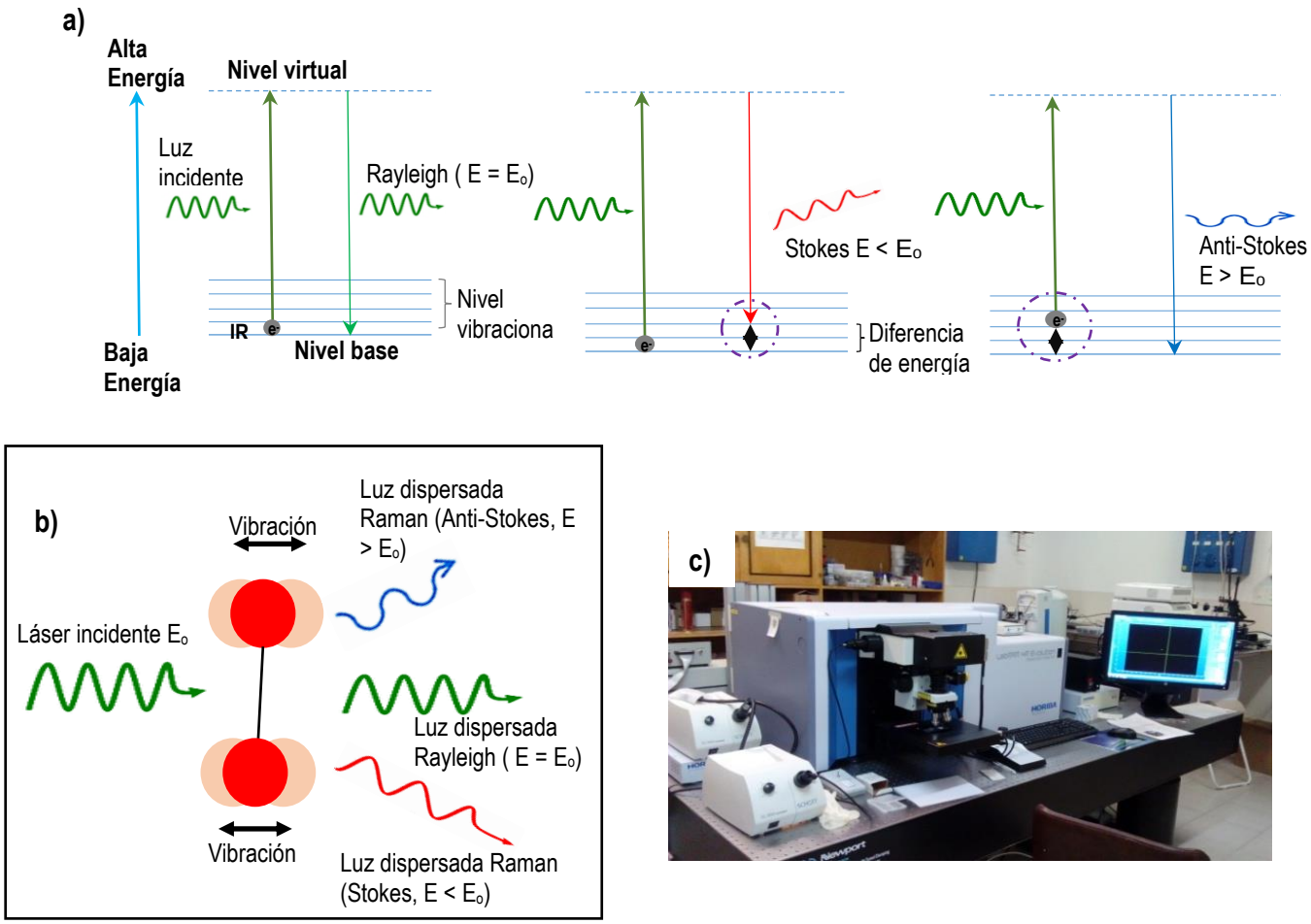


Figura 2.7 a) Diagrama de energía para procesos de dispersión Rayleigh y Raman **b)** Molécula dispersando un haz de luz láser incidente **c)** Fotografía de espectrómetro Raman perteneciente al laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica del CAB

Los espectros Raman para los polvos SMMO y SMMA a temperatura ambiente presentados en esta tesis fueron medidos con un espectrómetro LabRAM HR Evolution (HORIBA), perteneciente Laboratrio de Fotónica y Optoelectrónica del CAB, que puede verse en la Figura 2.7b. Se utilizó una línea 633 nm y 2.0 mW de potencia en un rango de 100 a 1200 cm^{-1} variando el tiempo de adquisición de la señal entre 10 y 40 s.

2.2.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*XPS* del inglés: *X-ray photoelectron spectroscopy*) también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (*ESCA*), es una técnica que provee información sobre el estado químico de la superficie de los materiales. La profundidad promedio de análisis que puede ser medida por XPS es de 5 nm

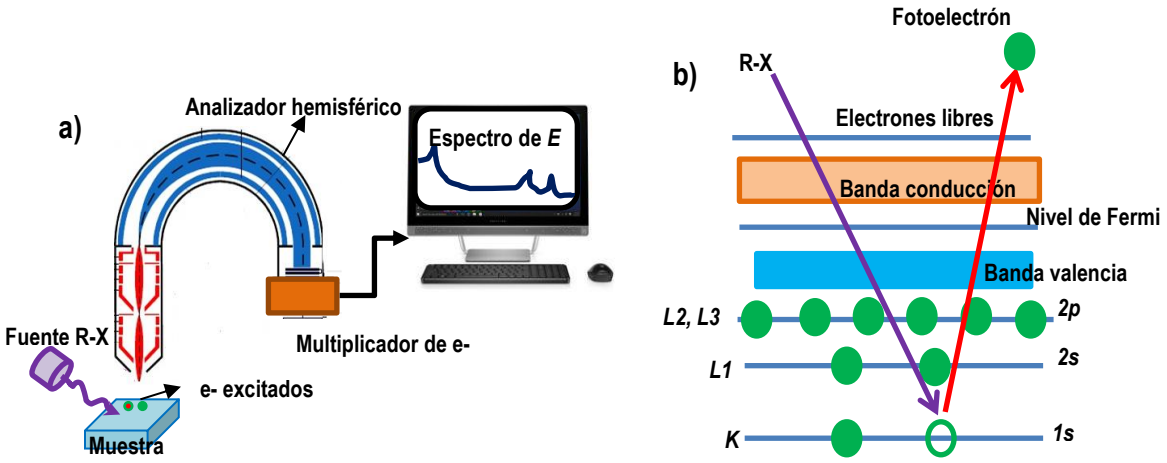


Figura 2.8 a) Configuración de un experimento XPS **b)** representación esquemática del proceso de fotoemisión de electrones

En un experimento típico con XPS, la superficie de una muestra es excitada con una fuente de radiación monocromática ($Al_{K\alpha}$ o $Mg_{K\alpha}$) causando que fotoelectrones sean emitidos de la superficie de la muestra. Un analizador de los

fotoelectrones mide su energía. A partir de los valores de energía de ligadura y la intensidad de los picos se puede no sólo identificar los elementos químicos presentes en la muestra analizada, sino también, el estado de oxidación y la concentración de cada uno de ellos.

$$h\nu + E_i = E_c(e^-) + E_f \qquad \textbf{(2.2.7)}$$

$$h\nu - E_c(e^-) = E_f - E_i = E_l \qquad \textbf{(2.2.8)}$$

Antes de la emisión del fotoelectrón, la energía total del sistema es la energía del fotón de rayos X $(h\nu)$ más la energía del átomo blanco en su estado inicial (E_i). Después de la emisión del fotoelectrón, la energía total del sistema es la energía cinética (E_c) más la del átomo ionizado en su estado final (E_f). La energía de ligadura (E_l) es la diferencia entre las energías de los estados final e inicial del átomo blanco. El proceso de fotoemisión es descrito a través de las ecuaciones (2.2.7) y (2.2.8).

Los análisis de XPS se realizaron sobre muestras dopadas (SMMA) y no dopadas (SMMO) antes y después de ser sometidas a un tratamiento térmico bajo un flujo de 10%H_2-Ar durante 10 h. Las medidas fueron hechas en una cámara de ultra alto vacío, operada en el rango de 10^{-10} Torr, equipada con un analizador hemisférico de energía electrostática y una fuente de rayos X de ánodo doble de Mg/Al. Todos los espectros fueron adquiridos con la radiación Al-Kα ($h\nu$ =1486,6 eV). En algunas muestras las posiciones de los picos fueron afectados por la carga superficial, se utilizó el pico de Sr-$3d_{5/2}$ a 133,4 eV, como referencia para corregir la escala de energía de ligadura. La Figura 2.8 contiene una representación esquemática de la técnica de XPS. El espectrómetro utilizado se encuentra en el grupo de Física de Superficies del CAB.

2.2.7 Resonancia de espín electrónico

La resonancia de espín electrónico (*ESR* del inglés: *Electron Spin Resonance*) o resonancia paramagnética electrónica (*EPR* del inglés: *Electron Paramagnetic*

Resonance) es una técnica que se utiliza para estudiar especies químicas con uno o más electrones desapareados, tales como, radicales libre en compuestos orgánicos e inorgánicos y compuestos inorgánicos que poseen un ión de metal de transición. La técnica EPR consiste en inducir transiciones entre los subniveles Zeeman electrónicos de un sistema paramagnético aplicando un campo electromagnético de frecuencia, polarización e intensidad adecuadas. La energía asociada con la transición es expresada en términos del campo magnético aplicado (H), el magnetón de Bohr (μ_B) y el factor de espín electrónico (factor-*g*) como puede verse en la ecuación 2.2.9.

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H \qquad \textbf{(2.2.9)}$$

Siendo h: constante de Planck y ν: frecuencia de resonancia

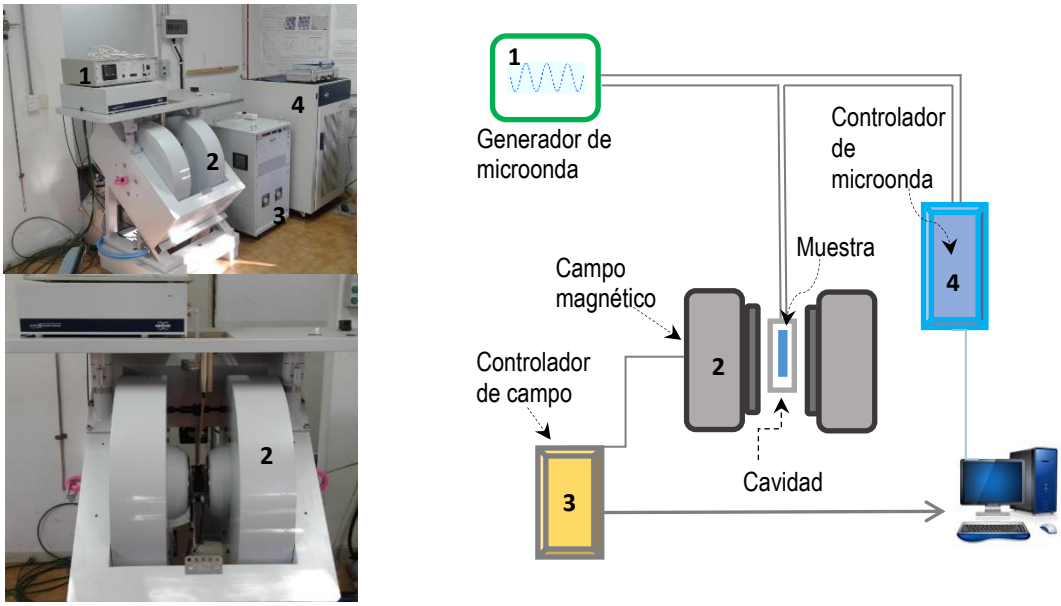


Figura 2.9 a) Fotografías del espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica ELEXSYS II-E500 de la División de Resonancias Magnéticas del CAB, **b)** Diagrama esquemático de la técnica de EPR.

Las medidas de ESR sobre los polvos SMMO y SMMA fueron hechas a 9,39 GHz usando un espectrómetro de Resonancia Paramagnética ELEXSYS II-E500 a temperatura ambiente. La Figura 2.9 presenta un diagrama esquemático del

montaje experimental ESR junto con fotografías del equipo usado para caracterizar las muestras de esta tesis, el cual pertenece al Laboratorio de Resonancias Magnéticas del CAB.

2.2.8 Análisis termogravimétrico

La técnica de análisis termogravimetrico (*TGA* del inglés: *Thermogravimetric Analysis*) permite medir cambios en la masa de un material en función de temperatura, o isotérmicamente en función del tiempo bajo atmósferas controladas. Los estudios termogravimétricos pueden hacerse en materiales que modifican su masa al sufrir procesos tales como: transiciones de fase, descomposición, oxidación, deshidratación, etc. Esta técnica se puede aplicar también para determinar rangos de estabilidad de un material, propiedades termodinámicas a alta temperatura y estructura de defectos de óxidos no-estequiométricos [110]

Durante el desarrollo de este trabajo se usó la técnica TGA, del Departamento de Caracterización de Materiales del CAB, para evaluar la estabilidad de las muestras SMMO y SMMA en atmósferas reductora/oxidante y para determinar el contenido de oxígeno de estos compuestos en aire y en 10%H_2-Ar a 800 ºC. También se empleó esta técnica para efectuar la reducción completa de los compuestos dopados (SMMA) en 100%H_2 a 1060 ºC. Este dispositivo tiene acoplado un sistema electroquímico bomba-sensor de oxígeno que permite controlar la presión parcial de oxígeno (pO_2) de distintas mezclas de gases (Ar-O_2, H_2-H_2O, etc). La balanza permite detectar y reproducir variaciones de masa de 10 µg (ver Figura 2.10), en un rango de temperaturas entre 20 a 1100 ºC [111].

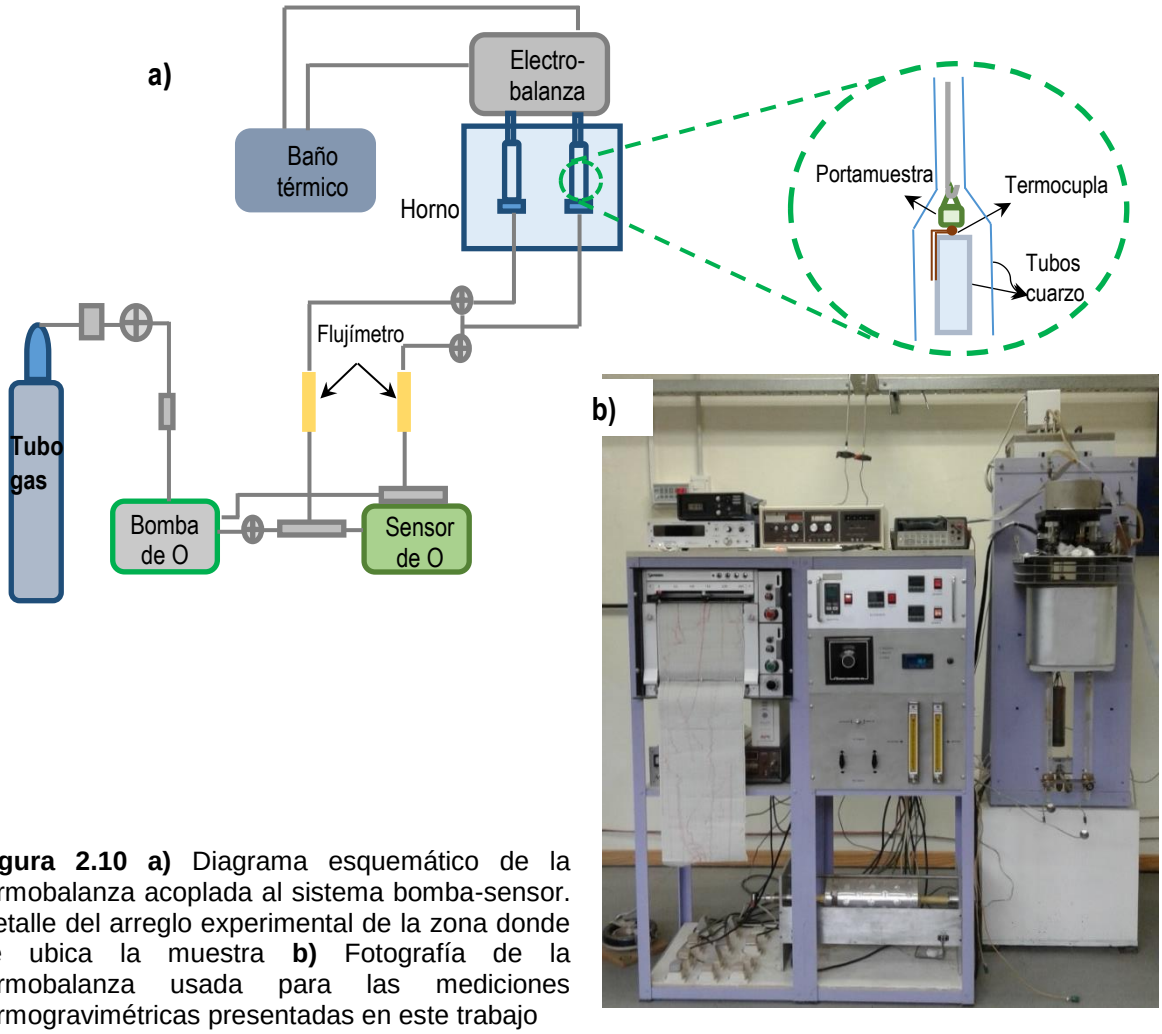


Figura 2.10 a) Diagrama esquemático de la termobalanza acoplada al sistema bomba-sensor. Detalle del arreglo experimental de la zona donde se ubica la muestra **b)** Fotografía de la termobalanza usada para las mediciones termogravimétricas presentadas en este trabajo

2.2.9 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS* del inglés: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica muy sensible a los cambios de las propiedades de los sistemas electroquímicos (baterías, celdas combustibles, etc). Se basa en medir la respuesta (corriente I o voltaje V) en frecuencia ($f \equiv \frac{\omega}{2\pi}$) cuando a una celda electroquímica se le aplica una señal (V o I) variable en frecuencia [112]. Es decir, una señal $v(t) = V_m sen(\omega t)$, es aplicada a la celda y una corriente $i(t) = I_m sen(\omega t + \theta)$ es medida [113], siendo ϕ la diferencia de fase existente entre el voltaje y la corriente. La impedancia de la celda queda determinada por

$$Z = \frac{v(t)}{i(t)} = Z' + jZ'' \;\; ; \;\; j \equiv \sqrt{-1} \qquad \textbf{(2.2.11)}$$

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z|cos\phi \qquad \text{e} \qquad \text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z|sen\phi \qquad \textbf{(2.2.10)}$$

$$\phi = tan^{-1}\left[\frac{Z''}{Z'}\right] \qquad \textbf{(2.2.12)}$$

Dos métodos comunes para representar las señales impedancia son los diagramas de Nyquist o plano complejo ($-Z''$vs Z') y el plano Bode ($\log|Z|$ y ϕ vs $\log(\omega)$) [114]. Ver Figura 2.11.

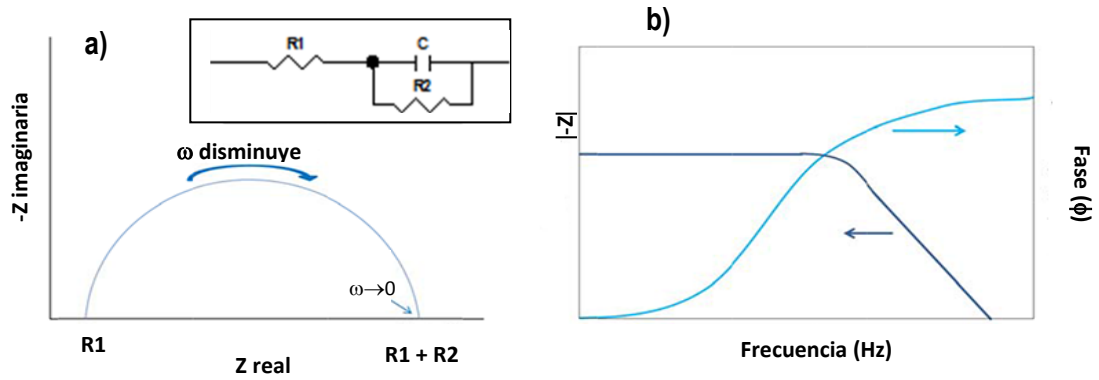


Figura 2.11 a) Diagrama Nyquist. **b**) Diagrama de Bode

Los espectros de impedancia pueden interpretarse por medio del modelado de circuitos eléctricos equivalentes. A continuación, se hace una breve descripción de algunas componentes de los circuitos equivalentes utilizados para ajustar los resultados experimentales

2.2.9.1 Elementos simples

Algunos de los elementos simples en los circuitos eléctricos equivalentes son:

2.2.9.1.1 Resistor

Para un elemento netamente resistivo se tiene que la impedancia viene dada por

$$Z(\omega) = Z' = R \qquad \textbf{(2.2.12)}$$

Aquí $Z(\omega)$ es independiente de la frecuencia.

2.2.9.1.2 Capacitor

Una respuesta capacitiva se tiene que la impedancia sólo tiene componente imaginaria y disminuye al aumentar la frecuencia

$$Z(\omega) = Z'' = {}^{1}/_{j\omega C} \qquad \textbf{(2.2.13)}$$

2.2.9.1.3 Inductor

Al igual que en el capacitor, la impedancia, sólo tiene componente imaginaria la cual disminuye al disminuir la frecuencia

$$Z(\omega) = Z'' = j\omega L \qquad \textbf{(2.2.14)}$$

2.2.9.2 Elementos complejos

Dentro de los elementos complejos se tiene

2.2.9.2.1 Elemento de fase constante y Warburg (W)

El elemento de fase constante (*CPE* del inglés *Constant Phase Element,*), surgió para compensar las desviaciones respecto al comportamiento de un capacitor ideal. Está relacionado a heterogeneidades, tales como; rugosidad, impurezas, porosidad en la superficie, etc.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \qquad \textbf{(2.2.15)}$$

Donde Y_0 es la admitancia de una capacitancia cuando $\omega = 1rad/s$ y *n* es una constante empírica la cual, dependiendo de su valor puede representar; una resistencia (*n* = 0), una capacitancia (*n* = 1), una inductancia (*n* = -1) o una impedancia de Warburg (*n* = 0,5). Si *0,9 < n <1*, se dice que se está frente a sistemas no homogéneos [115].

Los procesos de difusión generan una impedancia conocida como impedancia de Warburg (Z_W), y está asociada a procesos de difusión [116]. En la Tabla 2.1 se encuentra la ecuación de Warburg. Aquí, ${}^{1}/_{Y_0}$, es la admitancia de difusión y $B = \frac{\delta}{\sqrt{D}}$, donde δ es el espesor de la capa de difusión y *D* es el coeficiente de difusión.

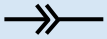
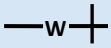
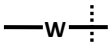
Elemento	Símbolo	Ecuación
CPE		$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_o(j\omega)^n}$
Warburg infinito		$Z_W = \frac{1}{Y_0\sqrt{j\omega}}$
Warburg finito		$Z_{W_o} = \frac{1}{Y_0\sqrt{j\omega}}\coth(B\sqrt{j\omega})$
Warburg poroso		$Z_{W_T} = \frac{1}{Y_0\sqrt{j\omega}}\tanh(B\sqrt{j\omega})$

Tabla 2.1 Distintas representaciones para la respuesta electroquímica de un material.

La impedancia de Warburg infinita, es válida cuando el espesor de la capa de difusión es infinito, si la capa de difusión se encuentra limitada, la impedancia a bajas frecuencias es descrita por la ecuación de Warburg finito y Warburg poroso. El Warburg finito describe un medio donde una de las fronteras obstruye la difusión. Mientras que, Warburg poroso es usado cuando una de las fronteras del medio para difundir impone un límite de concentración a las especies en difusión [115,117].

Las medidas de impedancia fueron realizadas sobre celdas simétricas SMMA/CGO/SMMA en ambiente reductor y oxidante. Se utilizó un potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30 (Echochemie) coplado a un analizador de respuestas en frecuencias FRA2 en un rango comprendido entre 1 MHz y 1 mHz. Se utilizó una señal de voltaje V alterno de 10 mV de amplitud y voltaje bias nulo. Se utilizaron mallas de platino como colectores de corriente, a temperaturas entre 500 y 800 ºC en un ambiente de 10%H_2 –Ar. Durante las medidas en ambiente oxidante (condición de cátodo) una capa porosa de $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (LSM) sobre los electrodos se utilizó como colector de corriente, como se explica en el Capítulo 6 (sección 6.2.2) de esta tesis. La Figura 2.12 muestra un esquema del equipo utilizado para mediciones de EIS a alta temperatura, equipo vinculado al Departamento de Caracterización de Materiales del CAB.

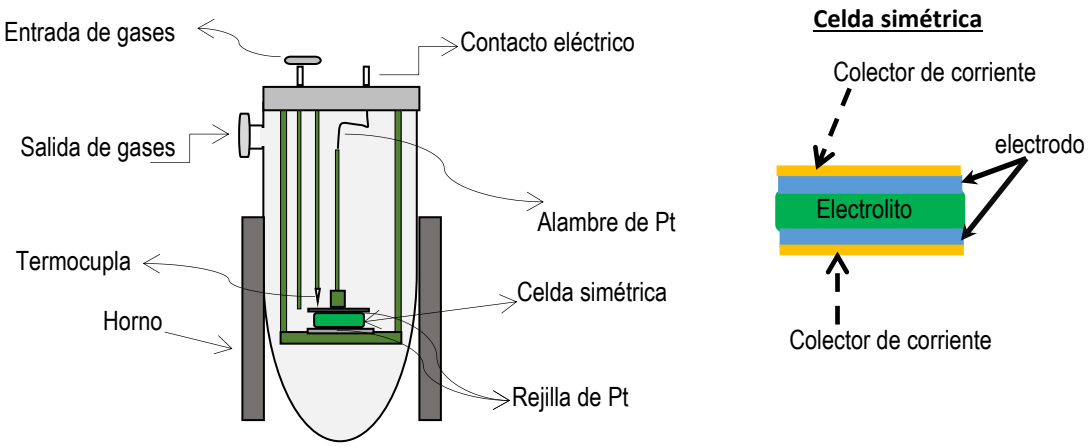


Figura 2.12 Representación del equipo utilizado en medidas de EIS.

2.2.10 Ensayos de compatibilidad química electrodo – electrolito

Previo a las mediciones de EIS, polvos comerciales de $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.815}$ (LSGM) y $Ce_{0.95}Gd_{0.10}O_{1.95}$ (CGO) ambos de Fuel Cell Materials con 5,1 y 34,6 m^2/g de área superficial respectivamente, fueron usados para realizar ensayos de compatibilidad química entre el material de electrodo (SMMO y SMMA) y estos electrolitos. Para estos estudios se mezclaron en un mortero de ágata en relación de 1:1 %P/P los compuestos de electrodo y cada uno de los polvos que serían utilizados como electrolitos en la celda (CGO y LSGM).

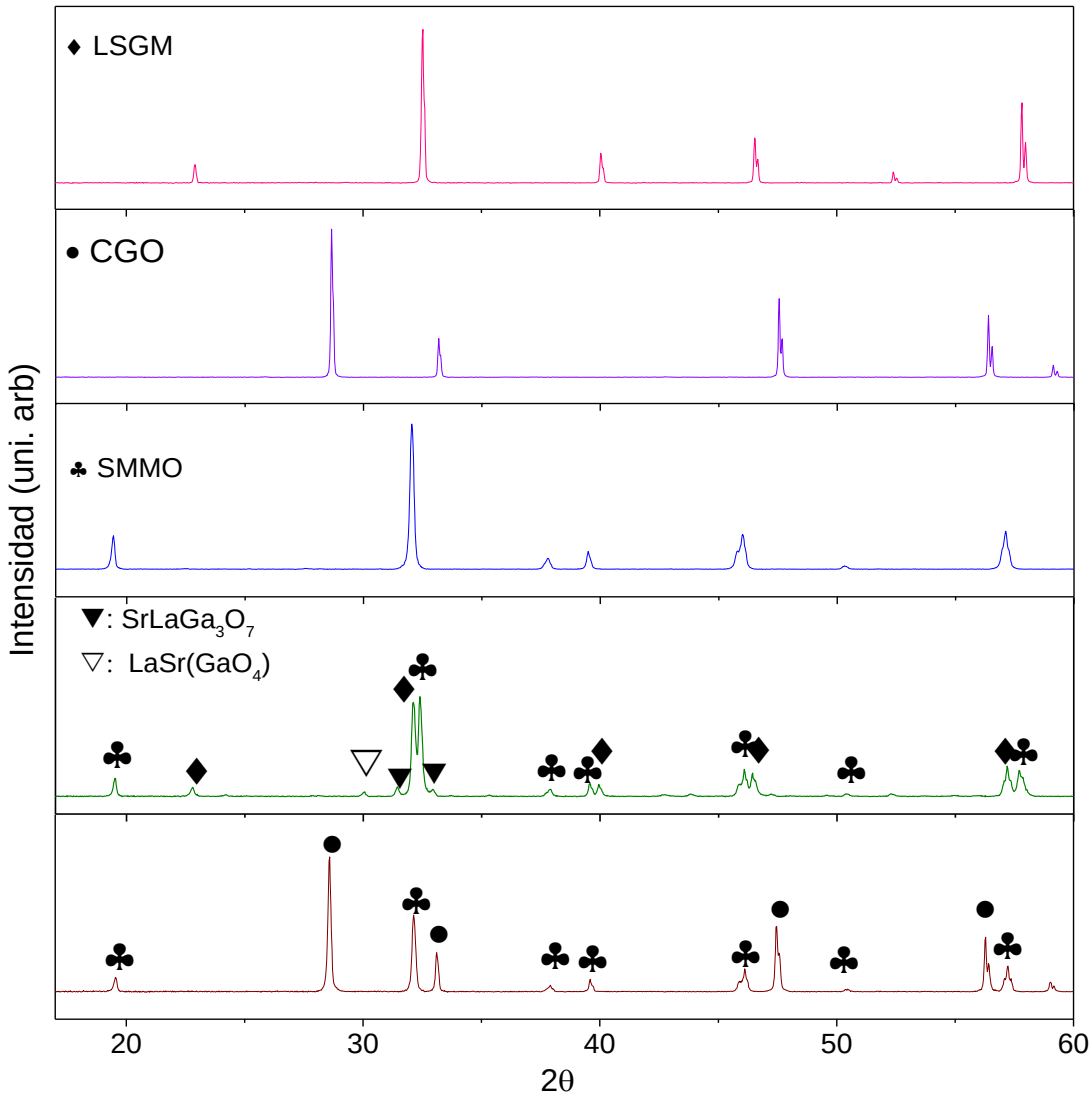


Figura 2.13 Patrones de rayos X de los estudios de compatibilidad química entre polvos de electrodo SMMO y electrolitos LSGM y CGO.

Estas mezclas fueron sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera oxidante en un rango de temperatura entre 800 y 1200 ºC en períodos de 6 a 56 hs. Después del tratamiento térmico, las mezclas fueron analizadas por XRD, los resultados se encuentran resumidos en la Figura 2.13.

Los estudios de XRD para la mezcla de polvos de LSGM y SMMO tratados térmicamente a 1000 ºC reflejaron picos de impurezas relacionados con la formación de $SrLaGa_3O_7$ y $SrLa(GaO_4)$ [118], los cuales son compuestos aislantes.

La segregación de una impureza aislante en la interfase electrodo/electrolito puede causar un notable incremento de pérdidas óhmicas y aumento de la resistencia de polarización de la celda, porque los procesos de difusión del ión óxido y transferencia iónica se entorpecen por esta capa aislante [77].

Los difractogramas para la mezcla de polvos SMMO y CGO no presentaron formación de fases secundarias a 1200 ºC, por lo que, el compuesto CGO fue seleccionado como material para electrolito.

2.2.11 Fabricación de celdas simétricas

Una vez evaluada la compatibilidad química entre los polvos de electrodo y electrolito y seleccionado el electrolito de trabajo se procedió a fabricar las celdas simétricas que serían usadas en los estudios de impedancia. Los electrolitos de CGO con espesor de 600 µm, se obtuvieron prensando uniaxialmente (~ 25 Kg/cm^2) polvos comerciales de CGO (GDC10-M de fuel cell materials), seguido por la calcinación en aire de las pastillas en verde a 1350 ºC durante 4 horas. Los electrodos utilizados en las medidas de impedancia fueron depositados sobre el electrolito mediante la utilización de pinturas.

Figura 2.14 Pastilla de CGO pintada con el electrodo SMMCo instantes antes de ser centrifugada.

Las pinturas se elaboraron a partir de la mezcla de polvos SMMA, polivinilbutiral (PVB), polivinilpirolodona (PVP), alcohol isopropílico y α-terpineol en porcentajes aproximados de 30:4:3:18:45 P/P, respectivamente.

Se depositaron pinturas de electrodos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$, sobre las pastillas de electrolito CGO usando la técnica de "*spin-coating*". La pastilla de CGO se fija a una base rotatoria la cual gira a más de 3000 rpm. Una o varias gotas conteniendo las pinturas de electrodo, se dejan caer sobre la pastilla. La alta velocidad de rotación genera que las gotas al hacer contacto con la pastilla queden esparcidas en una superficie de espesor constante. Luego de depositar 4 o 5 capas de pintura con tratamientos de secado intermedio, se realiza un posterior calcinado a 1000 ºC durante 3 horas para fijar los electrodos al electrolito. El espesor de los electrodos estuvo comprendido entre 20 y 25 µm. La Figura 2.14 exhibe una fotografía de una pastilla de CGO pintada con electrodo de SMMCo instantes antes de ser centrifugada.

2.2.12 Medidas de resistividad eléctrica (ρ)

La conductividad eléctrica de todas las muestras (SMMO y SMMA) fue medida mediante el método de cuatro puntas. Este método consiste en medir las caídas de potencial ΔV entre dos puntos internos de una muestra densa por la que se hace circular corriente (i) en los extremos. A través de la caída de potencial y la corriente se puede determinar la resistencia óhmica R_Ω del material.

$$R_\Omega = \frac{\Delta V}{I} \qquad \textbf{(2.2.16)}$$

La resistividad viene dada por:

$$\rho = \frac{R_\Omega A}{l} = \frac{1}{\sigma} \qquad \textbf{(2.2.17)}$$

Donde σ es la conductividad eléctrica del material, A: sección transversal del material y l: distancia entre los puntos de voltaje. La ΔV fue medida usando un

multímetro - escáner Agilent 3947A, perteneciente al Departamento de Caracterización de Materiales del CAB.

Para este procedimiento se cortaron con sierra diamantada, barras de pastillas densas de los compuestos SMMO y SMMA. Cada barra densificada fue montada en un soporte de cuarzo, los contactos eléctricos hechos con alambre de Pt fueron pegados a la barra con pintura de Ag. El soporte de cuarzo se introduce en un tubo de cuarzo por el que se puede hacer pasar gases y que se encuentra dentro de un horno tubular. Las medidas de conductividad en equilibrio fueron colectadas entre 500 y 800 ºC con intervalos de 50 ºC. Las medidas en condiciones oxidantes (aire) se efectuaron incrementando la temperatura y esperando hasta que la resistencia de las muestras alcanzara un valor constante. Con la misma temperatura (800 ºC) y una vez culminadas las medidas en aire, la atmósfera fue cambiada a 10%H_2-Ar, esperando hasta que la resistencia tuviera un valor constante para luego ser medida. A partir de 800 ºC la temperatura fue disminuyéndose cada 50 ºC. En la Figura 2.15 se presenta un diagrama esquemático del montaje para medidas de 4-puntas.

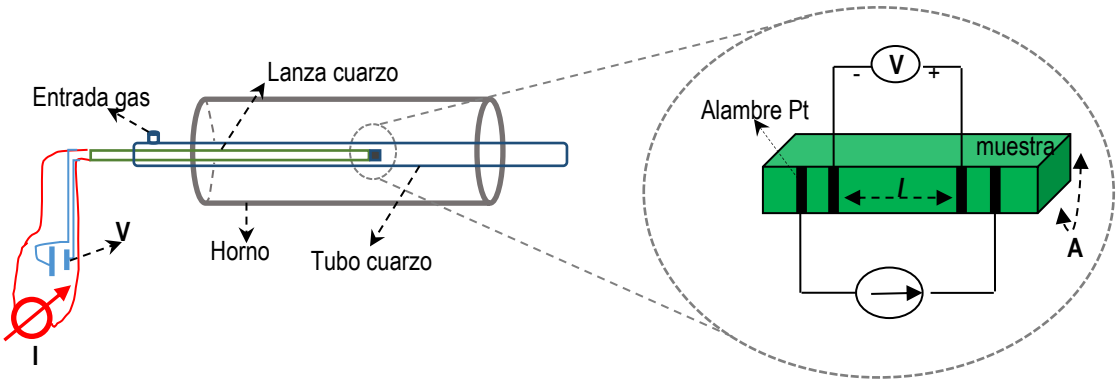


Figura 2.15 Representación esquemática del dispositivo para medir resistividad por el método de 4 puntas

Capítulo 3

3. Optimización de la síntesis de los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (A = Co, Mn o Ni)

El compuesto Sr_2MgMoO_6 (SMMO) y sus derivados han sido sintetizados a temperaturas superiores a 1200 °C usando métodos convencionales: reacción de estado sólido [75,90,119] y sol-gel [86,92,120]. A pesar de que se han propuesto modificaciones a los métodos de síntesis tales como la termólisis sol-gel [121], la disminución de la temperatura de síntesis por debajo de 1200 °C y la pureza del compuesto SMMO simultáneamente aún no habían sido alcanzadas. En este trabajo se plantea el uso de la técnica de solución-combustión (SC) como método de síntesis alternativo para la obtención de materiales Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMA; A = Co, Mn o Ni) con alta pureza y menores temperaturas de tratamiento térmico (TT). En este capítulo se detallan los pasos seguidos para lograr la fase doble perovskitas de los polvos SMMO y SMMA.

3.1 Método de solución-combustión

El método de síntesis Solución-Combustión (SC) es un método rápido, altamente exotérmico y autosostenible, es decir; el calor requerido para la síntesis es suministrado por la propia reacción y por lo tanto, sólo se requiere calentar la mezcla de reactivos hasta una temperatura mucho menor que la que se alcanza durante la reacción [95,98,100]. Esta técnica particularmente atractiva por su simplicidad y bajo costo, ha sido utilizada para obtener polvos a escala nanométrica,

altamente homogéneos y generalmente sin tratamientos térmicos posteriores. Los detalles generales de esta técnica pueden encontrarse en el Capítulo 2.

En este trabajo el coeficiente estequiométrico, φ $\left(\varphi = \frac{val.\ total\ combustible}{val.\ total\ oxidante}\right)$ y la cantidad de nitrato de amonio (NA) $\left(R = \frac{\boldsymbol{masa\ NA}}{\boldsymbol{masa\ glicina}}\right)$ utilizados para la síntesis de los compuestos SMMO y SMMA, fueron parámetros cuidadosamente ajustados en un rango de 1,4 < φ < 7,0 y 0,5 < R < 2 con el fin de obtener materiales altamente puros a bajas temperaturas. Una secuencia con parte del proceso de combustión puede observarse en la Figura 3.1.

Figura 3.1 Fotografías con la secuencia del proceso de combustión, una solución de oxidantes y combustible es calentada hasta la autoignición donde se generan las cenizas que posteriormente serán calcinadas en aire.

3.2 Fase doble perovskita

3.2.1 Obtención de la fase doble perovskita en compuestos Sr_2MgMoO_6

Con el objetivo de establecer las condiciones óptimas de síntesis para que el compuesto Sr_2MgMoO_6 (SMMO) forme polvos monofásicos con estructura doble perovskita se variaron tres parámetros: el coeficiente estequiométrico, el contenido de NA y la temperatura de calcinación en aire. Uno de los principales impedimentos para lograr la obtención de un compuesto monofásico es la formación de la scheelita $SrMoO_4$, la cual es una impureza persistente en perovskitas que contienen Sr y Mo [75,86,121–124]. El primer parámetro a evaluar fue el coeficiente estequiométrico que, como fue mencionado arriba, estuvo en un rango de 1,4 < φ < 7,0. Estudios de

los patrones de XRD de las cenizas producto de la combustión (ver Figura 3.2) revelaron que sólo la scheelita $SrMoO_4$ [122,124–127] se encuentra presente en esta etapa de síntesis, por lo que se planteó la necesidad de un tratamiento térmico (TT) en aire posterior a la ignición.

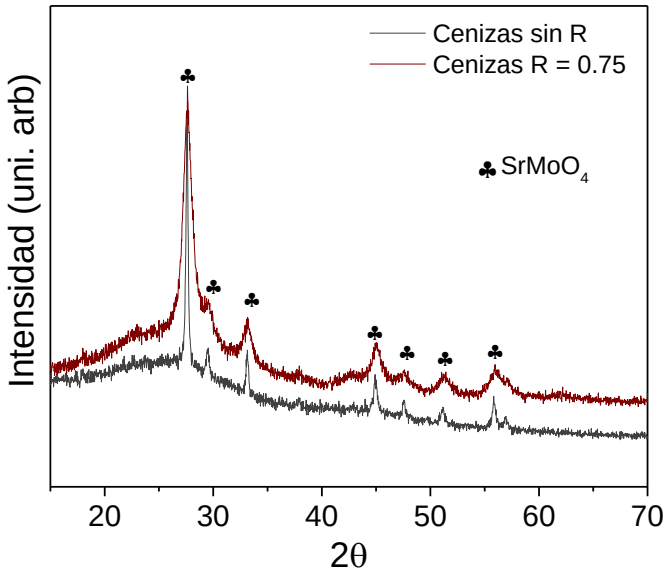


Figura 3.2 Patrones de XRD para cenizas producto de la combustión con y sin presencia de nitrato de amonio en la solución.

Se inicia el proceso de síntesis considerando un $\varphi = 7{,}0$ y un TT a 1000 °C por 6 h, este último se mantuvo fijo durante la disminución del valor del coeficiente estequiométrico. En los patrones de XRD de polvos SMMO con $\varphi = 7{,}0$ se observaron picos correspondientes a la fase doble perovskita junto con picos de la scheelita $SrMoO_4$. Es preciso agregar que pruebas adicionales con $\varphi > 7{,}0$ fueron llevadas a cabo; sin embargo, un gran número de impurezas en los difractogramas de polvos SMMO con $\varphi > 7{,}0$ fue observado. En la búsqueda de un coeficiente estequiométrico apropiado para la formación de una única fase doble perovskita se continuó disminuyendo este parámetro (φ) hasta 1,4. A pesar de ello, la scheelita $SrMoO_4$ permanecía como fase secundaria y un pequeño pico de una impureza no identificada alrededor de 30,5°, como puede observarse en los patrones de XRD de la Figura 3.3. Los desplazamientos en los picos en los difractogramas presentados

en la Figura 3.3 (y en otros patrones de XRD) podrían estar relacionados a las condiciones experimentales que se tenían al momento de colectar los patrones XRD (altura en que fue colocada la muestra, alineación, etc).

Los estudios de XRD revelaron que no había una diferencia significativa entre φ = 2,8 y 4,2, razón por la que se escoge a φ = 2,8 como la relación combustible/oxidante adecuada para la síntesis de polvos SMMO con menor cantidad de impureza $SrMoO_4$.

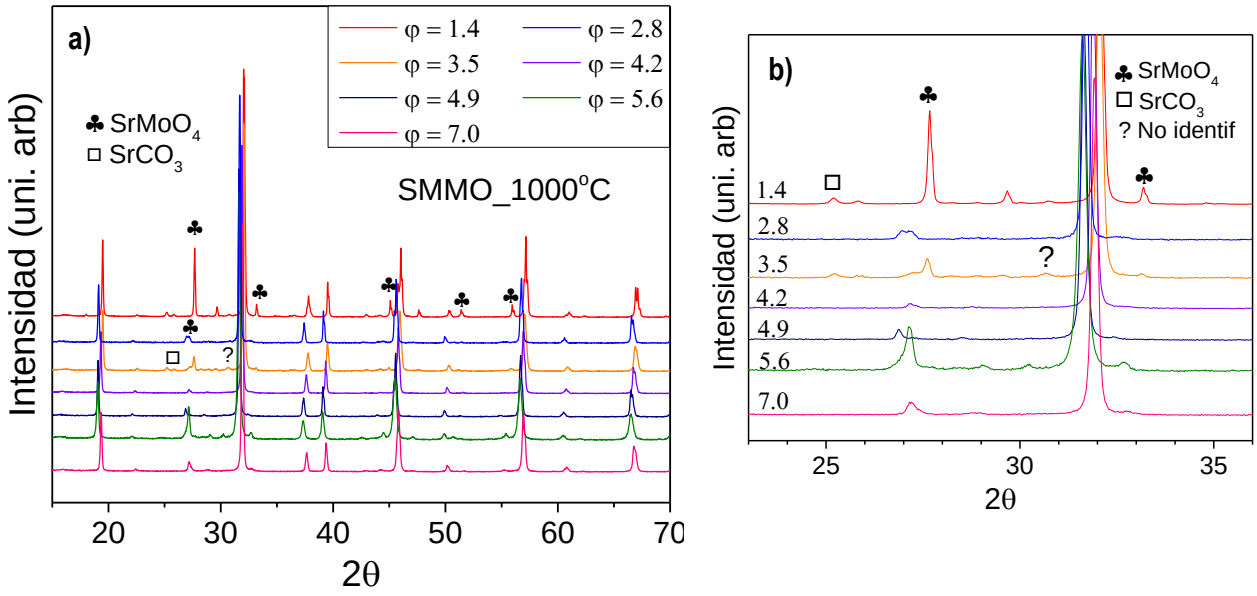


Figura 3.3 a) Patrones de XRD para polvos Sr_2MgMoO_6 calcinados en aire a 1000 ºC con distintos coeficiente estequiométrico **b)** Magnificación entre 23 y 36° de los patrones de XRD donde se señalan las impurezas para polvos Sr_2MgMoO_6 sintetizados con distintos valores de φ

Considerando la posibilidad de que un ajuste en la relación combustible/oxidante permitiría la obtención de un compuesto SMMO monofásico, se reinicia el proceso de síntesis, agregando nitrato de amonio (NA) a la mezcla de oxidantes y glicina a combustionar. Se evaluó el contenido de nitrato de amonio a utilizar en un rango de $0,5 < R < 2$. El carácter oxidante del NA no sólo puede variar el valor del coeficiente estequiométrico [98], también, su presencia en la síntesis aceleró el proceso de combustión, es decir; de 6 horas que tomaba la síntesis de

los polvos SMMO sin NA en la solución se pasó a menos de 4 h. La Figura 3.4 presenta los difractogramas para un $\varphi = 2{,}8$ y contenido de NA variable. Los resultados permitieron establecer que un contenido de NA entre 0,75 y 1,0 parece ser apropiado para la formación de la fase doble perovskita. Manteniendo el mismo coeficiente estequiométrico $(\varphi = 2{,}8)$, se disminuye la temperatura de TT a 900 °C contemplando la posibilidad de obtener un compuesto monofásico a menos de 1000 °C. No obstante, al examinar los patrones de difracción mostrados en la Figura 3.5, se constató que al disminuir la temperatura del TT a 900 °C disminuía también la pureza del compuesto a una concentración de nitrato de amonio, $R = 1{,}0$. Por esta razón se selecciona un contenido de nitrato de amonio $R = 0{,}75$; como valor óptimo para lograr polvos monofásicos de SMMO.

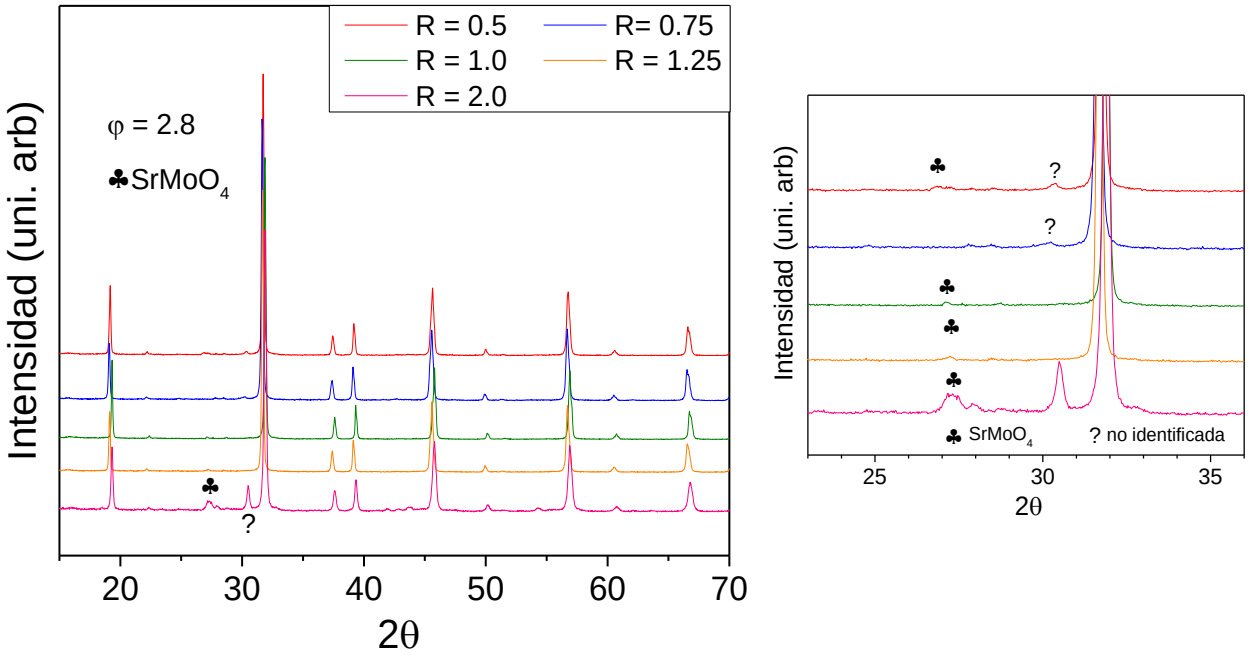


Figura 3.4 a) Patrones de XRD para polvos Sr_2MgMoO_6 calcinados en aire a 1000 ºC con coeficiente estequiométrico constante y contenido de NA variable **b)** Magnificación entre 23 y 36° de los patrones de XRD donde se señalan las impurezas para polvos Sr_2MgMoO_6 sintetizados con φ = 2,8 y 0,5 < R< 2,0.

Establecidos los contenidos de glicina $(\varphi = 2{,}8)$ y NA $(R = 0{,}75)$ necesarios para la obtención del compuesto SMMO, y visto que ya en 900 ºC se forma la fase

doble perovskita, se incrementa el tiempo de TT de 6 a 12 h para asegurar la pureza de la fase de los polvos SMMO. Adicionalmente, se evaluó la posibilidad de formación de la estructura doble perovskita a temperaturas menores a 900 ºC. Sin embargo, como puede verse en los patrones de XRD de la Figura 3.6 para polvos SMMO térmicamente tratados en aire durante 12 h a 700 y 800 ºC, al bajar la temperatura de calcinación aumentan los picos de impurezas.

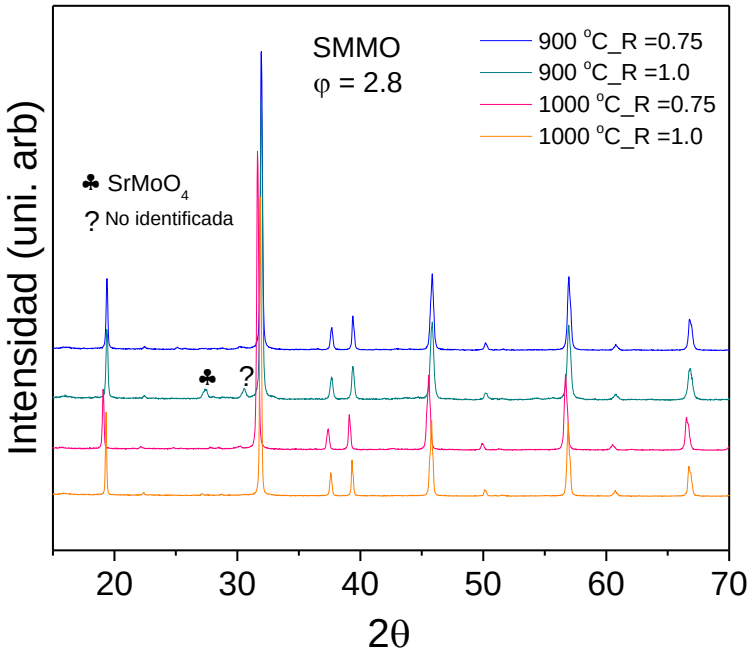


Figura 3.5 Patrones de XRD para polvos Sr_2MgMoO_6 calcinados en aire a 900 y 1000 ºC con φ = 2,8 y contenido de nitrato de amonio R = 0,75 y 1,0

A diferencia de lo reportado hasta el momento acerca de las condiciones de síntesis del compuesto SMMO y sus derivados en donde se requieren largos tratamientos térmicos, molienda, re-calcinado, altas temperaturas y la necesidad de un ambiente reductor para obtener un compuesto libre de fases secundaria, la síntesis vía combustión en solución permitió simplificar el proceso a menores temperaturas. Recordemos que altas temperaturas de calcinación estimulan el crecimiento del tamaño de grano, que afecta la respuesta electroquímica del material [75,76,84,86,89,90,120].

Como se mencionó más arriba, la fase doble perovskita fue obtenida luego de un tratamiento térmico en aire durante 12 h a 900 ºC. A continuación, se presenta el refinamiento Rietveld de estos polvos. El perfil de refinamiento se encuentra en la Figura 3.7 y los parámetros estructurales junto con los valores de confiabilidad de los ajustes están en la Tabla 3.1.

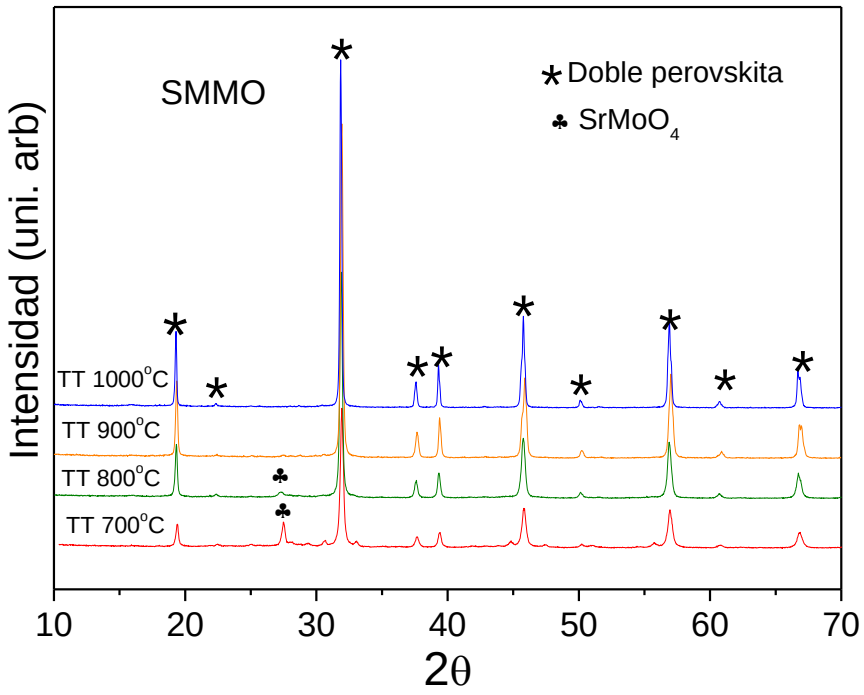


Figura 3.6 Patrones de XRD para polvos Sr_2MgMoO_6 calcinados en aire a temperatura variable (700 – 1000 ºC) con $\varphi = 2{,}8$ y NA = constante

El compuesto Sr_2MgMoO_6 térmicamente tratado en aire a 900 ºC fue indexado en una estructura triclínica con grupo espacial $I\bar{1}$, modelo estructural propuesto por Bernuy-López *et al*.[75]. La existencia de defectos catiónicos en los que el catión Mo(Mg) ocupa la posición del Mg(Mo), lo que se denomina anti-sitio, fue considerada en el modelo estructural utilizado durante el refinamiento Rietveld. Para los estudios de TGA, impedancia, conductividad y XPS se utilizaron los polvos térmicamente tratados a 1000 ºC debido a que la adhesión de los electrodos sobre los electrolitos se hizo a 1000 ºC, así como también, se evaluó la estabilidad

termodinámica de los polvos SMMO sintetizados a 1000 ºC en una atmósfera de 10%H_2-Ar.

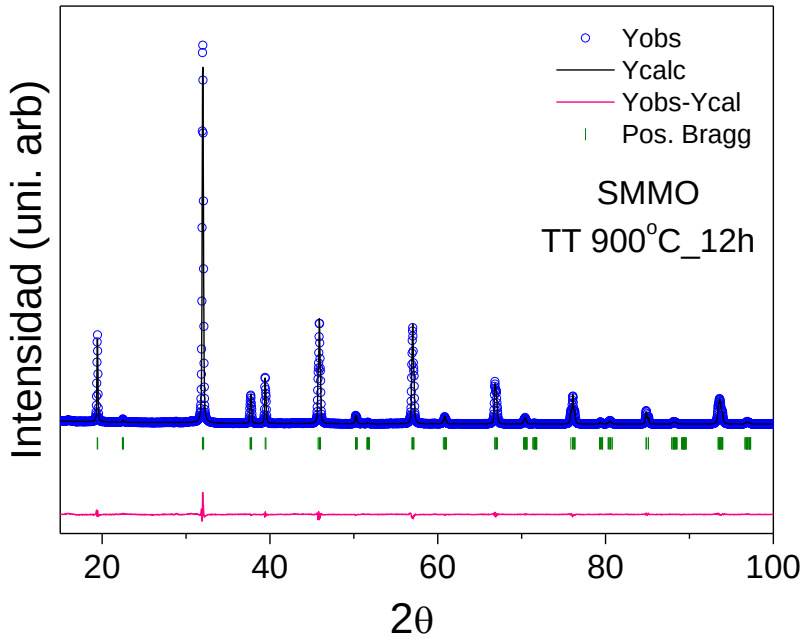


Figura 3.7 Patrón de XRD y su perfil de refinamiento Rietveld para polvos Sr_2MgMoO_6 calcinados en aire a 900 ºC

Para facilitar la comparación de las características estructurales del compuesto Sr_2MgMoO_6 y los compuestos que contienen metales de transición; Co, Mn o Ni, en el sitio-Mo, en el capítulo 4 se presentará los resultados del refinamiento Rietveld de polvos SMMO calcinados a 1000 ºC.

SMMO $(I\bar{1})$_TT:900 ºC	
-Parámetro	
a (Å)	5,5879(7)
b (Å)	5,5881(7)
c (Å)	7,9277(1)
α	89,991(9)
B	90,00(1)
γ	89,981(6)
V $(Å)^3$	247,55(4)
Sitio Mg	2a $(0,0,0)$
Mg/Mo	0,979/0,021
Sitio Mo	2e (½, ½, 0)
Mo/Mg	0,979/0,021
R_{wp} (%)	8,59
R_{Bragg} (%)	2,5
χ^2	2,92

Tabla 3.1 Parámetros estructurales para polvos SMMO térmicamente tratado en aire a 900 ºC durante 12 h.

3.2.2 Fase doble perovskita en compuestos $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (A = Co, Mn y Ni)

Para la obtención de la fase doble perovskita para los materiales donde se hacen sustituciones parciales del sitio-Mo en el compuesto Sr_2MgMoO_6, se estableció un coeficiente estequiométrico igual al de los polvos no dopados (SMMO), es decir, $\varphi = 2{,}8$ y un $R = 0{,}5$.

De acá en adelante se denominará "*límite de solubilidad*" a la cantidad de dopante en el sitio-Mo que el compuesto Sr_2MgMoO_6 tolera sin presentarse fases secundarias debido a la formación de óxidos de los metales de transición elegidos (Co, Mn o Ni) o de los otros elementos usados en la síntesis (elementos anfitriones: Sr, Mg, Mo), esto último por algún exceso o porque los dopantes desplacen a los anfitriones. Este límite de solubilidad se verificó a través de estudios de XRD a polvos dopados con Mn o Ni sintetizados con sustituciones parciales entre 5 y 20% en el sitio-Mo, y son mostrados en la Figura 3.8.

En el caso de materiales con sustituciones entre 5 - 20% de Mo por Mn con TT en aire durante 12 h a 1000 ºC, los patrones de XRD indicaron que al sobrepasar un 10% en la sustitución de Mo por Mn en el compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$, se obtiene polvos con mayor número de impurezas. Seguido a esto, se sintetizaron compuestos donde se remplaza parcialmente al Mo con un 10 y un 15% de Ni.

Los polvos dopados con Mn y Ni fueron térmicamente tratados en aire desde 1000 a 1200 ºC con el objetivo de minimizar los picos de impurezas. A pesar del aumento de la temperatura de calcinación se observó que, los picos asociados a fases secundarias persisten y son menos notales en los polvos con un 10% de Ni. En el caso de la muestra que contiene Co, sólo se probó con una sustitución parcial de 10% de Mo, para que de este modo todos los materiales aquí propuestos tuvieran la misma cantidad de dopante y pudieran ser comparados

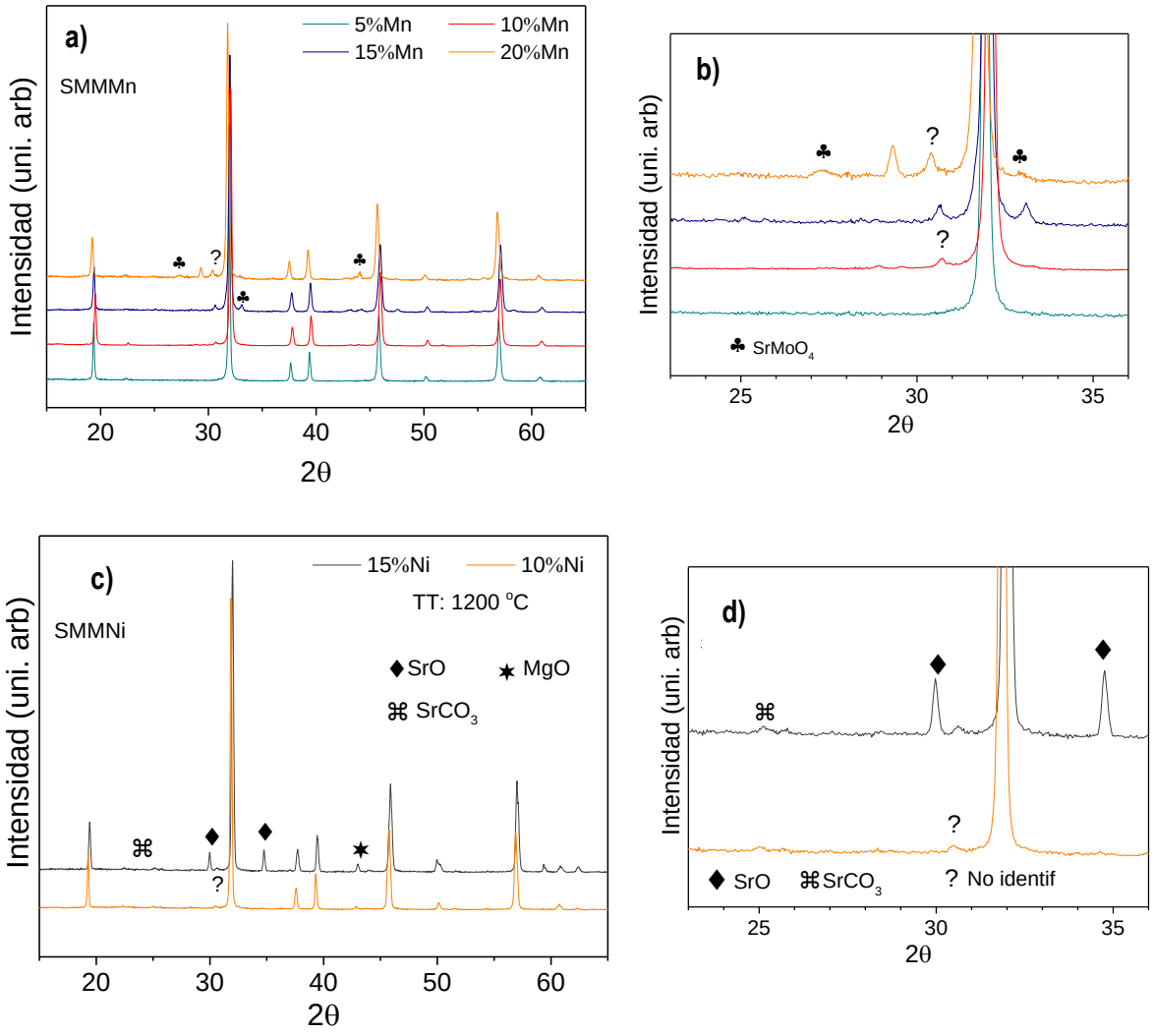


Figura 3.8 Patrón de XRD para polvos $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ dopados entre un 5 y 20% en el sitio-Mo con **a)** y **b)** Mn, **c)** y **d)** Ni.

.

Seguido al proceso anterior se buscó establecer la temperatura de tratamiento térmico en aire que permite la formación de la fase altamente pura de los compuestos SMMA. En el caso particular del material que contiene Mn, puede verse en los patrones de XRD de la Figura 3.9 para tres muestras de SMMMn. Dos de las muestras fueron calentadas a 900 ºC (línea gris y violeta de Figura 3.9) y una fue térmicamente tratada a 1000 ºC (difractograma - línea roja). Una temperatura de 900 ºC parece ser suficiente para la formación de la estructura doble perovskita libre de impurezas (patrón XRD - línea gris de Figura 3.9). Sin embargo, esta condición

de síntesis para el compuesto SMMMn en diversas ocasiones no era reproducible, tal como lo deja ver el difractograma marcado con una línea violeta de la Figura 3.9, donde se puede apreciar al SrO como fase secundaria. Debido a lo anterior, se aumentó la temperatura de calcinación a 1000 ºC.

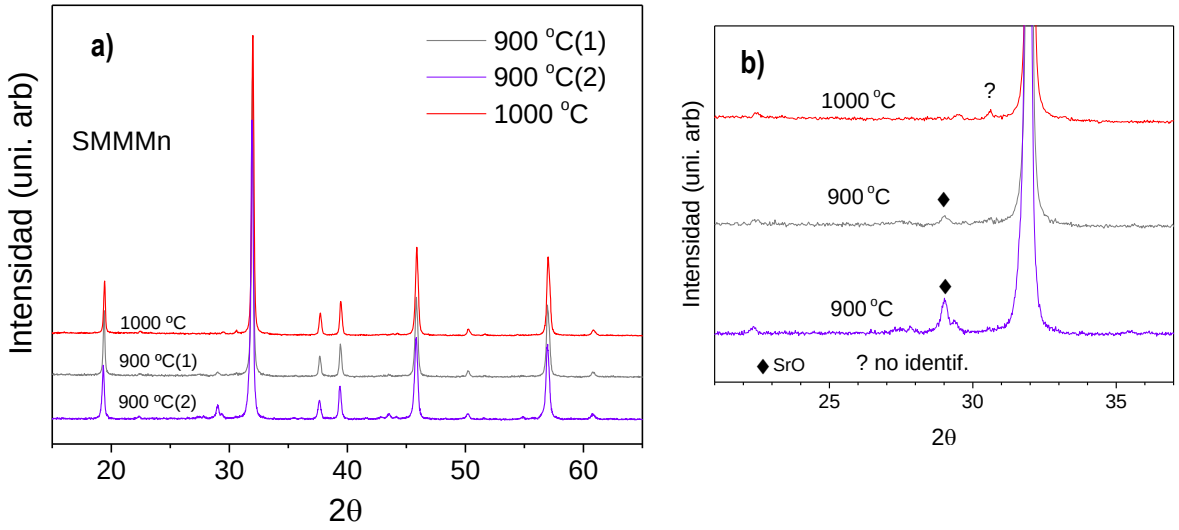


Figura 3.9 a) Patrones de XRD para tres muestras SMMMn térmicamente tratadas en aire durante 12 h: dos de las muestras fueron calcinadas a 900 °C (línea gris y violeta), y una calcinada a 1000 °C (línea roja) **b)** Detalle de los difractogramas entre 22 y 37° del compuesto SMMMn.

Por otro lado, en las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran los patrones de XRD para compuestos $Sr_2MgMo_{0.9}Ni_{0.1}O_{6-\delta}$ y $Sr_2MgMo_{0.9}Co_{0.1}O_{6-\delta}$ respectivamente. Puede verse en los difractogramas que la calcinación en aire a 1100 °C para SMMNi y 1200 °C para SMMCo es suficiente para obtener compuestos con una cantidad mínima de impurezas. Se pueden ver al lado de cada patrón de XRD de las Figuras 3.10 y 3.11 una ampliación entre 23 y 36°, zona que indica la presencia de impurezas SrO y $SrCO_3$.

Se establece entonces que los materiales a estudiar estarían dopados en un 10% con los metales de transición Mn, Ni y Co en el sitio Mo para los compuestos SMMMn térmicamente tratado a 1000 °C, SMMNi calcinado a 1100 °C y SMMCo térmicamente tratado a 1200 °C.

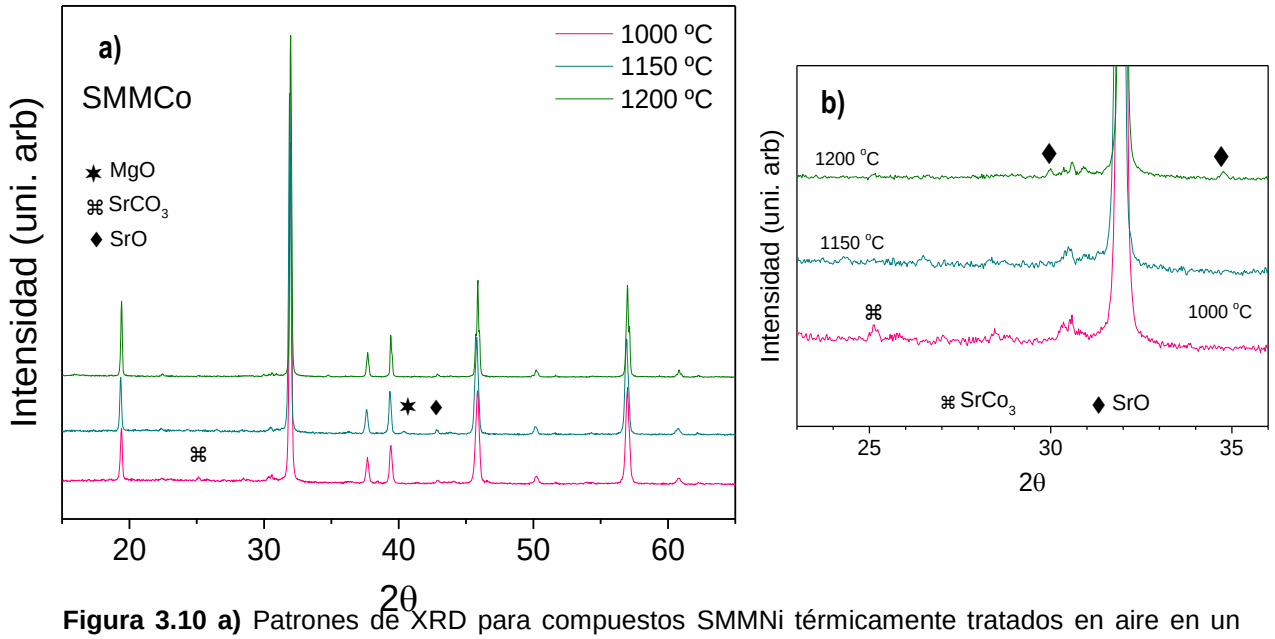


Figura 3.10 a) Patrones de XRD para compuestos SMMNi térmicamente tratados en aire en un rango de temperatura entre 1000 y 1200 °C, **b)** Magnificación de los difractogramas del compuesto SMMNi.

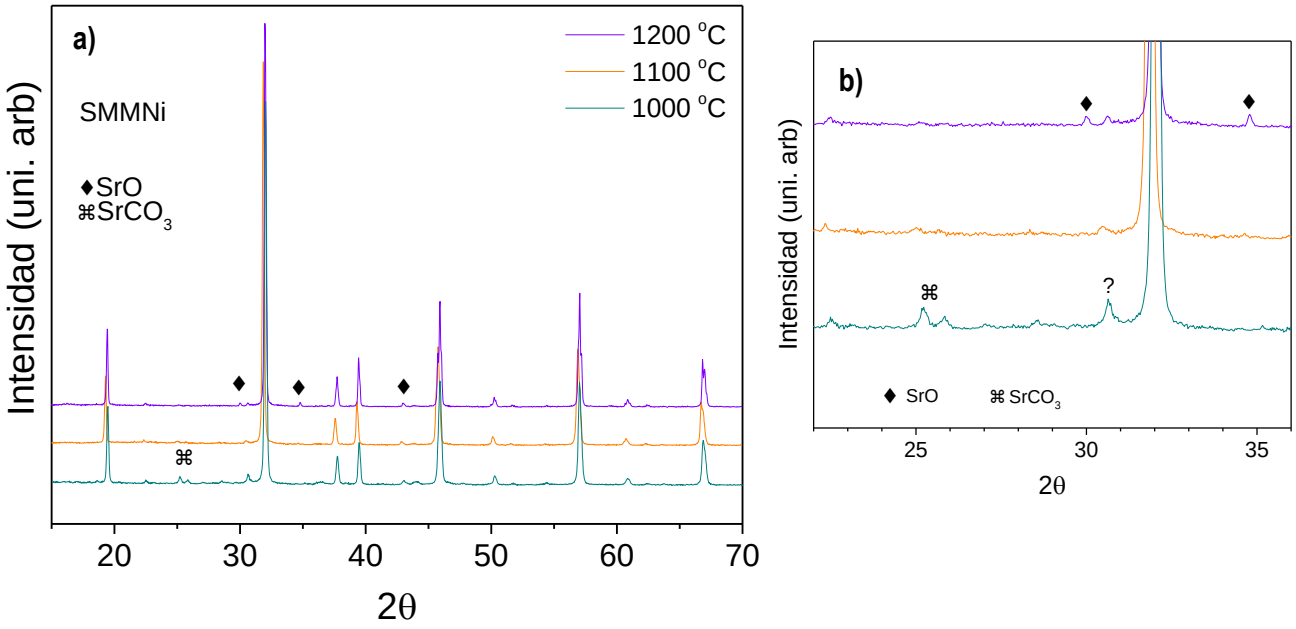


Figura 3.11 a) Patrones de XRD para compuestos SMMCo térmicamente tratados en aire en un rango de temperatura entre 1000 y 1200 °C, **b)** Detalle de los difractogramas del compuesto SMMCo.

3.3 Microestructura de compuestos SMMO y SMMA

Con el objetivo de estudiar la microestructura de los compuestos SMMO y SMMA se hicieron observaciones de microscopia electrónica de transmisión y de barrido. Estas observaciones revelaron cambios en la microestructura con respecto al tamaño, porosidad y distribución del tamaño de grano. La Figura 3.12 muestra micrografías SEM y TEM de polvos SMMO, sintetizados con $\varphi = 2{,}8$ y $R = 0{,}5$ térmicamente tratados a 900 y 1000 ºC durante 12h. Ambas muestras presentan granos altamente interconectados con apariencia irregular y una morfología porosa, lo cual se atribuye a la gran cantidad de gases liberados durante el proceso de combustión. Las imágenes TEM muestran tamaños de granos relativamente homogéneos para muestras calcinadas 900 ºC que aumenta al incrementar la temperatura de tratamiento térmico a 1000 ºC.

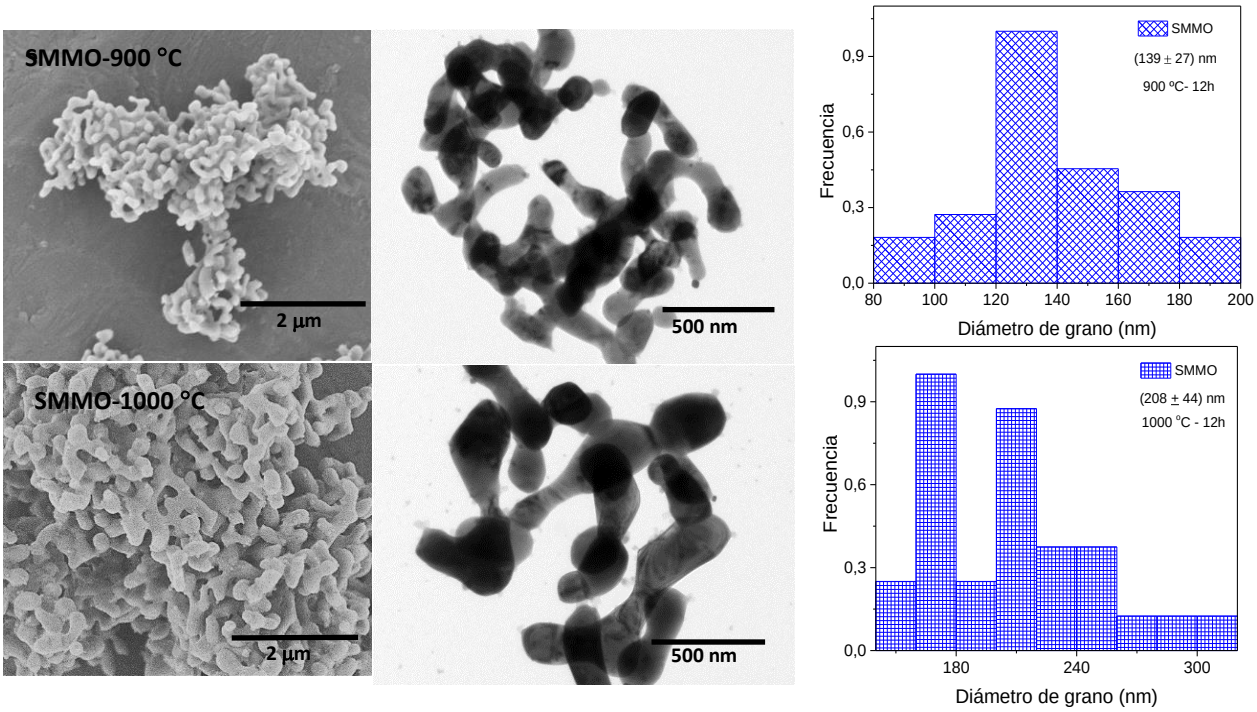


Figura 3.12 Micrografías SEM (izq)/ TEM (der) y distribución de tamaño de grano para polvos SMMO (usando imágenes TEM) térmicamente tratados en aire a 900 y 1000 ºC

Por otra parte, las imágenes SEM/TEM y las distribuciones de tamaños de granos (a partir de imágenes SEM/TEM) de los compuestos con sustituciones parciales de Mo por metales de transición son mostradas en la Figura 3.13.

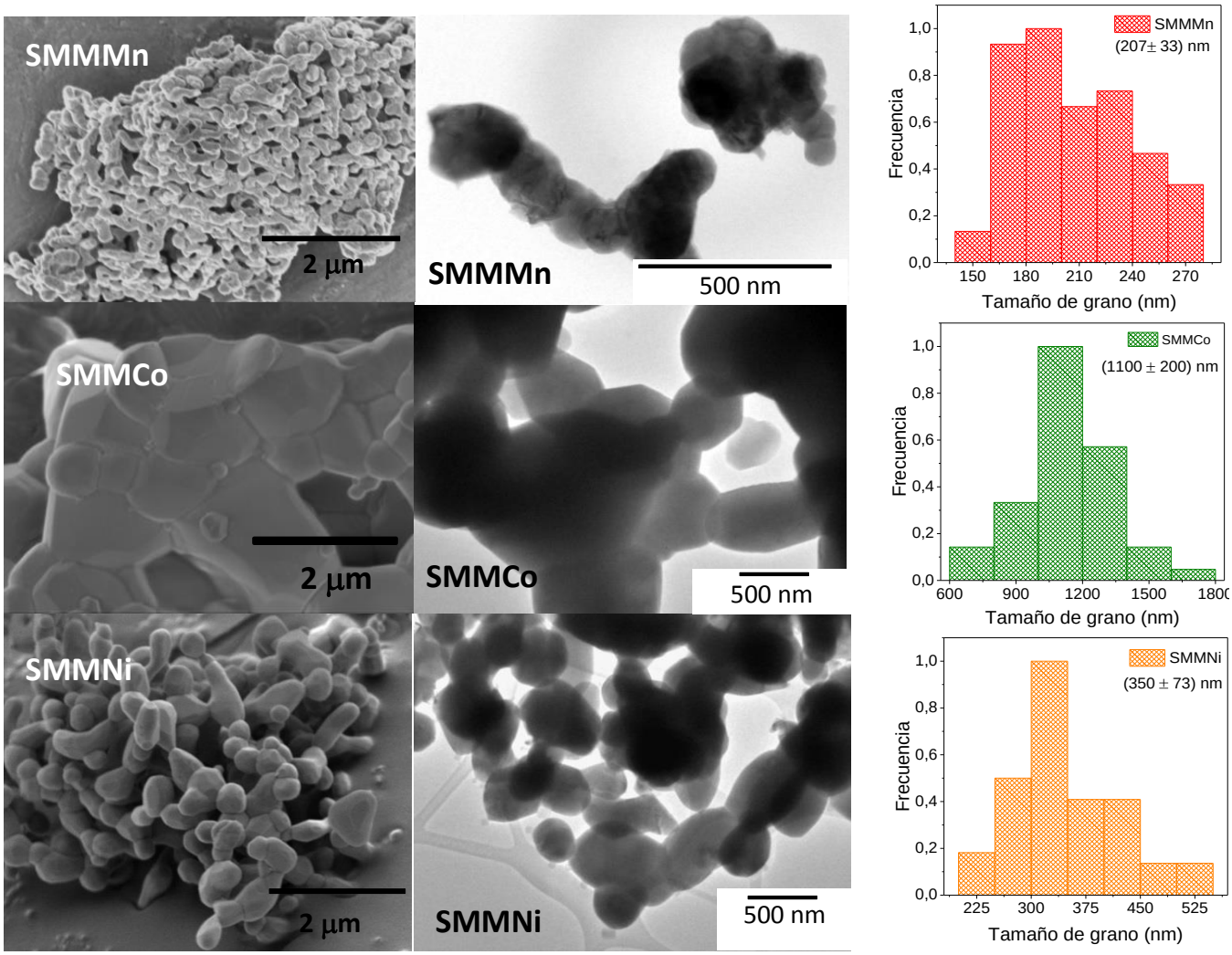


Figura 3.13 Micrografías SEM(izq)/ TEM (der) y distribuciones de tamaño de grano para polvos SMMA.

Se evidencia en las micrografías (Figura 3.13) la dependencia del tamaño de grano con la temperatura de sintetizado. Mientras que, en los polvos SMMMn sintetizado a 1000 ºC, se observa granos altamente interconectados, con un tamaño de grano aproximadamente homogéneo, los compuestos SMMNi y SMMCo

calcinados a 1100 y 1200 ºC respectivamente, exhiben un aumento en el tamaño de grano y por ende en el grado de densificación de los materiales.

3.4 Conclusiones sobre la optimización de la síntesis de materiales

Un estudio sistemático de las condiciones de síntesis de los compuestos SMMO y SMMA por el método de solución-combustión de los compuestos reveló que para la formación de la fase doble perovskita es necesario un coeficiente estequiométrico, de $\varphi = \frac{val.\ total\ combustible}{val.\ total\ oxidante} = 2{,}8$. También, se requiere adicionar nitrato de amonio, $R = \frac{\boldsymbol{masa\ NA}}{\boldsymbol{masa\ glicina}} = 0{,}75$ y $0{,}5$; para Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta,}$ respectivamente. Finalmente, la fase doble perovskita es alcanzada con un tratamiento térmico en aire durante 12 h a 900 ºC para SMMO, 1000 ºC para SMMMn, 1100 ºC en el caso del SMMNi y sólo 10 h de calcinación a 1200 ºC para SMMCo. Por otro lado, se estableció que el límite de solubilidad de los metales de transición Mn, Co y Ni en el compuesto Sr_2MgMoO_6 con sustituciones parciales de Mo es 10%. Se pudo vislumbrar también el impacto de la temperatura de síntesis sobre la microestructura de los materiales. Se observó un aumento del tamaño de grano entre 200 nm (SMMO y SMMMn, TT: 1000 ºC) y 1 µm (SMMCo, TT: 1200 ºC).

Capítulo 4

4. Estudio estructural de las dobles perovskitas SMMO y SMMA

En este capítulo se presenta un estudio estructural a temperatura ambiente de los compuestos Sr_2MgMoO_6 (SMMO) y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMA). Se establece la caracterización estructural de los materiales aquí sintetizados y se evalúa la pureza de los mismos. Adicionalmente, se determina a través de medidas de XRD la estabilidad estructural de las muestras SMMO y SMMA, una vez almacenadas en aire y después de ser sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera enriquecida con metano (CH_4). Esto último fue realizado teniendo en cuenta el potencial uso de los compuestos aquí sintetizados como materiales de ánodo en celdas combustibles de óxido sólido que funcionen no sólo con H_2 sino también con hidrocarburos.

4.1 Estructura doble perovskita - Medidas Raman a temperatura ambiente

Experimentos Raman a temperatura ambiente facilitan la determinación del tipo de estructura perovskita que adoptan los compuestos Sr_2MgMoO_6 (SMMO) y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMA) sintetizados en el desarrollo de esta tesis. A diferencia de la perovskita cúbica simple $(ABO_3,\ Pm\bar{3}m)$, donde todos los átomos son centros de simetría y por tanto, no presenta modos Raman-activos en el primer orden del espectro vibratorio, en la estructura doble perovskita ideal $(Fm\bar{3}m)$ el ordenamiento del sitio *B* con razón 1:1 de iones B' y B'' permite la aparición de cuatros modos Raman-activos [128,129]:

$$\Gamma = A_{1g}[O] + E_g[O] + 2F_{2g}[A + O] \qquad \textbf{(4.1.1)}$$

Donde los iones involucrados en un modo particular de vibración están indicados en corchetes. Los vectores propios de los modos A_{1g}, del doblemente degenerado E_g y el triplemente degenerado F_{2g}, los cuales involucran principalmente, al movimiento del O son mostrados en la Figura 4.1.

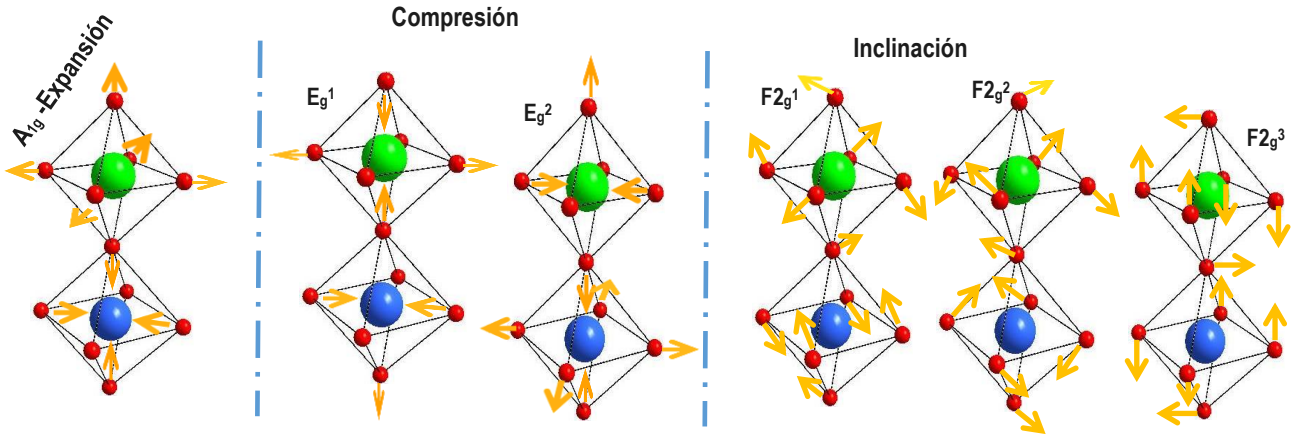


Figura 4.1 Modos Raman permitidos para el O en la estructura $Fm\bar{3}m$.

Se puede ver en los espectros para los compuestos SMMO y SMMA de la Figura 4.2 tres fuertes bandas en posiciones próximas a 135, 445 y 825 cm^{-1}, los cuales han sido asignados a los modos $F_{2g}(1)$, $F_{2g}(2)$ y A_{1g}, respectivamente. Los valores para los modos vibracionales de los compuestos SMMO y SMMA que se encuentran en la Tabla 4.1 coinciden con los reportados para otras dobles perovskitas [78,121,130,131]. Un débil pico cercano a 512 cm^{-1} y correspondiente al modo E_g es detectado en el espectro Raman del compuesto SMMMn. La bifurcación incompleta entre 754 y 818 cm^{-1} observada en el espectro de los polvos SMMCo, pertenece al modo A_{1g} asociado al desplazamiento de los O a lo largo de los enlaces $B' - O - B''$. Anomalías similares en el modo A_{1g} han sido reportadas en perovskitas $Sr(Pr_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ y $Sr(La_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ [132]. Las frecuencias en este modo vibracional están determinadas por las distancias $B' - O$ y $B'' - O$, la fuerza de los enlaces y por la naturaleza química de los cationes octaédricos B' y B'' [133].

Es preciso mencionar que, en ninguno de los espectros Raman para las dobles perovskitas SMMO y SMMA se visualizó un pico alrededor de 888 cm^{-1}, el cual ha sido identificado como la línea más fuerte en los espectros de dispersión Raman de la scheelita $SrMoO_4$ y se asigna a las vibraciones del modo A_g del grupo MoO_4 [78,125,134]. Este resultado está en concordancia con lo observado en los patrones de XRD presentados en el Capítulo 3 de esta tesis, referente al proceso de optimización de la síntesis de los polvos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$. En dicho capítulo, se optimizaron las condiciones de síntesis de manera de que los compuestos obtenidos se encuentran libres de la scheelita $SrMoO_4$.

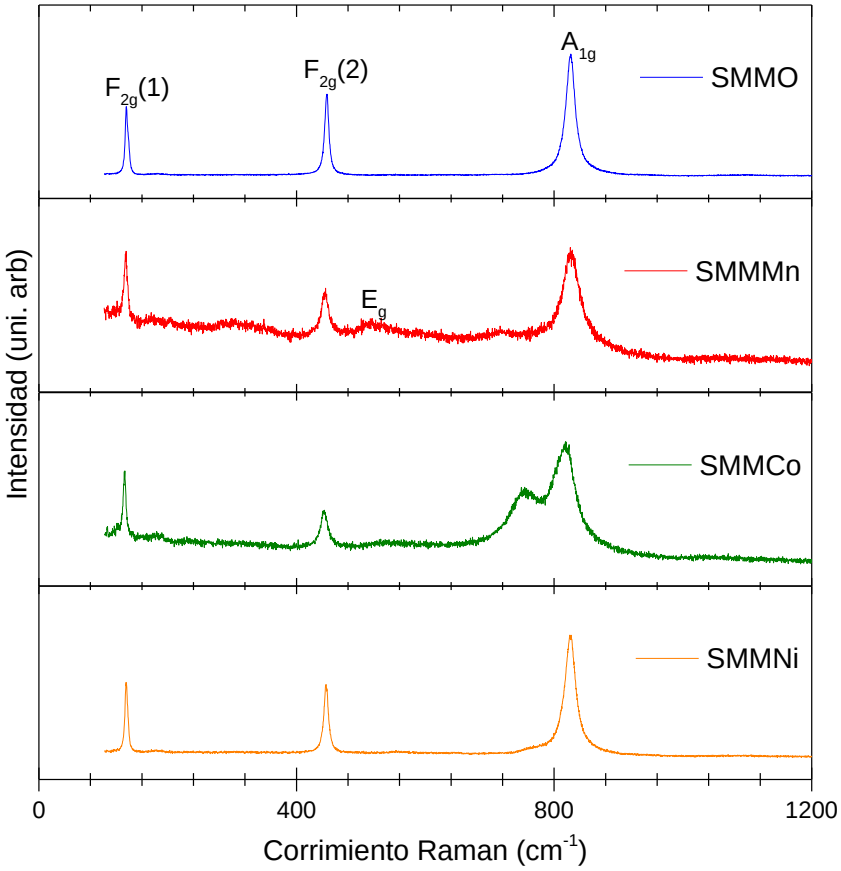


Figura 4.2 Modos vibracionales a temperatura ambiente para compuestos SMMO y SMMA

En la literatura se ha reportado que la estructura del compuesto Sr_2MgMoO_6 puede ser considerada como una disposición regular de octaedros alternantes MgO_6 y MoO_6 compartiendo las esquinas, con los cationes de Sr ocupando los huecos entre los octaedros [86,135,136], tal como se muestra en la Figura 4.3

Compuesto	**Corrimiento Raman (cm^{-1})**			
	A_{1g}	**E_g**	**$F_{2g}(1)$**	**$F_{2g}(2)$**
SMMO	825	-	136	447
SMMMn	826	512	135	444
SMMNi	825	-	135	445
SMMCo	818, 754	-	133	442

Tabla 4.1 Modos vibracionales para compuestos SMMO y SMMA medidos a temperatura ambiente

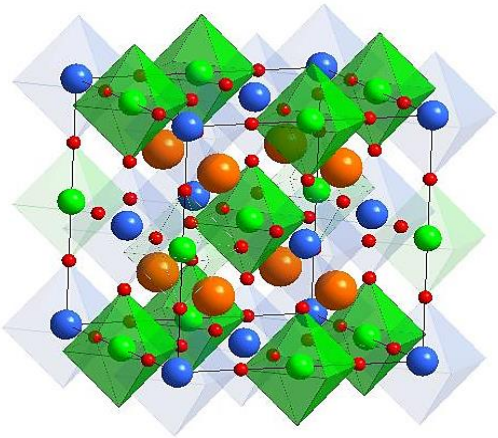


Figura 4.3 Representación de la estructura del compuesto Sr_2MgMoO_6 basado en una estructura doble perovskita $Fm\bar{3}m$

El factor de ajuste t_f $\left[t_f = \frac{\sqrt{2}(r_A + r_O)}{\left(\frac{r_{B\prime} + r_{B\prime\prime}}{2} + r_O\right)}\right]$, que describe el desajuste entre el catión A y el espacio cubo-octaédrico entre $B'O_6$ y $B''O_6$ de las dobles perovskitas se encuentra en un valor $t_f \sim 0{,}98$ para el compuesto SMMO. Valores $t_f < 1$ indican que el radio iónico del catión-Sr es más pequeño que el ideal, lo que hace que los octaedros $B'O_6$ y $B''O_6$ roten para compensar ese desajuste, generando una estructura distorsionada. Suponiendo que los metales de transición se incorporen al sitio-Mo de la doble perovskita Sr_2MgMoO_6 con radio iónico y valencia Co^{3+}(0,61 Å), Mn^{3+}(0,645 Å) y Ni^{3+}/ Ni^{2+}(0,6/0,69 Å), asumiendo coordinación-6 y un estado de alto-spin (High Spin, HS), se tiene entonces que el $t_f \sim 0{,}97$; indicando que estaríamos frente a estructuras distorsionadas.

Sabiendo entonces que los materiales SMMO y SMMA son dobles perovskitas, posiblemente distorsionadas se presenta a continuación la caracterización estructural de estos compuestos.

4.2 Caracterización estructural de los compuestos $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (A = Co, Mn o Ni)

A continuación se presentan los estudios de difracción de rayos X y electrones a temperatura ambiente que permitieron la caracterización de los compuestos $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (A = Co, Mn o Ni)

4.2.1 Difracción de rayos X

Los resultados de las medidas de XRD a temperatura ambiente de los polvos SMMO y SMMA sintetizados en aire en un rango de temperatura entre 1000 y 1200 ºC son mostrados en la Figura 4.4. Los picos observados en los difractogramas para los polvos dopados y no dopados corresponden a la fase doble perovskita. Se puede observar que las sustituciones parciales de Mo por metales de transición en el compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ facilitaron la aparición de picos de impurezas, SrO, $SrCO_3$

y MgO, las cuales combinadas no exceden el 4% P/P. Algunos de los picos asociados a estas impurezas pueden verse en la ampliación entre 24 y 37º de los correspondientes difractogramas para compuestos que contienen Co, Mn o Ni en el sitio-Mo, mostrados en la Figura 4.4b. Como puede verse de la asignación de estos picos, las impurezas corresponden principalmente a fases SrO, $SrCO_3$ y MgO y no a la presencia de fases conteniendo los metales de transición. Sin embargo, la existencia de estas impurezas contrasta con lo reportado para compuestos $Sr_2Mg_{1-x}B_xMoO_{6-\delta}$ (B = Co, Mn y Ni) [2] -[136], donde el metal de transición reemplazaría al Mg. De esta manera la sustitución en el sitio de Mg presenta mayores límites de tolerancia a las sustituciones que en el sitio del Mo.

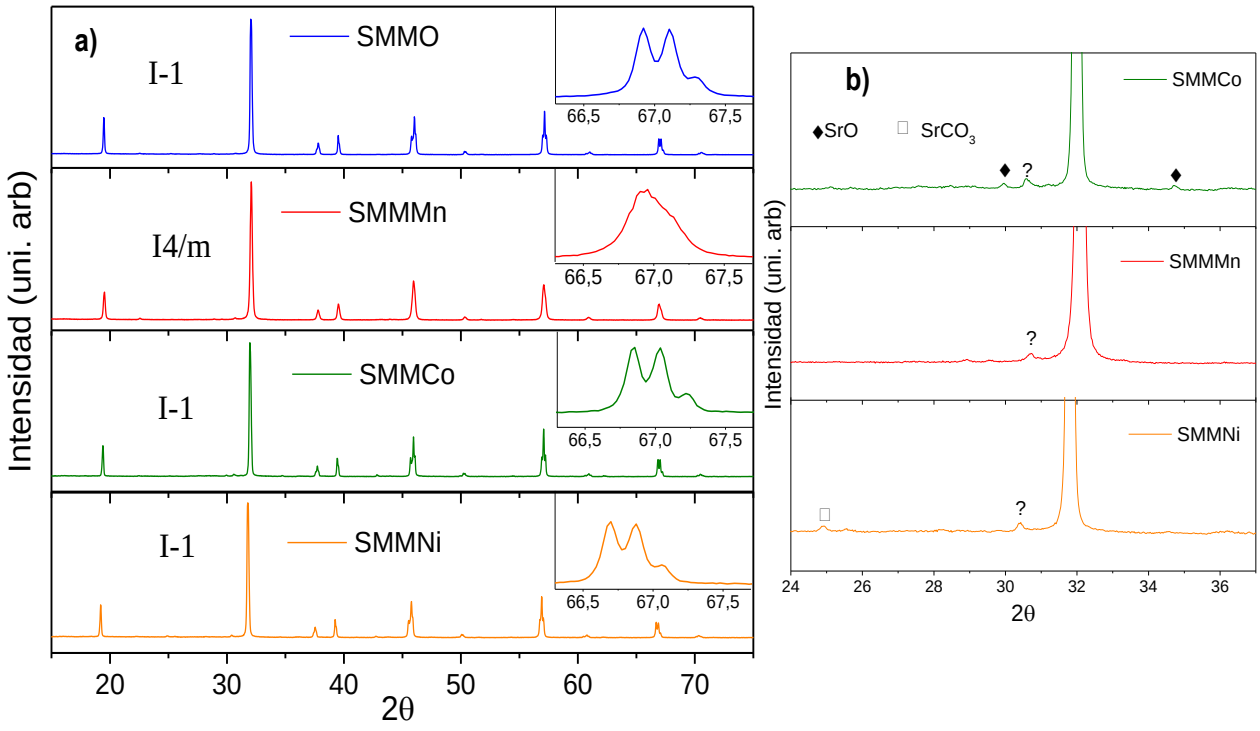


Figura 4.4 a) Patrones de XRD para polvos SMMA (A = Co, Mn y Ni) **b)** Ampliación de difractogramas en un rango entre 24 y 37° donde se observan picos de impurezas SrO, $SrCO_3$.

Si bien los patrones de difracción parecen ajustarse en general al de una perovskita ordenada $A_2B'B''O_6$, la presencia de ciertos picos desdoblados sugiere que la estructura está lo suficientemente distorsionada para inducir algunos cambios

de simetría para este tipo de materiales. Por ejemplo, en el recuadro insertado en cada uno de los patrones de XRD se puede ver como el pico de 67º, correspondiente a la reflexiones (220) y (004) del grupo espacial $Fm\bar{3}m$ se desdobla en dos o más picos. En el caso del material dopado con Mn, este pico presenta un ensanchamiento que podría ser indicio de una simetría diferente a la del compuesto no dopado y la de aquellos que contienen Co o Ni.

La indexación del compuesto Sr_2MgMoO_6 y derivados es un tema debatible, se ha reportado que este material presenta una estructura tetragonal con grupo espacial $I4/m$ [94,118], monoclínica, $P2_1/n$ [76,80,81,137], y hasta triclínica, $I\bar{1}$ [4], [5], [11]-[13]. No obstante, algunos autores han reconocido que no existe diferencia apreciable cuando los patrones de XRD son ajustados con un modelo tetragonal o triclínico [80,94,118].

La Figura 4.5 presenta los ajustes mediante refinamiento Rietveld de los difractogramas para los polvos calcinados en aire a 1000 ºC – Sr_2MgMoO_6 (SMMO) y $Sr_2MgMo_{0.9}Mn_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMMn), 1100 ºC - $Sr_2MgMo_{0.9}Ni_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMNi), y 1200 ºC - $Sr_2MgMo_{0.9}Co_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMCo). Se realizaron varias pruebas de ajuste con diferentes simetrías y parámetros estructurales tomando como las mejores aquellas que arrojaron los valores más bajos de la bondad del ajuste: $\chi_{2,}$ R_{wp}, etc. Los compuestos SMMO, SMMCo y SMMNi fueron indexados en una estructura triclínica con grupo espacial $I\bar{1}$ propuesto por Bernuy-López [75,123]; mientras que, los polvos SMMMn mostraron un mejor ajuste considerando una estructura tetragonal con grupo espacial $I4/m$ similar al previamente reportado por Sher [138].

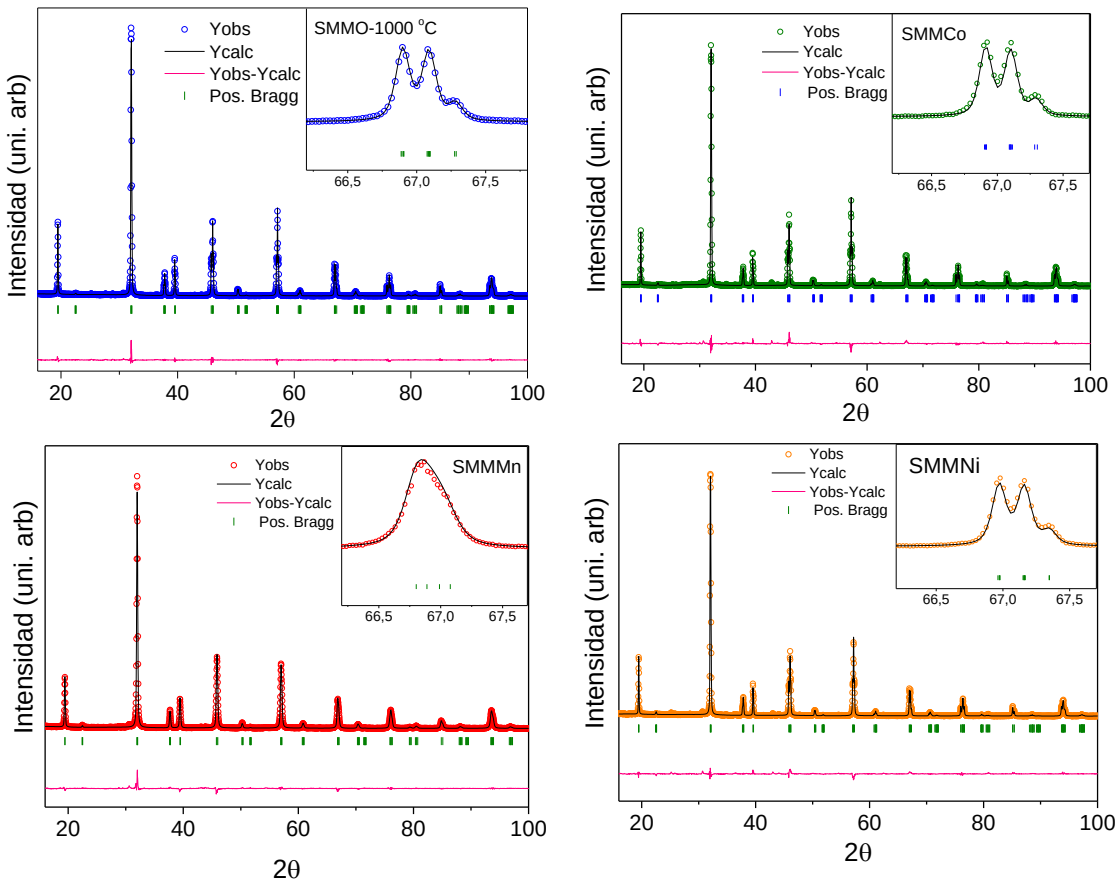


Figura 4.5 Difractogramas junto a perfiles de refinamiento Rietveld para compuestos SMMA. Recuadro: detalle del pico alrededor de 67º.

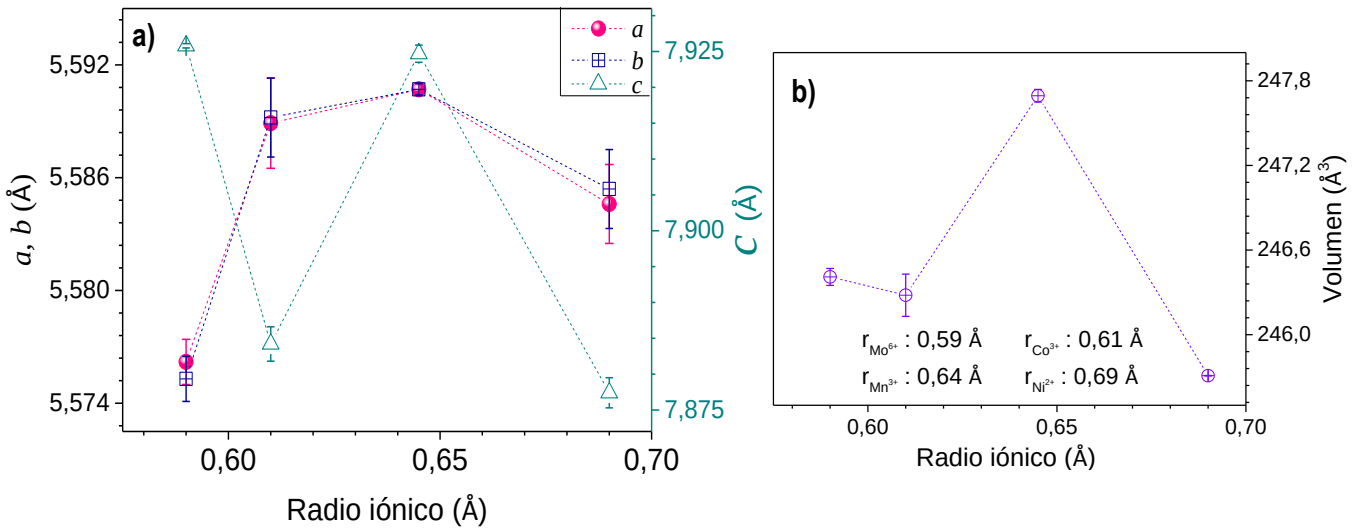


Figura 4.6 Parámetros estructurales de los compuestos SMMO y SMMA en función del radio iónico de los elementos que ocupan el sitio del Mo **a)** parámetros *a, b* y*c*, **b)** volumen de la red. Aquí, r_{Mo6+} para SMMO, r_{Co3+} para SMMCo, r_{Mn3+} para SMMMn y r_{Ni2+} para SMMNi.

Los parámetros estructurales para los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (A = Co, Mn y Ni) se encuentran en la Tabla 4.2 y la Figura 4.6. Más abajo se discutirán estos resultados.

Parámetro	**SMMO ($I\bar{1}$)**	**SMMMn ($I4/m$)**	**SMMCo ($I\bar{1}$)**	**SMMNi ($I\bar{1}$)**
	TT 1000 °C_12h	**TT 1000 °C _12h**	**TT 1200 °C _10h**	**TT 1100 °C _12h**
a (Å)	5,5762(4)	5,5907(1)	5,5889(8)	5,5846(7)
b (Å)	5,5753(4)	5,5907(1)	5,5892(7)	5,5854(7)
c (Å)	7,9258(1)	7,9247(4)	7,8842(8)	7,8774(7)
α	89,995(7)	90,000	90,018(10)	89,997(11)
β	89,983(5)	90,000	89,997(10)	90,000
γ	89,996(5)	90,000	89,704(6)	89,726(5)
V (Å^3)	246,41(2)	247,694(15)	246,28(5)	245,71(5)
F_{Occ}(%)				
Sitio-Mg	2*a* (0,0,0)	2*a* (0,0,0)	2*a* (0,0,0)	2*a* (0,0,0)
Mg/Mo-A	0,971/0,029	0,979/0,019-0,002	0,904/0,086-0,01	0,916/0,076-0,008
Sitio-Mo	2*e* (½,½,0)	2*b* (0,0,½)	2*e* (½, ½, 0)	2*e* (½, ½, 0)
Mg/Mo-A	0,029/0,971	0,021/0,881-0,098	0,096/0,814-0,09	0,084/0,824-0,092
R_p	8,25	10,2	14,0	11,9
R_{wp}	9,11	11,5	15,1	13,6
χ^2	3,4	3,2	3,6	3,00
Impurezas (%)	-	-	< 3	< 4
ξ	0,942	0,958	0,808	0,832

Tabla 4.2 Parámetros estructurales para polvos SMMO y SMMA

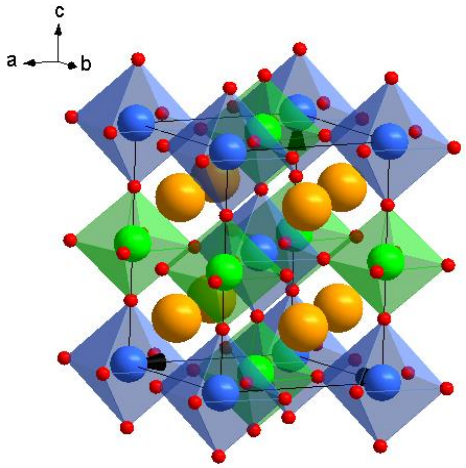


Figura 4.7 Representación de la estructura tetragonal del compuesto SMMMn

Las distorsiones de los octaedros, ya sea debido a inclinaciones (*tilt*) o expansiones/contracciones en una dirección o en el plano, tanto por un cambio del radio del catión como por la presencia de defectos en la red de oxígeno son las que dan lugar a las nuevas simetrías cristalinas. La Figura 4.7 muestra la representación de la estructura tetragonal del compuesto SMMMn.

Los parámetros de red (ver Figura 4.6) indican que la incorporación de metales de transición (Co, Mn o Ni) en el sitio-Mo de la muestra Sr_2MgMoO_6 expanden a la red cristalina en el plano a-b, en particular en el caso del compuesto SMMMn. Lo anterior podría explicarse por el ingreso de cationes con radio iónico mayor al de Mo^{6+}(0,59 Å) a la estructura doble perovskita. Como se hizo en la sección 4.1, asumiendo una coordinación-6 y un estado de alto-spin (High Spin, HS), Co^{3+}(0,61 Å) entraría en SMMCo, Mn^{3+}(0,645 Å) reemplazaría al Mo en SMMMn y Ni^{3+}/ Ni^{2+}(0,6/0,69 Å) ingresaría en SMMNi. Sobre la base de que estas sustituciones por elementos A (A = Co, Mn o Ni) cambiarían el estado de oxidación del Mo, se debe tener presente que el tamaño promedio del sitio-Mo se ve afectado por la coexistencia Mo^{6+} y Mo^{5+}(0,6Å) debido a la incorporación de los metales sustituyentes, alterándose así el volumen de la red. No obstante, una contracción en el eje c llevó a una disminución del volumen neto de las estructuras SMMCo y SMMNi, como se ve en la Figura 4.6. La expansión/contracción anisotrópica indica

que el efecto del metal de transición en la estructura no es sólo el resultado de un mero cambio en el radio iónico del metal que ocupa el centro del octaedro, sino que otros factores, como por ejemplo la generación de vacancias de oxígeno en la estructura, también contribuyen a estos cambios.

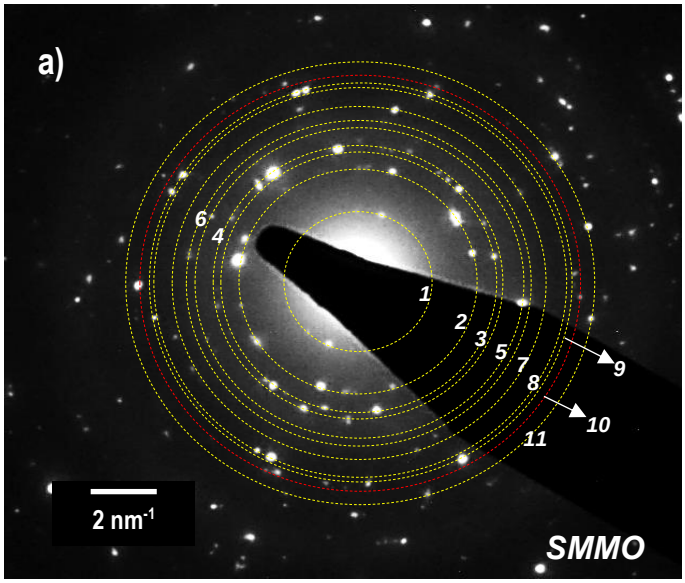
La existencia de defectos catiónicos en los que el catión Mo-A ocupa la posición del Mg, o viceversa, se denomina anti-sitio y fue considerada en los modelos estructurales utilizados durante los refinamientos Rietveld (ver Tabla 4.2). Los resultados señalan la preferencia de cada uno de los metales de transición de ser localizados en el sitio-Mo bajo las condiciones de síntesis que permitieron la obtención de la estructura doble perovskita. Los valores determinados para el defecto anti-sitio permitieron el cálculo del parámetro de orden de largo alcance o grado de orden del catión-B , $\xi = 2g_B - 1$, g_B es la ocupación del catión *B* en su sitio cristalográfico correcto y es obtenido de los refinamientos. El parámetro ξ señala el grado de orden para una doble perovskita $A_2B'B''O_6$, y en el caso de los compuestos SMMO y SMMA se calculó usando la ocupación refinada del sitio "correcto" del Mg, los resultados se encuentran registrados en la Tabla 4.2. El valor del parámetro de orden para cada uno de los compuestos sintetizados en este trabajo fue menor a 1 ($\xi < 1$). Estos resultados corresponden a estructuras dobles perovskitas parcialmente desordenadas, en particular las muestras dopadas con Ni y Co, donde ξ muestra las mayores desviaciones. Lo antes mencionado, puede ser explicado por el aumento en la concentración de vacancias-O cuando cada uno de los elementos; Co, Mn y Ni ingresan a la estructura del compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$.

4.2.2 Difracción de electrones

Contemplando la posibilidad de confirmar el modelo estructural deducido a partir de los patrones de XRD para los compuestos SMMO y SMMA, se midieron patrones de difracción de electrones de área seleccionada, los resultados son mostrados en la Figura 4.8 y 4.9, y las Tablas 4.3 a 4.6. En las tablas se comparan las distancias interplanares calculadas a partir de difracción de electrones (DE) y de difracción de rayos X (XRD).

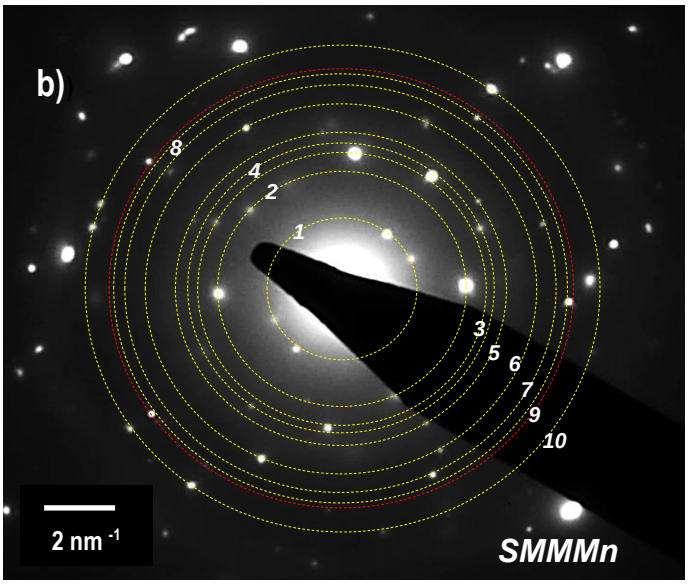
Los patrones de difracción de electrones evidencian que los polvos SMMO y SMMA son materiales policristalinos, y fueron indexados con las reflexiones listadas en las Tablas 4.3 a 4.6. Puede verse en los patrones de difracción de electrones para los compuestos SMMO (tamaño de grano: 200 nm) y SMMNi (tamaño de grano: 350 nm), que fueron ajustados a una estructura triclínica $(I\bar{1})$ presentan mayores reflexiones que la del compuesto SMMMn, el cual fue modelado con una estructura tetragonal $(I4/m)$. En el caso de la muestra que contiene Co se detectaron menos reflexiones, lo que puede atribuirse al espesor de los granos presentes en este material (tamaño de grano: 1 μm). Los desdoblamientos en dos o más picos de algunas de las reflexiones observadas en los patrones de XRD de los compuestos SMMO, SMMNi ajustados con el grupo espacial $I\bar{1}$, concuerda con el mayor número de anillos en el correspondiente patrón de difracción de electrones.

Las distancias interplanares calculadas a partir de los patrones de difracción de electrones coinciden con las obtenidas por medio de los ajustes Rietveld de los patrones de XRD. Se puede observar también que, sólo fueron detectadas las reflexiones propias de una estructura centrada en el cuerpo $(h + k + l = 2n)$.



		d(Å) – DE / XRD
Anillo		**SMMO**
1	{110}	4,56/4,561
2	{112}, {020}	2,76/2,795
3	{112}, {013}	2,38/2,385
4	{220}	2,28/2,278
5	(200)	2,00/1,979
6	{220},(004)	1,92/1,969
7	{114},{301}	1,78/1,813
8	{132}, {024}	1,61/1,615
9	{105}	1,55/1,525
10	{231},{030}	1,49/1,518
11	{224}	1,40/1,397

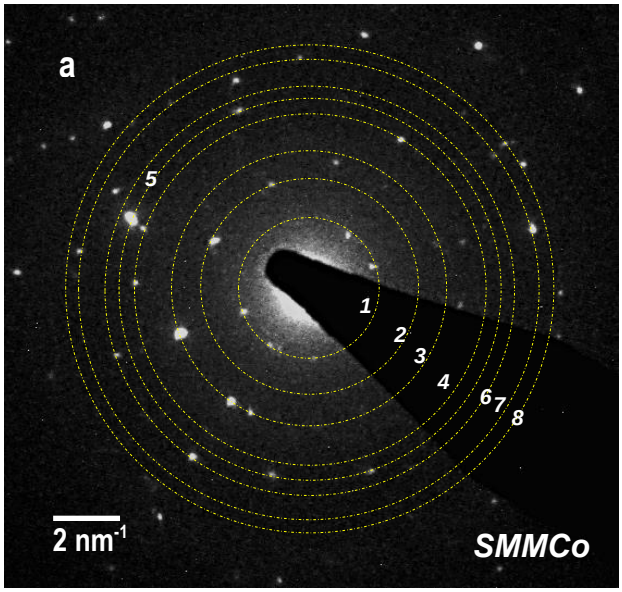
Tabla 4. 3 Distancias interplanares SMMO; 0,02 < %E < 2



		d (Å) – DE / XRD
Anillo		**SMMMn**
1	(110)	4,56/4,568
2	(112),(020)	2,83/2,799
3	(013), (121)	2,43/2,384
4	(022)	2,30/2,284
5	(004),(220)	2,12/1,981
6	(213),(301)	1,80/1,815
7	(132),(024)	1,66/1,614
8	(015)	1,56/1,525
9	(033), (231)	1,53/1,522
10	(040)	1,38/1,398

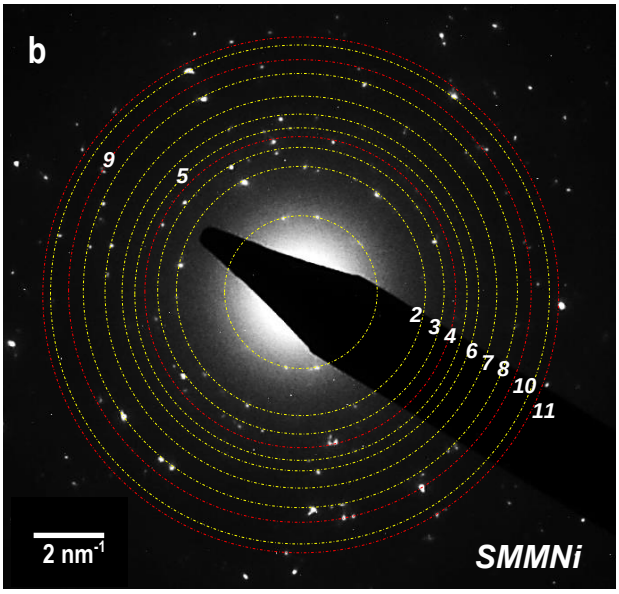
Tabla 4. 4 Distancias interplanares SMMMn; 0,2 < %E < 7

Figura 4.8 Patrones de difracción de electrones de los compuestos **a)** SMMO y **b)** SMMMn.



		d(Å) – DE / XRD
Anillo		**SMMCo**
1	{110}	4,71/4,560
2	{112}, {020}	2,97/2,788
3	{022}	2,43/2,387
4	{022}, (004)	1,92/1,981
5	{031}, {213}	1,74/1,812
6	{213}, {204}	1,65/1,615
7	{321},{030},{105}	1,47/1,518
8	{224}, {040}	1,36/1,397

Tabla 4. 5 Distancias interplanares SMMCo; 1 < %E < 6



		d(Å) – DE / XRD
Anillo		**SMMNi**
1	{110}	4,58/4,556
2	{112}, {020}	2,80/2,792
3	{112}, {013}	2,44/2,385
4	{220}	2,29/2,278
5	(200)	2,12/1,979
6	{220}, (004)	1,97/1,969
7	{031}, {213}	1,79/1,812
8	{132}, {024}	1,61/1,613
9	{231},{030},{105}	1,55/1,517
10	{040}	1,40/1,396
11	{224}	1,36/1,393

Tabla 4. 6 Distancias interplanares SMMNi; 0,05 < %E < 7

Figura 4.9 Patrones de difracción de electrones de los compuestos **a)** SMMCo y **b)** SMMNi.

Teniendo claro que la determinación de las inclinaciones de los octaedros, dependen de las posiciones del oxígeno, las cuales son muy difícil de detectar a través de difracción de rayos X, especialmente cuando átomos pesados están presentes, haciendo necesario el uso de técnicas de difracción de neutrones. No

obstante, basados en las observaciones hechas a través de difracción de electrones junto con los parámetros estructurales determinados por difracción de rayos X ($a \approx b \neq c$; $\alpha, \beta, \gamma \sim 90°$), se concluye que, los compuestos SMMO y SMMA son métricamente tetragonales; sin embargo, las distorsiones en los octaedros $MoO_6(AO_6)$ y MgO_6 generan la simetría triclínica. El exhaustivo estudio llevado a cabo por Bernuy-López *et al*. [75,123] acerca de la clasificación estructural del compuesto Sr_2MgMoO_6, valiéndose de las técnicas de XRD, difracción de neutrones y difracción de electrones confirman estos resultados. Se verifica entonces la pertinencia en la selección y asignación de los modelos estructurales utilizados durante el refinamiento Rietveld de los patrones de XRD para los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$.

4.3 Estabilidad durante el almacenamiento en aire

La estabilidad de los compuestos SMMO y SMMA durante el almacenamiento en aire fue evaluada usando la técnica de XRD. Los patrones de difracción de las muestras frescas y luego de ser almacenadas por periodos de tiempo de algunos meses pueden verse en la Figura 4.10. Patrones de XRD de polvos con sustituciones parciales de Mo mostraron la formación de impurezas, principalmente la scheelita $SrMoO_4$ en un tiempo de almacenamiento superior a 2 meses. Mayor tiempo de almacenamiento fue necesario para la formación de pequeños picos de impurezas en los polvos SMMO, los cuales fueron guardados en un ambiente oxidante durante aproximadamente 11 meses. Entonces, la sustitución parcial de Mo por A (A = Co, Mn o Ni) actúa en detrimento a la estabilidad química del material Sr_2MgMoO_6. Un tratamiento térmico en aire a temperatura ≥ 900 ºC es suficiente para que las muestras recobren su estado original, es decir, libre de $SrMoO_4$.

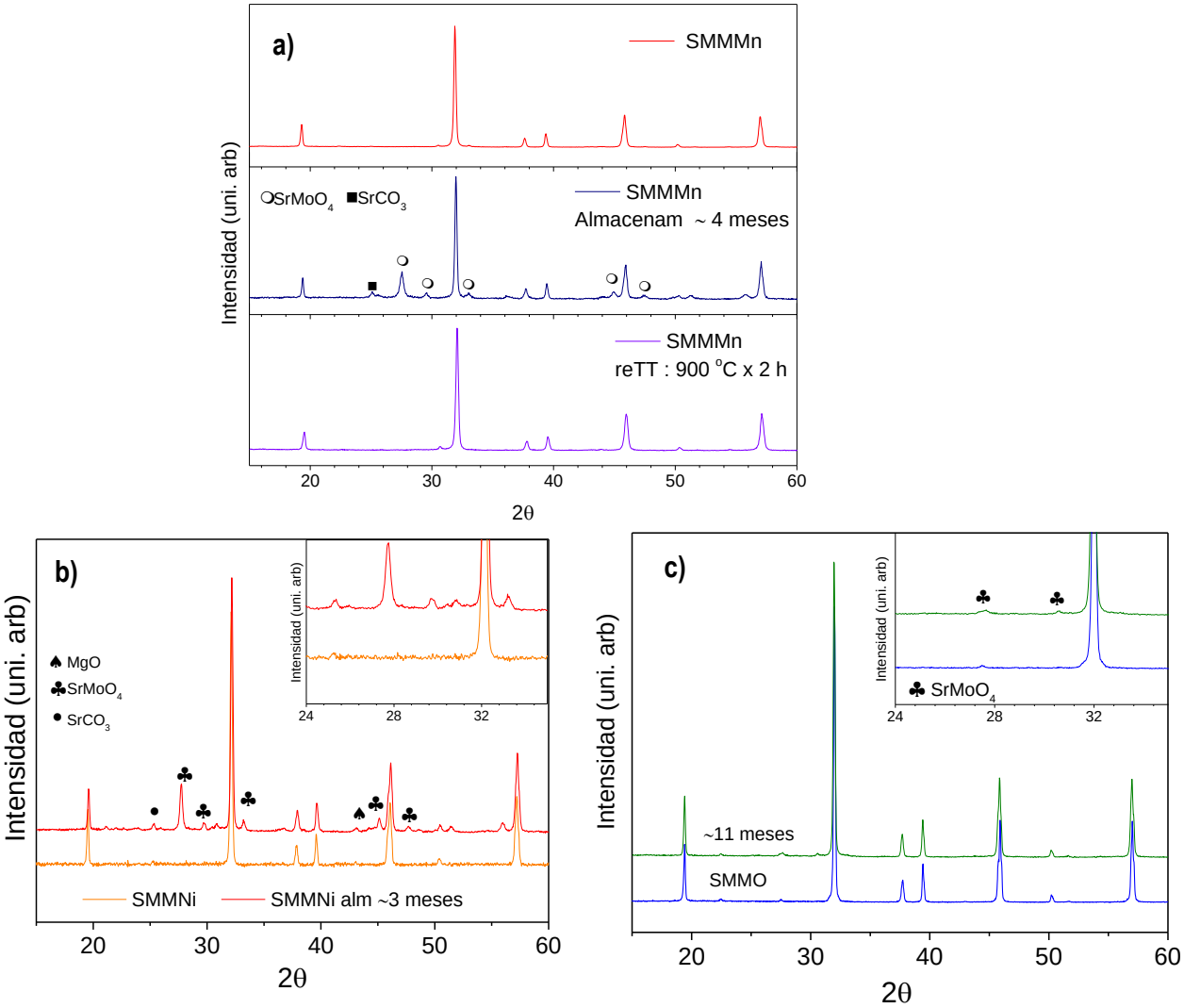


Figura 4.10 Patrones de XRD para compuestos almacenados en aire **a)** SMMMn, **b)** SMMNi y **c)** SMMO.

4.4 Estabilidad en CH_4

El potencial uso de los polvos SMMO y SMMA como material de ánodo en celdas que funcionen con un combustible distinto al H_2 impulsó el estudio de estos compuestos en un ambiente enriquecido con CH_4 seco. Los polvos SMMO y SMMA fueron sometidos a un tratamiento térmico a 800 ºC en una atmósfera de 10%CH_4 – Ar (seco). Transcurridas 18 h en estas condiciones, los polvos SMMO y SMMA fueron enfriados desde 800 ºC a temperatura ambiente bajo el mismo flujo de metano. Por comparación, junto a los compuestos aquí sintetizados, polvos de Ni-CGO fueron sometidos a igual tratamiento térmico. Visualmente se pudo percibir un

notorio cambio en el volumen y el color después de la calcinación en metano de los polvos Ni-CGO (como se muestra en la Figura 4.11), lo que puede estar asociado a la reducción y carbonización del material. Distinto a lo anterior, una vez culminada la calcinación en CH_4, los compuestos SMMO y SMMA no presentaron significativas variaciones en su volumen, pero sí cambiaron parcialmente sus respectivos colores a tonalidades oscuras. Las tonalidades adquiridas por los compuestos después del tratamiento térmico en metano fueron similares a los observados cuando se someten a un proceso de reducción, como puede verse en las fotografías de la Figura 4.11.

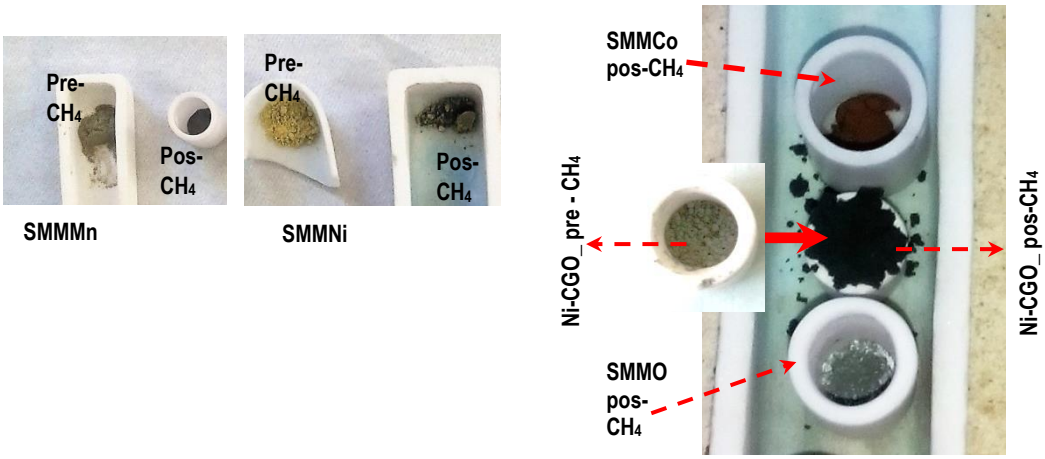


Figura 4.11 Fotografías de los polvos Ni-CGO, SMMO y SMMA antes y después de tratamiento térmico a 800 ºC en 10%CH_4-Ar (seco) durante 18 h

La Figura 4.12 exhibe los difractogramas de XRD antes y después del tratamiento térmico en metano para los polvos Ni-CGO, SMMO y SMMA. Los resultados para polvos Ni-CGO indican que después de la calcinación en metano, este material se descompone en Ni-metálico y queda visiblemente carbonatado como lo evidencia el pico de grafito detectado en el difractograma mostrado en la Figura 4.12.

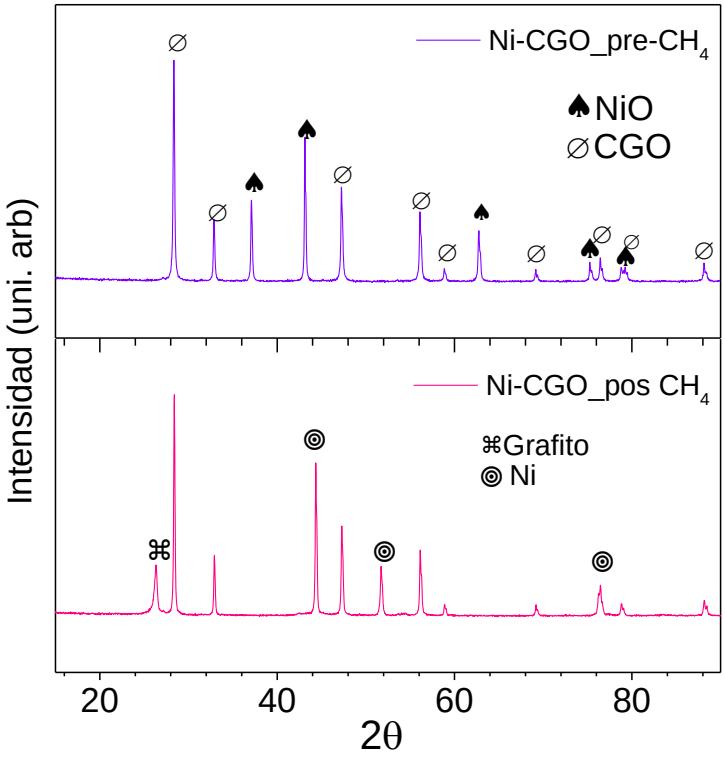


Figura 4.12 Patrones de XRD para polvos Ni-CGO antes y después de tratamiento térmico en a 800 ºC en 10%CH_4 durante 18 h.

En contraposición con lo anterior, los patrones de XRD mostrados en la Figura 4.13 para polvos SMMO y SMMA, antes y después de la calcinación en metano, revelan que los materiales aquí sintetizados conservan la estructura doble perovskita. Además, en los difractogramas no se observaron indicios claros que confirmaran la presencia de carbón en estos compuestos, como puede verse en los recuadros insertados en las Figuras 4.13c y 4.13d. Estos resultados no son del todo inesperados dado a que, medidas de XRD después de la combustión en metano a 700 ºC de compuestos $Sr_2Mg_{1-x}Mn_xMoO_{6-\delta}$ (x = 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1) llevadas a cabo por otros autores [136] mostraron que estos materiales retienen su estructura doble perovskita con una pequeña cantidad de $SrMoO_4$ como impureza. Otros estudios usando CH_4 (seco y/o húmedo) como combustible han revelado que los compuestos $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ [81] y $Sr_{2-x}La_xMgMoO6_{-\delta}$ [80] presentan conductividad eléctrica de ~ 7

S/cm y una prometedora eficiencia, lo que hace que estos materiales sean particularmente atractivos como ánodos-SOFC.

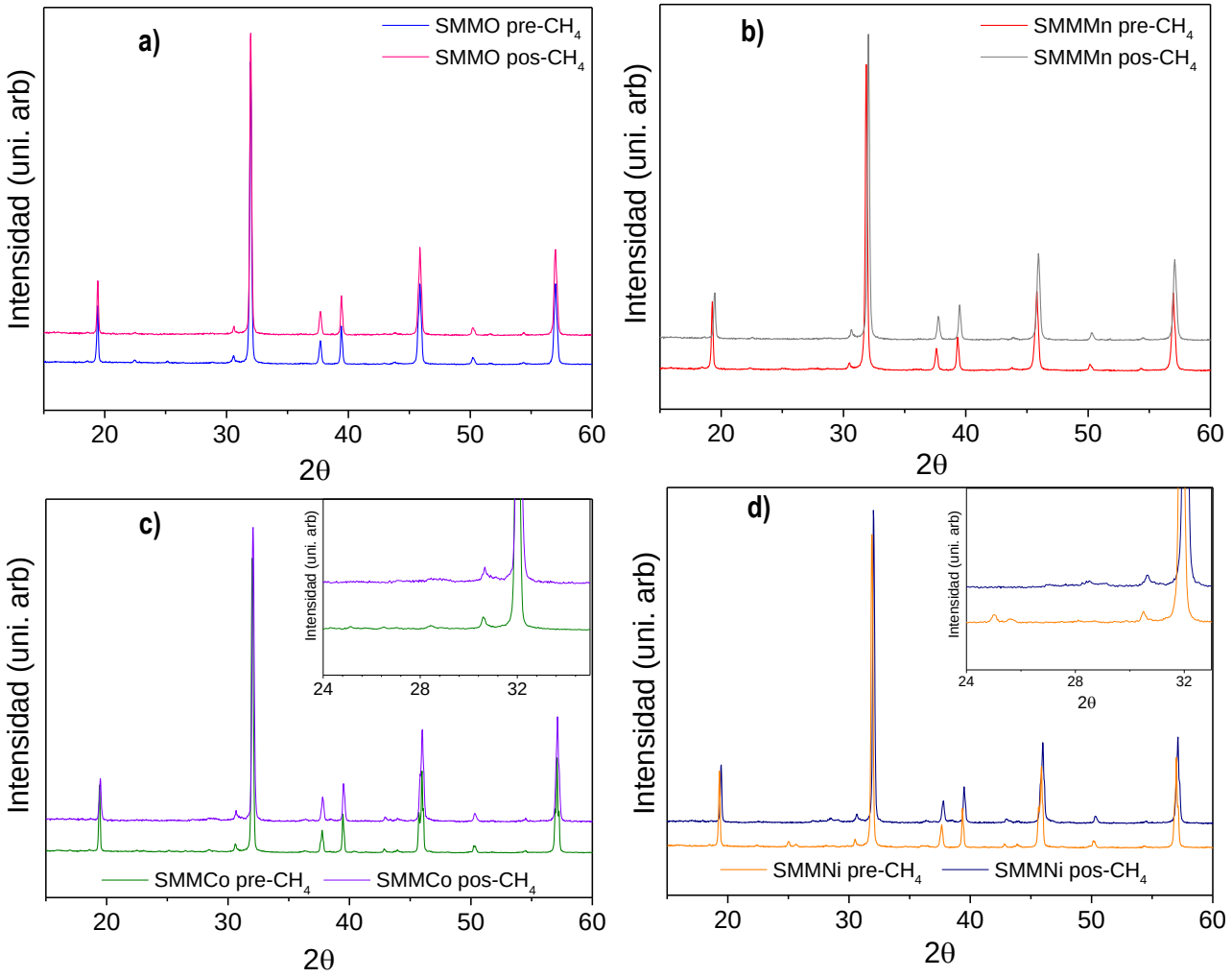


Figura 4.13 Patrones de XRD para polvos SMMO y SMMA antes y después de tratamiento térmico a 800 ºC en 10%CH_4 durante 18 h: **a)** SMMO, **b)** SMMMn, **c)** SMMCo y **d)** SMMNi. Recuadro en Figuras 4.13c y 4.13d: detalle entre 24 y 33º.

Los resultados presentados aquí deben ser completados con el estudio de las propiedades electroquímicas de los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ sometidos a una atmósfera enriquecida con metano.

4.5 Conclusiones sobre el estudio estructural de los materiales

Medidas de difracción de rayos X, y estudios Raman a temperatura ambiente confirmaron la formación de la fase doble perovskita en los compuestos SMMO y SMMA (A = Co, Mn o Ni) después de tratamiento térmico en aire. Los compuestos SMMO, SMMCo y SMMNi fueron ajustados en una estructura triclínica $I\bar{1}$, mientras que, SMMMn fue indexada en el grupo espacial $I4/m$. El ingreso de metales de transición con radio iónico mayor al Mo^{6+} en el compuesto Sr_2MgMoO_6 conlleva a una expansión de la red cristalina en el plano a-b y la contracción en el eje c. También, las sustituciones parciales de Mo por metales de transición actúan en detrimento de la estabilidad química de los materiales cuando éstos son almacenados en aire por un tiempo superior a los 2 meses. Por otro lado, contrario a lo observado para el material de ánodo comercial Ni-CGO, los compuestos SMMO y SMMA conservan la estructura doble perovskita después de estar sometidos a una atmósfera enriquecida con metano. Esto último perfilan a las dobles perovskitas SMMO y SMMA como material de ánodo para celdas SOFCs que funcionen con hidrocarburos ligeros (metano, butano, propano) como combustibles, lo que permite la transición paulatina de una economía basada en la quema de petróleo a una en la que el hidrógeno sea el combustible.

Capítulo 5

5. Cambios estructurales y propiedades electrónicas de los materiales

En este capítulo se analizan las características estructurales y electrónicas que tienen influencia en las propiedades eléctricas de los compuestos SMMO y SMMA. Se evaluó la estructura cristalina a alta temperatura, el contenido de oxígeno y el estado de oxidación de los metales de transición en estos materiales. Asimismo se realizaron experimentos "*in situ*" (800 °C aire y 5(10)%H_2-Ar) de difracción de rayos X y termogravimetría (TGA). Para tener una visión general del estado electrónico de los compuestos SMMO y SMMA presentados en este trabajo, se estiman mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) los estados de oxidación del Mo y cada uno de los metales de transición utilizados para dopar al compuesto Sr_2MgMoO_6 antes y después de un tratamiento térmico (TT) bajo un flujo de 10%H_2-Ar a 800 ºC.

5.1 Estudio estructural a alta temperatura

Medidas de DRX *in-situ* a 800 ºC en aire de los compuestos SMMO y SMMA revelaron que los mismos presentan una estructura cúbica $Fm\bar{3}m$, la cual se mantiene aun cuando se cambia la atmósfera a 5%H_2. Ha sido reportado que la transición estructural $I\bar{1}(I4/m)$ a $Fm\bar{3}m$ para los compuestos Sr_2MgMoO_6 ocurre a 275 °C [75,79,93] y se relaciona con la rotación de los octaedros MgO_6 y MoO_6. Los

patrones de DRX junto con el perfil de ajuste Rietveld [Intensidad experimental (Y_{obs}), Intensidad calculada (Y_{calc}), Diferencia de intensidades ($Y_{obs} - Y_{calc}$) y posiciones de Bragg] en aire son mostrados en las Figura 5.1; mientras que, la Figura 5.2 presentan los resultados en una atmósfera con 5%H_2

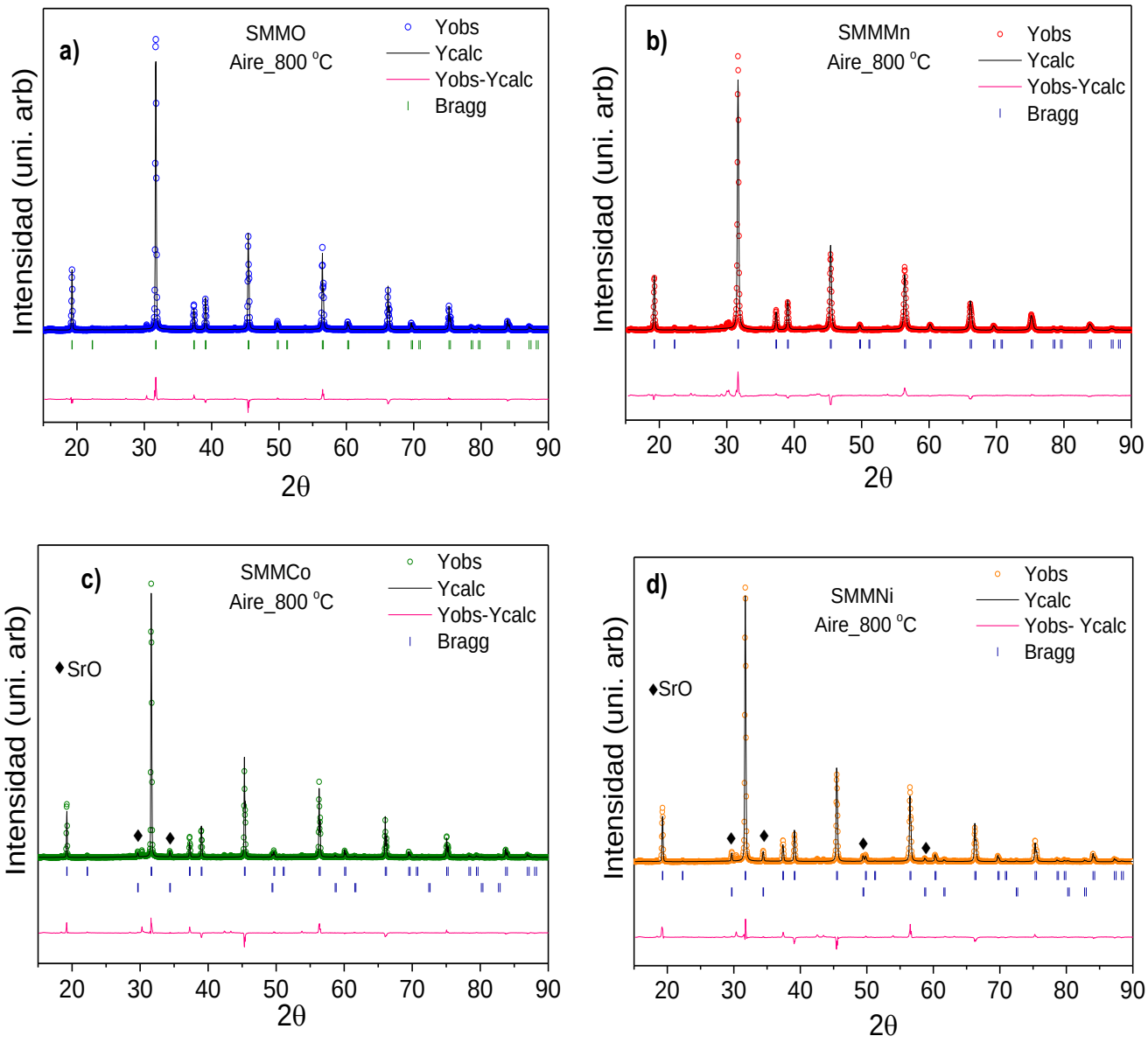


Figura 5.1 Patrones de XRD a 800 °C en una atmósfera de aire junto a su respectivo perfil de refinamiento Rietveld para los compuestos **a)** SMMO, **b)** SMMMn, **c)** SMMCo y **d)** SMMNi

En los ajustes Rietveld de los patrones de difracción a alta temperatura, se mantuvieron fijos los factores de ocupación de los sitios-Mg y -Mo(A), obtenidos durante el refinamiento de los patrones DRX a temperatura ambiente de cada uno de los polvos SMMO y SMMA (ver Tabla 4.1 del Capítulo 4). Esta suposición se hace considerando que la temperatura de 800 °C no es suficiente para inducir la difusión de los cationes, lo cual no afecta los factores de ocupación con respecto a los anteriormente determinados. Se puede ver en los patrones DRX que la impureza SrO prevalece en los compuestos con sustituciones parciales de Mo, tanto en aire como en 5%H_2.

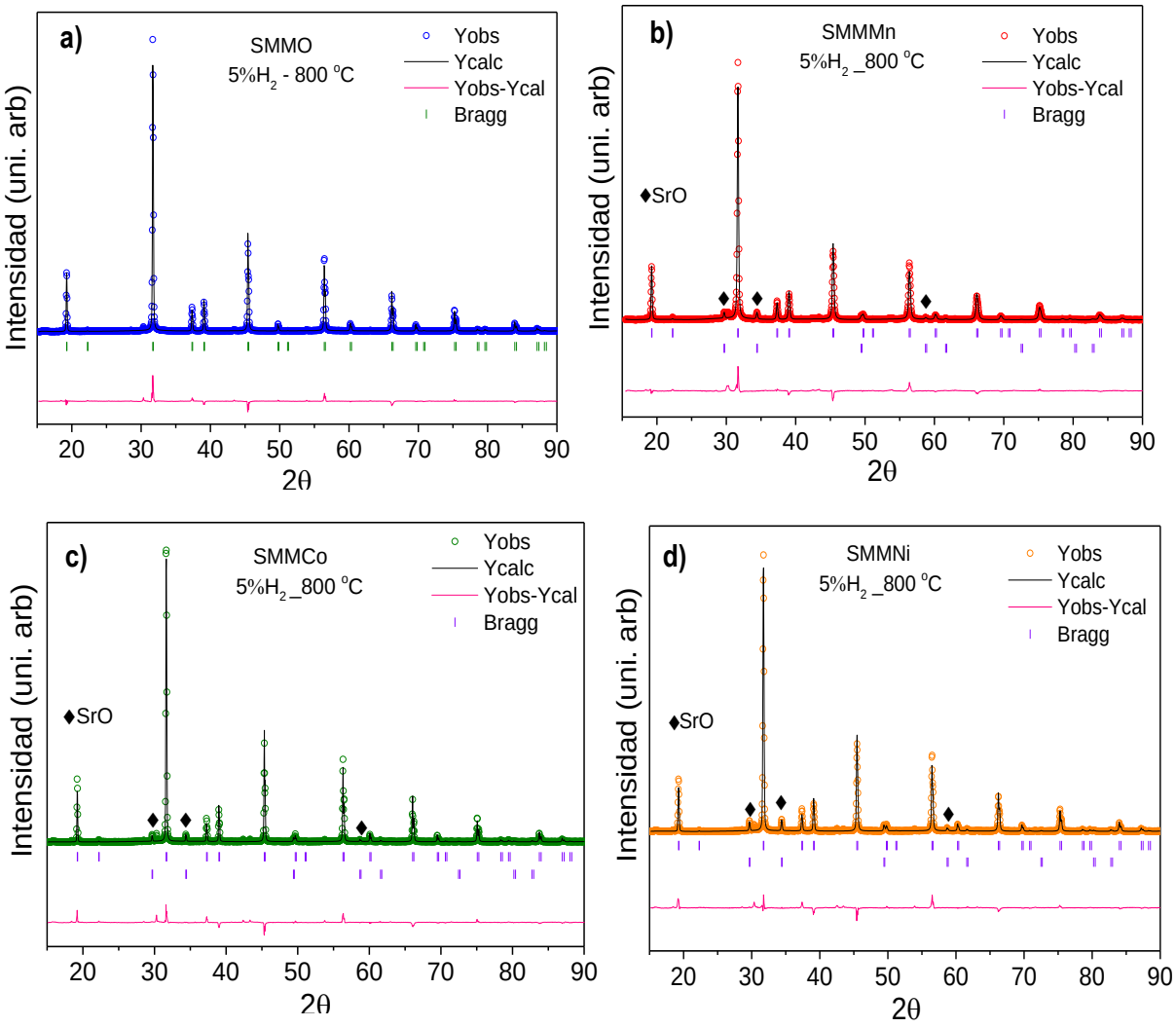


Figura 5.2 Patrones de XRD a 800 °C en un flujo de 5%H_2 junto a su respectivo perfil de refinamiento Rietveld para los compuestos **a)** SMMO, **b)** SMMMn, **c)** SMMCo y **d)** SMMNi.

Los parámetros estructurales a alta temperatura (800 ºC) se encuentran registrados en la Tabla 5.1. Estos estudios a 800 °C indicarían que, a una temperatura de trabajo de una celda combustible de óxido sólido de 800 °C, los compuestos aquí sintetizados no presentan inclinaciones de los octaedros $MoO_6(AO_6)$ y MgO_6, y los parámetros estructurales varían muy poco cuando la atmósfera oxidante (aire) cambia a reductora ($5\%H_2$). Esto es particularmente importante al comparar este resultado con el cambio de volumen que presentan los electrodos compuestos Ni/YSZ cuando son sometidos a ciclados de óxido-reducción donde el cambio de volumen entre el NiO y el Ni comprometen la integridad mecánica del electrodo.

Compuesto	$Fm\bar{3}m$ **- 800** ºC		
	a (Å)	V (Å^3)	SrO (%)
SMMO-aire	7,9816(2)	508,48(2)	----
SMMO-5%H_2	7,9822(4)	508,59(2)	----
SMMMn-aire	7,9904(7)	510,17(7)	----
SMMMn-5%H_2	7,9899(6)	510,08(6)	2,7(6)
SMMCo-aire	7,9967(2)	511,37(2)	1,8(2)
SMMCo-5%H_2	7,9959(2)	511,22(2)	2,0(2)
SMMNi-aire	7,9752(2)	507,20(4)	3,2(3)
SMMNi-5%H_2	7,9766(4)	507,52(4)	3,8(6)

Tabla 5.1 Parámetros estructurales a 800 °C en atmósferas oxidante/reductora de polvos SMMO y SMMA

5.2 Estabilidad termodinámica a alta temperatura

Con el fin de evaluar la estabilidad termodinámica de los compuestos SMMO y SMMA se analizó la evolución de la masa con el tiempo en una atmósfera de 10%H_2-seco a 900 y 950 ºC. Los resultados son mostrados en la Figura 5.3. Estos polvos son aparentemente estables a 900 ºC, ya que no se observa un cambio apreciable de la masa en función del tiempo. Sin embargo, una deriva en la masa a 950 ºC sugiere un leve proceso de descomposición en los materiales que contienen metales de transición en el sitio del Mo a esta temperatura. Esta suposición se intentó verificar a través de medidas de DRX de los polvos una vez enfriados en un flujo de H_2-diluido (10%H_2) desde 950 ºC a ~200 ºC.

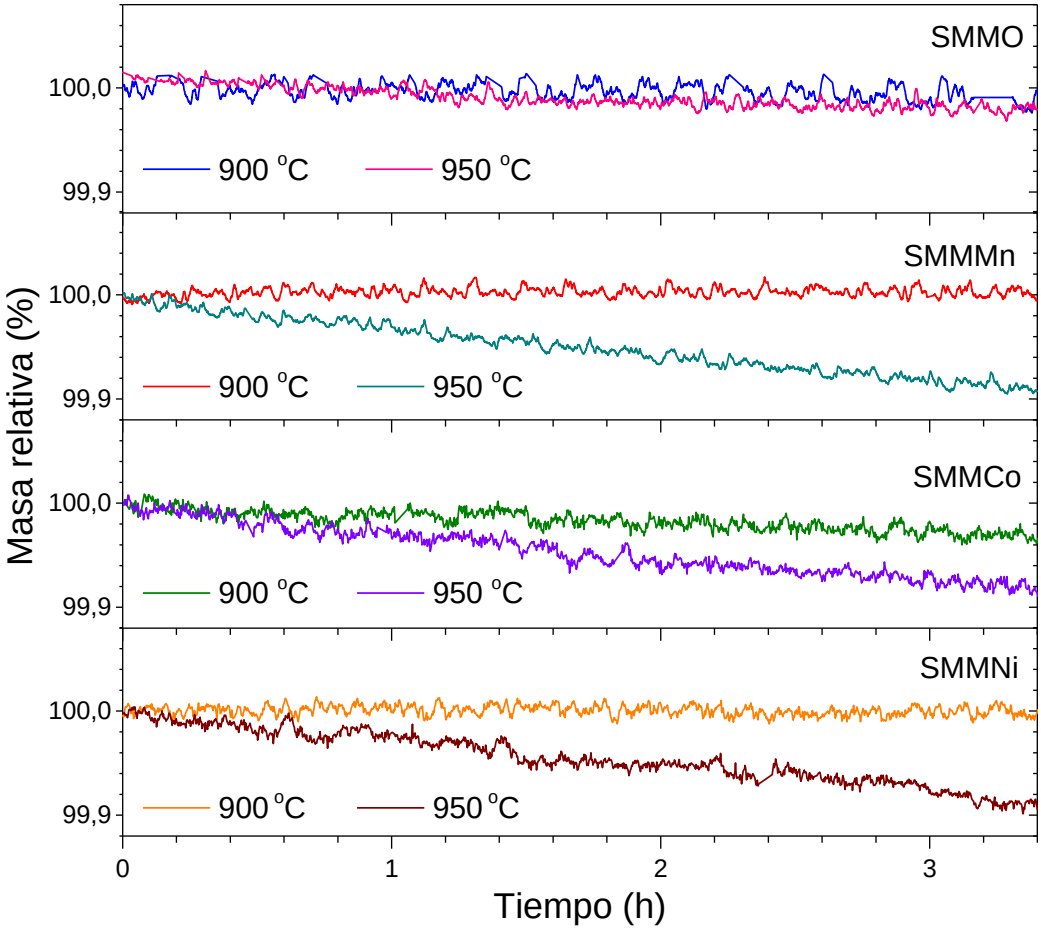


Figure 5.3 Evolución de la masa relativa con el tiempo bajo un flujo de 10%H_2-Ar de los compuestos SMMO y SMMA a 900 y 950 ºC.

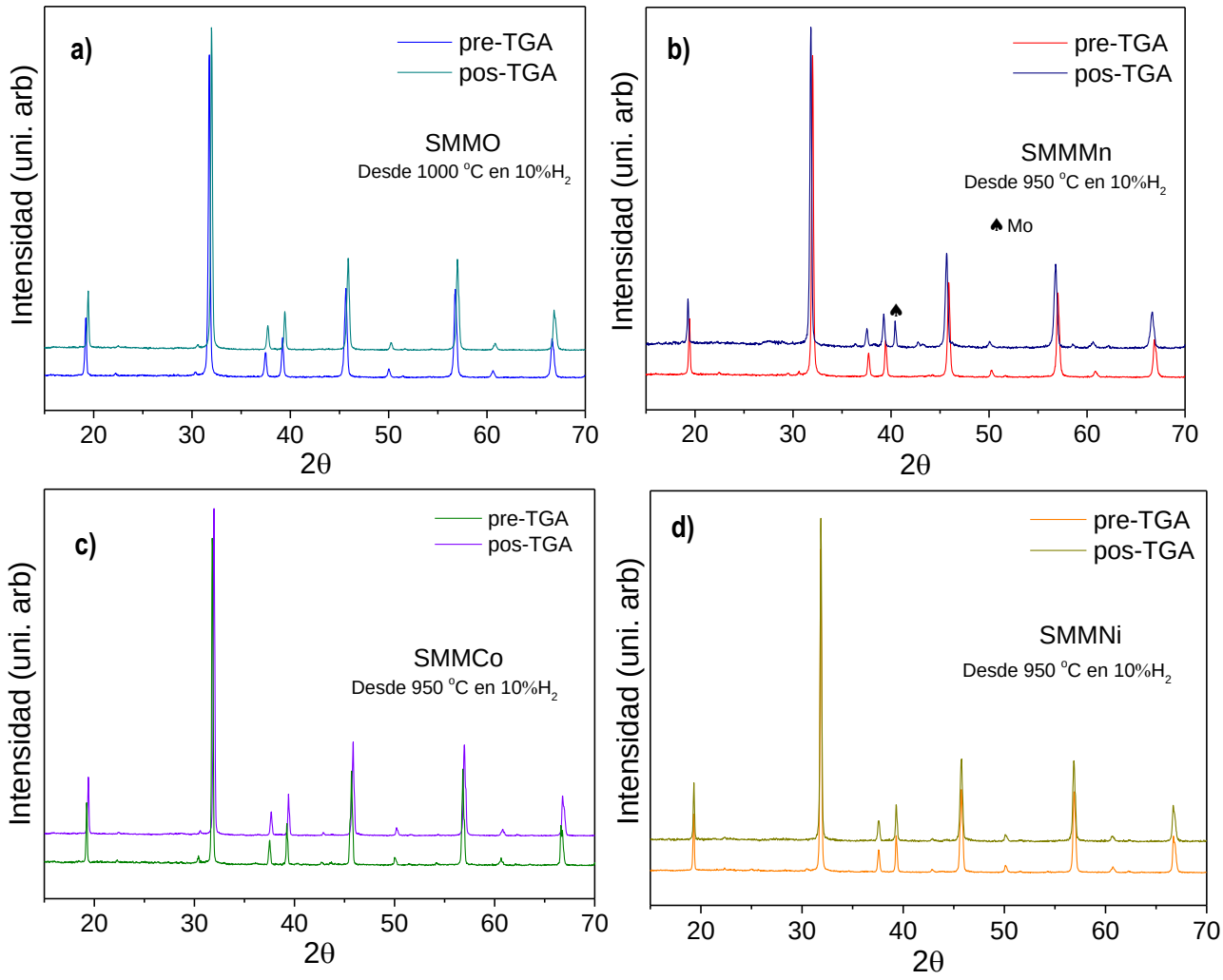


Figura 5.4 Patrones de XRD posteriores a pruebas de estabilidad termodinámica bajo un flujo de 10%H_2 a 950 ºC, medidos a temperatura ambiente para compuestos: **a)** SMMO, **b)** SMMMn, **c)** SMMCo y **d)** SMMNi. Los polvos SMMO fueron enfriados en 10%H_2 desde 1000 ºC.

Los estudios de XRD son mostrados en la Figura 5.4. El patrón de XRD para el compuesto SMMMn (Figura 5.4b) muestra la formación de Mo metálico lo cual demuestra que, efectivamente un proceso de descomposición del óxido comenzó a operar lentamente a esta temperatura.

Por otra parte, los difractogramas para los polvos que contienen Co (Figura 5.4c) y Ni (Figura 5.4d) en el sitio-Mo no presentaron picos asociados a fases secundarias. A pesar de que lo antes descrito no confirma el inicio de un proceso

de descomposición, tampoco lo descarta ya que la deriva de la masa en función de tiempo indica que la muestra es inestable.

Finalmente, el compuesto no dopado (SMMO) fue llevado bajo un flujo de 10%H_2 hasta 1000 ºC y desde allí fue enfriado hasta 200 ºC. Los difractogramas de estos polvos no mostraron la presencia de fases adicionales a temperatura ambiente. Entonces, se puede concluir que, en condiciones de trabajo como ánodo de una celda combustible de óxido sólido, es decir, a 800 ºC en un ambiente enriquecido con H_2, los compuestos SMMO y SMMA son termodinámicamente estables.

5.3 Contenido de oxígeno en los compuestos SMMO y SMMA

Medidas TGA a 800 ºC bajo atmósferas oxidantes (aire) y reductoras (10%H_2-Ar) permitieron determinar el contenido absoluto de oxígeno de los compuestos SMMO y SMMA. Para medir la no-estequiometria de oxígeno (δ) se incrementa la temperatura de 25 a 800 ºC en aire y una vez en equilibrio se registra la masa de la muestra. Luego, se inyecta un flujo de 10%H_2-Ar al horno de la termobalanza, se espera la condición de equilibrio y nuevamente se toma el valor de la masa en estas condiciones experimentales $m(T, pO_2)$. El tiempo para alcanzar el estado de equilibrio varía de muestra a muestra. Para correlacionar esta $m(T, pO_2)$ con algún estado de referencia se realizó una reducción de los compuestos SMMO y SMMA a 1060 ºC en 100%H_2, registrándose la masa de los polvos en esta condición (m_{red}). A modo de ejemplo la Figura 5.5 presenta los patrones de XRD de los productos de la reducción completa de los polvos SMMMn y SMMNi que indican la presencia de SrO, Mo, MgO en ambos materiales, además de la aparición de MnO y Ni para SMMMn y SMMNi, respectivamente.

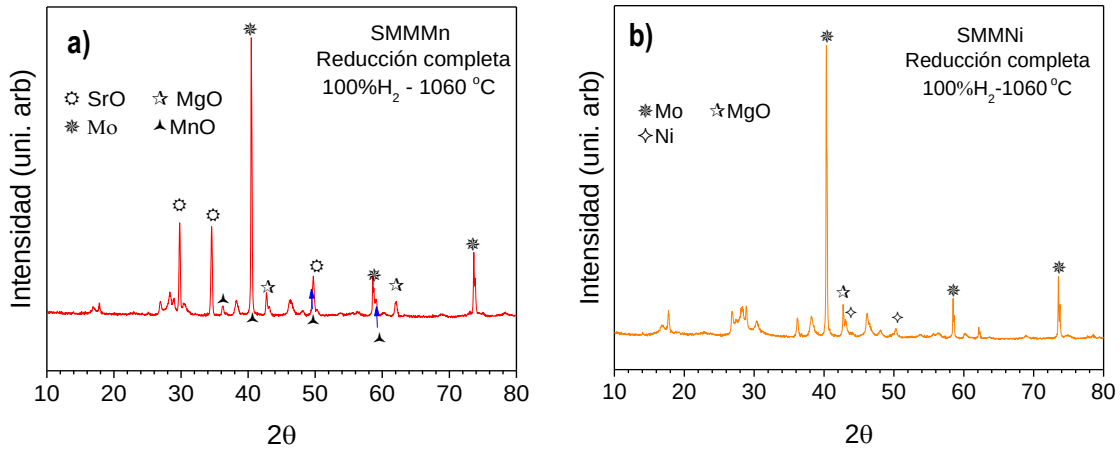


Figura 5.5 Patrones de XRD después de una reducción completa (100%H_2 – 1060 °C) para polvos **a)** SMMMn y **b)** SMMNi

El cálculo de la no-estequiometria de oxígeno, δ, a cualquier condición de temperatura y pO_2 se efectúa teniendo en cuenta la masa de la muestra en condiciones oxidante y reductora, como sigue:

$$m(T,pO_2) = \eta^o[2P_{at}Sr + P_{at}Mg + 0{,}9P_{at}Mo + 0{,}1P_{at}A + (6-\delta)P_{at}O] \qquad \textbf{(5.1)}$$

$$\eta^o = \frac{m_{red}}{PM_{red}}, \qquad \textbf{(5.2)}$$

Donde P_{at}: peso atómico,

PM_{red} : Peso molecular total de los compuestos finales presentes en la muestra reducida

m_{red}: Masa después de la reducción en 100%H_2 - 1060 °C.

En el caso particular de que un compuesto SMMA sea reducido se tiene que:

$$\frac{\left[m(T,pO_2)\frac{PM_{red(SMMA)}}{m_{red(SMMA)}} - \left[2PM_{SrO} + PM_{MgO} + 0{,}9PM_{Mo} + 0{,}1PM_{(MnO,\ Ni,\ Co)}\right]\right]}{15{,}9994} = 6-\delta \qquad \textbf{(5.3)}$$

Se asume que en atmósfera de 100%H_2 a 1060 ºC, los compuestos SMMO (SMMA) se reducen a SrO, MgO, Mo; mientras que los metales de transición usados para dopar al compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ se reducen a: Co, Ni o MnO, tal como fue observado mediante XRD. La no-estequiometria de oxígeno determinada por las pérdidas de masa observadas en las curvas TGA mostradas en la Figura 5.6 corresponden a la pérdida de oxígeno y la creación de vacancias de oxígeno en la estructura doble perovskita. Esta no-estequiometria de oxígeno sería debida al cambio en el estado de oxidación del Mo (desde 6+ a 5+) y de los metales de transición. Lo anterior puede representarse a través de la ecuación 5.4:

$$2Mo_{Mo}^{x} + O_{O}^{x} \rightarrow 2Mo'_{Mo} + V_{O}^{\cdot\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \uparrow \qquad \textbf{(5.4)}$$

Por otro lado, las sustituciones parciales de Mo^{6+} por un metal de transición (A) con valencias 4+, 3+ y 2+, pueden ser representadas mediante las ecuaciones:

Para A^{4+}:

$$Mo_{Mo}^{x} + AO_2 \rightarrow A''_{Mo} + V_{O}^{\cdot\cdot} + MoO_3 \qquad \textbf{(5.5)}$$

Combinando ecuaciones 5.4 y 5.5

$$3Mo_{Mo}^{x} + O_{O}^{x} + AO_2 \rightarrow 2Mo'_{Mo} + A''_{Mo} + 2V_{O}^{\cdot\cdot} + MoO_3 + \frac{1}{2}O_2 \uparrow \qquad \textbf{(5.6)}$$

Si el metal de transición presenta valencia 3+ (A^{3+}):

$$Mo_{Mo}^{x} + \frac{1}{2}A_2O_3 \rightarrow A'''_{Mo} + \frac{3}{2}V_{O}^{\cdot\cdot} + MoO_3 \qquad \textbf{(5.7)}$$

Combinando ecuaciones 5.4 y 5.7 se tiene que:

$$3Mo_{Mo}^{x} + O_{O}^{x} + \frac{1}{2}A_2O_3 \rightarrow 2Mo'_{Mo} + A'''_{Mo} + \frac{5}{2}V_{O}^{\cdot\cdot} + MoO_3 + \frac{1}{2}O_2 \uparrow \qquad \textbf{(5.8)}$$

Para A^{2+} se tiene:

$$Mo_{Mo}^{x} + AO \rightarrow A''''_{Mo} + 2V_{O}^{\cdot\cdot} + MoO_3 \qquad \textbf{(5.9)}$$

Combinando ecuaciones 5.4 y 5.9

$$3Mo_{Mo}^{x} + O_{O}^{x} + AO \rightarrow 2Mo_{Mo}^{\prime} + A_{Mo}^{\prime\prime\prime\prime} + 3V_{O}^{\cdot\cdot} + MoO_3 + \frac{1}{2}O_2 \uparrow \quad \textbf{(5.10)}$$

Donde O_O^x denota el oxígeno de la red, Mo_{Mo}^x es Mo^{6+}, $Mo_{Mo}^{\prime}$ corresponde a Mo^{5+} y $V_O^{\cdot\cdot}$ es la vacancia de O doblemente ionizada, A: metal de transición (Co, Mn o Ni).

Estudios estructurales, termogravimétricos y de titulación coulométrica realizados por otros autores [1], [4] en ciclos sucesivos de oxidación (aire) y reducción (5% H_2) del compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ indican que en aire, el compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ es estequiométrico ($\delta = 0$). Entonces, asumiendo que el compuesto Sr_2MgMoO_6 es estequiométrico a 800 ºC en aire, en una atmósfera de 10%H_2-Ar a 800 °C se observó una no-estequiometría de oxígeno, $\delta \approx 0{,}06$. Este resultado es muy cercano a los valores de cambio en la concentración de vacancias de O reportados por otros autores [75–77]. Respecto a los compuestos dopados (SMMA), la incorporación de metales de transición; Co, Mn y Ni en el sitio-Mo genera vacancias de oxígeno en la doble perovskita $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ en aire a 800 °C, registrándose deficiencias de oxígeno de $\delta \approx 0{,}11$ para SMMMn y $\delta \approx 0{,}27$ para SMMCo y SMMNi.

Las pérdidas de oxígeno en aire con la incorporación del metal de transición en la estructura del $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ dan cuenta del estado de oxidación de cada metal de transición (A = Co, Mn o Ni), en la doble perovskita. Lo anterior, permite concluir que al calentar en aire los compuestos sintetizados en esta tesis, SMMMn contiene el metal de transición con mayor estado de oxidación y por consiguiente mostrará una mayor concentración de oxígeno en aire (menor no-estequiometría, $\delta \approx 0{,}11$) que la de los compuestos SMMCo y SMMNi ($\delta \approx 0{,}27$).

Por otra parte, fue observado que al calentar a 800 ºC bajo un flujo de 10%H_2-Ar, nuevas pérdidas de oxígeno fueron detectadas en los compuestos sintetizados en esta tesis. La concentración de vacancia de oxígeno en los materiales que contienen Mn, Co y Ni aumenta, registrándose cambios en la no-estequiometria de

oxígeno ($\Delta\delta$) de 0,07 para SMMNi; 0,09 para SMMCo y 0,16 para SMMMn. Los resultados pueden verse en la Figura 5.6.

La deficiencia de oxígeno, en los compuestos $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ es importante desde el punto de vista del rendimiento del ánodo-SOFC: las vacancias de O facilitan la conductividad del ión-óxido y controlan el grado de valencia mixta del Mo y por lo tanto, la conductividad electrónica del material [89].

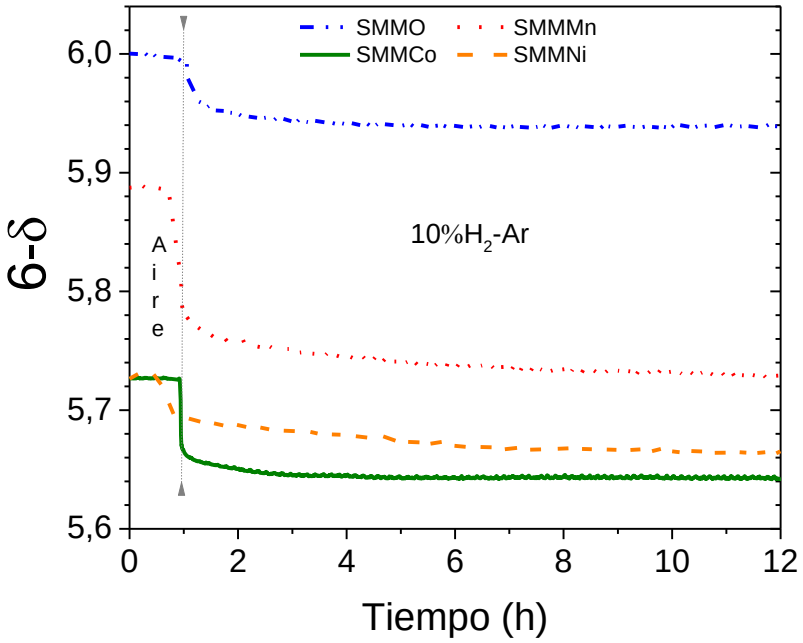


Figura 5.6 Curvas TGA en función del tiempo para una oxidación (aire) – reducción (10%H_2) consecutiva para compuestos SMMO y SMMA

5.4 Estado de oxidación del Mo y los metales de transición

La Figura 5.7 muestra los espectros XPS para Mo-3d en polvos SMMO y SMMA en antes y después de un tratamiento térmico bajo un flujo de 10%H_2 a 800 ºC. Las muestras térmicamente tratadas en H_2-diluido serán en adelante denominadas: SMMO-R y SMMA-R.

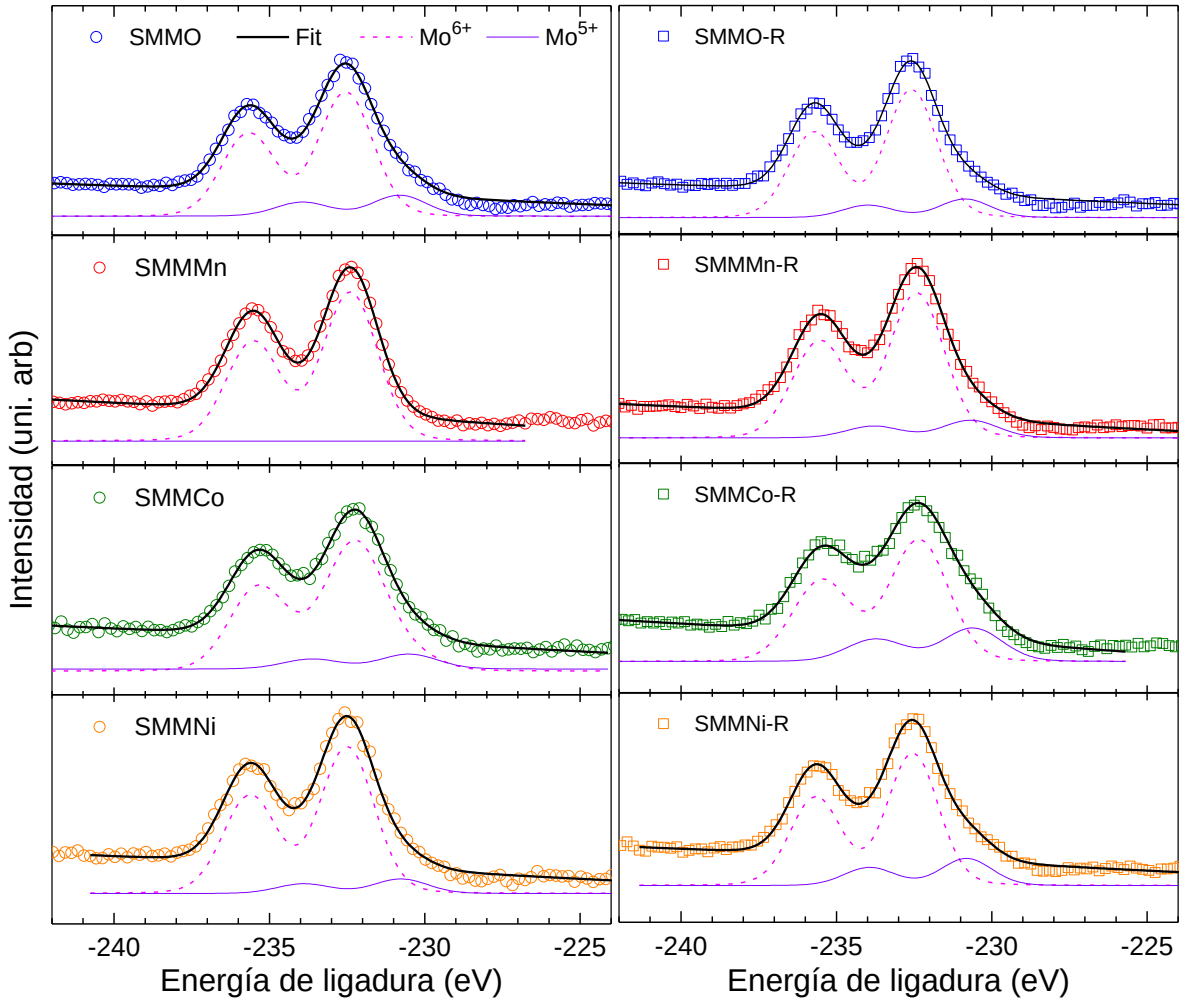


Figura 5.7 Espectros XPS para Mo-3d antes (izq) y después (der) de tratamiento en 10%H_2-Ar durante 12 h para compuestos SMMO y SMMA.

Los espectros Mo-3d exhiben dos picos correspondientes al desdoblamiento espín-órbita de subniveles $Mo-3d_{3/2}$ y $Mo-3d_{5/2}$ con energías de ligadura alrededor de 233 y 236 eV, respectivamente. Una cola a bajas energías de ligadura, del pico $Mo-3d_{5/2}$ en algunos espectros denota la existencia de al menos dos especies de Mo, de modo que todos los espectros fueron ajustados con dos dobletes asociados a los estados de oxidación Mo^{6+} y Mo^{5+}. Cada doblete está compuesto por dos funciones Voight con una relación de intensidades 3:2 y una separación de 3,1 eV. Las posiciones de los picos $Mo-3d_{5/2}$, presentados en la

Tabla 5.2, están de acuerdo con las posiciones de Mo^{6+} y Mo^{5+} reportados en la literatura [85,94,139], confirmándose así esta asignación.

Compuesto	Energía de ligadura (eV) ± 0,5 eV	
	Mo^{6+}	Mo^{5+}
SMMO	232,6	230,9
SMMO-R	232,6	230,9
SMMMn	232,3	-
SMMMn-R	232,4	230,7
SMMCo	232,3	230,4
SMMCo-R	232,3	230,6
SMMNi	232,5	230,7
SMMNi-R	232,6	230,9

Tabla 5.2 Energía de ligadura para Mo-3d para polvos SMMO y SMMA antes y después de tratamiento térmico en H_2-diluido.

Los ajustes de los espectros XPS para los polvos SMMO (Figura 5.7) revelan una pequeña cantidad de Mo^{5+} en la muestra, tal como está registrado en las Tabla 5.2 y 5.3. La coexistencia de las especies Mo^{6+}/Mo^{5+} ya ha sido observada en compuestos $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ oxidados [94,121]; sin embargo, no se esperaría la presencia de Mo^{5+} bajo una atmósfera oxidante. La técnica XPS da cuenta de las especies presentes en las primeras capas superficiales, con lo cual en el caso del compuesto SMMO en aire, la presencia de Mo^{5+} indicaría un efecto de superficie y no de volumen, ya que en volumen todo el Mo es Mo^{6+}. Esta suposición es confirmada por lo observado en TGA (ningún cambio de masa durante las rampas de calentamiento en aire) y por medidas resonancia de espín electrónico [ESR, también conocida como resonancia paramagnética electrónica (EPR)]. En los resultados de estas medidas, presentadas en la Figura 5.8 para polvos SMMO antes

de ser calcinados en H_2-diluido, no se detectó señal EPR vinculada a alguna contribución magnética debido a la presencia de Mo^{5+} en el volumen de la muestra. Mientras que, un análisis cualitativo del espectro de resonancia paramagnética sugiere un cambio en la curva de EPR de la muestra no dopada, calcinada bajo un flujo de 10%H_2 (ver Figura 5.8). Lo antes mencionado puede asociarse a la presencia de algún electrón desapareado producto de la reducción de Mo^{6+} a Mo^{5+}

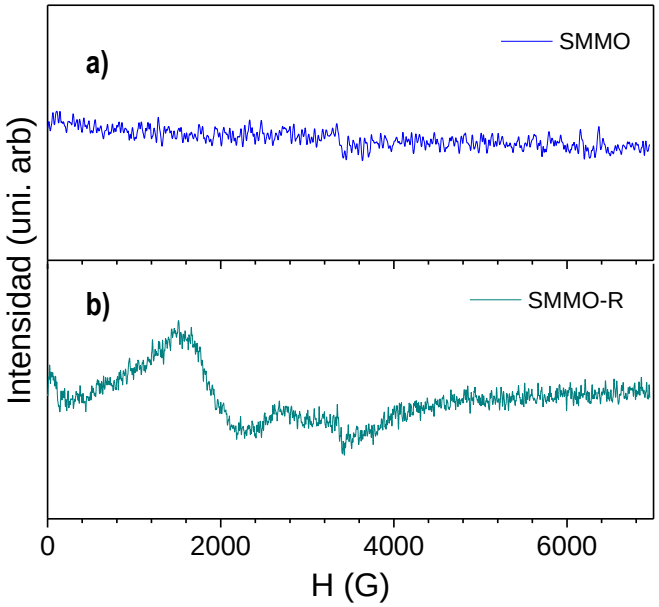


Figura 5.8 Espectros ESR a temperatura ambiente de polvos SMMO **a)** antes y **b)** después de tratamiento en 10%H_2-Ar a 800 °C

El espectro XPS de la muestra no dopada (SMMO) cambia muy poco después de ser térmicamente tratado en H_2-diluido.–Los porcentajes aproximados en el contenido de Mo^{6+} y Mo^{5+} para cada uno de los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ antes y después del TT en 10%H_2 se encuentran en la Tabla 5.3.

Compuesto	Porcentaje (%)	
	Mo^{6+}	Mo^{5+}
SMMO	86	14
SMMO-R	87	13
SMMMn	100	--
SMMMn-R	89	11
SMMCo	89	11
SMMCo-R	78	22
SMMNi	91	9
SMMNi-R	83	17

Tabla 5.3 Porcentajes aproximados de Mo^{6+} y Mo^{5+} para dobles perovskitas Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ antes y después de TT en 10%H_2 a 800 °C.

En el caso de SMMO-R asumiendo un 87% de Mo^{6+} y un 13% de Mo^{5+} determinados por XPS, se obtiene un contenido de oxígeno de 5,93; valor cercano al de 5,94 determinado por TGA. En este caso XPS daría para la superficie valores de la concentración de Mo^{6+} y Mo^{5+} que coincide con los de volumen, estimados por TGA. Por otra parte, mayores variaciones en el contenido de Mo^{5+} después de la calcinación en H_2-diluido son observadas en los polvos dopados con metales de transición.

En los espectros XPS del Mo en polvos SMMO y SMMA previo al TT en 10%H_2 (lado izquierdo de la Figura 5.7), se observa la ausencia de Mo^{5+} para SMMMn, lo que indica que la incorporación de Mn a la estructura de Sr_2MgMoO_6 estabiliza al Mo como 6+. Mientras que, un pequeño contenido de Mo^{5+} estaría presente en los polvos SMMCo y SMMNi. Los espectros XPS correspondientes a los compuestos dopados, térmicamente tratado bajo un flujo de 10%H_2, SMMA-R, señalan un claro incremento en el contenido de Mo^{5+}, particularmente en la muestra dopada con Mn,

tal como se muestra en la Tabla 5.3. Este aumento en el contenido de Mo^{5+} estaría asociado a las pérdidas de oxígeno registradas durante las medidas de TGA en 10%H_2-Ar a 800 ºC.

La Figura 5.9 compara los espectros XPS para Mn-, Co y Ni-2p antes y después del tratamiento térmico en 10%H_2-Ar. Los espectros están compuestos de dos picos separados por 12, 15 y 17 eV en Mn, Co y Ni, respectivamente, lo cual corresponde a los subniveles $A-2p_{3/2}$ y $A-2p_{1/2}$. Estos picos están acompañados por satélites con energías de ligadura alrededor de 5 a 7 eV más altas, lo que es común en espectros de óxidos de metales de transición.

Los espectros XPS para polvos con sustituciones parciales de Mo por Mn o Co exhiben un corrimiento de los picos A-2p en las muestras reducidas; estos desplazamientos a menores valores absolutos de energía de ligadura señalan una disminución del estado de oxidación de los metales de transición implicados. Contrario a lo mencionado, no se detectó corrimiento en los valores de energía de ligadura en polvos dopados con Ni, lo que indica que el Ni permanece en el mismo estado de oxidación después de ser calcinado en H_2-diluido. Respecto a lo anterior, estudios de EPR sobre los polvos dopados con Ni, SMMNi (oxidados), mostraron que el Ni en este compuesto presenta un factor giromagnético, $g = 2{,}2$; el que está asociado a Ni^{2+} y coincide con el valor reportado en la literatura [140–142]. Lo anterior, explicaría la ausencia de cambio en el estado de oxidación del Ni detectado en los experimentos de XPS.

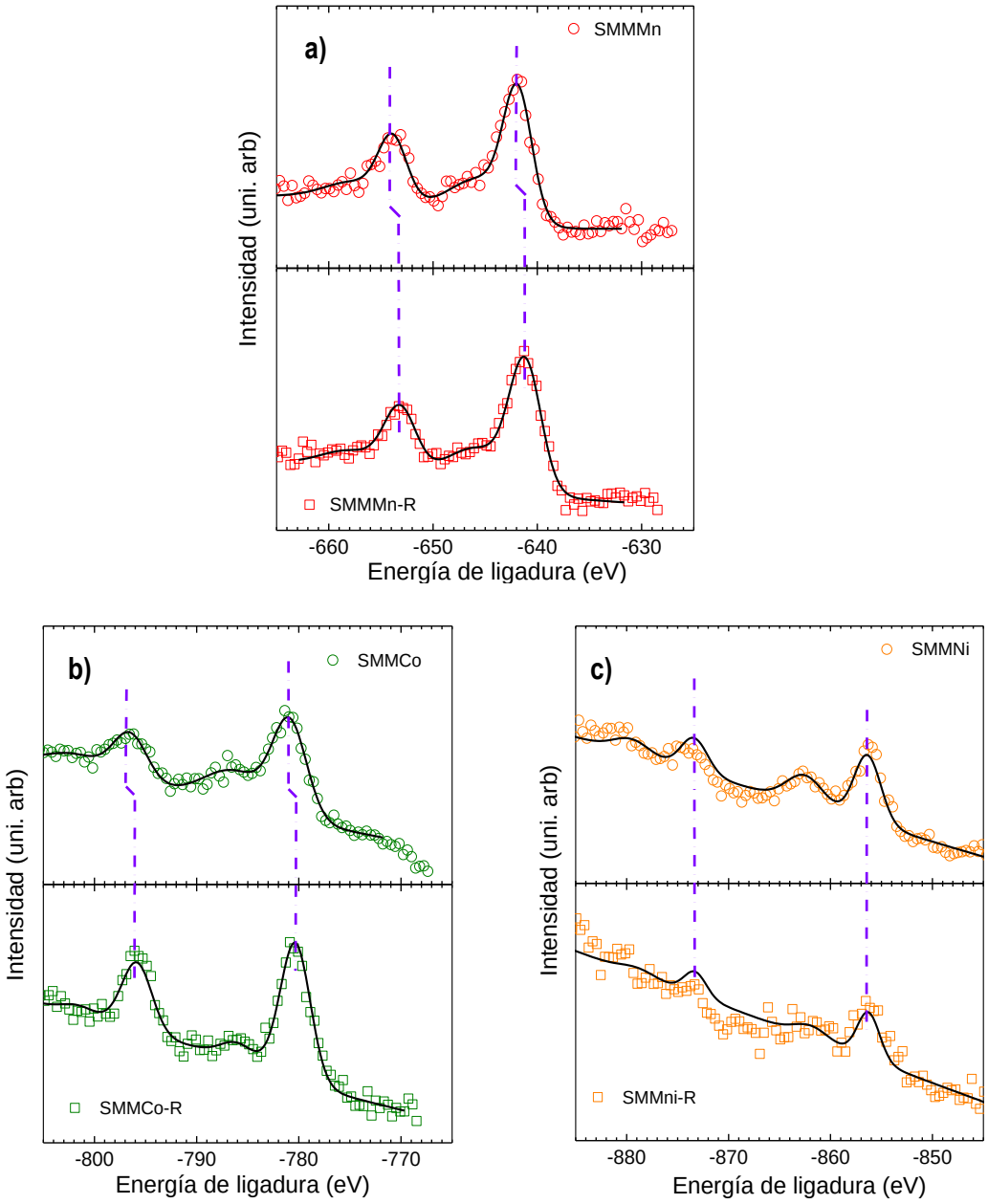


Figura 5.9 Espectros XPS para dopantes A-2p (A = Mn, Co y Ni) antes y después de un tratamiento térmico en H_2-diluido de los compuestos **a)** SMMMn y SMMMn-R, **b)** SMMCo y SMMCo-R, **c)** SMMNi y SMMNi-R.

Los resultados de las medidas de ESR para los polvos sintetizados en aire con sustituciones de Mo por Co y Mn, pueden verse en la Figura 5.10. En el caso de la muestra SMMCo previa a la calcinación en H_2-diluido no se observó señal de ESR. Lo antes mencionado, podría explicarse con la existencia de Co^{3+} en el compuesto

SMMCo, ya que la especie Co^{3+} no presenta señal de ESR [143–145]. Este Co^{3+} se reduce a Co^{2+} una vez es sometido a una atmósfera de 10%H_2-Ar a 800 °C, lo que justificaría el corrimiento en la energía de ligadura observado en los estudios XPS. A pesar de que se detectó señal de campo hiperfino en los experimentos ESR para la muestra SMMMn antes de ser térmicamente tratada bajo un flujo de 10%H_2, el ancho de los picos hace que se requieran mayores estudios que permitan resolver la estructura hiperfina detectada, y aclarar si se está en presencia de Mn^{2+} o Mn^{4+} [146–148].

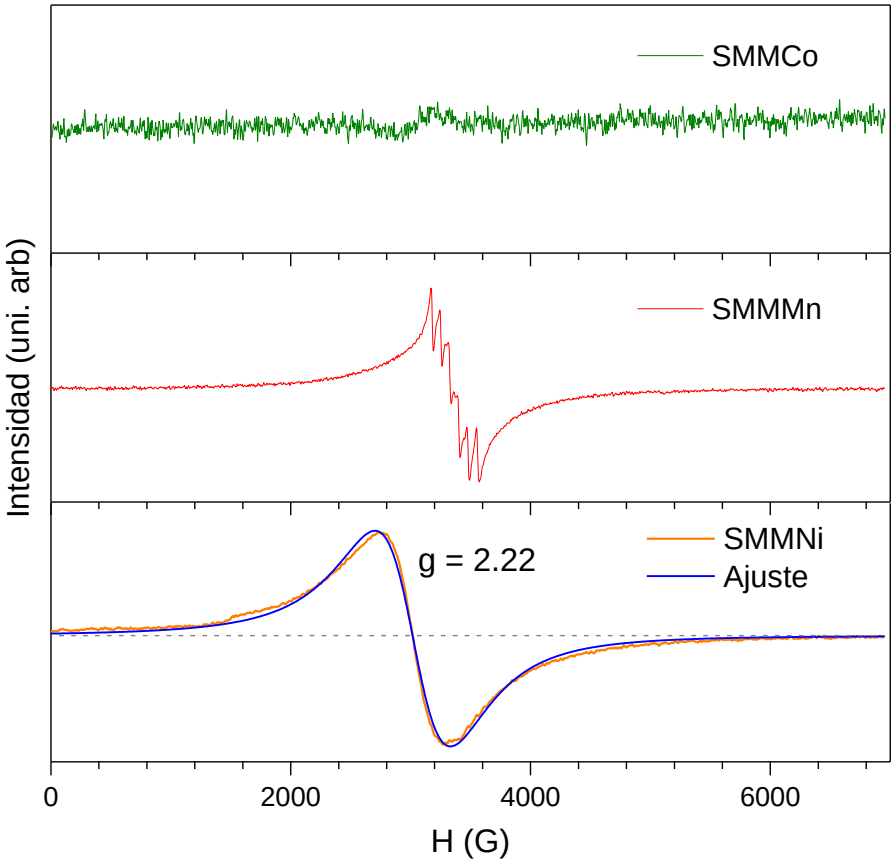


Figura 5.10 Espectros de ESR a temperatura ambiente de polvos **a)** SMMCo, **b)** SMMMn y **c)** SMMNi sintetizados en aire en un rango de temperatura entre 1000 y 1200 °C

Si se tiene en cuenta lo detectado en experimentos TGA en aire a 800 ºC se concluye que, el estado de oxidación de los metales de transición sería: Mn^{4+} (por

lo menos mayoritariamente), Co^{3+} y Ni^{2+} en los compuestos SMMMn, SMMCo y SMMNi respectivamente.

Los estudios TGA en aire a 800 ºC, junto con los experimentos XPS y ESR a temperatura ambiente, permiten establecer que dentro de los metales de transición (Mn, Co, Ni) usados para dopar el sitio del Mo en el compuesto Sr_2MgMoO_6, el Mn presenta el mayor estado de oxidación. Las variaciones en la no-estequiometria de oxígeno ($\Delta\delta$) durante la calcinación en H_2-diluido en las muestras SMMCo y SMMMn están asociadas al aumento del contenido de Mo^{5+}, y a los cambios en los estados de oxidación del Co y Mn, lo que incrementa la concentración de vacancias de oxígeno.

5.5 Correlación entre el contenido de oxígeno determinado por TGA y el estimado a partir de los estados de oxidación medidos por XPS

Para el compuesto SMMMn en aire, de acuerdo a los resultados de XPS, donde se detecta sólo la presencia de Mo^{6+} y bajo el supuesto de Mn^{4+} se obtiene una concentración de oxígeno de 5,90; valor muy cercano a 5,89 determinado por TGA. En el caso del compuesto SMMMn-R, considerando 89% de Mo^{6+}, 11% de Mo^{5+} medidos por XPS, y asumiendo Mn^{2+} se obtiene una concentración de oxígeno de 5,75; valor que coincide con el determinado por TGA.

En el caso de la doble perovskita SMMCo en aire, considerando 89% de Mo^{6+}, 11% de Mo^{5+} (XPS), asumiendo la presencia de Co^{3+}, se obtiene una concentración de oxígeno de 5,80; valor que difiere con el determinado por TGA de 5,73. Después del TT en 10%H_2 del compuesto dopado con Co, SMMCo-R, considerando 78% de Mo^{6+}, 22% de Mo^{5+}, y contando con que el Co está presente como Co^{2+}, se obtiene una concentración de oxígeno de 5,70. Este último valor difiere con del obtenido por TGA de $\approx$ 5,64. Sin embargo, si se analiza la diferencia de concentraciones de oxígeno "$\Delta\delta$" entre SMMCo y SMMCo-R; esta diferencia es de 0,09 por TGA y de 0,10 por XPS, lo cual indica una excelente coincidencia.

Lo antes descrito también sucede para el compuesto SMMNi, el cual de acuerdo a TGA indica una concentración de vacancias de oxígeno de 5,73. Si se tiene en cuenta los resultados XPS de un 91% de Mo^{6+}, 9% de Mo^{5+} y Ni^{2+} el contenido de oxígeno da un valor de 5,76. Por otro lado, la doble perovskita SMMNi-R en experimentos TGA presenta una no-estequiometría de oxígeno de 5,66; mientras que, en los ensayos XPS se refleja una concentración de vacancias de oxígeno de 5,72. A pesar de lo anterior, la diferencia de concentraciones de vacancias de oxígeno, "$\Delta\delta$", determinada por TGA es de 0,07 y la establecida por XPS es de 0,04.

En la tabla 5.4 se muestran para el compuesto SMMO, SMMO-R y los compuestos SMMA, SMMA-R, los valores de contenido de oxígeno determinados por TGA y los estimados a partir de los estados de oxidación del Mo^{6+}, Mo^{5+}. Se incluyen los datos de $\Delta\delta$ obtenidos por TGA y XPS.

Para el contenido absoluto de oxígeno determinado por TGA, se asume un error de 0,01 considerando una incerteza de 100 μg en la determinación absoluta de la masa reducida m_{red} (H_2 puro - 1060 °C) de los compuestos SMMA. Para los estados de oxidación de Mo^{6+} y de Mo^{5+} se asume un error de $1{,}5 \times 10^{-2}$.

Los resultados presentados en la Tabla 5.4 indican que existe un buen acuerdo entre los valores del contenido de oxígeno determinados por TGA con aquellos obtenidos a través de XPS. Para los compuestos con Co (SMMCo) y Ni (SMMNi) se observan diferencias entre los valores de "δ" determinados por TGA y XPS, no así en las diferencias "$\Delta\delta$. Es posible que la reducción de los compuestos SMMCo y SMMNi (H_2- puro, 1060 °C) no haya sido completa, lo que introduce un error sistemático en los valores de los contenidos absolutos de oxígeno (δ); el cual no afecta a las diferencias ($\Delta\delta$).

Compuesto	$\delta \pm 0,01\ (TGA)$	$\delta \pm 0,015\ (XPS)$	$\Delta\delta\ (TGA) \pm 0,014$	$\Delta\delta\ (XPS) \pm 0,02$
SMMO-R	5,94	5,93	X	X
SMMMn	5,89	5,90		
SMMMn-R	5,75	5,75	0,16	0,15
SMMCo	5,73	5,80		
SMMCo-R	5,64	5,70	0,09	0,10
SMMNi	5,73	5,76		
SMMNi-R	5,66	5,72	0,07	0,04

Tabla 5.4 Comparación de la no-estequiometría de oxígeno determinada a través de medidas TGA y XPS para dobles perovskitas Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ antes y después de TTen 10%H_2 a 800 °C. Se indican también las variaciones en la no-estequiometría de oxígeno, $\Delta\delta$, antes y después del TT

5.6 Conclusiones sobre los cambios estructurales y las propiedades electrónicas de los materiales

Los compuestos SMMO y SMMA presentan una estructura cúbica, $Fm\bar{3}m$, a alta temperatura en aire, la cual se mantiene en H_2-diluido a 800 °C. Los parámetros estructurales de los compuestos sintetizados en esta tesis varían muy poco a 800 ºC en atmósfera oxidante y reductora.

Experimentos TGA permitieron establecer que el contenido de oxígeno (δ) a 800 °C en aire varía de 0,0 para SMMO; 0,11 para SMMMn; y ~ 0,27 para SMMCo y SMMNi. Las mediciones de TGA, XPS y ESR sugieren que los estados de oxidación de los metales de transición (A = Mn, Co, Ni) en los compuestos SMMA, en un ambiente oxidante, seguirían el orden Mn^{4+}, Co^{3+} y Ni^{2+}.

En un ambiente reductor (10%H_2 y 800 ºC), fue detectado por medio de ensayos TGA, un aumento en la no-estequiometría de oxígeno ($\Delta\delta$) de 0,06 para SMMO; 0,07 para SMMNi; 0,09 para SMMCo y 0,16 para SMMMn. Estos valores de cambio en la concentración de vacancias de oxígeno ($\Delta\delta$), presentan un buen acuerdo con los resultados obtenidos a través de medidas XPS.

El aumento en la concentración de vacancias de oxígeno, en una atmósfera de H_2-diluido, se debe a la reducción parcial de Mo^{6+} a Mo^{5+} en todos los compuestos propuestos esta tesis. En los casos de las dobles perovskitas que contienen Co y Mn, la concentración de vacancias de oxígeno se ve afectada también, por los cambios en los estados de oxidación de estos metales de transición (Co y Mn). Por otro lado, en los polvos dopados con Ni no se observó variación del estado de oxidación del Ni después de un tratamiento térmico en 10%H_2, indicativo que el incremento de las vacancias de oxígeno se debe sólo a un aumento en el contenido de Mo^{5+} en este material.

El compuesto que contiene el metal de transición con mayor estado de oxidación (SMMMn), fue el que mostró la mayor pérdida de oxígeno bajo un flujo de 10%H_2. Por otro lado, el material con sustituciones parciales de Mo con el metal de transición de más bajo estado de oxidación (SMMNi), presentó la menor pérdida de oxígeno en H_2-diluido.

Capítulo 6

6. Propiedades eléctricas y electroquímicas de los compuestos SMMO y SMMA

En este capítulo se presentan los efectos de las sustituciones parciales de Mo por Co, Mn o Ni en las propiedades eléctricas y electroquímicas del compuesto Sr_2MgMoO_6. Se correlacionan las características microestructurales y electrónicas de los compuestos con y sin sustituciones parciales de Mo; $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ y Sr_2MgMoO_6 respectivamente, expuestos a atmósferas de aire y 10%H_2-Ar con la respuesta eléctrica y electroquímica de cada uno de ellos.

6.1 Conductividad eléctrica en compuestos SMMO y SMMA

La conductividad eléctrica de los compuestos SMMO y SMMA fue evaluada en función de la temperatura en atmósfera de aire (Figura 6.1a) y de 10%H_2-Ar (Figura 6.1b) en un rango de temperatura entre 500 y 800 °C. Las medidas de conductividad en equilibrio fueron realizadas entre 500 y 800 ºC con intervalos de 50 ºC. Los ensayos en atmósfera oxidante (aire) se efectuaron incrementando la temperatura y esperando hasta que la resistencia de las muestras alcanzara un valor constante. El tiempo característico para obtener un valor de resistencia constante estaba en un rango entre 30 min a 4 h. A 800 ºC y una vez culminadas las medidas en aire, se inyectó un flujo de 10%H_2-Ar, se esperó a que el valor de resistencia tuviera un valor constante para luego medirla a esta temperatura. A partir

de este momento se disminuye la temperatura cada 50 ºC y se registra el valor de resistencia en la temperatura correspondiente. Como puede verse en la Figura 6.1 los valores absolutos de conductividad en H_2-diluido son hasta 3 órdenes de magnitud más altos que los registrados en aire. Este comportamiento es indicativo de la presencia de conductividad eléctrica tipo-*n,* lo cual está de acuerdo con los datos registrados de la literatura [77,81,149] .

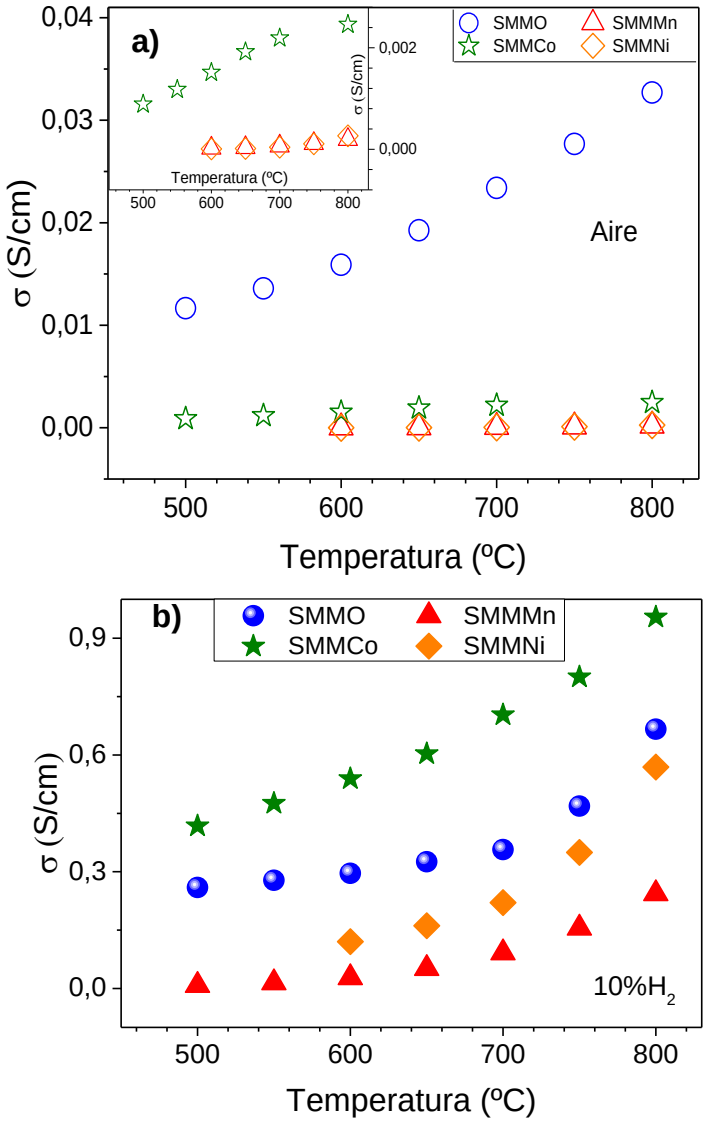


Figura 6.1 Conductividad eléctrica de los compuestos SMMO y SMMA en **a)** aire y **b)** bajo un flujo de 10%H_2-Ar. Recuadro en Figura 6.1a: detalle de la medida en aire para dobles perovskitas SMMA (A = Co, Mn y Ni).

Estos incrementos en los valores de conductividad eléctrica bajo una atmósfera rica en H_2 en los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$, están vinculados al aumento en la concentración de portadores de carga generados por la reducción parcial del Mo^{6+} a Mo^{5+} y/o del metal de transición que sustituya al Mo.

Puede verse que en atmósfera oxidante (Figura 6.1a), la presencia de los metales de transición en el sitio-Mo del compuesto Sr_2MgMoO_6 tiene un efecto negativo sobre su conductividad eléctrica. En lo que respecta a las medidas de conductividad a 800 °C bajo atmósfera reductora de 10%H_2 se observó que la sustitución parcial de Mo por 10% de Mn o Ni en la doble perovskita SMMO disminuye la conductividad eléctrica, siendo la conductividad del compuesto SMMMn la más baja de todas. Para explicar este comportamiento del SMMMn debe tenerse en cuenta que según los resultados XPS, la introducción de Mn a la estructura de Sr_2MgMoO_6 estabiliza al Mo^{6+}, lo que reduce la concentración del par Mo^{6+}/ Mo^{5+} afectando la conductividad del compuesto.

Como ya fue observado en las medidas termogravimétricas (Capítulo 5), al aumentar la temperatura en atmósfera reductora (10%H_2) los compuestos dopados y no dopados pierden oxígeno, generando vacancias de oxígeno, y como fue mencionado anteriormente; reduciendo el Mo ($2Mo_{Mo}^{x} + O_O^x \rightarrow 2Mo'_{Mo} + V_O^{\cdot\cdot}$). El incremento de los portadores electrónicos (Mo'_{Mo}) da lugar a la conductividad tipo-*n*. Este aumento en la concentración de portadores de carga fue confirmado por los cambios en los estados de oxidación experimentados por el Mo, Co y Mn, detectados por XPS (Capítulo 5). El comportamiento de la conductividad para la doble perovskita SMMCo muestra que la presencia de Co en la estructura beneficia la conductividad iónica y electrónica del material en atmósfera reductora. El débil enlace Co-O [150], hace que se pierda oxígeno de la estructura doble perovskita a alta temperatura. Una pequeña brecha para la transferencia de carga entre la banda 3d de los iones de Co y la banda 2p de los iones de O facilita el salto del electrón, lo cual es positivo para la conductividad eléctrica. Esto último, puede ser atribuido a las características covalentes del enlace de Co-O [83]. En el caso del material que contiene Mn en el sitio-Mo, el enlace Mn-O es más fuerte que el de Co-O, y cuando

se expone al compuesto SMMMn a un flujo de 10%H_2 a 800 ºC aumentan las vacancias de oxígeno ($\Delta\delta \sim 0{,}16$) en la estructura doble perovskita. Lo antes señalado perjudica la conexión Mo^{6+}(Mn)-O-Mo^{5+}(Mn) afectando la conducción electrónica de tipo polarón. Entonces, según lo propuesto por otros autores [83,151–154], las vacancias de oxígeno actúan como centros dispersores o "huecos-trampa" y la movilidad de los portadores de carga disminuye, lo que reduce la conductividad.

En la Figura 6.2 se muestran en un gráfico tipo Arrhenius la conductividad eléctrica de los compuestos SMMO y SMMA, en un rango de temperatura entre 500 y 800 ºC en una atmósfera de aire y de 10%H_2-Ar. En ambas atmósferas una dependencia lineal con la temperatura es observada, lo que da cuenta de un comportamiento tipo-semiconductor para los compuestos SMMO y SMMA, dado por la ecuación:

$$\boldsymbol{\sigma = \left(\frac{A}{T}\right) exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \qquad \textbf{(6.1)}$$

donde k_B: constante de Boltzmann,

A: factor pre-exponencial, y

E_a: energía de activación.

La E_a incluye la energía de formación de portadores de carga y la movilidad activada con la temperatura en el caso de que estos se comporten como pequeños polarones [81,83]. Los pequeños polarones (*small polarons*) describen el comportamiento de transporte de carga electrónica (hueco o electrón) a través de una red de iones que se polariza a medida que la carga la atraviesa, haciendo que el movimiento de portador de carga sea más lento ya que debe arrastrar su nube de polarización.

En la Figura 6.2b se muestra con mayor detalle el gráfico tipo Arrhenius para la conductividad eléctrica en atmósfera reductora (10%H_2-Ar) para los compuestos SMMO y SMMMn. En el caso de la doble perovskita SMMO, se observa claramente dos regiones con distintos valores de energía de activación; 0,65 eV en el rango de

700 - 800 ºC y 0,18 eV entre 500 – 700 ºC. Este comportamiento fue detectado por otros autores para el mismo compuesto en atmósfera de 5%H_2-Ar [121]. Algunos autores atribuyen la reducción de la energía de activación a una disminución de la distancia de salto debido al incremento de la concentración de Mo^{5+} [77]. Sin embargo, se ha reportado que los materiales con conductividad mixta presentan valores de E_a entre 0,1 y 1,0 eV. Energías de activación cercanas a 0,1 eV estarían vinculadas a una conductividad mayoritariamente electrónica, y energías de activación próximas a 1,0 eV se las relaciona con conductividad iónica, por ión óxido [92,155]. Por lo tanto, las diferencias observadas en los dos regímenes; 0,65 eV (700 - 800 ºC) y 0,18 eV (500 – 700 ºC), para el compuesto SMMO podrían estar asociadas a un cambio en el mecanismo que domina la conducción. Contrario a lo anterior, una única pendiente fue detectada para las dobles perovskita SMMCo, SMMMn y SMMNi. En la Figura 6.2b se presenta a modo de referencia el caso del compuesto SMMMn, el cual, según lo descrito anteriormente, presenta conductividad eléctrica predominantemente iónica.

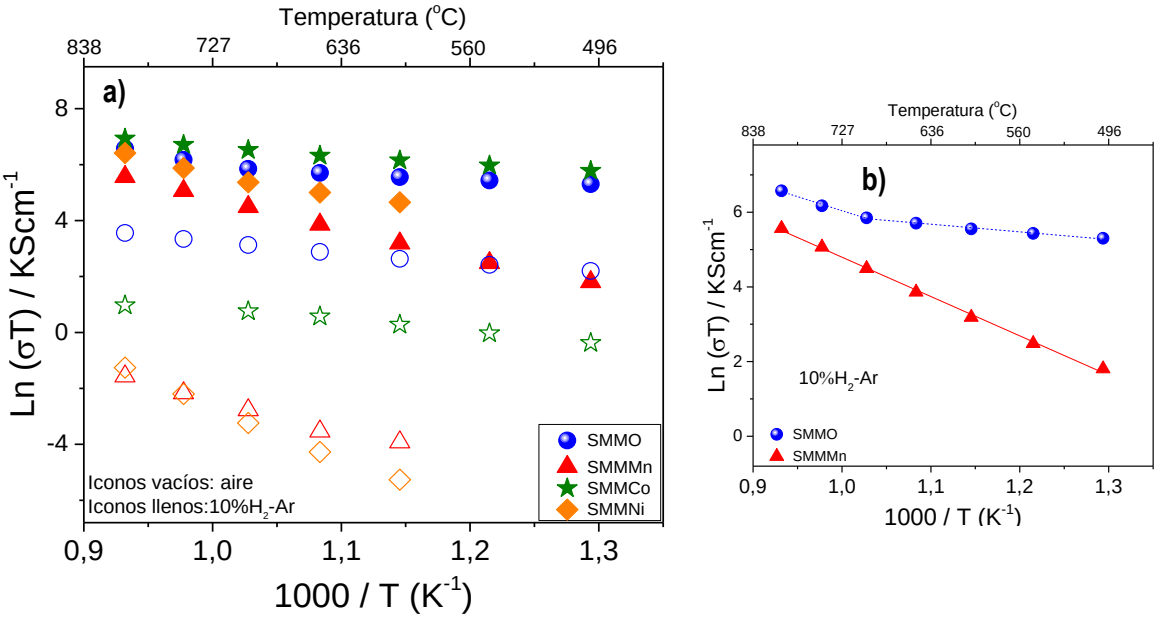


Figura 6.2 Gráfico tipo Arrhenius para la conductividad eléctrica bajo una atmósfera de aire y 10%H_2-Ar para compuestos: **a)** SMMO y SMMA, **b)** Detalle de gráfico tipo Arrhenius para la conductividad eléctrica en 10%H_2 de las dobles perovskitas SMMO y SMMMn.

La Tabla 6.1 muestra los valores de conductividad obtenidos en condición de equilibrio a 800 ºC en aire y 10%H_2 junto con la E_a calculada para cada compuesto sintetizado en esta tesis. Puede verse que los valores de E_a en atmósfera reductora para los compuestos que contienen Mn o Ni son mayores que las de los compuestos SMMO y SMMCo

		10%H_2		Aire	
Compuesto	**Síntesis**	**E_a (eV)**	**σ (S/cm) a 800 ºC**	**E_a (eV)**	**σ (S/cm) a 800 ºC**
SMMMn (este trabajo)	SC	0,91 ± 0,02	0,25	0,98 ± 0,07	1,94 x 10^{-4}
SMMCo (este trabajo)	SC	0,27 ± 0,01	0,80	0,33 ± 0,02	2,46 x10^{-3}
SMCoM [83]	N-C, 1450 ºC -10h aire, + 5%H_2-24h-800 ºC	0,216	~ 0,84	---	---
SMMNi (este trabajo)	SC	0,70 ± 0,07	0,57	1,62 ± 0.05	2,65 x 10^{-4}
SMNiM [85]	N-C, 1450 ºC -10h aire, + 5%H_2-24h-800 ºC	0,236	~ 0,65	---	---
SMMO (este trabajo)	SC	0,176 y 0,65	0,67	0,33 ± 0,01	3,27x 10^{-2}
SMMO [94]	P.L, 1000 ºC -5%H_2-24h	0,19	0,8 (H_2-húm)	1,12	~3 x10^{-3}
SMMO [50]	Sol-gel, 1200 ºC -5%H_2-24h	0,197	4,26 (5%H_2)	---	---

Tabla 6.1 Conductividad eléctrica de compuestos SMMO y SMMA a 800 ºC en atmósfera de aire y 10%H_2-Ar. SC: método de combustión en solución, N-C: método de nitratos-citratos, P.L: método de precursor de liofilización.

Como se mencionó antes, la conductividad eléctrica para el compuesto Sr_2MgMoO_6 y aquellos con sustituciones parciales en los sitios de Sr, Mg y Mo, ha mostrado ser fuertemente dependiente de las condiciones de síntesis (atmósfera de aire o H_2-diluido). También, el grado de reducción que presente la muestra, el cual es determinado por la temperatura y el tiempo de exposición en la atmósfera reductora, afecta la conductividad del material. Se ha determinado que los valores de conductividad para compuestos sintetizados en un ambiente rico en hidrógeno son mayores que la de aquellos que son sintetizados en aire [66]. Lo anterior, explicaría el amplio rango de valores de conductividad medidos en condiciones

reductoras publicados en la literatura que van desde ~0,3 a ~9 S/cm [32,78,81,84,94,124,156].

Asimismo, se ha reportado que pequeñas cantidades de la impureza $SrMoO_4$ en el compuesto Sr_2MgMoO_6 y sus derivados podría impactar positivamente sobre los valores de conductividad eléctrica. La scheelita $SrMoO_4$ en condiciones reductoras se transforma en la perovskita $SrMoO_3$ [87,88,122], reconocida por su alta conductividad eléctrica; en el orden de 10^4 S/cm [88]. La presencia de $SrMoO_3$ podría parcialmente explicar los valores más altos de conductividad, aproximadamente 9 S/cm, reportados por los autores de las Ref. [86,121,136]. Contrario a lo anterior, los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$, sintetizados en esta tesis, no presentan la impureza $SrMoO_4$ como fase secundaria (ver mediciones de XRD y Raman, en las secciones 3.2 y 4.1 de este trabajo); por lo tanto, SMMO y SMMA tienen valores de conductividad menores.

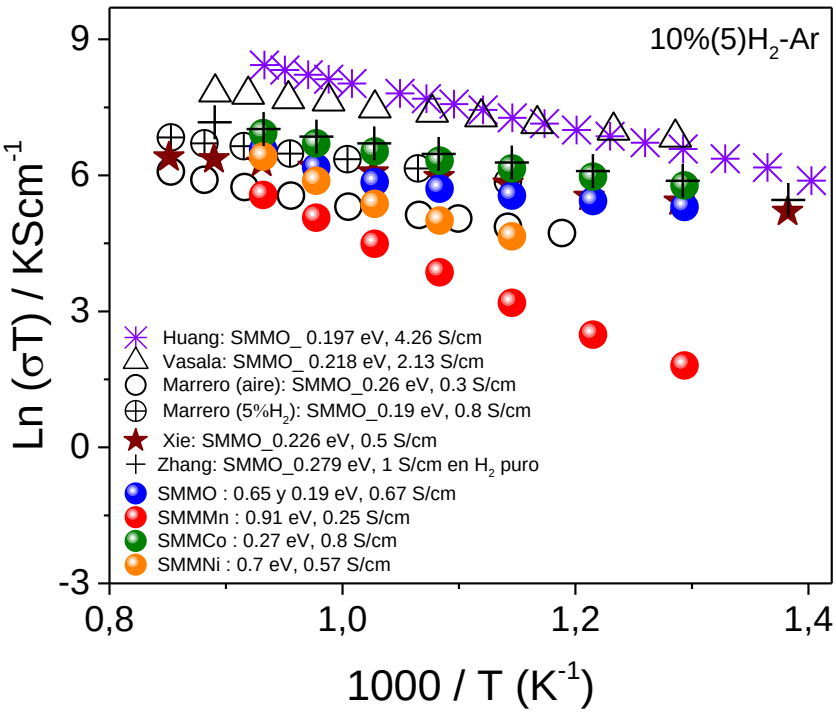


Figura 6.3 Comparación de diagramas tipo Arrhenius para el compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ reportados en la literatura y los obtenidos para los compuestos SMMO y SMMA sintetizados durante el desarrollo de esta tesis.

En la Figura 6.3 se comparan las conductividades de los compuestos $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$, sintetizados la presente tesis, con datos de la literatura para el compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ en atmósfera de H_2-diluido. Se puede observar que sólo para compuestos SMMO y SMMCo, los valores de E_a están en buen acuerdo con los registrados por otros autores, es decir; 0,19 – 0,30 eV [78,81,84,89].

La Figura 6.4 compara valores de conductividad de los materiales aquí sintetizados con los registrados en la literatura para compuestos $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ dopado en el sitio del Mo con Nb y W. Los valores de E_a determinadas en esta tesis para SMMMn y SMMNi, están cercanos al informado para el compuesto $Sr_2MgMo_{0.8}Nb_{0.2}O_{6-\delta}$ en la Ref. [90]. No obstante, las E_a para SMMMn y SMMNi, son mayores al reportado por Vasala *et al*. [89] para la composición $Sr_2MgMo_{0.8}Nb_{0.2}O_{6-\delta}$, y del calculado para $Sr_2MgMo_{0.6}W_{0.4}O_{6-\delta}$ [89].

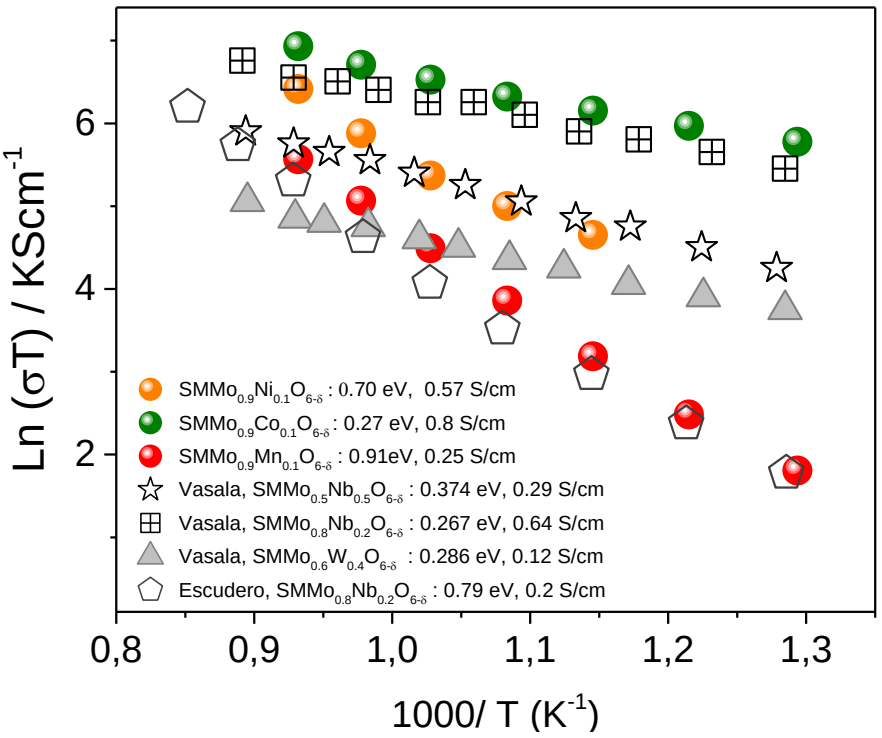


Figura 6.4 Comparación entre diagramas tipo Arrhenius para la conductividad eléctrica reportada en la literatura para compuestos $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ dopado en el sitio-Mo y los obtenidos para los compuestos SMMO y SMMA sintetizados durante el desarrollo de esta tesis

Con el objetivo de comparar cómo afecta al transporte eléctrico el dopado con metales de transición en el sitio del Mo o del Mg, a continuación se discuten resultados de literatura para $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ donde el 10% de Mg es sustituido por Co o Ni. En adelante los compuestos con sustituciones parciales en el sitio-Mg serán designados como SMCoM [83] y SMNiM [85] respectivamente. Los valores de E_a de la conductividad se han incluidos en la Tabla 6.1. En el compuesto Sr_2MgMoO_6, el Sr y el Mg son elementos divalentes (2+), mientras que el Mo es multivalente (6+, 5+, 4+, etc). Reemplazar parcialmente el Mg o Mo por elementos aliovalentes puede alterar la concentración de vacancias de oxígeno y en consecuencia, la conductividad eléctrica de estos materiales [86]. Sobre la base de este concepto, se espera que al reemplazar al Mg por otro metal divalente no afecte de manera significativa el número de portadores de carga tipo iónico. Contrario a lo anterior, la presencia de elementos divalentes en el sitio-Mo podría aumentar la concentración de vacancias de oxígeno y de los portadores de carga, como ha sido señalado en la sección 5.3 de este trabajo. Fue detectado que los valores de conductividad para los compuestos $Sr_2Mg_{0.9}Ni_{0.1}MoO_{6-\delta}$ (SMNiM) [85] y $Sr_2MgMo_{0.9}Ni_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMNi, sintetizado en esta tesis) en presencia de H_2-diluido a 800 °C son similares. No obstante, la E_a para SMMNi es mayor que la de SMNiM, lo que puede explicarse por una notable contribución iónica a la conductividad eléctrica en SMMNi. Esto último, se justificaría con una mayor efectividad en la producción de vacancias de oxígeno en el compuesto $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ al reemplazar parcialmente Ni^{2+} en el sitio-Mo y no en el sitio-Mg.

La presencia de vacancias oxígeno fueron reveladas a través de medidas pre- y pos-tratamiento térmico (TT) en 10%H_2 en XPS y EPR, y experimentos termogravimétricos (aire/10%H_2-Ar) presentados en los Capítulos 4 y 5 de este trabajo. A pesar de que los valores de conductividad a 800 ºC en H_2-diluido para $Sr_2MgMo_{0.9}Co_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMCo, sintetizado en esta tesis) y $Sr_2Mg_{0.9}Co_{0.1}MoO_{6-\delta}$ [83] son similares, la E_a para la muestra SMMCo es ligeramente mayor a la del compuesto SMCoM, lo cual estaría ligado a alguna contribución iónica o algún tipo

de bloqueo del salto del electrón a través del sitio del Mo en la estructura de la doble perovskita Sr_2MgMoO_6.

Según lo descrito anteriormente, la sustitución de Mo por Ni o Co en los compuestos SMMNi y SMMCo aumenta la concentración de vacancias de oxígeno, lo que pudo ser observado en las medidas TGA, XPS y EPR. El aumento de vacancias, incrementaría el transporte iónico; sin embargo, la presencia de Co o Ni en el compuesto Sr_2MgMoO_6 podría llegar a bloquear el salto del electrón a través del sitio-Mo.

6.2 Evaluación de la respuesta electroquímica de compuestos SMMO y SMMA

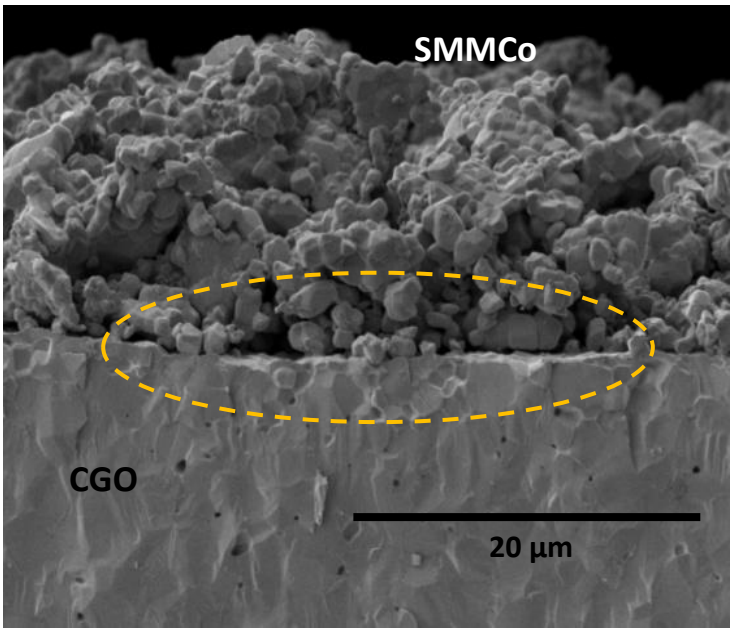


Figura 6.5 Micrografía SEM de interfase SMMCo/CGO con temperatura de adhesión de prueba electrodo/electrolito de 900 ºC.

Una inapropiada adherencia del material de electrodo sobre el electrolito produce una sobreestimación de la resistencia de polarización de electrodo (R_p), es por eso que; previo a las medidas de impedancia, se evaluó la temperatura óptima de adhesión de los materiales SMMO y SMMA sobre el electrolito $Ce_{0.95}Gd_{0.10}O_{1.95}$ (CGO). En la sección experimental (Capítulo 2) de este trabajo se encuentran los estudios de reactividad que condujeron a la elección de CGO como material de electrolito.

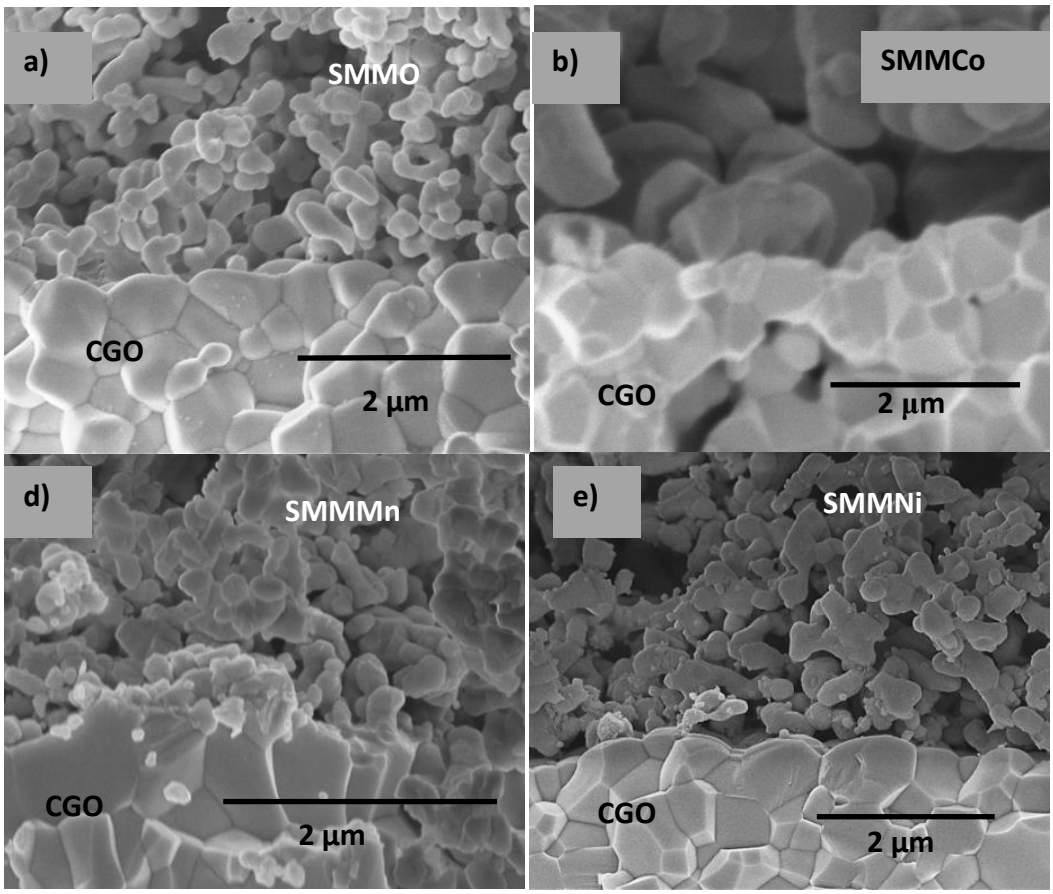


Figura 6.6 Micrografías SEM de la interfase electrodo: **a)** SMMO, **b)** SMMCo, **c)** SMMMn y **d)** SMMNi /electrolito-CGO, temperatura de adhesión de prueba electrodo/electrolito: 1000 °C durante 3 h.

La Figura 6.5 exhibe una micrografía SEM donde se puede observar una inadecuada adhesión del electrodo SMMCo al electrolito CGO. La temperatura de

adhesión de prueba electrodo/electrolito de esta muestra fue de 900 °C, y por lo observado quedó descartada. Se aumentó la temperatura de adhesión de prueba electrodo/electrolito a 1000 ºC durante 3 h, el resultado puede verse en la Figura 6.6b. Aparentemente, 1000 ºC son suficientes para una buena adhesión de los materiales.

Por otra parte, las micrografías SEM de la interfase electrodo (SMMO, y SMMA) con un espesor entre 20 y 25 μm, y el electrolito en la Figura 6.6 muestra una adecuada adherencia entre los materiales. Al igual que en el caso del electrodo SMMCo, los electrodos SMMO, SMMMn y SMMNi fueron adheridos al electrolito con un TT a 1000 ºC durante 3 h La Figura 6.7 exhibe a modo de ejemplo, el espesor del electrodo SMMMn. Una temperatura de adhesión de prueba electrodo/electrolito de 1000 ºC resultó menor o igual a la temperatura en que los electrodos (SMMO y SMMMn: 1000 ºC, SMMNi: 1100 ºC y SMMCo: 1200 ºC) fueron sintetizados, evitándose así el crecimiento del tamaño de grano de estos materiales durante el proceso de adhesión electrodo/electrolito.

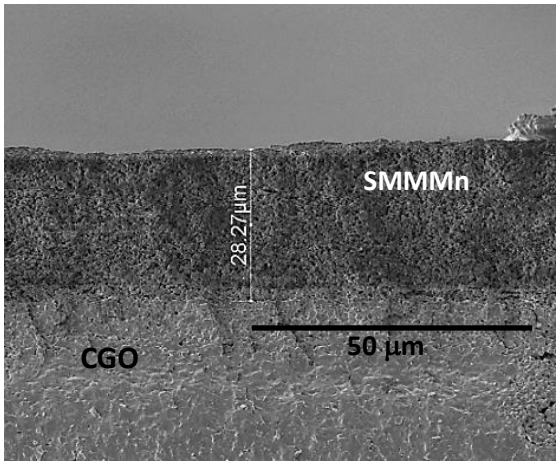


Figura 6.7 Micrografías SEM la interfase electrodo SMMMn /electrolito CGO térmicamente tratados a 1000 °C durante 3 h.

6.2.1 Respuesta electroquímica en atmósfera reductora (10%H_2-Ar)

La respuesta electroquímica en atmósfera reductora (10%H_2-Ar) de los materiales de electrodo Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ se analizó mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, utilizando celdas simétricas SMMO(A)/CGO/ SMMO(A), en el intervalo de temperaturas comprendido entre 600 y 800 °C.

En todos los espectros, a altas frecuencias se observaron efectos inductivos junto a un valor de resistencia asociado a la resistencia del electrolito. La resistencia de polarización de área específica (*ASR* del inglés: *area specific resistance*) fue calculada a partir del valor de resistencia de polarización de electrodo (R_p) y el área del electrodo (S), $ASR = \frac{R_p S}{2}$, el factor 2 es debido a la configuración de celda simétrica. Los espectros graficados son presentados descontando el valor de resistencia asociada al electrolito, es decir; la intercepción a alta frecuencia con el eje real como se muestran en las Figuras 6.8 y 6.9. En el caso de los espectros colectados a 800 ºC, Figura 6.9a, se observan valores de resistencia de polarización de área específica tan bajos como 10^{-2} Ωcm^2 para los electrodos SMMO, SMMCo y SMMMn .

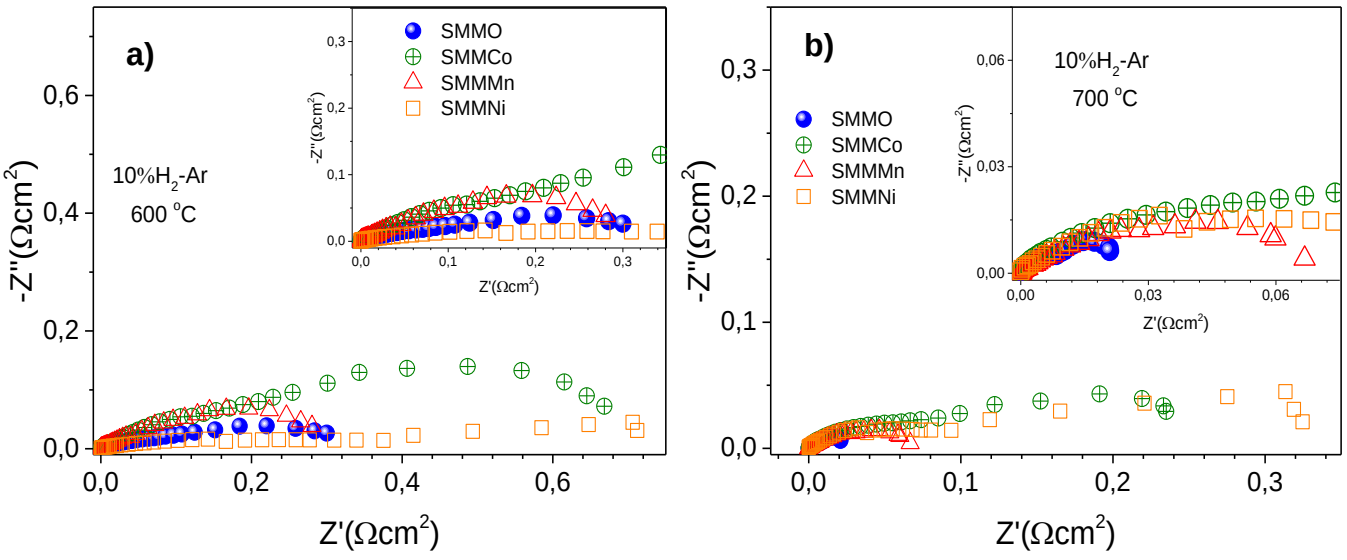


Figura 6.8 Espectros de impedancia para celdas simétricas SMMO(A)/CGO/SMMO(A) medidas en 10%H_2 **a)** 600 °C y **b)** 700 °C.

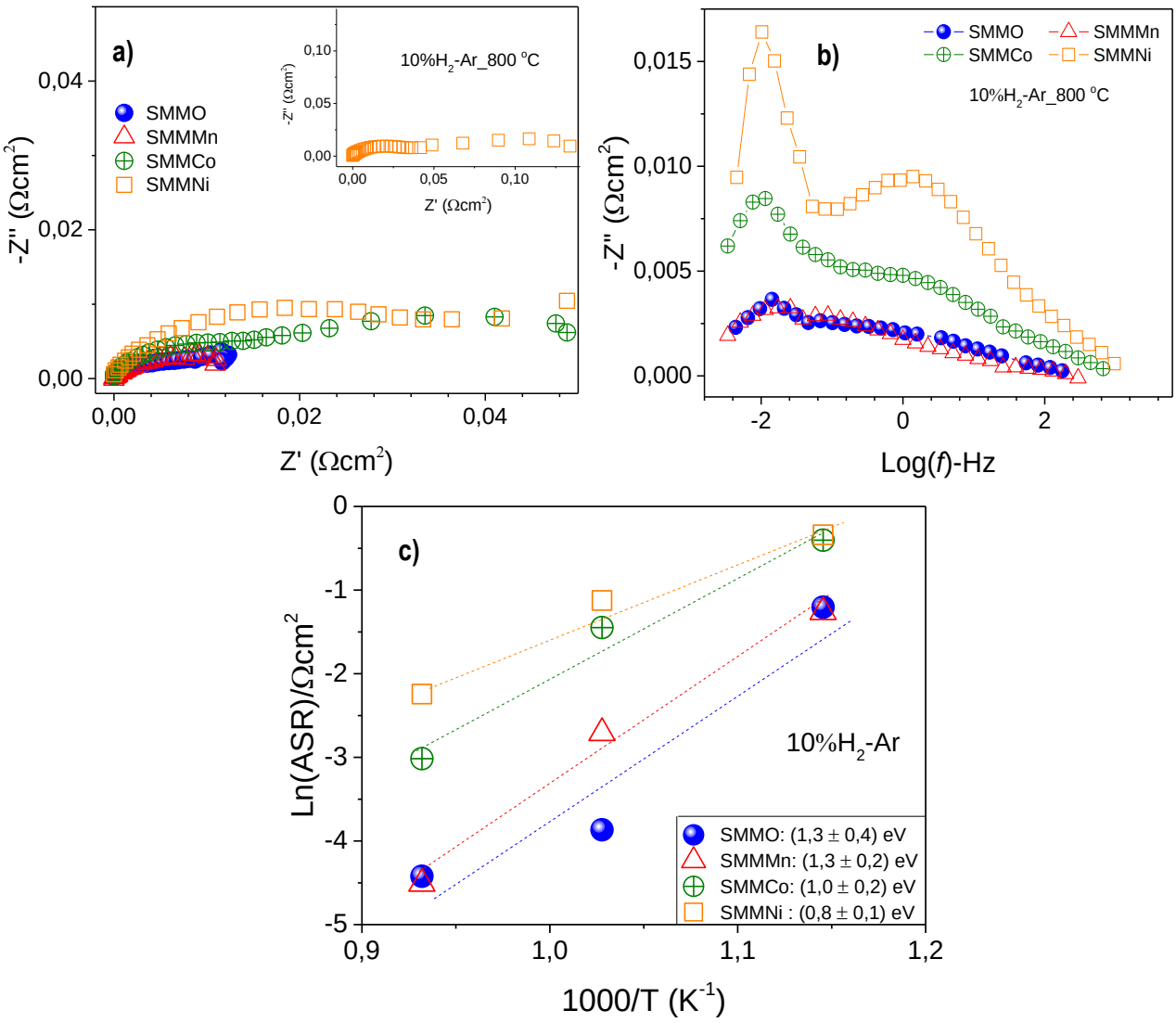


Figura 6.9 Resultados de estudios electroquímicos en una atmósfera de 10%H_2-Ar de celdas simétricas SMMO(A)/CGO/SMMO(A) **a)** Diagrama de Nyquist medido a 800 ºC, **b)** Diagrama de Bode para celdas a 800 ºC, **c)** Diagrama tipo Arrhenius para la ASR.

Como ya fue mencionado los valores de ASR a 800 ºC bajo 10%H_2 para el compuesto no dopado, SMMO, y los dopados SMMMn y SMMCo se encuentran en el orden de $10^{-2}\ \Omega cm^2$ (Figura 6.9a). Sin embargo, para el electrodo que contiene Ni (SMMNi), se observó que la ASR aumentó hasta un orden de magnitud con respecto al material sin dopar. Entonces, el ingreso de Ni a la estructura de Sr_2MgMoO_6 resulta perjudicial para la ASR del material, lo cual puede explicarse por el aumento

del tamaño de partícula [157] (disminución de superficie específica) de SMMNi, resultado de una mayor temperatura de síntesis, lo que se discutirá más adelante.

En la Figura 6.9c se muestra, en un diagrama tipo Arrhenius, las ASR de las celdas SMMO/CGO/SMMO y SMMA/CGO/SMMA, en un rango de temperatura entre 600 y 800 ºC adquiridos en 10%H_2. Estas condiciones simularían las de un ánodo SOFC. En el gráfico se registran las energías de activación para cada celda (con los electrodos SMMO y SMMA), las cuales varían entre 0,8 y 1,3 eV. Cabe destacar que no se detectó diferencia apreciable entre los valores de E_a de las celdas con electrodos SMMO y SMMMn.

		10%H_2		Aire	
Compuesto	**Síntesis**	**ASR 800 °C (Ωcm²)**	**E_a (eV)**	**ASR 800 °C (Ωcm²)**	**E_a (eV)**
SMMMn (este trabajo)	SC	1,1	1,3±0,2	3,9	1,4±0,1
SMMCo (este trabajo)	SC	4,9	1,0±0,2	2,5	1,3±0,09
SMCoM [83]	N-C, 1450 ºC -10h aire, y 5%H_2-24h-800 ºC	126 (5%H_2)	----	---	---
SMMNi (este trabajo)	SC	10,6	0,8±0,1	3,3	1,4±0,1
SMNiM [85]	N-C, 1450 ºC -10h aire, y 5%H_2-24h-800 ºC	150 (5%H_2)	---	---	---
SMMO (este trabajo)	SC	1,2	1,3±0,4	12,2	1,3±0,1
SMMO [94]	P.L, 1000 ºC -5%H_2-24h	37 y 32 (H_2-húmedo) [77]	----	---	
SMMO [50]	Sol-gel, 1200 ºC -5%H_2-24h	---	----	---	

Tabla 6.2 Valores ASR de los electrodos SMMO y SMMA en atmósfera de aire y 10%H_2-Ar comparados con los valores ASR reportados en la literatura. Las siglas se refieren a los métodos de síntesis por SC: combustión en solución, N-C: nitrato-citrato, P.L: método de precursor de liofilización.

Comparando los valores de ASR registrados durante el desarrollo de este trabajo para el compuesto Sr_2MgMoO_6 con los reportados en la literatura, Figura

6.10 y Tabla 6.2, la ASR del compuesto, SMMO, sintetizado en esta tesis es hasta dos órdenes de magnitud inferior [84,149]. A diferencia de la mayor parte de los autores aquí citados, quienes obtuvieron la doble perovskita Sr_2MgMoO_6 a temperaturas superiores a 1200 ºC, en esta tesis el compuesto SMMO fue sintetizado a 1000 ºC

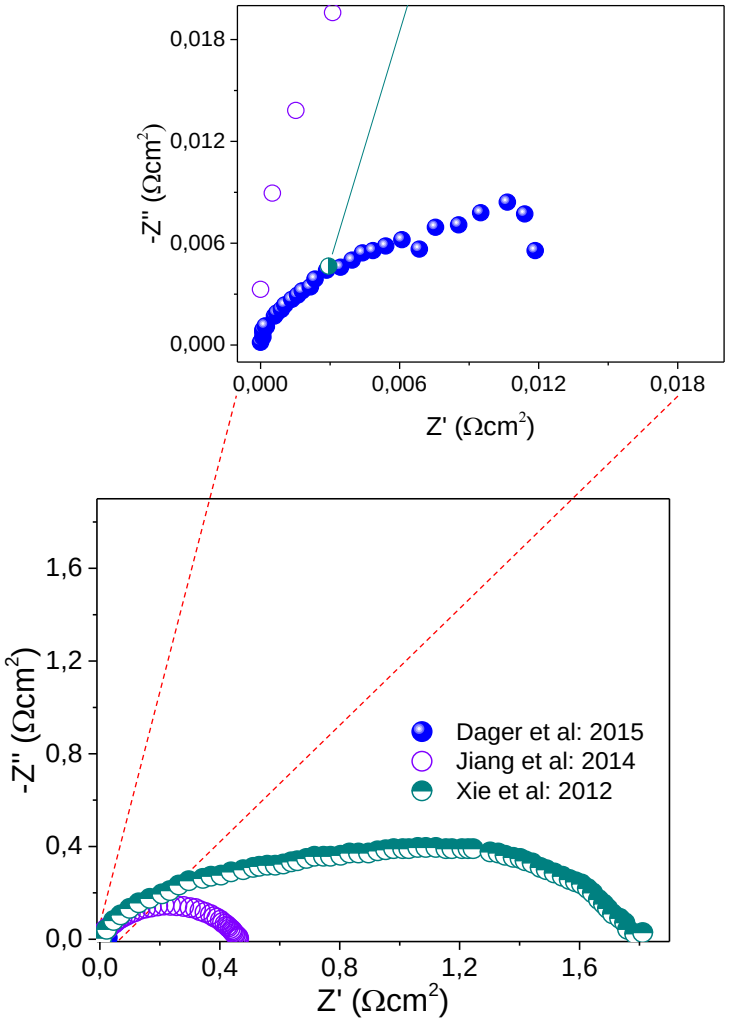


Figura 6.10 Comparación de la respuesta electroquímica a 800 °C entre distintos autores del compuesto Sr_2MgMoO_6

. Las altas temperaturas de calcinación tienen un fuerte efecto en la microestructura del material, el crecimiento del tamaño de partícula, como puede

verse en las imágenes SEM de la Figura 6.6, lleva a la disminución del área superficial efectiva lo que afecta la respuesta electroquímica del compuesto aumentando la resistencia de polarización. Lo anterior, puede explicar parcialmente la diferencia entre los valores de ASR registrados por los distintos autores.

Si se compara la respuesta electroquímica de SMMO, obtenida a través del método de combustión – solución (TT 1000 ºC), con los valores de ASR reportados por Marrero-López *et al.* [94], se observa que si bien la temperatura de síntesis del método de precursor de liofilización también fue de 1000 ºC los tamaños grano fueron de 0,30 μm y la ASR de 0,32 Ωcm^2. La diferencia con los valores de 200 nm y ASR ~ 0,01 Ωcm^2 del presente trabajo de tesis indican claramente el importante efecto del tamaño de grano en la respuesta electroquímica de los electrodos [157].

En lo que respecta a los materiales con sustituciones parciales de Mo, Figura 6.11 y Tabla 6.2, es interesante comparar los valores de resistencia de polarización con los reportados en la literatura para la sustitución parcial de los mismos cationes (Co y Ni), pero en el sitio del Mg. Se tiene que; los valores de ASR para los ánodos SMMNi y SMMCo son menores que los obtenidos para compuestos que contienen Ni y Co en el sitio-Mg; $Sr_2Mg_{0.9}Ni_{0.1}MoO_{6-\delta}$ [85] y $Sr_2Mg_{0.9}Co_{0.1}MoO_{6-\delta}$ [83]. Lo antes mencionado puede en parte atribuirse a las diferencias microestructurales entre los compuestos con sustituciones en el sitio-Mo y los que se encuentran dopados en el sitio-Mg.

Los materiales de ánodo SMMNi y SMMCo fueron sintetizados a 1100 y 1200 ºC respectivamente, mientras que SMNiM y SMCoM se obtuvieron después de la calcinación en aire por encima de los 1400 ºC. Similar a los electrodos SMMNi y SMMCo, los ánodos SMMO y SMMMn ambos sintetizados a 1000 ºC registran valores de ASR hasta dos órdenes de magnitud menores que los $Sr_2Mg_{1-x}Ni_xMoO_{6-\delta}$, [85] y $Sr_2Mg_{1-x}Co_xMoO_{6-\delta}$ [83].

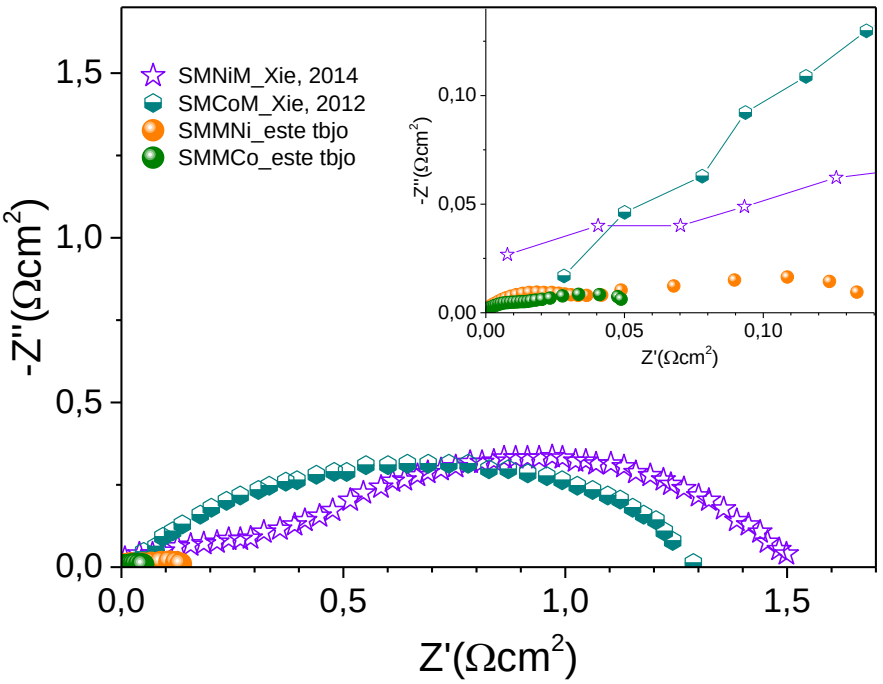


Figura 6.11 Comparación de la respuesta electroquímica a 800 °C -10% H_2 entre distintos autores de los compuestos dopados con Co y Ni en los sitios del Mg (SMCoM y SMNiM) y el Mo (SMMCo y SMMNi).

Según lo observado anteriormente, las diferencias entre los valores de ASR detectados en esta tesis, así como las registradas por otros autores podrían estar asociadas a las distintas condiciones de síntesis usadas. Altas temperaturas de calcinación aumentan el tamaño de grano en los materiales, afectando la respuesta electroquímica de los materiales. El número de partículas que ocupan la interfase electrodo/electrolito, y la adhesión del electrodo sobre el electrolito son parámetros que impactan en la respuesta electroquímica de los compuestos. El evidente crecimiento del tamaño de grano que fue expuesto en el Capítulo 2 podría explicar parcialmente los distintos valores de ASR detectados en esta tesis, y los registrados por otros autores. Así por ejemplo SMMO y SMMMn presentan similar tamaño de partículas ~200 nm y valores similares de ASR en condición de ánodo, mientras que el SMMCo, con partículas 5-6 veces más grandes exhibe una ASR 5 veces superior a la de los compuestos SMMO y SMMMn. La excepción de este comportamiento la

presenta el SMMNi, el cual pese a presentar granos de ~350 nm tiene una ASR un orden de magnitud superior.

Se espera que las sustituciones parciales en la doble perovskita Sr_2MgMoO_6, ya sean en el sitio-Sr, Mg o Mo faciliten la formación de vacancias de oxígeno y aumente la concentración de portadores de carga, mejorando sus propiedades eléctricas y electroquímicas. Si se compara el material de ánodo SMMCo, sintetizado en esta tesis a una temperatura de 1200 ºC, y microestructura cercana a la de los compuestos SMNiM y SMCoM reportados por otros autores (temperatura de síntesis > 1400 ºC), se tiene que: las sustituciones parciales en el sitio-Mo resultan más efectivas para la respuesta electroquímica que las del sitio-Mg.

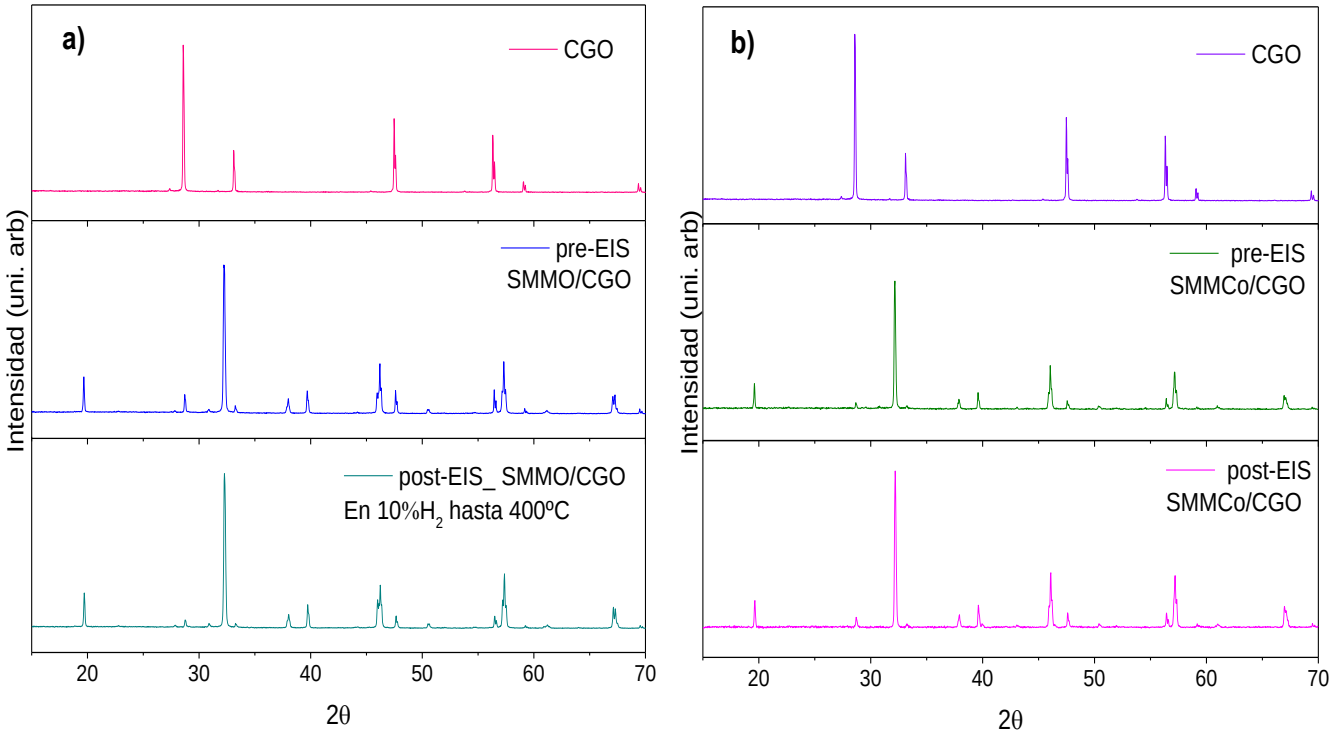


Figura 6.12 Difractogramas antes (pre) y después (post) de las medidas de impedancia de celdas simétricas: **a)** SMMO/CGO/SMMO y **b)** SMMCo/CGO/SMMCo. El patrón de XRD de CGO en esta figura ha sido agregado para facilitar la comparación.

Las celdas simétricas, SMMO(A)/CGO/SMMO(A), fueron enfriadas desde 800 ºC hasta 400 ºC en 10%H_2-Ar para posteriormente hacerles estudios de XRD. Estos estudios, mostrados en la Figura 6.12, se realizan con el objetivo de descartar cualquier problema de incompatibilidad entre los materiales que dé lugar a algún tipo de reacción química que afecte los resultados de impedancia. Una vez concluidas las mediciones de EIS (post-EIS), no se observaron picos asociados a fases adicionales a las del CGO y la del material de electrodo seleccionado, indicando que la compatibilidad entre los materiales es buena y que la respuesta observada se debe puramente al material SMMA

6.2.2 Respuesta electroquímica en atmósfera oxidante

La idea de establecer una configuración de celda de óxido sólido simétrica (*S-SOFC* del inglés: *Symmetrical-SOFC*), condujo a la evaluación de la respuesta electroquímica de los compuestos SMMO y SMMA como material de cátodo (atmósfera oxidante: aire seco). Los resultados a 800 ºC para los electrodos SMMO, SMMCo y SMMMn se presentan en la Figura 6.13.

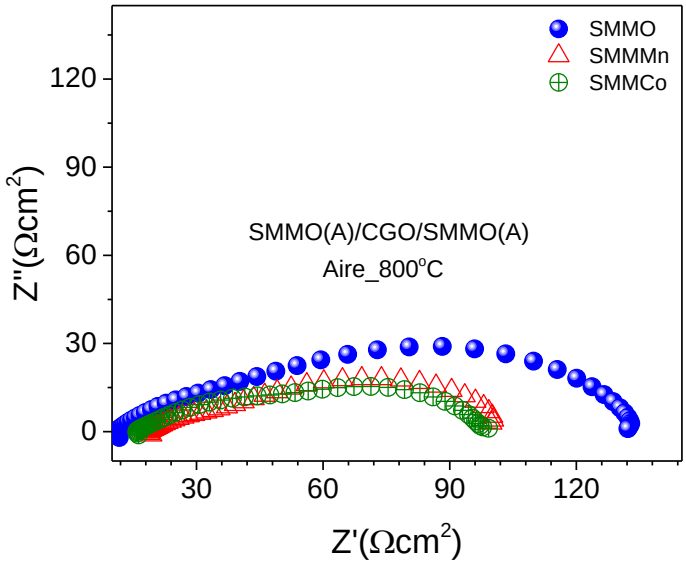


Figura 6.13 Espectro de impedancia colectado en atmósfera de aire seco a 800 ºC para celdas simétricas para los electrodos SMMO, SMMCo y SMMMn.

Puede verse que el valor de la resistencia de polarización es excesivamente grande comparado con los reportados para cátodos tradicionales a 800 °C, por ejemplo (La,Sr)MnO_3 [158], $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$, [159], $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [160], $Pr_{1-x}Sr_xFeO_3$ [161] y $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$, [162], los cuales registraron valores de ASR entre 0,1 y 0,3 Ωcm^2. La baja conductividad eléctrica observada para estos materiales en aire (ver Tabla 6.1), sugirió que la alta resistencia de polarización podría estar relacionada a un problema de colección de corriente y por ello se propuso depositar una capa porosa de $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (LSM) como colector de corriente en ambos lados de las celdas simétricas: SMMO(A)/CGO/SMMO(A). La selección de este material se basa en su alta conductividad eléctrica, (200 S/cm) [11]. La Figura 6.14a muestra el espectro característico del electrodo SMMCo colectado a 800 ºC en aire con y sin capa de LSM.

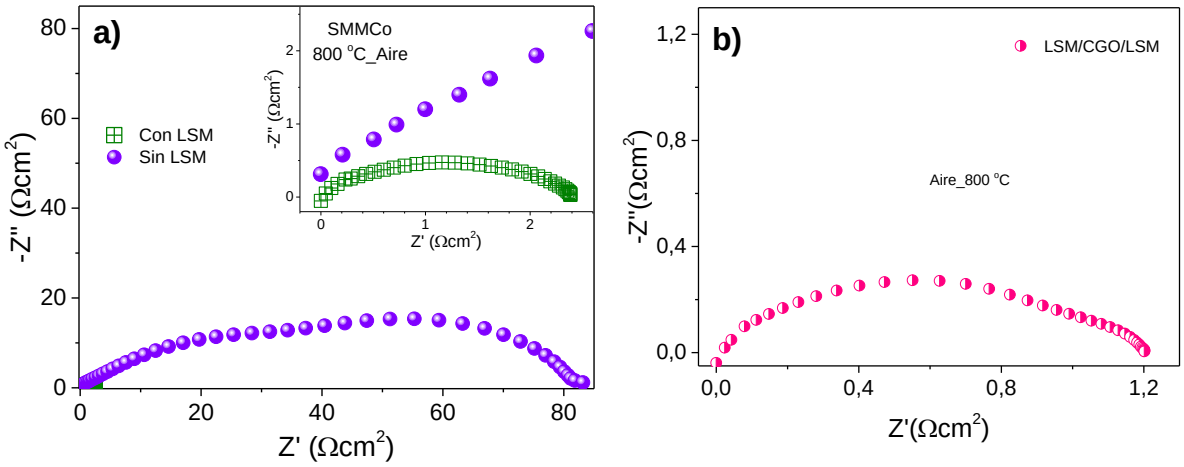


Figura 6.14 Espectro de impedancia colectado en atmósfera de aire seco a 800 ºC para celdas simétricas **a)** SMMCo/CGO/SMMCo y **b)** LSM/CGO/LSM

Analizando estos espectros de impedancia (Figura 6.14a), puede observarse que el uso de la capa de LSM disminuye más de un orden de magnitud el valor de

la ASR registrada para el electrodo SMMCo. Resultados similares fueron obtenidos para los electrodos SMMO y SMMMn, más adelante podrán verse los diagramas de Nyquist a 800 ºC en los que se utilizó LSM como colector de corriente. Adicionalmente, se hicieron medidas de impedancia en aire a 800 ºC en la celda simétrica LSM/CGO/LSM, Figura 6.14b, con el objetivo de verificar que la respuesta electroquímica obtenida corresponda a los electrodos, SMMO y SMMA, y no al compuesto LSM.

Los espectros de impedancia y el gráfico tipo Arrhenius para las celdas simétricas LSM/SMMO(A)/CGO/SMMO(A)/LSM fueron colectados cada 50 ºC en un rango de temperatura entre 600 y 800 ºC. En la Figuras 6.15 se presenta los diagramas de Nyquist para celdas simétricas LSM/SMMO(A)/CGO/SMMO(A)/LSM a 600 y 700 ºC. En la Figura 6.16 se exhiben los espectros de impedancia y el diagrama de Bode a 800 ºC, así como también el gráfico tipo Arrhenius para las celdas simétricas, LSM/SMMO(A)/CGO/SMMO(A)/LSM.

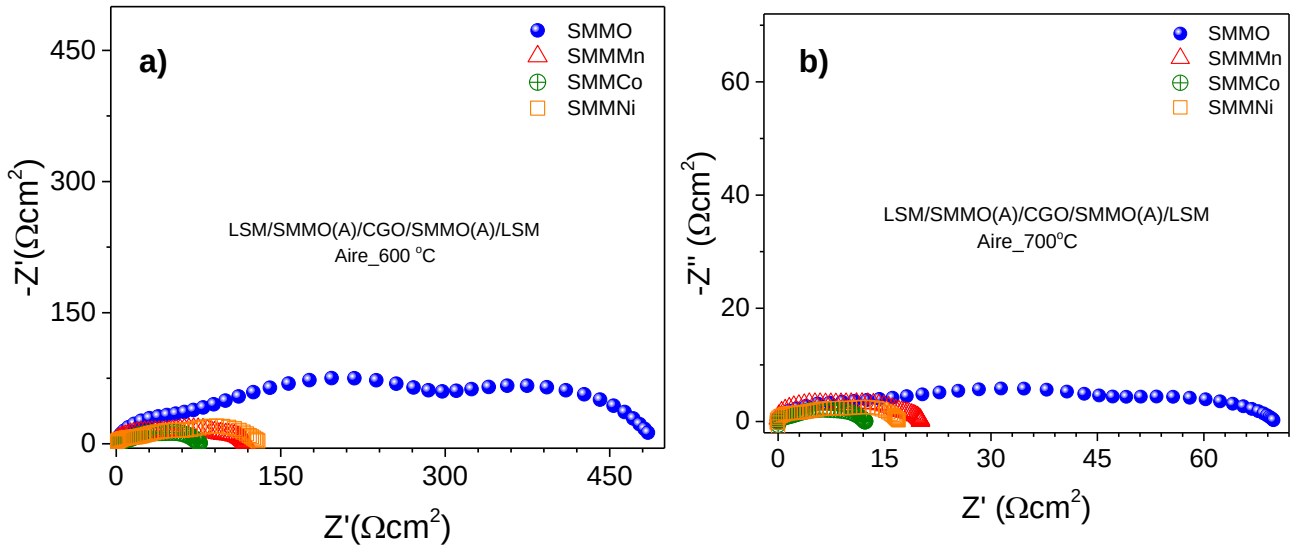


Figura 6.15 Espectros de impedancia en atmósfera de aire para celdas simétricas, LSM/SMMO(A)/CGO/ SMMO(A)/LSM (LSM: colector de corriente) medidos a temperaturas de **a)** 600 ºC y **b)** 700 ºC.

Los espectros de impedancia medidos entre 600 y 800 ºC, Figuras 6.15 y 6.16, señalan que la sustitución parcial de Mo en el compuesto $Sr_2MgMo_{1-x}A_xO_{6-\delta}$ (A = Co, Mn o Ni) resulta efectiva para disminuir los valores de ASR en aire.

Puede observarse que el valor de ASR a 800 ºC en aire para la celda simétrica LSM/CGO/LSM (Figura 6.14b) es menor a los detectados bajo iguales condiciones (aire, 800 ºC) para los electrodos SMMO y SMMA (Figura 6.16). Se concluye entonces que los valores registrados en la Figura 6.16 corresponden a la respuesta de los electrodos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$.

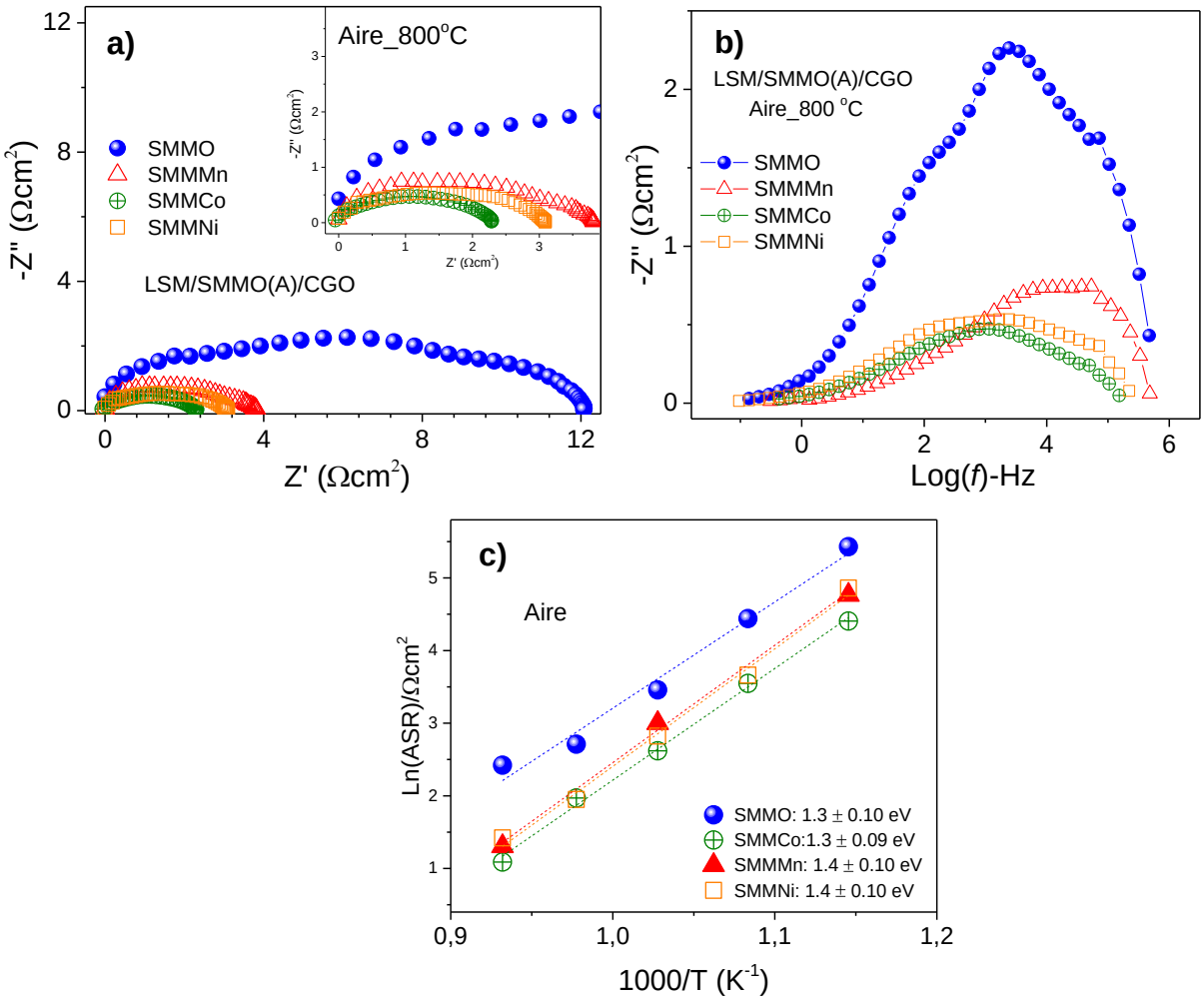


Figura 6.16 a) Espectros de impedancia, **b)** Diagrama de Bode y **c)** Diagrama tipo Arrhenius en atmósfera de aire para celdas simétricas LSM/SMMO(A)/CGO/ SMMO(A)/LSM.

Estos valores de ASR a 800 °C para los electrodos SMMO y SMMA con LSM como colector de corriente siguen siendo superiores a los de otros materiales de cátodo, como se mencionó antes: $(La,Sr)MnO_3$ [158], $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$, [159], $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [160], $Pr_{1-x}Sr_xFeO_3$ [161] y $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ [162]. A pesar de esto, la posibilidad de usar los compuestos SMMO y SMMA aquí sintetizados en una configuración de celda simétrica no debería descartarse, sobre todo considerando sus excelentes características como material de ánodo.

Los resultados de las medidas de impedancia indican que la ASR se ve afectada por las propiedades microestructurales (tamaño de grano y área superficial específica) y las propiedades intrínsecas (conductividad electrónica e iónica). Por eso, los efectos de las sustituciones en el sitio del Mg o el Mo en los valores de ASR deben ser analizados teniendo en cuenta que la microestructura de SMMCo y los materiales que contienen un 10% de Mn o Ni en el sitio del Mg (T de síntesis > 1200 °C) son similares. Respecto a los compuestos SMMO, SMMMn y SMMNi sintetizados en esta tesis, el tamaño de grano del electrodo SMMCo es el mayor de ellos (1 μm). Entonces, si el tamaño de grano disminuye el área específica aumenta, y así la ASR disminuye. Las propiedades intrínsecas, es decir; la conductividad electrónica e iónica, impactan sobre los valores de ASR. En este sentido, la diferencia entre los valores de ASR de los compuestos $Sr_2Mg_{0.9}A_{0.1}MoO_{6-\delta}$ y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$, con A = Co o Ni, pueden explicarse sobre la base de que la conductividad electrónica en los compuestos que contienen Co es mayor que en los dopados con Ni.

Para comprobar que los electrodos SMMO y SMMA sintetizados y evaluados en este trabajo se mantuvieron estables durante los estudios de impedancia, medidas de DRX fueron hechas antes y después de los experimentos, los resultados están representados en las Figura 6.17 y 6.18. Aparentemente no se observan fases adicionales entre los patrones de DRX antes y después de las medidas electroquímicas de las celdas, LSM/SMMO(A)/CGO/ SMMO(A)/LSM.

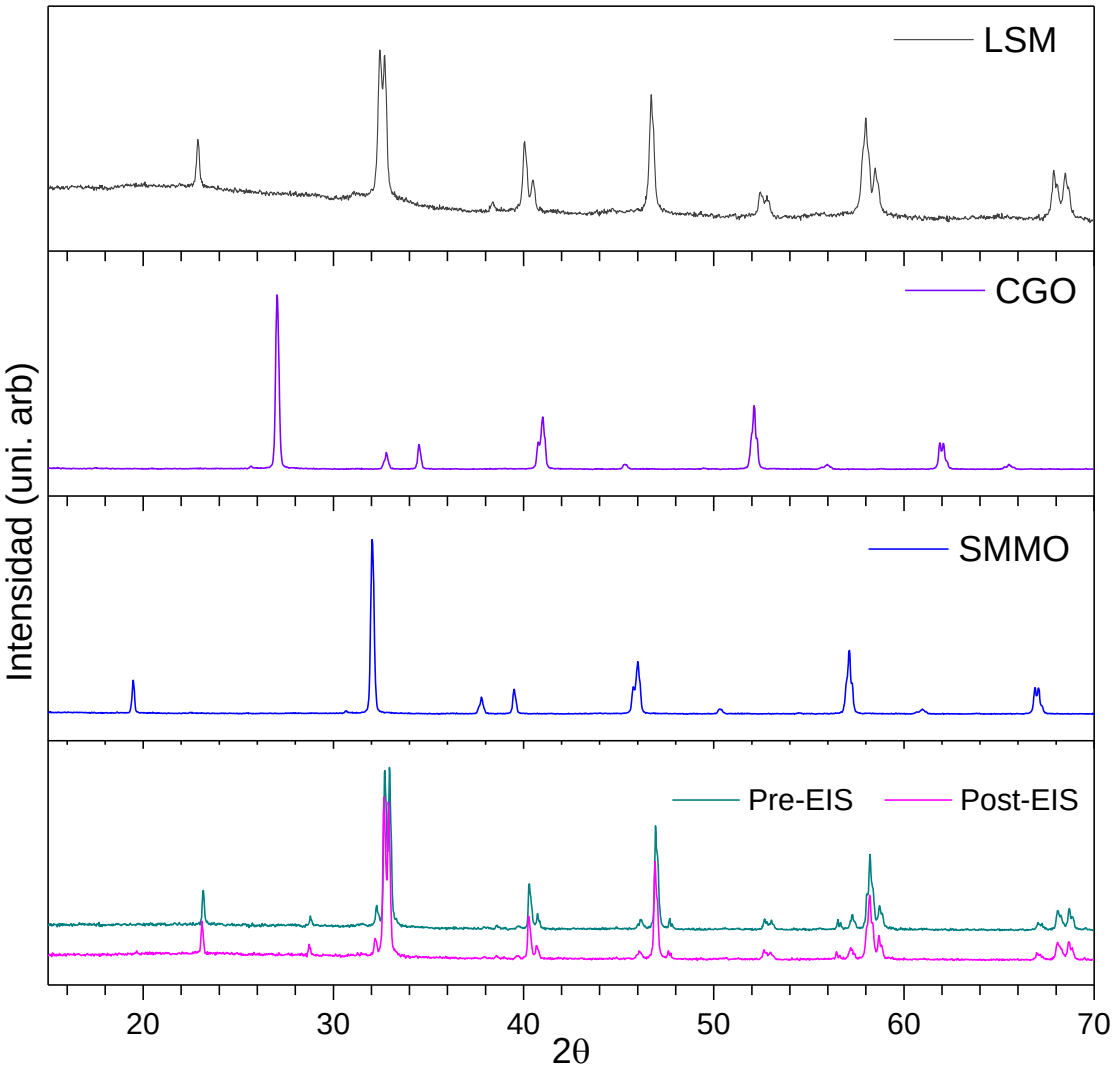


Figura 6.17 Patrones de DRX antes (Pre) y después (Post) de medidas de impedancia en aire de celdas simétrica **a)** LSM/SMMO/CGO/SMMO/LSM (a modo de referencia se incluyen los patrones de difracción de LSM, CGO y SMMO)

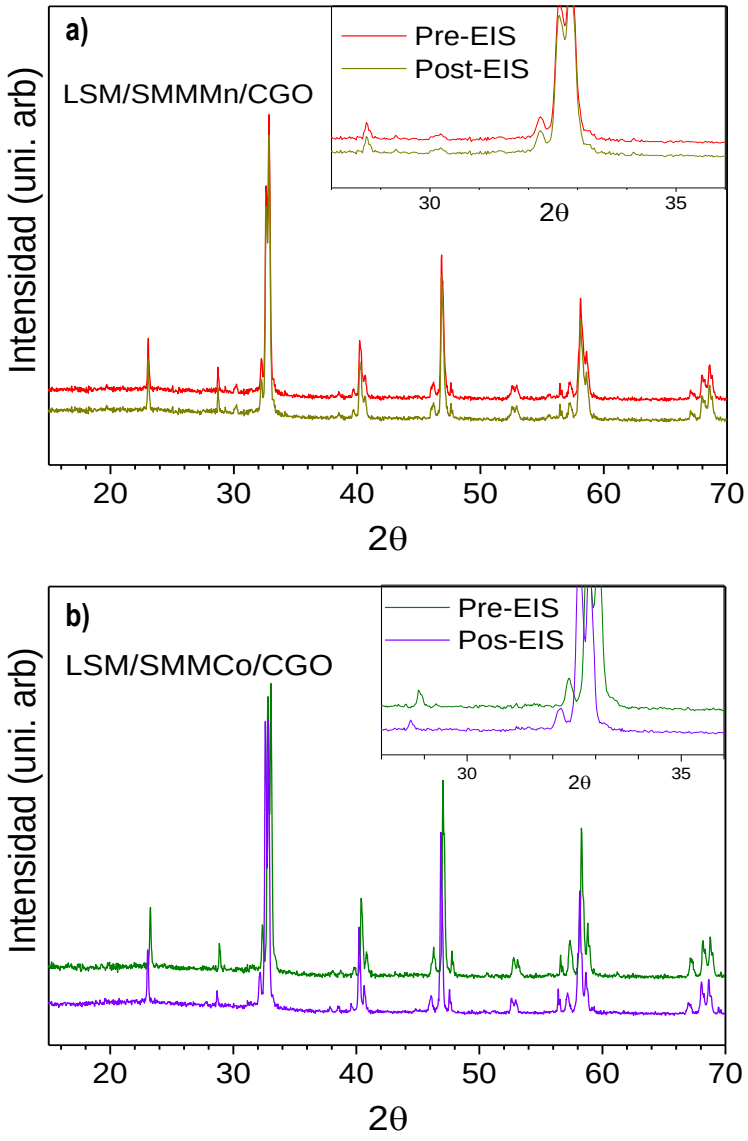


Figura 6.18 Patrones de DRX antes (Pre) y después (Post) de medidas de impedancia en aire de celdas simétrica **a)** LSM/SMMMn/CGO/SMMMn/LSM y **b)** LSM/SMMCo/CGO/SMMCo/LSM. En ambos difractogramas se encuentra incluido un recuadro con el detalle entre 28 y 36º.

6.3 Conclusiones sobre las propiedades eléctricas y electroquímicas de los compuestos SMMO y SMMA.

Los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ exhiben un comportamiento semiconductor tipo-*n* con altos valores de conductividad en un ambiente de H_2 – diluido, hasta tres órdenes de magnitud mayores que aquellos detectados en aire. Las energías de activación para compuestos SMMO y SMMCo son ~ 0,3 eV; mientras que, los materiales dopados con Mn y Ni presentan energías de activación de ~1 eV. La muestra dopada con Co presenta el más alto valor de conductividad eléctrica en una atmósfera de 10%H_2 a 800 °C, lo que estaría relacionado a una menor intensidad en el enlace Co-O, que facilita la formación de vacancias de oxígeno a alta temperatura y en ambiente reductor. También, el dopaje con Co puede disminuir la brecha de energía, facilitando el salto de electrón, beneficiándose la conductividad eléctrica del material.

Ha sido comprobado que 1000 °C resulta ser una temperatura de adhesión de prueba electrodo/electrolito adecuada para poder llevar a cabo las medidas electroquímicas de los materiales, SMMO y SMMA, sintetizados en esta tesis. También, ha sido verificado que para analizar los efectos de las sustituciones parciales de Mo por los metales de transición; Co, Mn y Ni debe tenerse en cuenta los factores microestructurales de los materiales. El aumento en el tamaño de grano en los compuestos, disminuye el área efectiva lo que aumenta la resistencia de área específica (ASR) del electrodo. La sustitución de Mo por Mn no afecta la ASR del compuesto Sr_2MgMoO_6 a 800 °C en un ambiente de H_2-diluido, esto puede deberse a que los compuestos SMMO y SMMMn al ser sintetizados a igual temperatura, 1000 °C, poseen un tamaño de grano similar, ~ 200 nm. Por otro lado, la presencia de Ni o Co en el sitio-Mo de la doble perovskita Sr_2MgMoO_6 aumenta el valor de la ASR. Lo anterior, puede ser parcialmente explicado por un aumento en el tamaño de grano de los compuestos SMMNi y SMMCo, sintetizados a 1100 y 1200 °C, respectivamente. No obstante, las propiedades intrínsecas de los materiales tienen un importante impacto sobre la respuesta electroquímica de los compuestos, este efecto fue observado con el electrodo SMMNi (tamaño de grano ~350 nm), que a

pesar de tener un tamaño de grano menor al de SMMCo (1 μm), presentó el mayor de ASR entre los electrodos evaluados. Los resultados de las medidas electroquímicas para los electrodos SMMO y SMMA, sintetizados en esta tesis, indican que los valores de ASR para los son hasta dos órdenes de magnitud menores a los reportados en la literatura para el compuesto Sr_2MgMoO_6 y sus derivados.

La posibilidad de una configuración de celda de óxido sólido simétrica (S-SOFC) no debe descartarse, ya que la sustitución parcial de Mo por Co, Mn y Ni en Sr_2MgMoO_6 reducen el valor de ASR del compuesto a 800 °C bajo una atmósfera de aire.

Capítulo 7

Conclusiones generales

Los compuestos Sr_2MgMoO_6 (SMMO) y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ (SMMA, A = Co, Mn y Ni) fueron sintetizados bajo condiciones optimizadas a través del método de combustión en solución, y posterior tratamiento térmico en aire a temperaturas de: 900 °C para SMMO, 1000 °C - SMMO y SMMMn, 1100 °C - SMMNi, y 1200 °C - SMMCo. Este método de síntesis produjo una disminución de la temperatura de obtención de la doble perovskita Sr_2MgMoO_6 y de compuestos derivados $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ de al menos 300 ºC, en comparación con las técnicas de reacción de estado sólido y sol-gel comúnmente utilizadas

Los polvos SMMO, SMMCo y SMMNi indexados bajo una estructura triclínica $(I\bar{1})$, y SMMMn con una estructura tetragonal $(I4/m)$, presentan una correlación entre el tamaño de grano y la temperatura de síntesis, variando entre los 140 nm (SMMO_900 ºC) a 1 μm (SMMCo_1200 ºC).

Los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ presentan una fase cúbica centrada en las caras, $Fm\bar{3}m$, a 800 ºC en aire, lo que confirma la transición de fase a alta temperatura sufrida por la doble perovskita SMMO reportada en la literatura. Esta fase cúbica se mantiene cuando se someten a las muestras SMMO y SMMA a un ambiente de 5%H_2 a 800 ºC.

A 800 ºC y en aire, las muestras SMMA presentan vacancias de oxígeno que se encuentra en un rango entre 0,11 (SMMMn) a 0,27 (SMMCo y SMMNi). Estas deficiencias de oxígeno están relacionadas a la coexistencia de Mo^{6+} y Mo^{5+} en los materiales con sustituciones parciales de Mo por metales de transición, sintetizados

en esta tesis. La presencia de metales de transición con menor estado de oxidación al del Mo en la estructura del compuesto Sr_2MgMoO_6 favorece también la formación de vacancias de oxígeno en el compuesto SMMO.

El estado de oxidación de los metales de transición usados para sustituir parcialmente al Mo en el compuesto Sr_2MgMoO_6 fue determinado a través de observaciones TGA, XPS y EPR y sigue el orden: Mn^{4+}, Co^{3+} y Ni^{2+}. Estos estados de oxidación afectan el contenido de oxígeno de los compuestos dopados, sintetizados en esta tesis, ya que se detectó que a mayor valencia en muestras oxidadas menores pérdidas de oxígeno en la estructura de $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ en aire.

La concentración de vacancias de oxígeno aumenta una vez las muestras son sometidas a un tratamiento térmico en 10%H_2 a 800 ºC. Los incrementos en la concentración de vacancias de oxígeno, determinados a través de medidas TGA fueron: 0,06 para SMMO; 0,07 para SMMNi; 0,09 para SMMCo y 0,16 para SMMMn. Lo anterior, estaría asociado al cambio en el estado de oxidación del metal de transición y a un aumento en la cantidad de Mo^{5+} en los polvos SMMCo y SMMMn. Mientras que, la ausencia de variación en el estado de oxidación de Ni en el material que contiene Ni (SMMNi), observado en ensayos XPS, es indicativo que, en este compuesto, el cambio en la no-estequiometría de oxígeno bajo flujo de H_2-diluido se debe sólo al incremento en la cantidad de Mo^{5+}.

La incorporación de metales de transición al sitio-Mo de la doble perovskita Sr_2MgMoO_6, mostró tener un efecto negativo sobre la conductividad eléctrica del material en condiciones oxidantes. Sin embargo, la conductividad aumentó con el incremento de la temperatura desde 500 a 800 °C, evidenciándose el carácter semiconductor de los materiales aquí sintetizados. En atmósfera de 10%H_2, debido al aumento en los portadores de carga, la conductividad de los compuestos SMMO y SMMA se acrecentó hasta 3 órdenes de magnitud con respecto a la medida en aire, señalando que los materiales presentaban conductividad tipo-*n*. Por otro lado, el ingreso del Co a la estructura de Sr_2MgMoO_6, reflejó un crecimiento en los valores de la conductividad del material, pero el compuesto que contiene Mn tuvo el menor

valor de conductividad. Los distintos valores de conductividad y energías de activación observados en un ambiente de H_2-diluido, dan cuenta del dominio del transporte iónico en la conductividad en los materiales dopados con Mn y Ni. Entretanto, en las dobles perovskitas SMMO y SMMCo se impone la conductividad tipo electrónica. Estos resultados señalan que la presencia de Mn y Ni, no sólo aumenta la concentración de vacancias de oxígeno, sino que también, podrían llegar a bloquear el salto del electrón a través de los sitios-Mo.

La correlación entre las propiedades microestructurales y la respuesta electroquímica de las dobles perovskitas SMMO y SMMA indica la influencia que tienen las condiciones de síntesis sobre las propiedades de los materiales. Los valores de resistencia de área específica (ASR) bajo un flujo de 10%H_2 para los compuestos SMMO y SMMA sintetizados en esta tesis, en un rango de temperatura entre 1000 y 1200 ºC, son hasta dos órdenes de magnitud menores a los reportados en la literatura para los materiales Sr_2MgMoO_6 y derivados. Es preciso anotar que los valores ASR de la literatura corresponden a compuestos Sr_2MgMoO_6 y derivados que en su mayoría han sido térmicamente tratados a temperaturas mayores a 1200 ºC. Las altas temperaturas de síntesis estimulan el crecimiento del tamaño de grano, disminuyendo el área específica, afectando la respuesta electroquímica de los materiales.

El ingreso de los metales de transición al sitio-Mo de la doble perovskita Sr_2MgMoO_6 no representó mejora en los valores de ASR en condición de ánodo (10%H_2 – 800 °C). No obstante, la respuesta catódica (aire – 800 °C) del compuesto Sr_2MgMoO_6 se vio favorecida con la incorporación de los metales Co, Mn y Ni al sitio-Mo.

Las dobles perovskitas SMMO y SMMA sintetizados en este trabajo conservan su estructura doble perovskita en un ambiente enriquecido con metano, mostrando mayor tolerancia a la carbonización en comparación al material Ni-CGO comercial. No obstante, para dar una respuesta definitiva referente a la resistencia a la carbonización de los materiales aquí propuestos deben hacerse estudios de sus propiedades electroquímicas bajo un flujo de metano.

Los estudios aquí presentados exhiben el gran potencial que tienen los compuestos Sr_2MgMoO_6 y $Sr_2MgMo_{0.9}A_{0.1}O_{6-\delta}$ para ser usados como ánodos en celdas combustibles de óxido sólido, y no debería descartarse la posibilidad de una configuración de SOFC simétrica, ya que ha sido observado que la sustitución parcial de Mo en el compuesto Sr_2MgMoO_6 disminuye el valor de ASR registrado para SMMO.

Agradecimientos

Primero quiero agradecer a cada miembro de mi familia por la paciencia, comprensión y el apoyo desde la distancia, a Johnny Campis por su apayo incondicional.

A la Agencia Nacional para la Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por otorgarme el finaciamiento que me permitió la realización de este doctorado. De igual forma al Instituto Balseiro y al Centro Atómico Bariloche por todas los conocimientos impartidos.

A mi director, el Dr. Alberto Caneiro, por las enseñanzas que me permitieron crecer profesionalmente. A la Dra. Liliana Mogni, mi más profundo agradecimiento, pues a pesar de no figurar como codirectora de este trabajo desempeño este cargo con creces.

A cada miembro del grupo de Caracterización de Materiales, desde su directora la Dra. Adriana Serquis hasta cada uno de los técnicos, quienes directa o indirectamente colaboraron para la ejecución de este trabajo. Un especial agradecimiento a la Dra. Corina Chanquía, quien me dio a conocer el método de síntesis y al igual que la Dra. Analía Soldati, a quien le doy muchas gracias, estuvieron al inicio de mi doctorado.

A mis nuevos amigos que conocí en Argentina: Ale Montenegro, Zulma Moreno, Eva Marra, Lina Ma. “Chiquitina” Guerrero por todos los momentos compartidos. Por supuesto, no puede faltar Oscar “Tabito” Taborda, quien me acompañó en todo momento, y que además me prestó su computador en la etapa más crítica de esta tesis. A mis amigos; Henry Núñez y Sandra García, quienes desde la distancia estuvieron escuchándome y animándome.

A Sergio “Peker” Soria, por toda su buena disposición a la hora de ayudarme, y quien además me enseñó el uso del TEM. A la oficina 514 y sus asociados: Dr. Azcárate, René, Edwin, Esteban, Simón, Paulo, Mauricio M y David.

Al Dr. Guillermo Zampieri, quien con gran disposición me colaboró con las medidas de XPS, y que además hizo aportes conceptuales muy importantes en esta tesis. Gracias también a la Dra. Dina Tobia, quien muy amablemente y con gran entusiasmo me ayudó con las medidas de EPR. Al Dr. Alfredo Tolley, por sus revisiones durante las medidas de patrones de electrones.

A los miembros del jurado: Dra. Susana Larrondo, Dra. Adriana Serquis y Dr. Alfredo Tolley, por el tiempo dedicado a evaluar este trabajo.

Si dejo a alguien por fuera pido disculpas, pero a todos les extiendo mi más profundo agradecimiento.

Bibliografía

[1] Birol F, Argiri M. World energy prospects to 2020. Energy 24 1999;24:905–18.

[2] Botas J, Calles J, Dufour J, Miguel GS. La economía del hidrógeno. Una vision global sobre la revolucion energética del siglo XXI. Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos, 2015. http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/LAECONOMIADELHIDROGENO.pdf

[3] Zerta M, Schmidt PR, Stiller C, Landinger H. Alternative World Energy Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in a changing energy landscape. Int J Hydrogen Energy 2008;33:3021–5.

[4] Khatib H. IEA World Energy Outlook 2011 — A comment. Energy Policy 2012;48:737–43.

[5] Comisión Europea (2003) Hydrogen energy and fuel cells. A vision of our future. Informe EUR 20719 EN, European Commission, Directorate-General for Research, Directorate J – Energy, Bruselas http://europa.eu.int/comm/research/energy/pdf/hydrogen-report_en.pdf

[6] Dunn S. Hydrogen futures: toward a sustanable energy system. Int J Hydrog Ener 2002;27:235–64.

[7] González A, McKeogh E, Gallachóir BÓ. The role of hydrogen in high wind energy penetration electricity systems: The Irish case. Renew Energy 2004;29:471–89.

[8] Curtin S, Gangi J, IEA, Tan EK, Materials N, Flexcell T, et al. Development of Fuel Cell and Hydrogen 2009-2010. Technol Roadmap 2014;22:55–62.

[9] Conte M, Prosini PP, Passerini S. Overview of energy/hydrogen storage: State-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials. Mater Sci Eng B Solid-

State Mater Adv Technol 2004;108:2–8.

[10] Stambouli A.B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 4507– 4520

[11] Cruiz J, Canales-Vázquez J. Pilas combustibles de óxido sólido. An Quím 2006;102(4):5–14.

[12] Singhal SC, Kendall K. Introduction to SOFCs. In: Solid Oxide Fuel Cells Fundam. Des. Appl. Singhal SC, Kendal K, editors. High Temp., 2003, p. 1–22.

[13] Milewski J, Budzianowski W. Recent key technical barriers in solid oxide fuel cell technology. Arch Thermodyn 2014;35:17–41.

[14] Gutiérrez Jodra L. El Hidrógeno, Combustible del Futuro. CiencExactFísNat (Esp) 2005;99:49–67.

[15] Carrette L, Friedrich KA., Stimming U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. Fuel Cells 2001;1:5–39.

[16] de Boer B. SOFC Anode: Hydrogen oxidation at porous Ni an Ni/yttrium-stabilized zirconia cermet anodes. Thesis, University of Twente, 1998. ISBN 90-36511909

[17] Zhou X, Yan N, Luo J. Fuel Cells Running on Alternative Fuels. RSC Energy and Environment Series No. 7 Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling Edited by Meng Ni and Tim S. Zhao, 2013.

[18] O'Hayre RrP. Fuel Cell Fundamentals. 3rd Edition, Ed. Wiley, New York: 2009.

[19] Mayén-mondragón R. Celdas de combustible de Óxido Sólido..... ¿Una de las soluciones al problema energético?, Ide@s CONCYTEG, 6 (72), 2011;6:647–61.

[20] Irshad M, Siraj K, Raza R, Ali A, Tiwari P, Zhu B, et al. A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance, Appl. Sci. 2016;6: 75.

[21] A. Montenegro. Estudio de reacción de electrodo de compuestos $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln: La, Pr Y Nd) y reactividad con diferentes electrolitos, Tesis. Centro Atómico Bariloche - Instituto Balseiro, 2013.

[22] Zuo Chendong, Mingfei Liu and Meilin Liu. Solid Oxide Fuel Cells in Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy. Boston, MA: Springer US; 2012.

[23] Goodenough JB. Oxide-Ion Electrolytes. Annu Rev Mater Res 2003;33:91–128. .

[24] Ishihara T, Sammes NM, Yamamoto O. Electrolytes n.d. Singhal SC, Kendal K, editors. High Temp. Solid Oxide Fuel Cells Fundam. Des. Appl., 2003, p.83-117

[25] Zhang L, Liu F, Brinkman K, Reifsnider KL, Virkar A V. A study of gadolinia-doped ceria electrolyte by electrochemical impedance spectroscopy. J Power Sources 2014;247:947–60.

[26] Jacobson AJ. Materials for solid oxide fuel cells. Chem Mater 2010;22:660–74.

[27] Orera A, Slater PR. New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells. Chem Mater 2010;22:675–90.

[28] Ormerod RM. Solid oxide fuel cells. Chem Soc Rev 2003;32:17–28.

[29] Yokokawa H, Horita T. Cathodes. In: Singhal SC, Kendal K, editors. High Temp. Solid Oxide Fuel Cells Fundam. Des. Appl., 2003, p. 119–44.

[30] Tedmon CS, Spacil HS, Mitoff SP. Cathode Materials and Performance in High-Temperature Zirconia Electrolyte Fuel Cells. J Electrochem Soc 1969;116:1170.

[31] Mcevoy A. Anodes. In: Singhal SC, Kendal K, editors. High Temp. Solid Oxide Fuel Cells Fundam. Des. Appl., 2003, p. 149 - 171.

[32] Goodenough JB, Huang Y-H. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells. J Power Sources 2007;173:1–10.

[33] Zhao L, Jiang SP. Advanced Electrode Materials for Solid Oxide Fuel Cells in Nanostructured and Advanced Materials for Fuel Cells. Ed S.P Jiang and P.K Shen, CRC PressTaylor & Francis Group, 2015

[34] Costa-Nunes O, Gorte RJ, Vohs JM. Comparison of the performance of Cu-CeO_2-YSZ and Ni-YSZ composite SOFC anodes with H_2, CO, and syngas. J Power Sources 2005;141:241–9.

[35] Gorte RJ, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of

hydrocarbons. J Catal 2003;216:477–86.

[36] Gorte RJ, Vohs JM, McIntosh S. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC. Solid State Ionics 2004;175:1–6.

[37] Alvarado-Flores J, Ávalos-Rodríguez L. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sóli. Rev Mex Fis 2013;59:66–87.

[38] Theleritis D, Souentie S, Siokou A, Katsaounis A, Vayenas CG. Hydrogenation of CO_2 over Ru/YSZ electropromoted catalysts. ACS Catal 2012;2:770–80.

[39] Nakos A, Souentie S, Katsaounis A. Electrochemical promotion of methane oxidation on Rh/YSZ. Appl Catal B Environ 2010;101:31–7.

[40] Sato K, Nakamura J, Uchijima T, Hayakawa T, Hamakawa S, Tsunoda T, et al. Role of rhodium anode in the YSZ-aided CH_4 oxidation into syngas. Solid State Ionics 2000;136–137:753–9.

[41] Dpto Química Orgánica, Universidad de La Laguna. Investigación Química II: Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) An. Quím. 2006, 102(4), 5−14 2006:5–14.

[42] Fang X, Zhu G, Xia C, Liu X, Meng G. Synthesis and properties of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode by co-precipitation. Solid State Ionics 2004;168:31–6.

[43] Gill JK, Pandey OP, Singh K. Ionic conductivity, structural and thermal properties of Sr 2+ doped Y $2Ti_2O_7$ pyrochlores for SOFC. Int J Hydrogen Energy 2012;37:3857–64.

[44] Graves C. Recycling CO_2 by Electrolysis of CO_2 and H_2O Economics and Electrode Materials. Columbia University, 2010.

[45] Holtappels P, Poulsen FW, Mogensen M. Electrical conductivities and chemical stabilities of mixed conducting pyrochlores for SOFC applications. Solid State Ionics 2000;135:675–9.

[46] Kaiser A, Bradley JL, Slater PR, Irvine JTS. Tetragonal tungsten bronze type phases $(Sr_{1-x}Ba_x)_{0.6}Ti_{0.2}Nb_{0.8}O_{3-\delta}$: Material characterization and performance as SOFC anodes. Solid State Ionics 2000;135:519–24.

[47] Fergus JW. Oxide anode materials for solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 2006;177:1529–41.

[48] Sfeir J. $LaCrO_3$-based anodes: Stability considerations. J Power Sources 2003;118:276–85.

[49] Sin A, Kopnin E, Dubitsky Y, Zaopo A, Gullo LR, et al. Stabilisation of composite LSFCO-CGO based anodes for methane oxidation in solid oxide fuel cells. J Power Sources 2005;145:68–73.

[50] Huang Y-H. Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells. Science (80-) 2006;312:254–7.

[51] King G, Woodward PM. Cation ordering in perovskites. J Mater Chem 2010;20:5785.

[52] Fergus JW. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. Sensors Actuators, B Chem 2007;123:1169–79.

[53] Demarco M, Blackstead HA, Dow JD, Wu MK, Chen DY, Chien FZ, et al. Mössbauer effect observed by the ^{99}Ru Mo 2000;62:301–3.

[54] Dow JD, Harshman DR. Origin of high-temperature superconductivity, Physica B 312–313 (2002) 53–55

[55] Ramadass N. Preparation and characterization of La_2TiMO_6 (M = Co, Ni, Cu and Zn) perovskites. J. inorg, nucl. Chem.1978;40:1453–4.

[56] Li M, Pietrowski MJ, De Souza R a, Zhang H, Reaney IM, Cook SN, et al. A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$. Nat Mater 2014;13:31–5.

[57] García-Hernández M, Martínez JL, Martínez-López MJ, Casais MT, Alonso JA. Finding universal correlations between cationic disorder and low field magnetoresistance in FeMo double perovskite series. Phys Rev Lett 2001;86:2443–6.

[58] Guo RS, Wei QT, Li HL, Wang FH. Synthesis and properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ cathode by gel combustion. Mater Lett 2006;60:261–5.

[59] Vasala S, Karppinen M. $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review. Prog Solid State Chem

2014;43.

[60] Howard CJ, Kennedy BJ, Woodward PM. Ordered double perovskites ± a group-theoretical analysis research papers. Acta Crystallogr Sect B Struct Sci 2006:463–71.

[61] Woodward PM. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. Acta Crystallogr Sect B Struct Sci 1997;53:32–43.

[62] Faik A. Estudio las estructuras cristalinas y de las transiciones de fase en nuevos materiales con wolframio y antimonio. Tesis doctoral, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco; 2009.

[63] Choy J-H. Competiton of Covalency between CrIII-O and TaV-O. J Sol State Chem III 1994;370 - 9.

[64] Ramadass N. ABO_3-type oxides-Their structure and properties-A bird's eye view. Mater Sci Eng 1978;36:231–9.

[65] Shannon BYRD, H M, Baur NH, Gibbs OH, Eu M, Cu V. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides. Cryst. 1976; A32: 751

[66] Vasala S. Properties and Applications of $A_2B'B''O_6$ Perovskites: from Fuel Cells to Quasi-Low-Dimensional Magnetism. Doctoral Thesis, School of Chemical Technology, 2014.

[67] Glazer AM. The classification of tilted octahedra in perovskites. Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem 1972;28:3384–92.

[68] Glazer AM. Simple ways of determining perovskite structures. Acta Crystallogr Sect A 1975;31:756–62.

[69] Gassoumi A, Saad H-E MM. Electronic band structure and optoelectronic properties of double perovskite Sr_2MgMoO_6 through modified Becke-Johnson potential. Mater Sci Semicond Process 2016;50:14–9.

[70] Zheng K, Świerczek K. Physicochemical properties of rock salt-type ordered Sr2MMoO6 (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni) double perovskites. J Eur Ceram Soc

2014;34:4273–84.

[71] Mark T. Anderson, Kevin Greenwood, Taylor GA. B-CATION ARRANGEMENTS IN DOUBLE PEROVSKITES. Prog Solid St Chem 1993;22:197–233.

[72] Zhang X, Wang Q, Gu Bl. Study of the Order - Disorder Transition in A(B'B'')O3 Perovskite Type Ceramics. J Am Ceram Soc 1991;74:2846–50.

[73] Galasso F, Darby W. Ordering of the Octahedrally Coördinated Cation Position in the Perovskite Structure. J Phys Chem 1962;66:131–2.

[74] Galasso F, Katz L, Ward R. Substitution in the Octahedrally Coördinated Cation Positions in Compounds of the Perovskite Type 1,2. J Am Chem Soc 1959;81:820–3.

[75] Bernuy-Lopez C, Allix M, Bridges C a., Claridge JB, Rosseinsky MJ. $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$: Structure, Phase Stability, and Cation Site Order Control of Reduction. Chem Mater 2007;19:1035–43.

[76] Matsuda Y, Karppinen M, Yamazaki Y, Yamauchi H. Oxygen-vacancy concentration in $A_2MgMoO_{6-\delta}$ double-perovskite oxides. J Solid State Chem 2009;182:1713–6.

[77] Marrero-López D, Peña-Martínez J, Ruiz-Morales JC, Gabás M, Núñez P, Aranda M a. G, et al. Redox behaviour, chemical compatibility and electrochemical performance of $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ as SOFC anode. Solid State Ionics 2010;180:1672–82.

[78] Zhang L, He T. Performance of double-perovskite $Sr_{2-x}Sm_xMgMoO_{6-\delta}$ as solid-oxide fuel-cell anodes. J Power Sources 2011;196:8352–9.

[79] Marrero-López D, Peña-Martínez J, Ruiz-Morales JC, Martín-Sedeño MC, Núñez P. High temperature phase transition in SOFC anodes based on $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$. J Solid State Chem 2009;182:1027–34.

[80] Ji Y, Huang Y-H, Ying J-R, Goodenough JB. Electrochemical performance of La-doped $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ in natural gas. Electrochem Commun 2007;9:1881–5.

[81] Huang Y-H, Dass RI, Denyszyn JC, Goodenough JB. Synthesis and Characterization of $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$. J Electrochem Soc 2006;153:A1266.

[82] Marrero-López D, Peña-Martínez J, Pérez-Coll D, Núñez P. Effects of preparation

method on the microstructure and transport properties of $La_2Mo_2O_9$ based materials. J Alloys Compd 2006;422:249–57.

[83] Xie Z, Zhao H, Du Z, Chen T, Chen N, Liu X, et al. Effects of Co Doping on the Electrochemical Performance of Double Perovskite Oxide $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ as an Anode Material for Solid Oxide Fuel Cells. J. Phys. Chem. C 2012, 116: 9734−43

[84] Xie Z, Zhao H, Chen T, Zhou X, Du Z. Synthesis and electrical properties of Al-doped Sr 2 MgMoO 6- d as an anode material for solid oxide fuel cells. Int J Hydrogen Energy 2011;36:7257–64.

[85] Xie Z, Zhao H, Du Z, Chen T, Chen N. Electrical , Chemical , and Electrochemical Properties of Double Perovskite Oxides $Sr_2Mg_{1-x}Ni_xMoO_{6-\delta}$ as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. J. Phys. Chem. C 2014, 118: 18853−60

[86] Dorai AK, Masuda Y, Joo J-H, Woo S-K, Kim S-D. Influence of Fe doping on the electrical properties of $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$. Mater Chem Phys 2013;139:360–3.

[87] Nagai I, Shirakawa N, Ikeda SI, Iwasaki R, Nishimura H, Kosaka M. Highest conductivity oxide SrMoO3 grown by a floating-zone method under ultralow oxygen partial pressure. Appl Phys Lett 2005;87:1–4.

[88] Maekawa T, Kurosaki K, Muta H, Uno M, Yamanaka S. Thermal and electrical properties of perovskite-type strontium molybdate. J Alloys Compd 2005;390:314–7.

[89] Vasala S, Lehtimäki M, Haw SC, Chen JM, Liu RS, Yamauchi H, et al. Isovalent and aliovalent substitution effects on redox chemistry of $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ SOFC-anode material. Solid State Ionics 2010;181:754–9.

[90] Escudero MJ, Gómez de Parada I, Fuerte a., Daza L. Study of $Sr_2Mg(Mo_{0.8}Nb_{0.2})O_{6-\delta}$ as anode material for solid oxide fuel cells using hydrocarbons as fuel. J Power Sources 2013;243:654–60.

[91] Wang FY, Zhong G Bin, Luo S, Xia L, Fang LH, Song X, et al. Porous Sr2MgMo1-xVxO6-d ceramics as anode materials for SOFCs using biogas fuel. Catal Commun 2015;67:108–11.

[92] Howell TG, Kuhnell CP, Reitz TL, Sukeshini a. M, Singh RN. A_2MgMoO_6 (A = Sr,Ba) for use as sulfur tolerant anodes. J Power Sources 2013;231:279–84.

[93] Troncoso L, Martínez-Lope MJ, Alonso J a., Fernández-Díaz MT. Evaluation of Sr_2MMoO_6 (M = Mg, Mn) as anode materials in solid-oxide fuel cells: A neutron diffraction study. J Appl Phys 2013;113:23511.

[94] Marrero−López D, Peña−Martínez J, Ruiz−Morales JC, Pérez−Coll D, Aranda M a. G, Núñez P. Synthesis, phase stability and electrical conductivity of $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ anode. Research Bulletin 2008; 43: 2441–2450

[95] Patil KC. T Aruna and Sambandan Ekambaram. Combustion synthesis, Curr Opin Solid State Mater Sci 1997; 2: 158 -65

[96] Aruna ST, Mukasyan AS. Combustion synthesis and nanomaterials. Curr Opin Solid State Mater Sci 2008;12:44–50.

[97] Patil KC, Aruna ST, Mimani T. Combustion synthesis: an update. Curr Opin Solid State Mater Sci 2002;6:507–12.

[98] Civera A, Pavese M, Saracco G, Specchia V. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. Catal Today 2003;83:199–211.

[99] Aruna S., Muthuraman M, Patil K. Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 1998;111:45–51.

[100] Epifani M, Melissano E, Pace G, Schioppa M. Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol–gel processing of metal complexes. J Eur Ceram Soc 2007;27:115–23.

[101] Chanquía CM, Vega-Castillo JE, Soldati AL, Troiani H, Caneiro A. Synthesis and characterization of pure-phase $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ nanocrystallites for solid oxide fuel cell applications. J Nanoparticle Res 2012;14:1104.

[102] Dager PK, Chanquía CM, Mogni L, Caneiro A. Synthesis of pure-phase Sr2MgMoO6 nanostructured powder by the combustion method. Mater Lett 2015;141:248–51.

[103] J Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Phys B 1993;192:55.

[104] Goldstein J, Newbury DE, Joy DC, Lyman CE, Echlin P, Lifshin E, et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. vol. 44. 2003.

[105] JEOL Ltd. Scanning Electron Microscope A To Z .website: http://www.jeol.com

[106] Sheehan JG. Electron Microscopy. FEI COMPANY; 1995.

[107] Bumbrah GS, Sharma RM. Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. Egypt J Forensic Sci 2016;6:209–15.

[108] Butler HJ, Ashton L, Bird B, Cinque G, Curtis K, Dorney J, et al. Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. Nat Protoc 2016;11:664–87.

[109] Pérez JL, Murillo R, Gómez R. Espectroscopías Infrarroja Y Raman. http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/Fam/EsRaman.pdf

[110] L. Mogni. Estudio de nuevos conductores mixtos para aplicaciones electroquímicas de alta temperatura. Tesis doctoral, Instituto Balseiro - Universidad Nacional de Cuyo, 2007.

[111] A. Caneiro A, P. Bavdaz, J. Fouletier and J.P. Abriata. Adaptation of an electrochemical system for measurement and regulation of oxygen partial pressure to a symmetrical thermogravimetric analysis system developed using a Cahn 1000 electrobalance. Rev Sci Instrum 1982;53:1072.

[112] Macdonald JR. Impedance spectroscopy: old problems and new developments. Electrochim Acta 1990;35:1483–92.

[113] Macdonald JR, Johnson W. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. In: Barsoukov E, Macdonald JR, editors. Impedance Spectrosocpy. Theory, Exp. Appl. Second, New Jersey: John Wiley and Sons; 2005, p. 606.

[114] Macdonald DD. Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy. Electrochim Acta 1990;35:1509–25.

[115] Barrera EW, Fernández O, Vera E, Ortíz CA. Simulación de funciones de transferencia para Epectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Revista Colombiana de Física 2006;38:1331–4.

[116] Gamry Instruments. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy n.d. http://www.gamry.com.

[117] Macdonald JR. Impedance spectroscopy. Ann Biomed Eng 1992;20:289–305.

[118] dos Santos-Gómez L, León-Reina L, Porras-Vázquez JM, Losilla ER, Marrero-López D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. Solid State Ionics 2013;239:1–7.

[119] Zhang L, Zhou Q, He Q, He T. Double-perovskites $A_2FeMoO_{6-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) as anodes for solid oxide fuel cells. J Power Sources 2010;195:6356–66. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.04.021.

[120] Vasala S, Lehtimäki M, Huang YH, Yamauchi H, Goodenough JB, Karppinen M. Degree of order and redox balance in B-site ordered double-perovskite oxides, $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). J Solid State Chem 2010;183:1007–12.

[121] Kong L, Liu B, Zhao J, Gu Y, Zhang Y. Synthesis of nano-crystalline $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ anode material by a sol-gel thermolysis method. J. Power Sources 2009;188:114–7.

[122] Vasala S, Yamauchi H, Karppinen M. Role of $SrMoO_4$ in Sr_2MgMoO_6 synthesis. J Solid State Chem 2011;184:1312–7.

[123] Bernuy−Lopez C. (**ICSD** Collection code no. **173121**)

[124] Graves C. Molybdate Based Ceramic Negative-electrode Materials for Solid Oxide Cells Transactions ECS 2010;28:173–92.

[125] Porto SPS, Scott JF. Raman spectra of $CaWoO_4$, $SrWoO_4$, $CaMooO_4$, and $SrMoO_4$. Phys Rev 1967;157:716–9.

[126] Jalili H, Heinig NF, Leung KT. X-ray photoemission study of Sr_2FeMoO_6 and $SrMoO_4$ films epitaxially grown on MgO(001): Near-surface chemical-state composition analysis. Phys Rev B 2009;79:1–8.

[127] Kumar P, Singh NK, Singh RK, Singh P. Influence of Ni/Mo ratio on structural and electrical properties of double perovskite system $Sr_2Ni_{1+x}Mo_{1-x}O_{6-\delta}$. Appl Phys A Mater Sci Process 2015;121.

[128] Siny IG, Tao R, Katiyar RS, Guo R, Bhalla a. S. Raman spectroscopy of Mg-Ta order-disorder in. J Phys Chem Solids 1998;59:181–95.

[129] Iliev MN, Abrashev M V., Litvinchuk AP, Hadjiev VG, Guo H, Gupta A. Raman

spectroscopy of ordered double perovskite La_2CoMnO_6 thin films. Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys 2007;75:1–6.

[130] Manoun B, Mirinioui F, Tamraoui Y, Solhy A, Yang W, Lazor P. Temperature and nickel substitution effects on the phase transitions in the $Sr_2Zn_{1-x}Ni_xWO_6$ ($0 \leq x \leq 1$) double perovskite. J Alloys Compd 2016;689:233–45.

[131] Ratheesh R, Wöhlecke M, Berge B, Wahlbrink T, Haeuseler H, Rühl E, et al. Raman study of the ordering in $Sr(B_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ compounds. J Appl Phys 2000;88:2813.

[132] Zhao F, Yue Z, Gui Z, Li L. Preparation, Characterization and Microwave Dielectric Properties of A 2 BWO_6 (A=Sr, Ba; B=Co, Ni, Zn) Double Perovskite Ceramics. Jpn J Appl Phys 2005;44:8066.

[133] Liegeois-Duyckaerts M, Tarte P. Vibrational studies of molybdates, tungstates and related c compounds-III. Ordered cubic perovskites A2BIIBVIO6. Spectrochim Acta Part A Mol Spectrosc 1974;30:1771–86.

[134] Navarro J, Frontera C, Rubi D, Mestres N, Fontcuberta J. Aging of Sr_2FeMoO_6 and related oxides. Mater Res Bull 2003;38:1477–86.

[135] Huang Y, Liang G, Croft M, Lehtima M, Karppinen M, Goodenough JB. Double-Perovskite Anode Materials Sr_2MMoO_6 (M = Co , Ni) for Solid Oxide Fuel Cells. Chem. Mater. 2009, 21, 2319–2326

[136] Li C, Wang W, Zhao N, Liu Y, He B, Hu F, et al. Structure properties and catalytic performance in methane combustion of double perovskites $Sr_2Mg_{1-x}Mn_xMoO_{6-\delta}$ Appl Catal B Environ 2011;102:78–84.

[137] Li C, Wang W, Xu C, Liu Y, He B, Chen C. Double perovskite oxides $Sr_2Mg_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$ for catalytic oxidation of methane. J Nat Gas Chem 2011;20:345–9. doi:10.1016/S1003-9953(10)60211-3.

[138] Sher F, Venimadhav A, Blamire MG, Dabrowski B, Kolesnik S, Attfield JP. Structural, magnetic and transport properties of $Sr_2Fe_{1-x}Mg_xMoO_6$ double perovskites. Solid State Sci 2005;7:912–9.

[139] McIntyre NS, Johnston DD, Coatsworth LL, Davidson RD, Brown JR. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Thin-Film Oxides of Cobalt and Molybdenum.

Surf Interface Anal 1990;15:265–72.

[140] Hagiwara M, Katsumata K, Renard JP. ESR study on the ground state properties of the S = 1 linear chain Heisenberg antiferromagnet. J Magn Magn Mater 1990;90–91:225–6.

[141] Hurdequint, H., Kouvel J.S MP. Electron spin resonance study of disordered Ni-Mn alloy. J Magn Magn Mater 1983;31–34:5–8.

[142] Zhang ZH, Wu SY, Xu P, Li LL. Theoretical studies of the EPR parameters for Ni2+ and Co+ in MgO. Brazilian J Phys 2010;40:361. .

[143] Weckhuysen BM, Verberckmoes AA, Uytterhoeven MG, Mabbs FE, Collison D, De Boer E, et al. Electron Spin Resonance of High-Spin Cobalt in Microporous Crystalline Cobalt-Containing Aluminophosphates. J Phys Chem B 2000;104:37–42.

[144] Verberckmoes AA. EPR di CoII Td easy-plane e easy-axis. Microporous Mesoporous Mater 1998;22: 165-78

[145] Jin Y, Chen X, Sun Q, Sheng N, Liu Y, Bian C, et al. Supporting Information Solvent-Free Syntheses of Hierarchically Porous. Chem A Eur J 2014; 1-11.

[146] Cooper SR, Dismukes GC, Klein MP, Calvin M. Mixed Valence Interactions in Di-p-oxo Bridged Manganese Complexes. Electron Paramagnetic Resonance and Magnetic. Journal Am Chem Soc 1978; (100:23): 7248-52 .

[147] Hureau C, Blondin G, Cesario M, Un S. Direct measurement of the hyperfine and g-tensors of a Mn(III)-Mn(IV) complex in polycrystalline and frozen solution samples by high-field EPR. J Am Chem Soc 2003;125:11637–45.

[148] Teutloff C, Schäfer KO, Sinnecker S, Barynin V, Bittl R, Wieghardt K, et al. High-field EPR investigations of MnIIIMnIV and MnIIMnIII states of dimanganese catalase and related model systems. Magn Reson Chem 2005;43:51–64.

[149] Jiang L, Liang G, Han J, Huang Y. Effects of Sr-site deficiency on structure and electrochemical performance in Sr_2MgMoO_6 for solid-oxide fuel cell. J Power Sources 2014;270:441–8. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.079.

[150] Zhu X, Wang H, Yang W. Structural stability and oxygen permeability of cerium lightly

doped $BaFeO_{3-\delta}$ ceramic membranes. Solid State Ionics 2006;177:2917–21.

[151] Sun XF, Guo RS, Li J. Preparation and properties of yttrium-doped $SrTiO_3$ anode materials. Ceram Int 2008;34:219–23.

[152] Dasgupta N. Crystal structure , thermal expansion and electrical conductivity. Mater Sci Eng 2002;90:278–86.

[153] Raffaele R, Anderson HU, Sparlin DM, Parris PE. Sr-doped La(Cr, Mn)O_3. Phys Rev B 1991;43:7991–9.

[154] Sehlin SR, Anderson HU, Sparlin DM. Electrical characterization of the (La,Ca)(Cr,Co)O_3 system. Solid State Ionics 1995;78:235–43.

[155] Dong X, Gardner P, Reitz TL, Chen F, Directorate P, Force A. Advances in Solid Oxide Fuel Cells VI: Ceramic Engineering and Science Proc. In: Ohji SMT, editor. P. Singh, New Jersey: Wiley; 2010, p. 31–41.

[156] Wang F, Zhong G, Luo S, Xia L, Fang L, Song X. Porous $Sr_2MgMo_{1-x}V_xO_{6-d}$ ceramics as anode materials for SOFCs using biogas fuel 2015;67:108–11.

[157] Baqué L. Preparación y Caracterización de Cátodos de Alto Rendimiento para Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia INTERMEDIA. Universidad Nacional de Cuyo - Instituto Balseiro, 2011.

[158] Greiner Y, Mascot M, Naa CF, Fasquelle D. Magnetic field effect on the electrochemical performance of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ cathodes. Appl Phys Lett 2016;109:0–4.

[159] Ralph JM, Rossignol C, Kumar R. Cathode Materials for Reduced-Temperature SOFCs. J Electrochem Soc 2003;150:A1518–22.

[160] Mogni L V, Yakal K, Chanquía C, Gao Z, Wang H, Caneiro A, et al. Study of Electrode Performance for Nanosized $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ IT-SOFC Cathode. ECS Trans 2015;66.

[161] Piao J, Sun K, Zhang N, Chen X, Xu S, Zhou D. Preparation and characterization of $Pr_{1-x}Sr_xFeO_3$ cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. J Power Sources 2007;172:633–40.

[162] Liu Q, Dong X, Xiao G, Zhao F, Chen F. A novel electrode material for symmetrical SOFCs. Adv Mater 2010;22:5478–82.