

## Análisis de cromitas de lantano de estructura perovskita con aplicación en ánodos para celdas SOFC

J.J. Alvarado Flores<sup>a,\*</sup>, M.L. Ávalos Rodríguez<sup>b</sup>, y J.V. Alcaraz Vera<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Francisco J. Mújica S/N, Col. Felicitas del Río, 58040, Morelia, Michoacán, México.

\*e-mail: doctor.ambientalista@gmail.com

<sup>b</sup>Instituto de Investigaciones Económicas y Empresariales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Francisco J. Mújica S/N, Col. Felicitas del Río, 58040, Morelia, Michoacán, México.

Received 26 May 2017; accepted 26 July 2017

Uno de los desafíos más importantes para avanzar en la tecnología de las celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), es el estudio y mejoramiento de las propiedades de materiales anódicos que las conforman. En este sentido la conductividad electrónica, porosidad, densidad de potencia, coeficiente de expansión térmico (TEC), densidad de corriente y estabilidad de los materiales; deben ser adecuadas para un uso eficiente a largo plazo. Con el objetivo de evitar problemas como la formación de carbón (hidrocarburo), intolerancia a impurezas de azufre, y cambios de volumen asociados a los ciclos redox, se han estudiado materiales alternativos al cermet YSZ/Ni como ánodo para celdas SOFC. Recientemente, se han publicado importantes avances en los materiales anódicos, como las cromitas de lantano, de estructura perovskita. Estos materiales han demostrado tener aceptable actividad catalítica para la oxidación de combustibles como el metano e hidrógeno, que pueden obtenerse en procesos térmicos de biomasa como la pirólisis y la gasificación, para aprovecharse en la tecnología de celdas de combustible SOFC. En este estudio se analizan los avances en la investigación de las cromitas de lantano, con énfasis en su aplicación para celdas SOFC.

*Descriptores:* Cromitas de lantano; celda de combustible SOFC; perovskita; energías renovables.

One of the most important challenges in advancing solid oxide fuel cell (SOFC) technology is the study and improvement of the properties of anodic materials that conform. In this sense the electronic conductivity, porosity, power density, coefficient of thermal expansion (TEC), current density and stability of materials; must be suitable for long-term efficient use. In order to avoid problems such as the formation of coke (hydrocarbon), intolerance to sulfur impurities, and changes in volume associated with redox cycles, alternative materials to the YSZ/Ni cermet have been studied as anode for SOFC cells. Recently, important advances have been made in the anodic materials, such as the chromites of lanthanum, of perovskite structure. These materials have been shown to have acceptable catalytic activity for the oxidation of fuels such as methane and hydrogen, which can be obtained in biomass thermal processes such as pyrolysis and gasification, to be exploited in SOFC fuel cell technology. This study analyzes the advances in the research of lanthanum chromites, with emphasis on their application to SOFC cells.

*Keywords:* Lanthanum chromites; SOFC fuel cell; perovskite; renewable energy.

PACS: 82.47.Ed; 72.80.Tm; 85.30.z

### 1. Introducción

La estructura básica de una celda SOFC está compuesta de dos electrodos (ánodo-cátodo) separados por un electrolito, el cual normalmente es un conductor iónico, tal como se ilustra en la Fig. 1 donde, son notables las diferencias en los mecanismos de transporte iónico en el electrolito. En la actualidad, existe una gran diversidad de tecnologías de celdas de combustible, que funcionan en una gama de temperaturas desde temperatura ambiente hasta más de 1000°C y a partir de distintos materiales. A pesar de que la celda SOFC fue inventada hace varias décadas y se ha utilizado más ampliamente en los últimos años, su comercialización se ha visto restringida debido a la alta temperatura de funcionamiento y la inconveniencia de utilizar hidrógeno(H<sub>2</sub>). Para bajar la temperatura de trabajo y utilizar los otros combustibles, como el gas natural, es imperativo fabricar nuevos y eficaces materiales anódicos. Las celdas SOFCs, son una atractiva opción principalmente en aplicaciones estacionarias debido a su al-

ta eficiencia eléctrica, baja emisión de gases contaminantes, funcionamiento silencioso y gran flexibilidad en el tipo de combustible utilizado. Adicionalmente, debido a que las celdas SOFC producen una gran cantidad de calor cuando generan electricidad, son especialmente interesantes al utilizarse en sistemas de co-generación particularmente en el entorno de uso doméstico e industrial. Debido a la variedad de celdas de combustible y su modularidad, estos dispositivos tienen la capacidad de cubrir una amplia gama de aplicaciones en la construcción desde un hogar familiar hasta todo un hospital [1].

Hoy en día, los avances en el desarrollo de las celdas SOFCs, dependen principalmente del tipo y estructura de los materiales que conforman al ánodo (oxidación del combustible), electrolito (conducción iónica), cátodo (reducción de oxígeno), interconectores y sellos. Respecto al electrodo anódico, el material fabricado a partir de zirconia estabilizada con itrio (YSZ) y níquel (30 %Ni) [2,3], es uno de los materiales más estudiados y sugeridos para su aplicación co-

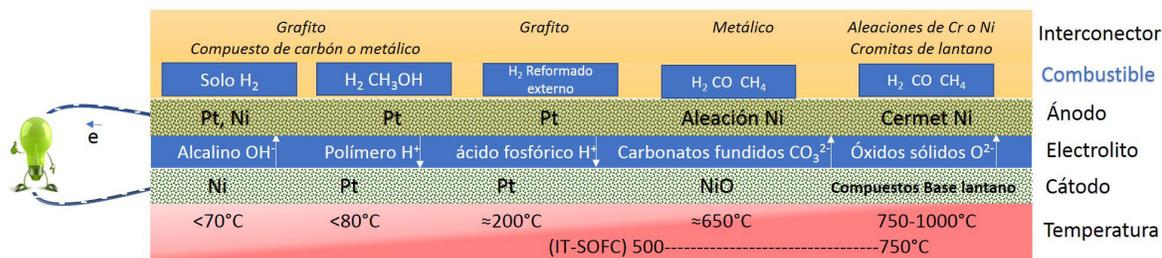


FIGURA 1. Clasificación de celdas de combustible de acuerdo a los materiales que la conforman y temperatura de funcionamiento.

mo ánodo. Otros materiales que se han destacado con el uso del níquel son los compuestos Ni-YSZ/YDC [4,5], Ni/SDC [6,7], Ni-Co/GDC, Ni-Fe/GDC [8,9] y BaO/Ni [Y10]. Sin embargo, debido a la elevada actividad catalítica del Ni, se forman depósitos de carbón en la superficie que reducen el rendimiento del electrodo anódico e importantes propiedades como la conductividad. Otra manera de evitar la formación de depósitos de carbón en la superficie del ánodo junto con el compuesto YSZ, es sustituir al Ni por otro metal como el cobre, que permite una menor actividad catalítica, menos depósitos de carbón, mayor estabilidad y conductividad [11]. Sin embargo, el cobre presenta problemas en la oxidación del hidrocarburo y por lo tanto la reducción en el rendimiento final de una SOFC [12]. Investigaciones recientes, han demostrado que la oxidación electroquímica directa de etanol, mejora la tolerancia al carbón al utilizar pequeñas cantidades de estaño (Sn) con Ni [13]. Otro material donde se ha considerado el cobre además del cerio (Ce), sin observar depósitos de carbono utilizando hidrógeno [14] y metano [15], es el cermet Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ demostrando mejor rendimiento y eficiencia en la oxidación electroquímica del combustible en comparación al compuesto Ni-YSZ. Algunos autores han optado por utilizar Ce dopado con samario (SDC). En este caso la incorporación del cobre a una matriz porosa tipo Ni/SDC, ha demostrado buenos resultados en densidad de corriente ( $P_{m\acute{a}x} = 317 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) en una atmósfera con metano a 600°C. En algunas investigaciones se ha considerado agregar entre 3 - 5 % de Rutenio (Ru) al ánodo NiO-SDC, obteniendo una densidad  $P_{m\acute{a}x} = 750 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 600°C en una atmósfera de metano [17]. También se ha demostrado que mediante la impregnación del 1 % en peso de paladio (Pd) sobre cerio, se obtiene un incremento en densidad de 20 a 280  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 700°C con metano [18].

Para una celda SOFC en funcionamiento, los requerimientos básicos que debe cumplir el ánodo son: alta estabilidad química (ambiente reductor) y mecánica, debe ser poroso para permitir el paso del gas reactivo hasta la triple frontera de fase (electrolito + ánodo + gas), elevada conductividad electrónica en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno ( $P_{O_2}$ ), aceptable compatibilidad térmica con el electrolito y los interconectores, alta cinética para el intercambio superficial de oxígeno, así como aceptables propiedades catalíticas para las reacciones anódicas [19,20]. En este sentido y en la búsqueda de mejores propiedades anódicas, una alter-

nativa al tradicional material Ni-YSZ y que ha sido ampliamente estudiada en las últimas décadas, son los óxidos mixtos de estructura perovskita [21]. De hecho, algunos de los ánodos más relevantes sugeridos por diversos investigadores, pertenecen a este tipo estructural incluyendo manganitas de cromo [22-24], titanatos [25-32], y dobles perovskitas como el material  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  [33,34]. En este estudio se pretende analizar los diferentes tipos de cromitas de estructura perovskita con potencial aplicación en celdas de combustible de óxidos sólidos.

## 2. La estructura perovskita

La estructura perovskita ideal es cúbica y pertenece al grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h$  [35]. Estos materiales poseen una estequiometría general formada por cationes tipo  $\text{ABO}_3$  (ver Fig. 2). Forman una gran familia de compuestos óxidos y se han utilizado ampliamente como catalizadores en reacciones de oxidación [36]. En la Fig. 2, se observan varios octaedros ubicados en las esquinas del cubo, el cual forma el esqueleto de la estructura y donde la posición central se encuentra ocupada por el catión A. Alternativamente, en el centro de cada octaedro se observa al catión B. Por lo tanto, esta es una súper-estructura con un armazón tipo  $\text{ReO}_3$  (trióxido de renio), construida por la incorporación de cationes tipo A, rodeados por octaedros de la forma  $\text{BO}_6$ . La estructura tipo  $\text{ReO}_3$ , ha sido de gran importancia como estructura huésped de donde se han derivado numerosos óxidos metálicos [37]. Hoy en día se conocen diversas desviaciones de la perovskita

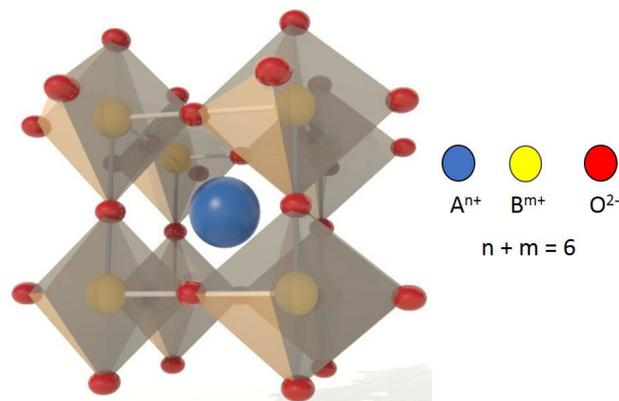


FIGURA 2. Estructura cúbica de la perovskita ( $\text{ABO}_3$ ).



bricado de zirconia estabilizada con itrio (YSZ). Actualmente, diversos investigadores afirman tal compatibilidad a partir de los materiales tipo perovskita al evaluar los diferentes parámetros de una celda SOFC en operación, así como el coeficiente de expansión térmico (TEC), de los electrodos compatible con electrolitos. Las perovskitas que contienen metales de transición (Fig. 3), son de particular interés debido a la disponibilidad de los múltiples estados de oxidación, lo cual facilita los procesos electrocatalíticos, además de proporcionar el adecuado mecanismo para la conductividad electrónica. En este sentido se pueden mencio-

nar ciertos elementos que cumplen con características redox como:  $\text{Cr}^{3+/4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+/4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+/4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+/4+}$ ,  $\text{Mo}^{3+/4+}$ ,  $\text{V}^{3+/4+/5+}$ ,  $\text{Nb}^{4+/5+}$ , etc. Los óxidos anódicos para celdas SOFC, se clasifican de acuerdo a su estructura cristalina y propiedades en fluoritas (base zirconia y cerio), rutilos, bronce-tungsteno, pirocloros, perovskitas y dobles perovskitas (ver Tabla II) [21]. Cabe mencionar que, en atmósferas reductoras, los iones metálicos de transición cambian a estados de oxidación más bajos, liberando electrones de manera más efectiva para el paso de corriente.

TABLA II. Conductividad eléctrica y resistencia a la polarización de óxidos anódicos de estructura perovskita y doble perovskita. Se indica entre paréntesis la temperatura en grados Celsius [21].

Composición	$\sigma/\text{Scm}^{-1}$		$\Omega\text{cm}^2$	
	Temp/Reducción	Temp/Oxidación	Temp/ $\text{H}_2$	Temp/ $\text{CH}_4$
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$	2.7 (900)			
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$	60 (900)			
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	0.03(900)			
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$			32 (850)	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$	3 (1000)	1 (1000)	Sinterizado en aire	
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$	3 (1000)	1 (1000)	Sinterizado en aire	
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$	4 (1000)	1.3 (1000)	Sinterizado en aire	
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$	16 (1000)	0.004 (1000)	Sinterizado en aire	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$	80 (1000)	0.004 (1000)	Sinterizado en $\text{H}_2$	
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$	200 (1000)	0.03 (1000)	Sinterizado en $\text{H}_2$	
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$	200 (1000)	0.01 (1000)	Sinterizado en $\text{H}_2$	
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$	360 (1000)	0.03 (1000)	Sinterizado en $\text{H}_2$	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$			510 (800)	
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$			350 (800)	
$\text{SrTi}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_3$			700 (800)	
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_3$	37 (800)			
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	45 (800)			
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$	13 (800)			
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	6 (800)			
$\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_3$	64 (800)			
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.32}\text{CrO}_3$			86 (850)	
$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$			21 (850)	
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_3$			5 (850)	30 (850)
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$			2 (850)	
$\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19}$	~30 (900)	$8.5 \times 10^{-4}$ (900)	3 (900)	9 (900)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$			256 (850)	
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$			51 (850)	
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	1.3 (900)	38 (900)	0.26 (900)	0.85 (900)
$\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	2.5 (930)	$3 \times 10^{-4}$ (930)		
$\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	2.5 (930)	$2 \times 10^{-4}$ (930)		
$\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	3.2 (930)	$2 \times 10^{-4}$ (930)		
$\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	3.1 (930)	$2 \times 10^{-4}$ (930)		
$\text{Ba}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	3.2 (930)	$1 \times 10^{-4}$ (930)		
$\text{Sr}_2\text{GaNbO}_6$	$9 \times 10^{-4}$ (900)	$7.8 \times 10^{-3}$ (900)		
$\text{Ba}_{0.6}\text{Mn}_{0.067}\text{Nb}_{0.933}\text{O}_3$	2.2 (930)	$4 \times 10^{-4}$ (930)		
$\text{Ba}_{0.4}\text{La}_{0.2}\text{Mn}_{0.133}\text{Nb}_{0.867}\text{O}_3$	0.2 (930)	$6 \times 10^{-4}$ (930)		

$Ba_{0.4}Sr_{0.2}Mn_{0.067}Nb_{0.933}O_3$	18. (930)	$4 \times 10^{-4}$ (930)	
$Ba_{0.6}Ni_{0.067}Nb_{0.933}O_3$	4.5 (930)	$5 \times 10^{-4}$ (930)	
$Ba_{0.4}La_{0.2}Ni_{0.133}Nb_{0.867}O_3$	2.4 (930)	$2 \times 10^{-4}$ (930)	
$Ba_{0.6}Mg_{0.067}Nb_{0.933}O_3$	1.3 (930)	$8 \times 10^{-5}$ (930)	
$Ba_{0.4}La_{0.2}Mn_{0.133}Nb_{0.867}O_3$	0.5 (930)	$2 \times 10^{-5}$ (930)	
$Ba_{0.6}Fe_{0.1}Nb_{0.9}O_3$	3.8 (930)	$1 \times 10^{-2}$ (930)	
$Ba_{0.4}La_{0.2}Fe_{0.2}Nb_{0.8}O_3$	1.1 (930)	$2 \times 10^{-4}$ (930)	
$Ba_{0.5}La_{0.1}Fe_{0.2}Nb_{0.8}O_3$	0.7 (930)	$3 \times 10^{-3}$ (930)	
$Ba_{0.4}Ca_{0.2}Fe_{0.1}Nb_{0.9}O_3$	1.2 (930)	$3 \times 10^{-3}$ (930)	
$Ba_{0.4}Sr_{0.2}Fe_{0.1}Nb_{0.9}O_3$	2.3 (930)	$4 \times 10^{-3}$ (930)	
$Ba_{0.6}In_{0.1}Nb_{0.9}O_3$	1.0 (930)	$1 \times 10^{-4}$ (930)	
$Ba_{0.4}Sr_{0.2}In_{0.1}Nb_{0.9}O_3$	1.5 (930)	$1 \times 10^{-4}$ (930)	
$Ba_{0.4}La_{0.2}In_{0.2}Nb_{0.8}O_3$	0.3 (930)	$2 \times 10^{-5}$ (930)	
$Ba_{0.6}Cr_{0.1}Nb_{0.9}O_3$	3.6 (930)	$2 \times 10^{-3}$ (930)	
$Ba_{0.6}Sn_{0.2}Nb_{0.8}O_3$	21 (930)	$3 \times 10^{-4}$ (930)	Los cerámicos mostraron señales de descomposición después de la medición
$SrCu_{0.4}Nb_{0.6}O_{2.9}$	Inestable	$1 \times 10^{-4}$ (900)	
$Sr_2Mn_{0.8}Nb_{1.2}O_6$	$8 \times 10^{-3}$ (900)	0.36 (900)	
$SrMn_{0.5}Nb_{0.5}O_{3-\delta}$	$6 \times 10^{-2}$ (900)	1.23 (900)	
$Gd_2(Ti_{0.5}Mo_{0.5})_2O_7$	11 (900)		

### 3. Análisis de cromitas de lantano de estructura perovskita

Los óxidos de estructura perovskita pueden acomodar gran cantidad de vacancias de oxígeno, de esta manera, algunas perovskitas son excelentes conductores iónicos (oxígeno). El pequeño sitio B (Fig. 2), en la perovskita permite introducir en la red cristalina diversos elementos de transición de la primera fila de la tabla periódica (Fig. 3). Tales elementos son multivalentes bajo ciertas condiciones y pueden ser una buena fuente de mejora para la conductividad eléctrica. De este modo, varias perovskitas presentan aceptable conductividad iónica y mixta. Tal conductividad es benéfica para el correcto desempeño del electrodo. Las perovskitas tipo-*p* son ampliamente consideradas para celdas SOFC y otras aplicaciones [44]. Dentro de los materiales más prometedores para electrodos anódicos se encuentran las cromitas, manganitas, vanadatos y los titanatos [45,46]. Las perovskitas del grupo de los lantánidos de la tabla periódica se han investigado en la catálisis de combustión de gases como CO y CH<sub>4</sub>. De tales óxidos, los materiales LnMnO<sub>3</sub>, LnFeO<sub>3</sub>, LnCoO<sub>3</sub> y LnNiO<sub>3</sub> poseen interesantes propiedades oxidativas en condiciones de reacción con CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>, mientras que el material LnCrO<sub>3</sub> es el menos activo (Ln = lantánido) [47]. De las perovskitas anteriores, el material LaCrO<sub>3</sub> fue el más estable a 1000°C en muy baja presión parcial de oxígeno (PO<sub>2</sub> ≈ 10-21 atm) mientras que las perovskitas LnMnO<sub>3</sub>, LnFeO<sub>3</sub>, LnCoO<sub>3</sub> y LnNiO<sub>3</sub> se descomponen a una PO<sub>2</sub> de 10<sup>-15</sup>, 10<sup>-17</sup>, 10<sup>-7</sup>, y 10<sup>-4</sup> atm respectivamente [48].

Inicialmente dentro de las cromitas de lantano, se estudió al compuesto LaCrO<sub>3</sub> como material anódico debido a su alta estabilidad en ambientes redox y conductividad electrónica en altas temperaturas. Sin embargo, varios estudios han demostrado que el dopaje del compuesto LaCrO<sub>3</sub> en los sitios A o B, puede influenciar significativamente sus propiedades electroquímicas. A pesar de que la sustitución de Ca y Sr en el sitio A demostró mejorar la conductividad eléctrica y actividad catalítica del material LaCrO<sub>3</sub>, una mejor estrategia para potenciar la actividad catalítica y conductividad iónica de oxígeno es el co-dopaje adicional del sitio B [49]. Las vacancias de oxígeno se pueden generar en alta temperatura y atmósfera reductora cuando se utilizan ciertos metales (V, Ni, Fe, Co, Mn o Cu) de transición en el sitio B.

#### 3.1. Comportamiento de cromitas frente al azufre

Una de las consideraciones más importante hasta el momento para una celda SOFC, es la mayor fiabilidad como generador de energía. Para este propósito, el desarrollo de un ánodo que resista la deposición de carbono, la re-oxidación y el envenenamiento por azufre, es altamente deseable. La tolerancia al azufre, es otra de las propiedades que presentan los óxidos anódicos de estructura perovskita al utilizar un combustible hidrocarburo [50]. Tal es el caso del material La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Cr<sub>y</sub>Mn<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> (LSCM) con sus diversas variaciones en el dopaje (*x*, *y*), ha demostrado un importante avance en investigación y desarrollo de perovskitas [51]. Por ejemplo, el compuesto La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> examinado en una atmósfera de metano, donde los resulta-

dos indican que este ánodo es estable tanto en aire como en combustible, mostrando aceptable actividad catalítica en la oxidación electroquímica. La densidad de potencia alcanzó los  $200 \text{ mWcm}^{-2}$  a  $900^\circ\text{C}$ <sup>22</sup>. Sin embargo, en otra investigación y al realizar más experimentos sobre el material  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.4, 0.5, 0.6$ ) como potencial ánodo para celdas SOFC y bajo atmósfera de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), se observó baja resistencia al azufre y baja conductividad electrónica. La conductividad aumentó al incrementar el contenido de Mn en todo el rango de temperatura ( $500\text{-}900^\circ\text{C}$ ). La estructura cristalina cambió 1 % en volumen de hexagonal (aire) a ortorrómbica ( $\text{H}_2$ ) en todas las composiciones. Se obtuvo resistencia de polarización anódica relativamente baja de solo  $0.17 \Omega\text{cm}^2$  a  $950^\circ\text{C}$  a una densidad de potencia de  $375 \text{ mWcm}^{-2}$ . La baja resistencia al azufre también pudo ser causada por la formación de las fases MnS,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  y  $\alpha\text{-MnOS}$ , que se formaron luego de 5 días de exposición en 10%  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ . Cabe mencionar que las fases decrecieron con el contenido de Cr [52]. Recientemente se han reportado otros trabajos relacionados al dopaje de la perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_3$  con Fe utilizando hidrógeno e hidrocarburos como combustible. Por ejemplo, el ánodo  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), el cual ha demostrado una semi-polarización inicial  $0.4 \Omega\text{cm}^2$  en hidrógeno a  $800^\circ\text{C}$  [53]. La composición anterior puede mantener un valor en densidad de potencia de hasta  $0.2 \text{ W/cm}^2$  por varios cientos de horas en operación y en contacto con 10 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  en el combustible ( $\text{H}_2:\text{CO}$  1:1), demostrando una excelente versatilidad. En otro intento por mejorar las propiedades electroquímicas y rendimiento electroquímico, se ha sintetizado la perovskita  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ , donde los autores reportaron una elevada densidad de potencia de hasta  $120 \text{ mW/cm}^2$  a  $750^\circ\text{C}$  [54]. En investigaciones recientes, también se ha realizado un análisis respecto al envenenamiento por azufre en el material  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3/\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ . En este caso se consideró 0.5 %  $\text{H}_2\text{S}$  + 99.5 %  $\text{CH}_4$  a  $850^\circ\text{C}$  por 120 horas. Cuando se llevó a cabo la polarización a  $-0.5\text{V}$ , la corriente anódica se redujo de  $0.233$  a  $0.2 \text{ A cm}^{-2}$  en un periodo de 10 h, mostrando una tasa de degradación del rendimiento de 1.4 %/hora, debido posiblemente a la reacción con azufre. De acuerdo al análisis por SEM y EDX, no se detectaron depósitos de carbón, sin embargo, a través de XRD, si se reportaron fases secundarias tipo MnS,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  y  $\alpha\text{-MnOS}$  [55].

### 3.2. Cromitas con cerio (Ce), hierro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru), calcio (Ca) y titanio (Ti)

La primera fila de los metales de transición como Fe, Mn, Co y Ni tienen la capacidad de formar pares redox y vacancias de oxígeno que facilitan la transferencia de iones y electrones. Tal es el caso de la perovskita ortorrómbica  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.85}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$  que demostró ser eficiente en la oxidación de metano [56]. Se han realizado otros esfuerzos para mejorar la conductividad elec-

trónica. Por ejemplo, se ha empleado un compuesto de estructura perovskita conformado por  $\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  y  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$  (CMF-LSFM) como ánodo para una celda SOFC que utilizó propano y butano como combustible, la cual proporcionó una densidad de potencia aproximada a  $1 \text{ Wcm}^{-2}$  a  $800^\circ\text{C}$  [57]. Tal densidad se obtuvo como resultado de la reducción del sobrepotencial y resistencia en el ánodo. Además, luego de 50 horas de exposición y a partir de espectroscopia Raman, no se observó la formación de carbón sobre el ánodo al utilizar propano y butano como combustibles. Las pruebas de conductividad eléctrica se realizaron en aire y  $\text{H}_2$ . Los resultados mostraron una mayor conductividad al utilizar aire ( $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1}) > 1$ ), lo cual se debe a las características conductoras del material LSFM, sin embargo, la conductividad disminuyó ligeramente en hidrógeno, lo cual sugiere que el material CMF si contribuyó a la conductividad total. Tales resultados demostraron una conductividad relativamente alta, pero es claro que aún no es suficiente para usar el material como electrodo. Otros investigadores, han utilizado  $\text{Cu}^0$  y Pt en conjunto con la perovskita  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ . En este caso la impregnación de una película porosa de cobre para mejorar la conductividad y la aplicación de una pequeña cantidad de platino sobre la superficie ( $0.24 \text{ cm}^2$ ) del electrodo para incrementar la quimisorción, mejoró sustancialmente la densidad de potencia hasta un valor aproximado de  $450 \text{ mW/cm}^2$  a  $800^\circ\text{C}$  y hasta  $520 \text{ mW/cm}^2$  a  $850^\circ\text{C}$  utilizando metano como combustible. Como en el caso anterior, no se detectaron depósitos de carbón. Sin embargo, por debajo de los  $750^\circ\text{C}$ , tal densidad de potencia disminuyó notablemente debido a la reducción del voltaje de circuito abierto [58]. De forma semejante, otros autores han empleado la impregnación de la perovskita tipo  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  con Cu (LSCM+Cu) y en vez de platino, se utilizó paladio (LSCM+Pd) [59]. Se menciona que tal método de impregnación es efectivo para mejorar el rendimiento del ánodo en metano e hidrógeno, debido al significativo incremento en conductividad eléctrica, así como en la reducción del sobrepotencial anódico. En esta investigación se menciona que los niveles óptimos de Cu y Pd son de 20 y 1.5 % en peso respectivamente. De esta manera para el material LSCM+Cu, la densidad de potencia mantuvo una variación entre  $860\text{-}480 \text{ mW/cm}^2$  en  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  a  $850^\circ\text{C}$ . Sin embargo, con la adición de 1.5 % de paladio en el ánodo LSCM+Pd, la densidad de potencia se incrementó de  $860 - 890 \text{ mW/cm}^2$  en  $\text{H}_2$  y de  $480 - 600 \text{ mW/cm}^2$  en  $\text{CH}_4$ . En este caso la adición de platino probablemente cambió el mecanismo de la oxidación del metano sobre el ánodo LSCM. Los autores mencionan que para este material no se observó que la deposición de carbón fuera un problema que afectara la conductividad, sin embargo, indican que se requiere mejorar la tolerancia al azufre en tales ánodos impregnados. Es importante recordar que el cobre presenta ciertos problemas como catalizador en la separación de enlaces C - H y C - C. Se ha recomendado que para obtener un buen rendimiento en la oxidación de hidrocarburos y reducir los depósitos de carbón, puede recurrirse al cerio (Ce) cuando se utiliza Cu [15,60].

Otras cromitas donde no se han observado la deposición de carbón son:  $\text{LaCr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{0.3}$  y  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (atmósfera de  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ;  $T < 900^\circ\text{C}$ ) [62]. En esta última se estimó una resistencia de polarización de 1.79 y  $1.15 \Omega\text{cm}^2$  en 5 %  $\text{H}_2$  Ar y  $\text{H}_2$  respectivamente, y a pesar de que se observó una actividad de reformado bastante buena, su rendimiento electroquímico es significativamente inferior a su análogo con manganeso ( $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ). Está claro que es posible mejorar las propiedades catalíticas de la perovskita  $\text{LaCrO}_3$ ; la conductividad eléctrica es una de ellas, mejorando a partir de la sustitución parcial del sitio A (La por Sr) en este compuesto, logrando hasta 20 S/cm en aire a  $1000^\circ\text{C}$  en el material  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$  [63].

Algunos autores han trabajado perovskitas con rutenio (Ru) debido a que es un buen candidato para la catálisis del reformado y el cracking de hidrocarburos. Sin embargo, existe la posibilidad de sublimación del óxido  $\text{RuO}_2$ . Para evitar pérdida de Ru, puede usarse la sinterización instantánea por microondas, tal es el caso del material  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCR). Recientemente se ha investigado la perovskita  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.82}\text{Ru}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  junto al compuesto  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$  (LSCR-GDC) como ánodo en una celda SOFC. En este material se obtuvo una densidad de potencia de  $185 \text{ mWcm}^{-2}$  en 0.7 V en gas de carbón hidratado, y de  $255 \text{ mWcm}^{-2}$  en 0.7 V en gas de carbón no hidratado. Sin embargo, tales densidades fueron menores al compararlas con la mezcla 90 %  $\text{H}_2$ -10 %  $\text{H}_2\text{O}$  ( $395 \text{ mWcm}^{-2}$  en 0.7 V), debido en parte a una menor tensión, así como a una mayor resistencia a la polarización del ánodo. De acuerdo a los autores, estos resultados indicaron que las SOFC que funcionan con gas de síntesis de carbón, generarán tensión y una densidad de potencia más bajas comparado con hidrógeno como combustible [65]. Recientemente se han estudiado las perovskitas  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCrNi18) + GDC y LSCrRu18 como ánodos en una celda SOFC. Para el material LSCrNi18, las pruebas en la celda, mostraron una mejoría gradual en la densidad de potencia durante las primeras 50 horas de operación, con un incremento de 120 a  $175 \text{ mW/cm}^2$ . El valor máximo fue de  $364 \text{ mW/cm}^2$  a  $800^\circ\text{C}$ ; los autores consideran que este material tiene una estabilidad relativamente baja después de 300 horas de funcionamiento. Para el compuesto LSCrRu18, la máxima densidad de potencia tuvo variaciones desde 125 a  $300 \text{ mW/cm}^2$  por 100 horas. De acuerdo a los autores, el rendimiento de la celda SOFC con el ánodo LSCrNi18 fue menor, lo cual se atribuye al tamaño de las partículas de níquel [66].

Dentro de los materiales tipo perovskita con cromo, también se ha estudiado la adición de Ca y Ti, por ejemplo, el material  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ . Uno de los aspectos más importantes en materiales para celdas SOFC es la compatibilidad de los componentes de la celda con el coeficiente de expansión térmico (TEC). Después de mediciones por dilatometría, se ha demostrado que el material  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  fue estable en ambientes redox. El TEC de los materiales  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  fue de

$10.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y  $11.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  respectivamente. En este caso la sustitución de cromo por titanio mantiene la estabilidad química, pero compromete la conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica del compuesto  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  tuvo una variación de  $2 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ , que es mucho menor a 0.1 S/cm, lo cual es requerido para un electrodo de celda SOFC [67]. Existe una extensa variedad de materiales perovskita con titanio denominados titanatos, que, en este caso, los autores hemos considerado para publicaciones futuras.

### 3.3. Cromita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM)

Debido a las propiedades redox del par catiónico  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  y a la cinética de reacción electroquímica, se considera que el manganeso (Mn), es un dopante más efectivo que el hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni). Se ha comprobado un excelente rendimiento anódico al incrementar el dopado con Mn hasta en un 50 %, tal es el caso del material  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM). Este material exhibe un rendimiento comparable al cermet anódico Ni-YSZ. Su resistencia de polarización en 5 %  $\text{H}_2$  fue de  $0.59 \Omega\text{cm}^2$  a  $850^\circ\text{C}$ ,  $0.51 \Omega\text{cm}^2$  a  $900^\circ\text{C}$  y de  $0.3 \Omega\text{cm}^2$  a  $950^\circ\text{C}$ . En metano ( $\text{CH}_4$ ), se obtuvo un valor de  $0.8 \Omega\text{cm}^2$  a  $900^\circ\text{C}$ . Este ánodo presentó una microestructura muy fina con un tamaño de partícula uniforme de menos de  $1 \mu\text{m}$  y porosidad del 30 %. Es importante mencionar que el TEC en atmósfera de aire fue de  $9.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , el cual es comparable a la zirconia estabilizada con itrio, YSZ ( $10.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y que su conductividad máxima fue de 38 S/cm con un valor de PO2 de  $10^{-10} \text{ atm}$ . Sin embargo, cuando la presión parcial de oxígeno se reduce, la perovskita presenta un comportamiento metálico [22].

También se ha reportado que la densidad de potencia para el ánodo ( $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}$ ) $_{0.9}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  en contacto con metano hidratado es de  $0.2 \text{ Wcm}^{-2}$  utilizando un voltaje de 0.5 V en  $900^\circ\text{C}$  [23]. Este material de estructura romboédrica, mostró un valor de densidad de potencia mayor en hidrógeno hidratado comparado con 5 %  $\text{H}_2$ , con valores de  $0.47 \text{ Wcm}^{-2}$  y de  $0.29 \text{ Wcm}^{-2}$  a  $900^\circ\text{C}$  [22]. En otro estudio, se reportó para el material anódico  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3/\text{YSZ}$  que la adición de la fase YSZ mejoró notablemente la adhesión en el material y redujo la resistencia de polarización entre  $2\text{-}3 \Omega\cdot\text{cm}^2$ . Tales materiales mostraron aceptable rendimiento en la reacción de oxidación con metano hidratado, observándose el mejor candidato con 50-60 % en peso de la perovskita LSCM y una resistencia a la polarización de  $2\text{-}3 \Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $850^\circ\text{C}$ , sin el uso de platino (Pt) o pasta de oro (Au) [68]. Se ha tratado de aumentar el rendimiento anódico través de la impregnación electrocatalítica de partículas de gadolinio dopado con cerio, GDC ( $4 \text{ mg/cm}^2$ ) sobre el ánodo  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ . En este estudio, a  $800^\circ\text{C}$  la resistencia de polarización fue de 0.12 y  $0.44 \Omega\text{cm}^2$  en  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  hidratados, respectivamente [69]. De igual forma, se ha realizado la impregnación con partículas de  $(\text{Gd/Ce})\text{O}_{2-\delta}$  en polvos de estructu-

ra  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y obtenidos por el método del citrato-EDTA. Se determinó que la composición óptima del compuesto anódico es de 33 % en peso de LSCM y 67 % en peso de GDC. Además, con una densidad de corriente de  $0.5 \text{ Acm}^2$ , se obtuvo un sobrepotencial en  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  hidratados a  $850^\circ\text{C}$  de 0.073 y 0.248 V, es decir una resistencia anódica de 0.146 y  $0.496 \Omega\cdot\text{cm}^2$  respectivamente, lo cual demostró que el ánodo LSCM/GDC es un buen candidato para la oxidación de  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  [70]. En otra investigación se ha realizado la impregnación de  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  con partículas de GDC como ánodo en una SOFC con cátodo como soporte tipo YSZ/LSM y electrolito de YSZ. Los resultados indicaron un incremento en la densidad de potencia desde 0.182, 0.419, 0.628 y  $0.818 \text{ Wcm}^{-2}$  en  $\text{H}_2$  y de 0.06, 0.158, 0.221 y  $0.352 \text{ Wcm}^{-2}$  en metano a 750, 800, 850 y  $900^\circ\text{C}$  respectivamente [71]. Se ha realizado la caracterización electroquímica de una SOFC considerando la perovskita  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  como ánodo, galato de lantano ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ ) como electrolito y como cátodo al material ( $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$ ) $_{0.9}\text{MnO}_3$  (PCM). Las pruebas se realizaron en una atmósfera de  $\text{H}_2$  humidificado y/o vapor de etanol como combustible, así como oxígeno como oxidante. Los autores reportaron una densidad de potencia máxima en  $\text{H}_2$  humidificado de 165, 99 y  $62 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 850, 800 y  $750^\circ\text{C}$  respectivamente, mientras que, en vapor de etanol, la densidad fue de 160, 101 y  $58 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  respectivamente. Los autores indican que no se observó una degradación significativa luego de 60 horas de funcionamiento de la celda, además que la deposición de carbón fue menor al utilizar etanol [72].

Actualmente se ha demostrado la posibilidad de usar la perovskita ( $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}$ ) $_{0.9}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  directamente como ánodo y como cátodo, siendo un eficiente y estable material en condiciones redox. Con esta propiedad en particular, fue posible la fabricación de una SOFC simétrica utilizando la perovskita en ambos electrodos y lograr un buen rendimiento. El material LSCM es estable y conductor tanto en atmósfera reductora como oxidante, por lo tanto, la celda SOFC puede utilizarse de manera reversible. En este caso se alcanzó una densidad de potencia de hasta  $230 \text{ mWcm}^{-2}$  en una atmósfera de 5 %  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$  hidratado y metano hidratado [73]. En otra investigación también se comprobó que, de hecho, las celdas SOFC en base a perovskitas tipo  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  ofrecen rendimientos prometedores con densidad de potencia entre 0.5 y  $0.3 \text{ W cm}^{-2}$  en  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  respectivamente a  $950^\circ\text{C}$ , pero debe mejorarse la estructura, por ejemplo, a través del uso de microesferas de polimetilmetacrilato (PMMA) lo cual puede conducir a una notable reducción de la resistencia específica de área, especialmente en atmósfera de metano [24].

Sin embargo, a pesar de las buenas propiedades antes mencionadas, uno de los principales inconvenientes que presenta la perovskita LSCM, es su comportamiento tipo-p y la baja conductividad electrónica que presenta en el rango de  $25.3\text{-}28.8 \text{ S cm}^{-1}$  y hasta  $1 \text{ S cm}^{-1}$  en aire e hidrógeno (10 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) respectivamente, en un rango de temperatura

de  $300\text{-}800^\circ\text{C}$ . Cabe resaltar que su energía de activación se encuentra entre 26.1 y 67.8 en aire e hidrógeno (10 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) respectivamente [74]. Lo anterior implica que en estas condiciones el colector de corriente es un problema para una SOFC utilizando este tipo de ánodo. Para tratar de mitigar este problema, se ha impregnado la perovskita LSCM con  $\text{Cu}^{75}$ ,  $\text{Ni}^{75}$ ,  $\text{Cu-Ni}^{77}$  y  $\text{Cu}$  con  $\text{Pt}$  pulverizado en el material y así mejorar el colector de corriente [56]. En este último caso la impregnación de  $\text{Cu}$ , para mejorar la conductividad del ánodo, así como el uso de una pequeña cantidad de platino sobre la superficie para incrementar la quimisorción, mejoró significativamente la densidad de potencia desde  $450 \text{ mWcm}^{-2}$  a  $800^\circ\text{C}$  hasta  $520 \text{ mW cm}^{-2}$  a  $850^\circ\text{C}$ , utilizando metano como combustible. Además, no se observó la deposición de carbono sobre la superficie. Sin embargo, la densidad de potencia se redujo drásticamente por debajo de los  $750^\circ\text{C}$  debido a la reducción del voltaje de circuito abierto (OCV). Con hidrógeno como combustible, se obtuvo una densidad de potencia de  $525 \text{ mWcm}^{-2}$  a  $800^\circ\text{C}$  y de  $840 \text{ mWcm}^{-2}$  a  $850^\circ\text{C}$ . A pesar de que tales pruebas confirman que el material puede utilizarse como conductor mixto iónico-electrónico en una celda SOFC, es necesario identificar un óxido que posea una cinética mayor respecto a la oxidación del combustible.

Cabe mencionar que la impregnación de pequeñas cantidades de paladio ( $\text{Pd}$ :  $0.10\text{-}0.36 \text{ mg/cm}^2$ ) en el ánodo  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{YSZ}$ , reduce significativamente la resistencia de polarización del electrodo, así como el sobrepotencial de polarización para la reacción de oxidación de metano hidratado (97 %  $\text{CH}_4\text{-}3 \text{ \% H}_2\text{O}$ ), promoviendo el intercambio y difusión de oxígeno, así como la descomposición de metano [78,79]. En este sentido también se ha estudiado la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.6}/\text{GDC}$  con la adición de nanopartículas de paladio. Los autores reportan que la resistencia del área específica (ASR), se redujo sustancialmente a 0.15 y  $0.23 \Omega\text{cm}^2$  en la reacción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  a  $850^\circ\text{C}$  respectivamente y no se detectaron depósitos de carbón. La reducción de la ASR más pronunciada en la reacción de oxidación de metano [80]. La co-impregnación de cobre como colector de corriente y de paladio como electrocatalizador en el ánodo  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ , es un efectivo método para mejorar su rendimiento tanto en  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ , e incrementar la conductividad eléctrica, así como reducir el sobrepotencial anódico. En este caso los niveles óptimos de cobre y paladio fueron de 20 y 1.5 % en peso respectivamente. El valor máximo de la densidad de potencia con la composición LSCM+20Cu se mantuvo en el rango de  $0.86\text{-}0.48 \text{ Wcm}^{-2}$  en  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  a  $850^\circ\text{C}$ . Con la adición de 1.5 % en peso de Pd, se alcanzó una densidad de potencia de  $0.89 \text{ Wcm}^{-2}$  en  $\text{H}_2$  y de 0.48 a casi  $0.6 \text{ Wcm}^{-2}$  en  $\text{CH}_4$ . Los autores mencionan que, probablemente la adición de Pd cambió el mecanismo en la oxidación del metano en los ánodos y aunque no se observaron depósitos de carbón, es necesario mejorar la tolerancia al azufre [57]. La tendencia de las investigaciones actuales en este tipo de perovskitas, es sintetizar materiales resistentes a la deposición de carbón junto al uso de metales

que permitan la aplicación directa de hidrocarburos. El papel de la perovskita LSCM, es mejorar significativamente la adhesión entre la capa conductiva (Pd-LSCM) y la capa catalítica (LSCM), así como proporcionar un adecuado colector de corriente [81]. Finalmente, mencionar que se han realizado importantes esfuerzos en el desarrollo de nuevas perovskitas con adiciones de titanio ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ ) y vanadio ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_3$ ) [83,84]. La actividad electrocatalítica para la oxidación del metano también se ha investigado en la perovskita  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{X}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCX; X = Ti, Mn, Fe, Co), observándose que la conductividad de los materiales disminuye en aire ( $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ti}$ ). En este caso la mayor densidad de potencia fue de  $250 \text{ mW/cm}^2$  en atmósfera de hidrógeno y utilizando el material LSCM-Fe [85]. En otra investigación, un análisis termogravimétrico demostró que el material  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0$  a  $1.0$ ) es estable en  $\text{H}_2$  hidratado a temperaturas por debajo de los  $900^\circ\text{C}$  así como ser activo catalíticamente en la oxidación de metano en una atmósfera tipo  $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-He}$  [86].

## 4. Conclusión

En este artículo se revisa el avance en el conocimiento de las cromitas de lantano de estructura perovskita como ánodos y con potencial aplicación en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). En términos generales, todavía hay mucho trabajo por hacer en el mejoramiento de propiedades, algunas tan importantes como la conductividad electrónica, densidad de potencia, coeficiente de expansión térmico (TEC) y la estabilidad en ambientes redox. A pesar de que la perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  se considera como uno de los materiales más promisorios, es imperativo aumentar su conductividad eléctrica para poder considerarse en aplicaciones comerciales. Finalmente, mencionar que hasta ahora las cromitas de lantano están confinadas en gran medida a celdas individuales soportadas por electrolitos. Para ser competitivos a escala industrial, se requiere de electrodos de alto rendimiento, para lo cual es necesaria una mayor investigación.

1. P. Kazempoor, V. Dorer, y A. Weber, *Int J Hydrogen Energ* **36** (2011) 13241-13249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.003>.
2. D. Dees, T. Claar, T. Easler, D. Fee, y F. Mrazek, *J Electrochem Soc* **134** (1987) 2141-2146. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2100839>.
3. C. Sun, y U. Stimming, *J Power Sources* **171** (2007) 247-260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.086>.
4. E. Murray, T. Tsai, y S. Barnett, *Nature* **400** (1999) 649-651. <http://dx.doi.org/10.1038/23220>.
5. J. Liu, B. Madsen, Z. Ji, y S. Barnett, *Electrochem Solid St* **5** (2002) A122-A124. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1473258>.
6. W. Zhu, C. Xia, J. Fan, R. Peng, y G. Meng, *J Power Sources* **160** (2006) 897-902. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.020>.
7. S. McIntosh, y R. Gorte, *Chem Rev* **104** (2004) 4845-4866. <http://dx.doi.org/10.1021/cr020725g>.
8. C. Cho, B. Choi, y K. Lee, *J Alloy Compd* (2012) 433-439. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.012>.
9. C. Cho, B. Choi, y K. Lee, *Ceram Int* **39** (2013) 389-394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.039>.
10. L. Yang *et al.*, *Nature communications* **2** (2011) 1-9. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1359>.
11. S. Park, J. Vohs, y R. Gorte, *Nature* **404** (6775) (2000) 265-267. <http://dx.doi.org/10.1038/35005040>.
12. R. Gorte, H. Kim, y J. Vohs, *J Power Sources* **106** (2002) 10-15. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)01021-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01021-7).
13. B. Farrell, y S. Linic, *Appl Catal B-Environ* **183** (2016) 386-393. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.002>.
14. C. Lu, S. An, W. Worrell, J. Vohs, y R. Gorte, *Solid State Ionics* **175** (2004) 47-50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.019>.
15. S. Park, R. Craciun, J. Vohs, y R. Gorte, *J Electrochem Soc* **146** (1999) 3603-3605. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1392521>.
16. Z. Wang *et al.*, *J Power Sources* **179** (2008) 541-546. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.040>.
17. T. Hibino *et al.*, *Electrochem Solid St* **5** (2002) A242-A244. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1508551>.
18. S. McIntosh, J. Vohs, y R. Gorte, *Electrochem Solid St* **6** (2003) A240-A243. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1613231>.
19. Y. Zhao *et al.*, *Int J Hydrogen energ* **38** (2013) 16498-16517. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.077>.
20. B.C.H. Steele, P.H. Middleton, y R.A. Rudkin, *Solid State Ionics* **40-41** (1990) 388-393. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90364-W](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90364-W).
21. S.P. Jiang, y S.H. Chan, *J Mater Sci* **39** (2004) 4405-4439. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000034135.52164.6b>.
22. S. Tao, y J. Irvine, *Nat mater* **2** (2003) 320-323. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat871>.
23. S. Tao, y J. Irvine, *J Electrochem Soc* **151** (2004) A252-A259. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1639161>.
24. J. Ruiz, J. Canales, J. Peña, D. López, y P. Núñez, *Electrochim Acta* **52** (2006) 278-284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.006>.
25. J. Ruiz *et al.*, *Nature* **439** (2006) 568-571. <http://dx.doi.org/10.1038/nature04438>.
26. O. Marina, M. Canfield, y J. Stevenson, *Solid State Ionics* **149** (2002) 21-28. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00140-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00140-6).
27. J. Canales, S. Tao, y J. Irvine, *Solid State Ionics* **159** (2003) 159-165. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00002-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00002-X).
28. J. Canales, J. Ruiz, J. Irvine, y W. Zhou, *J Electrochem Soc* **152** (2005) A1458-A1465. <https://doi.org/10.1149/1.1921747>.

29. A. Ovalle, J. Ruiz, J. Canales, D. Marrero, y J. Irvine, *Solid State Ionics* **177** (2006) 1997-2003. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.06.014>.
30. J. Ruiz *et al.*, *Phys Chem Chem Phys* **9** (2007) 1821-1830. <https://doi.org/10.1039/B617266K>.
31. R. Mukundan, E. Broscha, y F. Garzon, *Electrochem Solid St* **7** (2004) A5-A7. <https://doi.org/10.1149/1.1627452>.
32. J. Canales, M. Smith, J. Irvine, y W. Zhou, *Adv Funct Mater* **15** (2005) 1000-1008. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400362>.
33. Y. Huang, R. Dass, Z. Xing, y J. Goodenough, *Science* **312** (2006) 254-257. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1125877>.
34. D. Marrero, J. Peña, J. Ruiz, D. Pérez, M. Aranda, y P. Nuñez, *Mater Res Bull* **43** (2008) 2441-2450. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.032>
35. W. Moser, y J. Happel, *Catalytic chemistry of solid-state inorganics* (New York Academy of Sciences, 1976).
36. N. Lakshminarayanan, J. Kuhn, S. Rykov, J. Millet, y U. Ozkan, *Catal Today* **157** (2010) 446-450. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.037>.
37. B. Raveau, *P Indian Acad Sci A* **52** (1986) 67-101.
38. K. Gschneider, L. Eyring, y T. Roth, *J Electrochem Soc* **126** (1979) 464C-464C. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2128858>.
39. T. Ishihara, *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, (Springer Science & Business Media 2009). <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5>.
40. T. McColm, y J. Irvine, *Ionics* **7** (2001) 116-121. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02375477>.
41. J. Kim *et al.*, *Solid State Ionics* **143** (2001) 379-389. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00877-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00877-3).
42. Q. Liu, K. Khor, y S. Chan, *J Power Sources* **161** (2006) 123-128. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.095>.
43. H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, y T. Seiyama, *Appl catal* **26** (1986) 265-276. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82556-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82556-7).
44. H. Anderson, *Solid State Ionics* **52** (1992) 33-41. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90089-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90089-8).
45. S. Primdahl, J. Hansen, L. Grahl-Madsen, y P. Larsen, *J Electrochem Soc* **148** (2001) A74-A81. <https://doi.org/10.1149/1.1344519>.
46. G. Pudmich, B. Boukamp, M. Gonzalez, W. Jungen, W. Zipprich, y F. Tietz, *Solid State Ionics* **135** (2000) 433-438. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00391-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00391-X).
47. R. Doshi, C. Alcock, y N. Gunasekaran, *J Catal* **140** (1993) 557-563. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1105>.
48. T. Nakamura, G. Petzow, y J. Gauckler, *Mater Res Bull* **14** (1979) 649-659. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90048-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90048-5).
49. K. Kendall, y M. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications Elsevier* (2015).
50. H. Matsumoto, I. Nomura, S. Okada, y T. Ishihara, *Solid State Ionics* **179** (2008) 1486-1489. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.048>.
51. J. Alvarado, *Bol Soc Esp Ceram V* **56** (2017) 73-82. <https://doi.org/10.1016/j.bsecev.2016.09.003>.
52. S. Zha, P. Tsang, Z. Cheng y M. Liu, *J Solid State Chem* **178** (2005) 1844-1850. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.03.027>.
53. M. Chen, S. Paulson, V. Thangadurai y V. Birss, *J Power Sources* **236** (2013) 68-79. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.024>.
54. Y. Sun, N. Yan, J. Li, H. Wu, L. Luo y K. Chuang, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **8** (2014) 92-98. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2014.08.001>.
55. X. Chen, Q. Liu, S. Chan, N. Brandon, K. Khor y K.A., *J Electrochem Soc* **154** (2007) B1206-B1210. <https://doi.org/10.1149/1.2780866>.
56. R. Gupta, y C. Whang, *Solid State Ionics* **178** (2007) 1617-1626. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.10.013>.
57. T. Shin, S. Ida y T. Ishihara, *J Am Chem Soc* **133** (2011) 19399-19407. <https://doi.org/10.1021/ja206278f>.
58. J. Wan y J. Zhu, J. Goodenough, *Solid State Ionics* **177** (2006) 1211-1217. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.046>.
59. X. Lu y J. Zhu, *Solid State Ionics* **178** (2007) 1467-1475. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.09.001>.
60. R. Gorte, S. Park, J. Vohs, y C. Wang, *Adv Mater* **12** (2000) 1465-1469. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200010\)12:19<1465::AID-ADMA1465>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200010)12:19<1465::AID-ADMA1465>3.0.CO;2-9).
61. J. Sfeir *et al.*, *J Catal* **202** (2001), 229-244. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3286>.
62. S. Tao y J. Irvine, *Chem mater* **16** (2004) 4116-4121. <https://doi.org/10.1021/cm049341s>.
63. S. Simner, J. Hardy, J. Stevenson, y T. Armstrong, *Solid State Ionics* **128** (2000) 53-63. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00310-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00310-0).
64. L. Combemale, G. Caboche, y D. Stuerger, *J Solid State Chem* **182** (2009) 2829-2834. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.040>.
65. D. Bierschenk y S. Barnett, *J Power Sources* **201** (2012) 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.119>.
66. W. Kobsiriphat *et al.*, *J Electrochem Soc* **157** (2010) B279-B284. <https://doi.org/10.1149/1.3269993>.
67. X. Huang y W. Weppner, *J Chem Soc, Faraday T* **92** (1996) 2173-2178. <https://doi.org/10.1039/FT9969202173>.
68. S. Jiang, X. Chen, S. Chan, J. Kwok, y K. Khor, *Solid State Ionics* **177** (2006), 149-157. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.010>.
69. S. Jiang, X. Chen, S. Chan, y J. Kwok, *J Electrochem Soc* **153** (2006) A850-A856. <https://doi.org/10.1149/1.2179347>.
70. X. Chen, Q. Liu, K. Khor, y S. Chan, *J power sources* **165** (2007) 34-40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.075>.
71. X. Chen, Q. Liu, S. Chan, N. Brandon, y K. Khor, *Fuel Cells Bulletin* **2007** (2007) 12-16. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(07\)70261-4](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(07)70261-4).
72. B. Huang *et al.*, *J power sources* **167** (2007) 39-46. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.022>.
73. D. Bastidas, S. Tao, y J. Irvine, *J Mater Chem* **16** (2006) 1603-1605. <https://doi.org/10.1039/B600532B>.

74. S. Jiang, L. Liu, K. Ong, P. Wu, J. Li, y J. Pu, *J Power Sources* **176** (2008) 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.053>.
75. J. Alvarado, I. Espitia, y J. Espino, A. Reyes, *Bol Soc Esp Ceram V* **54** (2015) 198-208. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.08.001>.
76. A. Reyes, J. Alvarado, H. Esparza, M. Esneider, I. Espitia, y E. Torres, *Mater Chem Phys* **126** (2011) 773-779. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.12.045>.
77. J. Alvarado, M. Bocanegra, I. Espitia, E. Torres, y A. Reyes, *J Mater Sci* **47** (2012) 8118-8127. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6707-5>.
78. Y. Ye, T. He, Y. Li, E. Tang, T. Reitz, y S. Jiang, *J Electrochem Soc* **155** (2008) B811-B818. <https://doi.org/10.1149/1.2931518>.
79. S. Jiang, Y. Ye, T. He, y S. Ho, *J Power Sources* **185** (2008) 179-182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.099>.
80. A. Babaei, L. Zhang, S. Tan, y S. Jiang, *Solid State Ionics* **181** (2010) 1221-1228. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.06.042>.
81. S. Boulfrad, M. Cassidy, y J. Irvine, *Adv Funct Mater* **20** (2010) 861-866. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901456>.
82. M. Oishi, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, y T. Kawada, *J solid state chem* **181** (2008) 3177-3184. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.08.015>.
83. L. Mikkelsen, M. Chen, P. Hendriksen, Å. Persson, N. Pryds, y K. Rodrigo, *Surf Coat Tech* **202** (2007) 1262-1266. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.046>.
84. L. Mikkelsen, N. Pryds, y P. Hendriksen, *Thin solid films* **515** (2007) 6537-6540. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.195>.
85. N. Danilovic, A. Vincent, J. Luo, K. Chuang, R. Hui, y A. Sanger, *Chem Mater* **22** (2009) 957-965. <https://doi.org/10.1021/cm901875u>.
86. M. Stojanović, C. Mims, H. Moudallal, y Y. Yang, A. Jacobson, *J Catal* **166** (1997) 324-332. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1510>.