

Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)

J. Alvarado-Flores and L. Ávalos-Rodríguez

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Eléctrica,

Santiago Tapia 403. Morelia, Michoacán. México.

Tel.: +52 443 3223500 1115

e-mail: cedhryck@hotmail.com

Recibido el 23 de julio de 2012; aceptado el 29 de octubre de 2012

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), son reactores electroquímicos que pueden convertir directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica con gran eficiencia, pueden reducir sustancialmente la dependencia del petróleo y el impacto ambiental. La tendencia actual de la investigación en celdas SOFC, está dirigida al uso de los combustibles hidrocarburos disponibles, tales como el gas natural. Además, estas celdas presentan ventajas adicionales como por ejemplo el uso en alta temperatura para cogeneración o aplicaciones híbridas, así como la capacidad para el reformado interno. En este artículo se muestran los materiales más utilizados para la fabricación del ánodo, cátodo y electrolito que conforman las celdas SOFC.

Descriptores: Materiales; ánodo; cátodo; electrolito; celda de combustible de óxido sólido.

Fuel Cell Solid Oxide (SOFC), are electrochemical reactors that can directly convert the chemical energy of a fuel into electrical energy with high efficiency, can substantially reduce oil dependency and environmental impact. The current trend in SOFC research is directed to the use of available hydrocarbon fuels, such as natural gas. Moreover, these cells have additional advantages such as high temperature use in cogeneration or hybrid applications as well as for internal reforming capability. This article show the most commonly used materials for the manufacture of anode, cathode and electrolyte comprising the SOFC.

Keywords: Anode; cathode; electrolyte; solid oxide fuel cell.

PACS: 82.47.Ed

1. Introducción

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), son dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente la energía química de un combustible en electricidad y calor. Comparada con la generación actual de energía, la tecnología de las celdas de combustible presenta la opción de reducir la dependencia del petróleo y evitar el impacto de la contaminación sobre el medio ambiente. En un proceso convencional (motor de combustión interna), la energía química del combustible es transformada en energía mecánica, térmica y finalmente en electricidad. La transformación de la energía química en mecánica está limitada por la eficiencia del ciclo de Carnot, mientras que en las celdas de combustible la transformación electroquímica permite obtener eficiencias potencialmente mayores, ya que no requiere de etapas intermedias [1]. Las celdas SOFC adicionalmente presentan las ventajas como alta eficiencia, la habilidad para utilizarse en temperaturas altas así como el reformado interno. Estas celdas también se pueden transportar en unidades móviles de potencia auxiliar [2]. Las Celdas de combustible no producen emisiones de contaminantes. Aunque cuando se usan combustibles fósiles, como metano o gas natural, se produce CO₂ pero en cantidades mucho menores que con los motores convencionales. Su alta eficiencia hace que las cantidades emitidas de dióxido de carbono sean muy inferiores respecto a los sistemas de combustión interna; además, no emiten óxidos de nitrógeno. De-

bido a la gran variedad de materiales que se pueden utilizar es posible emplear diferentes combustibles, y al no presentar partes móviles, no producen ruido, ni requiere de un excesivo mantenimiento por no sufrir desgaste mecánico. La ausencia de ruido permite que se puedan colocar en un lugar cercano al que se consume la energía eléctrica; de esta manera se pueden realizar diseños a la medida debido a su gran modularidad. La celda electroquímica está formada por tres elementos principales: ánodo, electrolito y cátodo. En el ánodo se oxida el combustible (p.ej. hidrógeno, metano, gas natural, etc.) y los electrones circulan a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde son consumidos en el proceso de reducción de oxígeno. El tipo de iones transportados a través del electrolito depende del tipo de celda, siendo éstos generados/consumidos en los electrodos durante los procesos redox correspondientes. Actualmente, las celdas SOFC se han desarrollado en dos tipos de diseño principalmente; planar y tubular. La configuración tubular está compuesta de tubos conectados en serie o en paralelo. Un diseño propuesto por Siemens-Westinghouse el cual proporciona elevada densidad de potencia, ha mejorado en gran medida la conductividad electrónica y se espera utilizar para la producción automática [3]. El diseño planar está compuesto de placas rectangulares o circulares para facilitar el flujo de los reactivos, estos discos combinados en conjunto forman la celda. Los diseños planar y tubular se diferencian por las densidades de potencia que proporcionan [4]. Por ejemplo, las celdas de diseño tu-

bulares presentan elevada resistencia eléctrica debido a la distancia que los electrones deben recorrer. Sin embargo, este diseño, proporciona largos periodos de operación (por arriba de 69,000 horas en un solo tubo). Por otra parte, el diseño planar se considera más efectivo, sin embargo, el modelo planar es costoso comparado con el diseño tubular [5]. Tanto el diseño tubular como el planar, están constituidos por los componentes principales siguientes: electrolito, ánodo, cátodo interconector y sello. El electrolito es un óxido cerámico que generalmente se encuentra en el centro de la celda (aunque hay excepciones por ejemplo en celdas soportadas con metal poroso) para facilitar la generación de vacancias de oxígeno y transportar la carga iónica entre el cátodo y el ánodo. El cátodo y el ánodo son electrodos donde se realizan diferentes reacciones: el oxígeno se reduce a iones óxido consumiendo dos electrones en el cátodo y el combustible se reduce formando dos electrones en el ánodo. El interconector es la parte que se une al cátodo y protege al electrolito de la atmósfera reductora. Los sellos se utilizan en algunos diseños planares y su función es unir los componentes de la celda. El ánodo y el cátodo son porosos y facilitan el transporte de los reactivos y productos a través de los componentes. Cabe mencionar que también son necesarios colectores de corriente, así como hardware diverso para cubrir todos los requerimientos de la celda. Una consideración importante en ambos diseños planar y tubular es la reducir la temperatura de operación con el fin de reducir los costos de producción. Específicamente, para los diseños donde su temperatura oscila entre 850 y 1000°C (temperatura alta), se puede reducir entre 750 y 850°C (temperatura intermedia) o incluso entre 500 y 750°C (temperatura baja). Al reducir la temperatura, se pueden utilizar materiales más económicos por ejemplo los interconectores metálicos. Sin embargo, al reducir la temperatura, se requiere utilizar un electrolito más delgado lo cual requiere de una fabricación especial. Esto puede causar que la densidad de potencia se reduzca limitando el reformado interno de la celda. En la actualidad existen numerosos proyectos en Estados Unidos, Europa y Japón donde se plantea como objetivo una temperatura de trabajo de 400°C, todo ello a raíz del desarrollo de configuraciones soportadas en metal y la tecnología de capa delgada para la fabricación del electrolito. Sin embargo, algunos autores sugieren que temperaturas menores a 600°C no son muy recomendables debido a que se requiere una temperatura mínima de operación [6]. Existen algunas investigaciones destacadas sobre el uso de materiales típicos y configuraciones, así como las ventajas y desventajas de cada diseño, rendimiento, y aplicaciones potenciales [7-10]. Otras investigaciones están orientadas a las opciones de fabricación de las celdas SOFC realizando un análisis basado en la densidad de los componentes [11], así como una comparación de los costos en procesos selectos [12]. La información de otros procesos de fabricación se puede encontrar en algunos archivos selectos de revistas y/o memorias de congresos. Este artículo hace énfasis en los materiales para celdas SOFC, con el objetivo de facilitar la óptima selección de los mismos de acuerdo a las características antes mencionadas.

2. Taxonomía de los materiales para celdas SOFC

La Fig. 1, muestra los materiales para las celdas SOFC. A continuación se describen las características y materiales para el ánodo, cátodo y electrolito.

2.1. Materiales para el ánodo

El ánodo debe ser conductor electrónico para que se produzca el transporte de los electrones a través de un circuito externo, desde el ánodo hacia el cátodo. Debe ser estable en los ambientes reductores del combustible, y además, debe ser poroso para permitir el paso del gas reactivo hasta la triple frontera de fase electrolito + ánodo + gas), donde ocurre la reacción electrocatalítica. Al estar en contacto físico con el electrolito, debe ser compatible, desde el punto de vista químico, térmico y mecánico; además en la interfase la resistencia eléctrica debe ser muy baja para facilitar el transporte electrónico. Desde el punto de vista de compatibilidad térmica el ánodo y electrolito con frecuencia están formados por un compuesto (cermet YSZ+Ni). Generalmente se emplea Ni en lugar de cobalto, platino y otros metales nobles, debido a su bajo costo.

También ha presentado gran interés el cermet tipo Co/ZrO₂, ya que presenta afinidad al electrolito YSZ y alta tolerancia a los sulfuros. Sin embargo, debido al elevado costo, el cobalto no suele ser de uso común. Igualmente se han investigado los cermets Ru/ZrO₂ estabilizados ya que presentan actividad electrocatalítica pero mayor resistencia a la sinterización. En la actualidad los estudios se están centrando en el análisis de óxidos conductores mixtos, que presenten buena conductividad electrónica y alta actividad electrocatalítica para favorecer los sitios de reacción a lo largo de la superficie de los electrodos para aumentar su eficiencia, como es el caso de: CeO₂-Ln₂O₃ y Y₂O₃-ZrO₂-TiO₂ [13]. Otro tipo de materiales interesantes son las cromitas, tal como el LSCM (La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}) [14].

En general el ánodo debe de cumplir los siguientes requisitos:

1. Conductividad electrónica elevada ($\sim 100 \text{ S.cm}^{-1}$);
2. Conductividad iónica para permitir la oxidación del hidrógeno con los iones O²⁻ en la superficie del catalizador;
3. Estabilidad química a bajas presiones parciales de oxígeno (10^{-20} bar) y con el resto de componentes de la celda;
4. Elevada actividad catalítica en la reacción de oxidación de hidrógeno;
5. Coeficientes de expansión térmica similares al del resto de componentes;

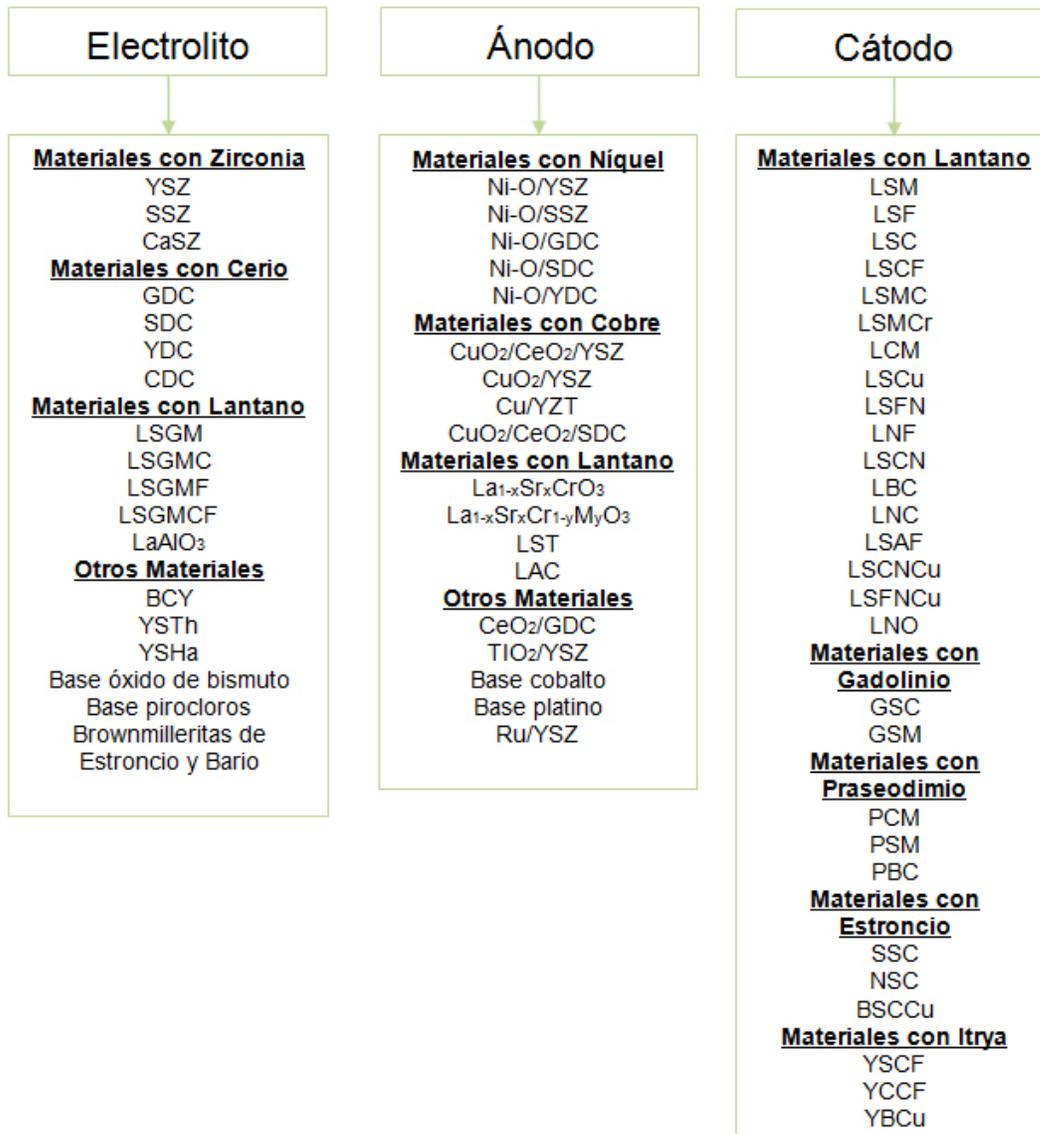


FIGURA 1. Materiales para el ánodo, cátodo y electrolito en una celda SOFC.

6. Evitar la deposición de carbón;
7. Triple frontera de fase suficientemente grande;
8. Estabilidad en medios reductores;
9. Puede ser lo suficientemente delgado para evitar pérdidas por transferencia de masa, pero lo suficientemente grueso para distribuir la corriente.

2.1.1. Materiales anódicos base Ni

De los materiales listados en la Fig. 1, se puede observar que el níquel es el material anódico más común, esto se debe a su costo relativamente bajo y a que cumple con la mayoría de los requerimientos para el ánodo. Generalmente, el níquel se encuentra en concentraciones de 40 a 60 % con la finalidad de ser compatible con la expansión térmica del material

YSZ. Además, para facilitar la transferencia de masa se recomienda que la porosidad sea entre 20 y 40 % [15]. A pesar de su popularidad, los ánodos de níquel se caracterizan por una serie de problemas. Por ejemplo, muestran baja compatibilidad con ciertos electrolitos [16] y algunos combustibles [17]. De hecho se ha demostrado que los ánodos de níquel exhiben posibles reacciones desfavorables con electrolitos de lantano [18] como se indica en la Tabla IV. En el caso del material LSGM, se han utilizado capas protectoras de CeO₂, GDC, o SDC [19]. Además los ánodos de níquel son difíciles de utilizar en metano y algunos otros hidrocarburos debido a la formación de fibras de carbono por encima de los 700°C [20]. Cabe mencionar que para el uso de estos combustibles, debe haber la cantidad suficiente de vapor para la reacción entre el agua y el gas, por ejemplo la relación vapor/metano debe ser mayor de 2 o 3 [21]. También, algunos investigadores han

encontrado que el contenido de azufre en los combustibles debe ser menor a 10 ppm [22], otros científicos sugieren que el níquel en alta temperatura es sensible al azufre en concentraciones tan bajas como 0.1 ppm [23]. Otro problema con el níquel es el daño estructural debido a la repetición del ciclo térmico calentamiento-enfriamiento [24].

Entre los ánodos de níquel, el material Ni-O/YSZ es el más popular aunque se ha demostrado que se reduce la expansión térmica, se controla el crecimiento de grano y se aumenta el área de la triple frontera de fase [25]. Investigaciones recientes han mostrado que con el ánodo Ni-O/SSZ se puede reducir el sobrepotencial y tener mayor estabilidad que el material Ni-O/YSZ cuando se trabaja con el combustible H_2/H_2O a $800^\circ C$ [26]. Más importante aún, es la baja resistencia de transferencia de carga asociada a la actividad electrocatalítica de Ni/YSZ [27]. El cermet Ni/YSZ es uno de los ánodos con mayor aceptación, ya que el Ni y la YSZ son esencialmente inmiscibles entre sí y no reaccionan en un amplio rango de temperaturas. Esto permite la preparación del compuesto NiO + YSZ mediante reacción en estado sólido y sinterizado convencional seguido de la reacción de reducción en H_2 . El ánodo Ni/YSZ anteriormente se aplicaba en el electrolito por medio del siguiente proceso. La solución de polvos de Ni se deposita sobre el electrolito, seguido del crecimiento de la YSZ entorno a las partículas de Ni mediante la técnica de deposición de vapor electroquímico (DVE). Cabe resaltar que, la conductividad eléctrica de Ni/YSZ depende fuertemente de la cantidad de Ni. En el desarrollo de las celdas SOFC, la microestructura del ánodo, ha sido objeto de una intensa investigación para disminuir el sobrepotencial [28]. El sobrepotencial del cermet Ni/YSZ es dependiente en gran medida de la cantidad de Ni. El efecto del Ni sobre el sobrepotencial anódico se ha documentado ampliamente [29]. Como se puede notar el ánodo debe cumplir varios requerimientos para poder ser usado. El ánodo Ni/YSZ presenta las siguientes desventajas: pobre estabilidad redox, poca tolerancia al azufre [30], deposición de carbón cuando se utilizan combustibles de hidrocarburos (CH_4) y aglomeración de níquel (coalescencia de granos), después de una operación prolongada. Especialmente la baja tolerancia a la deposición de carbón, hace a este material inapropiado para su operación en presencia de combustibles hidrocarburos [31]. En general, para resolver este problema se han desarrollado varios métodos. Por ejemplo se ha encontrado que manteniendo una temperatura de operación de hasta $750^\circ C$, se puede reducir considerablemente la formación de estos depósitos [32]. Otro material que ha demostrado aumentar la conductividad electrónica e iónica, actividad catalítica, estabilidad térmica y reducción de la formación de carbón con metano como combustible es el ánodo Ni-O/GDC [33]. También, otros investigadores han encontrado prominentes resultados utilizando una relación en volumen de 50:50 con el material Ni-O/SDC en una temperatura de sinterizado de $1250-1300^\circ C$ [34]. Finalmente, el material Ni-O/YDC utilizado en una proporción de volumen 65:35 a temperaturas por debajo de $650^\circ C$ ha mostrado buenos resultados [35].

2.1.2. Materiales anódicos base Cu

A pesar de que la aleación de cobre con níquel ha demostrado reducir la formación de carbón, lo central en las investigaciones recientes, ha sido remplazar al níquel por el cobre [36]. Los cermets de cobre son más baratos que los de níquel y han demostrado mayor resistencia a la deposición de carbón y mejor densificación con el ánodo YSZ [20]. Este comportamiento se ha descrito ampliamente por varios investigadores con los ánodos de Cu/CeO₂/YSZ, Cu/YSZ, y Cu/YZT. Por ejemplo el ánodo YSZ impregnado con cobre aumenta su rendimiento con la adición de CeO₂ debido a que este material mejora la conductividad iónica y electrónica así como la actividad catalítica para la oxidación del hidrocarburo [37]. También, se reportó que el porcentaje óptimo de cobre en peso es de 40% que casi el mismo que el níquel. Otra investigación mostró que el ánodo Cu/CeO₂/SDC en adición de un electrolito relativamente grueso ($380 \mu m$), tiene un comportamiento estable cuando se opera con C_4H_{10} entre 600 y $700^\circ C$ [38]. Cabe resaltar que el Cu no es tan buen electrocatalizador como el Ni, y se ha reportado que las densidades de potencia en electrolitos de YSZ para SOFC con ánodos base Cu son menores que en los ánodos con Ni. Además, el Cu tiene un punto de fusión relativamente bajo ($1083^\circ C$), y no es compatible con muchas técnicas estándar de fabricación para SOFC ya que operan a altas temperaturas. Una forma de incrementar la actividad y estabilidad de ánodos con Cu es realizando una aleación del Cu con un segundo metal que posea una actividad catalítica mayor, para lo cual el Ni puede ser una mejor opción [39]. Aleaciones de Cu/Ni a $800^\circ C$ en CH_4 , con una composición de 0, 10, 20, 50 y 100% de Ni, han demostrado un incremento en la densidad de potencia aunque se encontraron pequeños depósitos de carbón [40]. Este incremento es atribuido al aumento de la conductividad electrónica en el ánodo, con esto se muestran los beneficios de tener una pequeña cantidad de carbón para incrementar el rendimiento de la celda. También se ha observado que las propiedades de las aleaciones Cu/Ni son muy diferentes a cualquiera de los cermets base Cu o Ni. Del mismo modo se ha examinado el rendimiento de ánodos con mezclas de Cu y Ni o Cu y Co operando con H_2 y butano a 700 y $800^\circ C$, mejorando el rendimiento en H_2 a $973 k$ comparado con los ánodos base Cu, además de reducir la formación de carbón, comparado con los ánodos base Ni o Co.

2.1.3. Materiales anódicos base La

En relación a los ánodos de lantano, algunos investigadores sugieren que el material $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ es una alternativa con buena estabilidad, así como el cermet $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}M_yO_3$ (con $M = Mn, Fe, Co, Ni$) como una opción para mejorar las propiedades catalíticas [41]. Además, el cermet LST ($La_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$) ha mostrado buenas propiedades eléctricas y electrocatalíticas cuando se sinteriza con hidrógeno como combustible a $1650^\circ C$, esta material posee expansión térmica similar a YSZ [42]. Este material, es más resistente a la de-

gradación estructural debida al ciclo térmico en comparación con el ánodo Ni-O/YSZ. Otro material interesante por su capacidad de inhibir la formación de carbón es el ánodo LAC (LaACrO con A = Sr, Mg, Ca) pero disminuye la actividad electrocatalítica en atmósfera de metano puro [43]. Sin embargo, el futuro de los materiales anódicos tipo perovskita es relativamente incierto debido a su costo elevado y al sobrepotencial anódico el cual normalmente es pequeño comparado con los demás componentes de la celda. Además de los materiales como níquel, cobre y lantano para uso en ánodos en celdas SOFC también se han utilizado el cerio, titanio, cobalto y rutenio. Específicamente con el ánodo CeO₂/GDC se ha encontrado un buen rendimiento al obtenerse en uso un valor de 470 mWcm⁻² a una temperatura de 1000°C [44]. Este ánodo con 40-50 % de cerio, esta sustituido con gadolinio o un catión similar de tierras raras y mostró un comportamiento razonable entre la conductividad y la estabilidad dimensional. También, se ha explorado el ánodo TiO₂/YSZ [45]. A pesar de que este ánodo mejora la resistencia mecánica, la conductividad eléctrica disminuye con el contenido de titanio. El titanio también disminuye el efecto de la temperatura pero disminuye el coeficiente de expansión térmica del ánodo. Otros ánodos que han demostrado pérdidas de sobrepotencial bajo, alta resistencia a la deposición de carbón y adecuado crecimiento de grano son los materiales base rutenio, pero son tóxicos y relativamente costosos [46]. Cabe mencionar que existen otro tipo de ánodos, por ejemplo base cobalto, hierro y platino que son más caros y no muestran mejorías sustanciales en comparación al rendimiento que se obtiene con los ánodos de níquel [47]. Un artículo de revisión reciente describe las implicaciones de la selección de material para una celda SOFC incluyendo el tipo de combustible a utilizar [48].

2.1.4. Materiales anódicos base Ce

Otros materiales anódicos que se han propuesto para en celdas SOFC son los basados en cerio dopado, para SOFC que funcionan a bajas temperaturas [49]. Los materiales basados en CeO₂, muestran conductividad iónica y electrónica aceptable en atmosferas reductoras, debido a la reducción de Ce⁺⁴ a Ce⁺³. Además se creó que la excelente actividad catalítica de los materiales basados en CeO₂, se deriva de la formación y migración de vacancias de oxígeno asociado a la transición reversible de CeO₂-Ce₂O₃ [50,51]. Se ha reportado que los conductores iónicos basados en cerio [52] tienen elevada resistencia a la deposición de carbón, lo cual permite el suministro directo de hidrocarburo seco al ánodo. Sin embargo, el método más efectivo es la adición de Ni, Co y algunos metales nobles como Pt, Rh, Pd y Ru, los cuales son benéficos para las reacciones de reformado de los hidrocarburos, sobre todo para eliminar los enlaces C-H más fácilmente, especialmente es el caso del Ru [53,54]. Algunos autores [55] han estudiado electrolitos en películas delgadas basadas en óxido de cerio para SOFC, con un ánodo de Ru-Ni-GDC (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}), operado directamente con hidrocarburos, incluyendo metano,

etano y propano, a 600°C. Se encontró que el Ru como catalizador en el ánodo promueve las reacciones de reformado de los hidrocarburos que no reaccionaron por la producción de vapor y CO₂, lo cual evita interferencia del vapor y CO₂ en la difusión del gas de los combustibles. La densidad de potencia fue de 750 mWcm⁻² con metano húmedo, el cual se comparó con la densidad de potencia de hidrógeno (2.9 % vol.H₂O) con un valor de 769 mWcm⁻². Recientemente se reportó la combinación de Ru-CeO₂ como capa catalizadora en un ánodo convencional, el cual permite el reformado interno del iso-octano, lo cual lo hace un buen candidato para aplicaciones en celdas SOFC [56]. Las celdas de combustible que utilizan SDC (Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925}) como electrolito han proporcionado máximas densidades de potencia de 0.35 Wcm² a 570°C; este valor es comparable con otros electrolitos basados en SDC operados con H₂. Sin embargo, uno de los inconvenientes es que se reduce la velocidad de difusión del combustible en el ánodo, lo cual disminuye la densidad de potencia de la celda. Actualmente se ha mejorado la estructura de las celdas de combustible utilizando microesferas de CeO₂ como catalizador [57]. El rendimiento de la celda usando microesferas CeO₂-Ru se incrementó, obteniéndose una densidad de potencia arriba de 0.64 Wcm² a 600°C. El análisis con espectroscopía de impedancia electroquímica mostró que la cinética de las reacciones del ánodo en la celda con las microesferas de CeO₂-Ru, fue significativamente mayor [58]. Otros estudios [59] se han realizado con cerio Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (CGO) dopado con Gadolinio como ánodo a 900°C en 5 % de CH₄. El resultado reveló que este material es resistente a la deposición de carbón, además, la velocidad de reacción se controló por adsorción lenta del metano. Otro compuesto investigado es el Ru/CGO, combinado con un colector de corriente de Cu para la electro oxidación directa y reformado interno de propano en una celda de combustible a 750°C; en esta celda el rendimiento electroquímico se afectó significativamente debido resistencia a la polarización, la cual es cuatro órdenes de magnitud más grande que la obtenida para hidrógeno [60]. También se ha estudiado la oxidación electrocatalítica del metano sobre ánodos (0-10 % en peso de Pd-30 % en peso Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}-Ni) en una SOFC de una sola cámara con mezcla de metano y aire entre 450 y 550°C. Estos experimentos dedujeron que la adición de pequeñas cantidades de Pd en el ánodo promueve la oxidación del metano para formar hidrógeno y monóxido de carbono. A 550°C se alcanzó la máxima densidad de potencia de 644 Wcm⁻² con un electrolito SDC de 0.15 m de espesor [61]. También, se han investigado las propiedades del compuesto Cu-Cerio donde al sustituir el CeO₂ por una solución sólida de Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ ha mejorado la estabilidad térmica del ánodo, lo cual es usado para reducir la solución sólida comparada con la del cerio puro [62]. Recientemente, se han obtenido buenos resultados con el compuesto Cu-CeO₂-ScSZ (circonia estabilizada con escandio) usando etanol como combustible; con 21.5 % Cu-8.5 % CeO₂-ScSZ, se alcanzó una densidad de potencia de 210 mWcm⁻² además no se presentan depósitos de carbón en la a superficie del

ánodo, aunque el mecanismo de la oxidación del etanol no es muy conocido [63].

2.1.5. Materiales anódicos tipo perovskita

La perovskita es un mineral relativamente raro en la corteza terrestre. Se cristaliza en el sistema ortorrómbico. Fue descubierta en los Montes Urales de Rusia por Gustav Rose en 1839 y nombrada por el mineralogista ruso, L. A. Perovski (1792-1856). Actualmente son de gran interés para el desarrollo de ánodos para celdas SOFC, estos óxidos se representan con la fórmula ABO_3 (Fig. 2). En esta fórmula los sitios A y B representan cationes con una carga total de +6. Los cationes del sitio A de valencia más pequeña (como La, Sr, Ca y Pb, etc.) son más grandes y residen en los espacios más grandes de acuerdo a la coordinación con la que se presenta el oxígeno, los cationes del sitio B (como Ti, Cr, Ni, Fe, Co y Zr etc.) ocupan los espacios más pequeños del octaedro. La sustitución puede ser parcial o total de los cationes de A o B por cationes de diferente valencia. Cuando la valencia de los cationes del sitio A y B ($n+m$) asciende a menos de 6, la falta de carga se balancea por las vacantes en los sitios de oxígeno [64]. La Fig. 2 muestra la estructura típica de la perovskita cúbica ABO_3 . Recientemente, muchos nuevos compuestos con estructura tipo perovskita se han desarrollado como materiales anódicos en SOFC's. Investigaciones recientes ha reportado la perovskita $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, con deficiencia estequiométrica de oxígeno, rendimiento electroquímico comparable al cermet Ni/YSZ y buena actividad catalítica para la electro-oxidación del CH_4 a altas temperaturas. La resistencia a la polarización del electrodo se aproxima a $0.2 \Omega cm^2$ a $900^\circ C$ y con 97 % de H_2 y 3 % de H_2O . La eficiencia de oxidación del metano, es elevada sin necesidad de usar el vapor de H_2O . El ánodo es estable con aire, combustible H_2 , y en metano. Se ha demostrado la estabilidad en reacciones por lo tanto se superaron dos de las mayores limitaciones del ánodo Ni-YSZ. Sin embargo, el ánodo $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, presenta baja conductividad electrónica en atmósferas reductoras y no es estable con impurezas de azufre en el combustible [65], aun cuando esté impregnado con CuO para mejorar la conductividad electrónica en atmósferas reductoras lo cual ha dado baja eficiencia en tiempos de servicio prolongados [66]. No obstante, este trabajo es pionero en el uso de vacancias de oxígeno en la perovskita MIEC (mezcla de conductor iónico y eléctrico), con potencial aplicación en ánodos para SOFC. Esos óxidos tienen también un coeficiente de expansión térmica que es compatible con el electrolito de óxido sólido. Recientemente, se reportó una estructura doble perovskita $Sr_{1-x}Mg_xMn_xMo_{6-\delta}$, la cual se puede utilizar con gas natural a temperaturas de operación mayores a $650^\circ C$ y menores de $1000^\circ C$ con amplia estabilidad térmica y tolerancia al azufre. Este material se caracteriza por presentar vacancias de oxígeno y ser estable en atmósfera reductora [67]. La valencia mixta de la submatriz Mo(VI)/Mo(V) proporciona muy buena conductividad electrónica al aceptar electrones del hidrocarburo. Así como

un material MIEC puede aceptar electrones a medida que pierde oxígeno, también puede activar la oxidación de H_2 e hidrocarburos. Puede perder oxígeno mientras acepta electrones y esto se debe a la formación de los iones Mo(VI) y el Mo(V). Se ha obtenido una máxima densidad de potencia de $438 mW cm^{-2}$ para el ánodo $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$, a $800^\circ C$ utilizando CH_4 como combustible. Otros investigadores, han estudiado las características catalíticas y electroquímicas del ánodo $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O_3$ (LSCV) [68]. Ellos han encontrado que este material exhibe baja actividad catalítica en el reformado de CH_4 con vapor a $800^\circ C$, aunque es estable, presenta deposición de carbón. Cabe resaltar que cuando se añadió Ru al compuesto LSCV-YSZ, para mejorar el proceso de reformado interno, mostró ser un material prometedor. En otros estudios, utilizando el mismo material $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSCM) en el ánodo y el cátodo, y debido a sus propiedades electroquímicas en condiciones de oxidación y reducción, se han alcanzado densidades de potencia de 0.5 y $0.3 W cm^2$ a $950^\circ C$ usando H_2 y CH_4 como combustibles respectivamente [69]. El ánodo $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_3$ ($x=0.2, 0.3, 0.4$ and $y=0.02, 0.05$); empleando como combustibles hidrógeno y metano a 750 y $850^\circ C$ ha alcanzado mayores rendimientos electroquímicos cuando el dopado de Sr fue del 30 % y con variación de rutenio entre 0.02 y 0.05 [70]. Las propiedades electroquímicas se mejoraron considerablemente por el tipo de electrodo así como por el recubrimiento de una capa delgada de cerio de aproximadamente $5 \mu m$ en el electrolito. Cuando se utilizó un recubrimiento más grueso el rendimiento electroquímico se redujo. Asimismo, la resistencia a la polarización del electrolito YSZ/ CeO_2 a $750^\circ C$ fue de $3.7 \Omega cm^2$ con hidrógeno y de $40 \Omega cm^2$ con metano. De la misma manera se ha estudiado el compuesto $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ aunque con menor actividad catalítica que los compuestos de Ni. No se observó deposición de carbón cuando se uso vapor de metano [71]. También se ha investigado el ánodo $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-\delta}$ como conductor iónico eléctrico junto con el $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC), como conductor iónico así como una pequeña fracción de Ni en una celda con H_2 , CH_4 , C_3H_8 y C_4H_{10} como combustibles. Se encontró, un rendimiento comparable a los ánodos Ni-GDC con los combustibles hidrógeno, metano, propano y butano [72]. Para lograrlo, se requirió de 4 % en peso de Ni de este modo una pequeña cantidad de Ni mejoró el efecto electrocatalítico sin causar deterioro en la celda, además los ánodos no fueron afectados por la oxidación cíclica y la reducción. Algunos investigadores, han estudiado un ánodo de GDC con $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ (LSCM), libre de Ni usando gas metano. Esto se tradujo en grandes mejorías en la actividad electrocatalítica del ánodo durante la reacción de oxidación de metano (3 % H_2O) a $800^\circ C$ y una resistencia a la polarización en el electrodo de $0.44 \Omega cm^2$. Estos resultados son superiores a los obtenidos en el compuesto LSCM/YSZ [73]. Otro compuesto interesante para la oxidación directa de metano a temperatura intermedia con electrolito de cerio, es el ánodo $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (LSCFO-

CGO) con el cual se ha alcanzado una densidad de potencia de 0.17 Wcm^{-2} a 800°C . Este ánodo no mostró degradación en su estructura después de las pruebas electroquímicas, de la misma manera no se detectaron depósitos de carbón. Sin embargo, estudios en un reactor mostraron que después de un tratamiento térmico a alta temperatura con flujo de metano en seco, este material muestra modificaciones tanto químicas como estructurales. Esto debido al suministro continuo de aniones de oxígeno del electrolito al ánodo, derivado de la conductividad mixta del CGO a 800°C , la cual estabiliza la estructura de la perovskita cerca de la superficie del electrodo bajo condiciones de circuito [74]. El ánodo SrTiO_3 , ha sido estudiado ampliamente en relación a la estabilidad y conductividad. Cuando se dopa con La y Fe. Se ha encontrado que las propiedades físicas y de conducción son influenciadas en gran medida por su composición. Las composiciones que contienen La, muestran alta estabilidad al reaccionar con YSZ, así como un coeficiente de expansión térmica muy similar ($\sim 1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), en contraste con las composiciones libres del La. La eficiencia Faradaica para los compuestos $\text{Sr}_{0.97}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ muestran transferencia iónica en aire entre 5×10^{-3} a 4×10^{-2} y de 2×10^{-4} a 6×10^{-4} respectivamente y disminuye al bajar la temperatura. Se observó que, la sustitución de La por Sr, disminuye la conductividad iónica en aire [75]. El ánodo SrTiO_3 ha sido dopado con Itrio (SYT) y se ha estudiado su relación con la conductividad eléctrica, estabilidad de fase, comportamiento redox, coeficiente de expansión térmica, eficiencia de la celda, y compatibilidad química con YSZ y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (LSGM). Cuando se alcanzó la composición estequiométrica de $\text{Sr}_{0.86}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_{3-\delta}$, a una presión parcial de oxígeno de 10^{-19} atm , se obtuvo una conductividad eléctrica arriba de 82 Scm^{-1} a 800°C . También se observó un cambio reversible de la conductividad en los procesos de la oxidación y reducción. La resistencia a la oxidación se incrementó debido al reemplazo parcial de Ti con metales de transición como el cobalto. Este material tiene alta estabilidad estructural en un amplio rango de temperaturas (por encima de 1400°C) así como en presiones parciales de oxígeno ($1 \cdot 10^{-20} \text{ atm}$). No se observó cambio de fase en las mezclas de SYT con YSZ o LSGM al ser sinterizadas a 1400°C por 10 hrs. El coeficiente de expansión térmica del SrTiO_3 dopado fue compatible con el de YSZ y LSGM. Se obtuvo una densidad de potencia máxima de 58 mWcm^2 a 900°C [76]. Las perovskitas como las cromitas de lantano y titanatos sustituidos con iones de tierras alcalinas, presentan interesantes propiedades electroquímicas. La ocupación del sitio B, ofrece la posibilidad de la modificación de la celda variando los radios de Cr/Ti entre donante y receptor del dopaje. Se han investigado las propiedades eléctricas de el ánodo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, \dots, 1.0$). Se ha encontrado que el compuesto presenta un comportamiento de semiconductor tipo-p con $x \geq 0.6$ y con $x < 0.4$ tipo-n a 900°C y a presiones parciales de oxígeno entre 1×10^{-15} y $0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$. Los compuestos $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ cambian su conductividad tipo n a

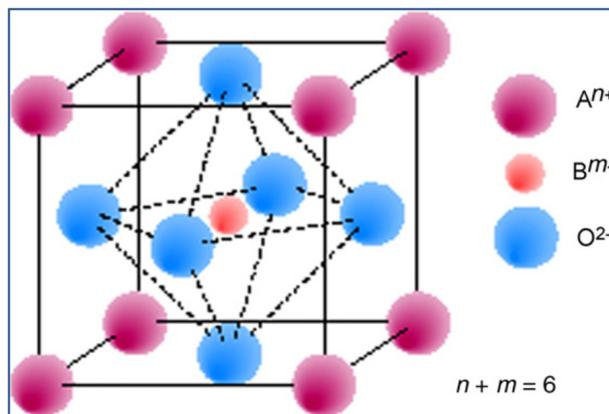


FIGURA 2. Celda unitaria de la estructura perovskita ABO_3 .

tipo p en el rango de presiones parciales de $p(\text{O}_2) < 10^{-10} \text{ Pa}$ y $p(\text{O}_2) < 10^{-5} \text{ Pa}$, respectivamente bajo condiciones de atmosfera oxidante. Para las composiciones con $x=0.5$, la conductividad cambia entre los tipos n y p. En condiciones reductoras se comportan como semiconductores tipo n, y en condiciones oxidativas como tipo p. Para flujos de gas Aire/ H_2 / H_2O y relación de presiones parciales de $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0.53$ a 900°C , se observó una conductividad máxima de 1 Scm^{-1} [77]. Otras investigaciones se han dirigido hacia perovskitas basadas en cromitas de lantano y titanato de estroncio, encontrándose lantánidos parcialmente sustituidos por elementos de tierras alcalinas y metales de transición como Cr, Ti, Fe o Co, los cuales muestran un amplio rango de propiedades físicas. En las composiciones con elevado contenido de Ti, se ha obtenido alta conductividad, pero en las ricas en cromo, la conductividad disminuyó (en condiciones de reducción). Un estudio de impedancia mostró actividad catalítica de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ durante la oxidación del hidrógeno. Pero el rendimiento del electrodo es todavía bajo comparado con los ánodos de Ni-YSZ [78]. Otro ánodo investigado es el $(\text{LaSr})\text{TiO}_3$ dopado con varios metales de transición (Ni, Co, Cu, Cr y Fe) y Ce; donde dopado con Ce, resulto ser el más efectivo, ya que reduce significativamente la resistencia a la polarización. También el Fe produce leves mejoras. Para el ánodo $(\text{La,Sr})(\text{Ti,Ce})\text{O}_3$, se obtuvo una resistencia a la polarización de $0.2 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ a 850°C y de $1.3 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ a 700°C en hidrógeno (3% H_2O) [79]. También se han investigado los ánodos de $\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_{3-3x/2}$ (Ln, La, Pr y Nd) [80] y BaTiO_3 dopado con Fe, en el cual se estudiaron las propiedades eléctricas [81]. Otro ánodo estudiado, es la perovskita de $\text{La}(\text{Sr})\text{Cr}(\text{Ru,Mn})\text{O}_{3-\delta}$, la cual mejora su actividad catalítica cuando se coloca Ru en el sitio B bajo condiciones de reformado de metano. Se considera estable, y no se han detectado depósitos de carbón después de 300 horas de operación en una mezcla reactiva que contiene más metano que vapor. También se ha demostrado que la sustitución del manganeso en el sitio B, acelera la oxidación electroquímica del hidrógeno, comparado con la cromita de estroncio dopada con lantano [82]. En estudios recientes, han sintetizado óxidos de

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ con adiciones de Ni (Ni-LSGM), para celdas SOFC [83] sin embargo, el sobrepotencial obtenido es alto y la eficiencia de la celda se redujo con el tiempo. Estudios de la interface ánodo-electrolito del NiO y LSGM sugieren que el rendimiento del ánodo puede ser mejorado, previniendo la formación de LaNiO_3 . Algunos investigadores han propuesto que exista conductividad electrónica mientras se mantiene la conducción iónica de óxidos metálicos, dopados con galato de lantano para utilizarlos como electrodos MIEC [84]. Ellos han encontrado que el material $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{ó V}$) proporciona elevada conductividad, así como mejor sinterización que el LSGM. Recientemente, se ha introducido un nuevo diseño para inducir la funcionabilidad y desarrollar celdas más eficientes que operan con CH_4 . Este diseño consiste en la sustitución del Ti en el óxido LaSrTiO_3 con Ga y Mn para inducir

la actividad redox y permitir una coordinación más flexible. Cuando se usa un ánodo de $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{37.5}$ se obtiene una densidad de potencia de 0.35 Wcm^{-2} a 950°C con CH_4 como combustible [85]. Además de las perovskitas, existen otros materiales anódicos utilizados para celdas tipo SOFC, por ejemplo, los óxidos cuya fórmula general es $\text{A}_2\text{BM}_5\text{O}_{15}$ (con $M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$, and A o $B = \text{Ba}, \text{Na}$, etc.) los cuales tienen la estructura tetragonal u ortorrómbica del bronce-tungsteno [86], los resultados obtenidos muestran alta conductividad electrónica cerca a 10 Scm^{-1} con presión parcial de oxígeno $p(\text{O}_2) = 10^{-20} \text{ atm}$ a 930°C [87]. Otros ánodos que también se han investigado para celdas SOFC, son los óxidos tipo pirocloro ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) [88-90]. Como se ha mencionado anteriormente, un aspecto importante en el ánodo de las celdas SOFC, es la eficiencia, la conductividad electrónica; para lograrlo, es necesario considerar, entre otros

TABLA I. Ejemplo de Materiales Catódicos

Siglas	Fórmula química representativa
Cátodos con lantano	
LSM	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.8$)
LSF	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ ($x \sim 0.8$)
LSC	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.6-0.8$)
LSCF	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.4, y \sim 0.2$)
LSMC	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.8$)
LSMCr	$(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})_{.91}\text{Mn}_y\text{Cr}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.7, y \sim 0.95$)
LCM	$\text{La}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.5$)
LSCu	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$ ($x \sim 0.2$)
LSFN	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x = 0.8, y = 0.8$)
LNF	$\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0.4$)
LSCN	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.6, y \sim 0.98$)
LBC	$\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.4$)
LNC	$\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0.4$)
Cátodos con gadolinio	
GSC	$\text{Gd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.8$)
GSM	$\text{Gd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.3-0.6$)
Cátodos con Itria	
YSCF	$\text{Y}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($y = 0.7, x \sim 0.3-0.8$)
YCCF	$\text{Y}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x = 0.2, y \sim 0.1-0.7$)
YBCu	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Cátodos con estroncio	
SSC	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$)
NSC	$\text{Nd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.8$)
BSCCu	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$
Cátodos con praseodimio	
PSM	$\text{Pr}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.65$)
PCM	$\text{Pr}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.7$)
PBC	$\text{Pr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$)

aspectos, la reducción al mínimo del azufre, debido a su importancia, se han desarrollado materiales tolerantes a tal elemento que funcionen como conductores electrónicos y que sean química y térmicamente estables para la oxidación de H_2S , H_2 y CO_2 . Por ejemplo los materiales $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ [91] $\text{YSZ}/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ ($\text{B} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ti}$) [92] y el $\text{Gd}_2\text{Ti}_{1.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_7$ los cuales han demostrado tolerancia al azufre [93].

2.2. Materiales para el cátodo

En el cátodo se reduce el oxígeno a iones de oxígeno. Normalmente funciona como soporte durante la fabricación de celdas tubulares. En las celdas de combustible tipo SOFC de bajas temperaturas, el cátodo frecuentemente limita la resistencia de la celda, debido a su elevado sobrepotencial: normalmente mucho mayor que el sobrepotencial del ánodo. Esto es producido por la elevada concentración de polarización y elevada energía de activación a baja temperatura [94]. Algunos requerimientos que debe cumplir el cátodo son los siguientes [95-99]:

1. Alta conductividad eléctrica;
2. Compatibilidad química con el electrolito;
3. Debe ser delgado y poroso (suficientemente delgado para evitar la pérdida de la transferencia de masa pero suficientemente grueso para la distribución de la corriente);
4. Estable en medios oxidantes;
5. Triple frontera de fase suficientemente grande;
6. Catalizar la disociación del oxígeno;
7. Alta conductividad iónica;
8. Adhesión a la superficie del electrolito;
9. Coeficiente de expansión térmica similar a los otros componentes de la SOFC;
10. Fabricación relativamente simple;
11. Usar materiales relativamente baratos.

La eficiencia del cátodo depende directamente de la temperatura, (menos que el electrolito), del tamaño de grano, de la microestructura, así como del proceso de deposición. En la Tabla I, se muestra información adicional para los materiales presentados en la Fig. 1. Actualmente, existe una gran variedad de materiales para utilizarse como cátodos en celdas de combustible tipo SOFC.

2.2.1. Materiales catódicos base La

Entre los materiales utilizados se encuentran el LSM ($\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.8$)), el LSF ($\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ ($x \sim 0.8$)), así como el SSC ($\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$)); específicamente el LSM y el LSF. El LSM es el cátodo más popular para celdas SOFC de alta temperatura, debido a su estabilidad con los electrolitos de zirconia. Para este cátodo, la perovskita de LaMnO_3 (ABO_3) es dopada con cationes en los sitios respectivos A y B. Generalmente, el sitio A es dopado con calcio (10-30 % mol) y estroncio (10-20 % mol) [100]. Se ha observado una disminución en la conductividad eléctrica, si las concentraciones de estroncio son demasiado bajas. Además, el LSM se ha mezclado con YSZ ($(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08 - 0.1$)) para aumentar la triple frontera de fase y los sitios de reacción, y así, reducir significativamente la polarización del electrodo [101]. El LSM también se ha mezclado con platino para incrementar los porcentajes de reducción de oxígeno [100]. Para el LSM y otros cátodos basados en lantano, la compatibilidad con los electrolitos de YSZ es particularmente importante, ya que el LSM reacciona con el YSZ a temperaturas cercanas a los 1300°C [102,103]. Similarmente, los electrolitos tipo YSZ, solo son compatibles con el LSM a temperaturas por debajo de los 1200°C [104] y con un contenido de estroncio menor al 30 % [123]. Algunos autores han observado que el rendimiento se incrementa colocando una capa sobre el cátodo LSM de electrolito tipo SDC ($\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0.8$, $y \sim 1.9$)) [105]. Para un cátodo del tipo LSM/YSZ, se ha propuesto el tipo LSM/GDC, el cual es un compuesto en forma de capas con interface electrolito-cátodo y alto rendimiento a temperaturas bajas [106]. A pesar de su baja conductividad eléctrica [107], el cátodo LSF es uno de los mejores candidatos para remplazar al cátodo LSM entre 650 y 800°C [108]. Investigadores del PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) han centrado su interés en los cátodos tipo LSF con cationes en el sitio B de cobalto (LSCF), níquel y manganeso, para mejorar la estabilidad química así como la densidad de potencia [109]. Además, en celdas SOFC de bajas temperaturas, el cátodo LSF, ha mostrado mejores propiedades que el LSM debido al sobrepotencial. Por ejemplo, el sobrepotencial del LSM a 1000°C es $1 \Omega\text{cm}^{-2}$ pero incrementa a $2000 \Omega\text{cm}^{-2}$ a 500°C [110]. Actualmente se ha utilizado por Delphy en sus unidades de energía a hidrógeno rompiendo el esquema comercial del cátodo LSM. El resto de los cátodos a base de lantano, han mostrado algunas mejoras de conductividad y estabilidad respecto a los cátodos LSM y LSF. Específicamente, el cátodo LSC ($\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \approx 0.6 - 0.8$)), es un candidato para reducir la temperatura de la celda ya que proporciona mayor conductividad que el LSM, así como, mayor densidad de potencia cuando se acopla con el electrolito tipo LSGM [111,112]. Sin embargo, algunos investigadores sugieren que el LSC es mejor utilizarlo con electrolitos de cerio con una capa protectora de cerio, debido a los problemas que se presentan por la expansión térmica y reactividad con la zirconia [113-115].

En general, la estabilidad del LSC esta obstaculizada por la difusión del cobalto y pérdida de fase (a 750°C), además, presenta problemas de agrietamiento después del sinterizado [111,116,112,117] Actualmente, uno de los ánodos que proporciona un mayor rendimiento en una celda tipo SOFC, es el LSCF $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \approx 0.4$, $y \approx 0.2$), con un electrolito tipo GDC ($\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \approx 0.8$, $y \approx 1.8$)), debido a su alta estabilidad [118] y compatibilidad con su expansión térmica [119]. El compuesto LSCF reacciona con la zirconia cuando se eleva la temperatura, pero si se deposita una capa de YDC ($\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \approx 0.8$, $y \approx 1.96$)) se puede compensar este problema [120,121]. Al igual que el LSC $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \approx 0.6 - 0.8$) el LSCF no reacciona con electrolitos que contengan cerio ya que tiene un coeficiente de expansión térmica similar y proporciona un excelente potencial a temperaturas más bajas [122-124]. Se han demostrado algunas mejoras utilizando otros cátodos de lantano. Específicamente el LSMC ha mostrado un incremento en la conductividad iónica y eléctrica sobre el LSM, aunque todavía existen problemas con el coeficiente de expansión térmica cuando son utilizados con electrolito de YSZ (ZrO_2) $_{1-x}$ (Y_2O_3) $_x$ ($x \approx 0.08 - 0.1$), también se ha detectado la formación de fases secundarias con alto contenido de cobalto [125-127]. Otro cátodo es el LSCN $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \approx 0.6$, $y \approx 0.98$), el cual se ha puesto de manifiesto por su buen desempeño con el electrolito GDC [128], aunque se ha encontrado que la resistencia incrementa rápidamente a temperaturas por debajo de los 800°C [129] y se ha cuestionado su estabilidad térmica [130]. El cátodo LSFN $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x = 0.8$, $y = 0.8$), es un buen candidato por su estabilidad a 1400°C cuando la cantidad de hierro es mayor a 0.5 [131,132] y mejor que el LSM en relación a la generación de óxidos tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [133,134]. El LSCu ($\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$ ($x \approx 0.2$)) no reacciona con YSZ, además tiene excelente conductividad electrónica y baja polarización aproximadamente ocho órdenes de magnitud menos que el cátodo tipo LSM en condiciones similares [135]. Existen otros materiales con los cuales no se han alcanzado mejoras apreciables, por ejemplo los tipo: LNC $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x \approx 0.4$), LSAF $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Al}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \approx 0.8$, $y \approx 0.2$), LSCN-Cu $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Cu}_z\text{O}_3$ ($x \approx 0.8$, $y \approx 0.8$, $z \approx 0.05$) y LSFNCu $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Cu}_z\text{O}_3$ ($x \approx 0.8$, $y \approx 0.8$, $z \approx 0.05$). Se ha encontrado que el LNC reacciona más perjudicialmente con YSZ que con las mayorías de las perovskitas [136]. También, el LSAF ha mostrado menor conductividad iónica y eléctrica que el LSF [137]. Los cátodos tipo LSCNcu y LSFNCu tienen relativamente grandes áreas de resistencia sobre los electrolitos tipo YSZ [123]. No se ha encontrado información suficiente sobre el rendimiento de LNF y LSCN.

2.2.2. Materiales catódicos base Pr

Existen algunos otros materiales como los basados en praseodimio (Pr), en lugar del lantano, lo cual ha mostrado

una disminución en el sobrepotencial del cátodo así como elevada actividad catalítica [138]. Específicamente el PCM $\text{Pr}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x=0.7$), ha mostrado elevada conductividad eléctrica, bajo potencial en el cátodo, baja reactividad en el electrolito de YSZ y expansión térmica similar. Se ha encontrado que el PCM reacciona formando $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ o SrZrO [139]. El cátodo PBC $\text{Pr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \approx 0.5$) ha mostrado potencial aplicación a baja temperatura con el electrolito tipo BCY $\text{BaCe}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \approx 0.25$) [140].

2.2.3. Materiales catódicos base Sr

Algunos cátodos de estroncio incluyen el SSC, NSC, y BSC-Cu. Específicamente, el SSC ha mostrado tener mayor conductividad iónica que el LSM y similar al LSCF, el cátodo tipo SSC no tiene el mismo rendimiento que el GSC y el NSC, ya que reacciona con YSZ y SSZ a temperaturas mayores de 900°C [141]. El SSC también presenta gran área de resistencia con YSZ, esto limita su aplicación en alta temperatura [142]. Es importante resaltar que el samario es costoso, por lo tanto, no es deseable desde este punto de vista [143]. El cátodo tipo NSC ha mostrado potencial con aplicación en baja temperatura ya que presenta una resistencia similar al cátodo GSC con un electrolito de GDC. Recientemente se sintetizó el ánodo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) con potencial aplicación para reducir la temperatura de operación en las celdas tipo SOFC; a este material se le incorporó una delgada película de cerio dopado, con la cual se obtuvieron elevadas densidades de potencia (1010 mWcm^{-2} y 402 mWcm^{-2} a 600 y 500°C respectivamente), con hidrógeno humidificado y aire; además se demostró que el material BSCF, funciona en celdas SOFC de una sola cámara. La elevada potencia de este cátodo se debe a la alta difusión de oxígeno a través del material [144].

2.2.4. Materiales catódicos base Gd

Existen otros materiales catódicos como los de Gadolinio, los cuales incluyen al GSC $\text{Gd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \approx 0.8$) y al GSM $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 0.3-0.6$). El GSC es buen prospecto para baja temperatura debido a que existen muy pocas posibilidades de tener una reacción desfavorable con GDC. El cátodo tipo GSC presenta un sobrepotencial a una temperatura de 800°C, cerca del orden de magnitud del LSM a 1000°C [145]. Se ha demostrado que cuando aumenta el estroncio, el GSC reacciona con YSZ para formar SrZrO_3 . Si se elimina el estroncio, la reacción SrZrO_3 se puede evitar pero a temperaturas cercanas de los 1000°C; además se forma el óxido $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [145]. A pesar de estas complicaciones se habla del GSC como material prometedor para usarse con GDC, debido a que presenta baja resistencia a 700°C. Un segundo cátodo de gadolinio es el GSM, el cual no reacciona con el electrolito GDC pero si con YSZ [146]. Su coeficiente de expansión térmica es más compatible con YSZ y con GDC que con el tipo LSM pero incrementa con el aumento en la cantidad de Sr [146].

2.2.5. Materiales catódicos base Y

Los cátodos de Itria, se dividen en YSCF ($Y_{(1-x)}Sr_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$ ($y=0.7$, $x \approx 0.3-0.8$)), el YCCF ($Y_{(1-x)}Ca_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$ ($x=0.2$, $y \approx 0.1-0.7$)), y el YB-Cu ($YBa_2Cu_3O_7$). El tipo YSCF se considera bueno en el rango de temperaturas intermedias (800°C) con un electrolito de SDC $Ce_xSm_{1-x}O_y$ ($x \approx 0.8$, $y \approx 1.9$). El cátodo YSCF presenta un sobrepotencial más bajo que el tipo LSC pero reacciona con el YSZ y presenta mayor sobrepotencial que el SCF [147]. El cátodo YCCF ha mostrado mayor reducción de oxígeno comparado con el LSM, aunque no reacciona favorablemente con YSZ [148]. Finalmente el cátodo tipo YBCu ha mostrado baja energía de activación en celdas de combustible de baja temperatura, sin embargo, no se han encontrado estudios posteriores [102].

2.2.6. Materiales catódicos base perovskita ($ABO_3 - A_2BB'O_6$)

En la actualidad, las perovskitas representan un amplio interés científico e industrial debido a las propiedades que presentan considerando que si se hay algún cambio en los sitios A o B, se genera un drástico impacto en las propiedades finales. Por lo tanto, existen varias razones 'para estudiar a detalle la relación entre la estructura, propiedades y composición de los materiales tipo perovskita. Como se ha mencionado anteriormente, el cátodo es una estructura porosa que debe permitir el rápido transporte de los gases reactivos y producidos. El semiconductor tipo-p de manganita de lantano dopado con Estroncio ($La_{0.84}Sr_{0.16}$) MnO_3 , es uno de los materiales más utilizados. Aunque es adecuado para la mayoría de las SOFC, otros materiales pueden ser utilizados, especialmente el uso de perovskitas que presenten conductividad iónica y electrónica. Específicamente, esto es importante para disminuir la temperatura de operación, ya que si la polarización del cátodo aumenta significativamente, la temperatura de la SOFC puede ser reducida. Este tipo de celdas operan a temperaturas cercanas a los 650°C, por lo tanto las ventajas de utilizar perovskitas de óxidos mixtos son evidentes. Además las perovskitas como las de lantano-estroncio-Hierro, lantano-estroncio-cobalto y los semiconductores tipo-n, son mejores electrocatalizadores que la manganita lantano-estroncio, ya que son conductores mixtos [149]. Cabe mencionar que, cuando se trabaja a alta temperatura las SOFC emplean YSZ como electrolito. El cátodo donde tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno sólo puede estar constituido por metales nobles y óxidos con conductividad electrónica adecuada. Los metales nobles presentan estabilidad en ambientes oxidantes, no se degradan tienen buena conductividad eléctrica. Sin embargo, debido a su alto costo muchas veces resultan no aptos, y con frecuencia se usan óxidos dopados, aunque existan diferencias en el coeficiente de expansión térmica entre ellos y pérdida de conductividad. El más utilizado es la man-

ganita de lantano con deficiencia de La ($La_{1-x}M_xMnO_{3-\delta}$; $M=Sr, Ba, Ni, Mg$) ya que aumenta la conductividad eléctrica. La deficiencia de La es necesaria porque en exceso puede formar La_2O_3 que tiende a hidratarse dando lugar a $La(OH)_3$, y puede causar desintegración de la estructura cristalina del $LaMnO_3$. Las soluciones sólidas de $LaCrO_3-LaMnO_3$ tienen mayor resistencia a la reducción del electrodo y una mejor estabilidad morfológica, mientras que la solución sólida de $LaMnO_3-LaCoO_3$ produce un aumento de la conductividad eléctrica y mejora la compatibilidad de expansión térmica. La mezcla YSZ- $LaMnO_3$ tiene mayor resistencia a la sinterización y un coeficiente de expansión más próximo al del electrolito de YSZ. Otro compuesto que ha mostrado avance en relación a la conductividad eléctrica es la perovskita $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1-x}Sm_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, en la cual la conductividad eléctrica aumenta con la temperatura hasta aproximadamente 350-450°C y disminuye a medida que se reducen las vacancias de oxígeno. El coeficiente de difusión se redujo al aumentar el contenido de Sm, también se obtuvo un coeficiente de expansión térmica de $19.5-20.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ a una temperatura de 30 a 800°C [150]. Cabe resaltar que la adición de Pt a la manganita de lantano produce un aumento en la conductividad eléctrica, así como una disminución en la resistencia eléctrica entre el cátodo y el colector de corriente. Para disminuir la resistencia eléctrica, por ejemplo, se ha encontrado que el compuesto: $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1-x}Sm_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSSCF; $x=0.05-0.15$), muestra valores de $2.98 \Omega cm^2$ a 500°C, esto representa casi 50 % menos que el compuesto BSCF (uno de los materiales actualmente utilizados), así como mayor conductividad eléctrica por arriba de los 500°C [151]. Otro material usado como cátodo es el $LaCoO_3$ dopado con Sr ó Ca (ocupando el lugar del La), produce un aumento de la conductividad eléctrica respecto de la manganita de lantano dopada, pero a alta temperatura es menos estable para la reducción de oxígeno tiene un mayor coeficiente de expansión térmica y tiende a reaccionar más fácilmente con el electrolito de YSZ. Cabe mencionar que las perovskitas poseen grandes propiedades por ejemplo la superconductividad en el material $BaBi_{1-x}Pb_xO_3$ [152] magnetoresistencia colosal en $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [153], así como ferroelectricidad en el cermet $BaTiO_3$ [154]. Generalmente, la estructura perovskita se representa como ABO_3 (Fig. 2), pero existen también las dobles perovskitas de fórmula general $A_2BB'O_6$. En este caso los dos átomos en el sitio B pueden intercambiados al azar. En estas estructuras el catión B puede ordenarse en un amplio rango de posibilidades si la diferencia de su estado de oxidación es lo suficientemente grande. Por ejemplo al utilizar el Cr^{3+} en algunos compuestos como La_2CrFeO_6 [155] y La_2CrNiO_6 [156] con dos cationes B^{3+} de semejante tamaño y estado de oxidación. Otro ejemplo se tiene con Ni y Co en el cermet La_2NiCoO_6 [157], lo cual puede provocar un cambio en la simetría del compuesto [158]. Actualmente, se han investigado dobles perovskitas bastante prometedores, por ejemplo: Sr_2CoUO_6 [159], La_2CuSnO_6 [160], $LaCaMnNbO_6$ [159] donde puede haber cambios de mane-

ra alternada en los cationes de B. Otros compuestos con interesantes propiedades magnéticas recientemente investigados como La_2NiVO_6 , La_2CoVO_6 , $\text{La}_2\text{CoTiO}_6$ [161,162] presentan comportamiento antiferromagnético además de ser semiconductores [163]. Otros investigadores han estudiado el efecto de la sustitución del Ti por Nb en dobles perovskitas como $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9-\delta}$ ($x = 0.15$ y 0.25) [164] la cual presenta elevada conductividad de 10^4 S cm^{-1} a 400°C en N_2 (3% H_2O) lo cual es comparable con los valores reportados en los materiales $\text{Ba}_2\text{Ca}_{0.79}\text{Nb}_{0.66}\text{Ta}_{0.55}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$ (BCN18). En el caso de las perovskitas con grandes cationes en el sitio A, como el Sr^{2+} con un valor alrededor de 0.99, se han encontrado interesantes resultados como en el caso del cermet $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ observándose un arreglo monoclinico para esta doble perovskita [165]. Otro ejemplo del dopado en el sitio A es el material $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiTiO}_{6-\delta}$ encontrándose estable en condiciones de oxidación y reducción además de ser compatible con los electrolitos más utilizados a temperaturas por arriba de los 800°C en celdas SOFC, cabe resaltar que el valor de la expansión térmica es de $\alpha_L = 10.0(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ el cual es similar a otros materiales tipo perovskita usados en celdas SOFC [166]. Recientemente se ha desarrollado un material catódico $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ y Y) con potencial aplicación para SOFC-IT debido a su elevada conductividad y transporte de iones oxígeno [167]. Por ejemplo el cermet $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ y Gd) obteniéndose un valor de conductividad $> 340 \text{ S cm}^{-1}$ a 800°C [168]. También se ha reportado que la conductividad iónica de oxígeno del material $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ es de 0.01 S cm^{-1} at 500°C [169]. Como ya se ha mencionado, un parámetro importante es el coeficiente de expansión térmica (TEC) y su reducción ha sido objeto de estudio sobre todo al utilizar el Co en una doble perovskita. En este contexto algunos investigadores han realizado estudios en materiales como $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ y $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ donde se ha demostrado que haciendo una sustitución del Co por Ni se puede reducir significativamente el valor del TEC en estos materiales [170]. Por ejemplo el TEC del material $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ estudiado entre 30 y 900°C , disminuyó su valor del TEC de $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a $15.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $x = 0$ y 0.3 respectivamente [171]. De acuerdo a esto, se han realizado estudios sustituyendo 20% de los iones de Co con Ni como es el caso del cermet $\text{LnBaCo}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ (LnBCN , $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ y Sm), obteniéndose materiales químicamente compatibles con el electrolito SDC a temperaturas menores a 950°C , además, la sustitución de Ni por Co disminuyó el valor del TEC, lo cual aumentó el rendimiento de la celda, conductividad eléctrica, compatibilidad química y actividad catalítica [172]. En este sentido, se ha realizado la síntesis y caracterización de una doble perovskita $\text{La}_2\text{CrB}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_6$, ($\text{B} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}$) con grupo espacial $Pbnm$ (Rietveld), la cual presenta un comportamiento antiferromagnético debido a las interacciones ferromagnéticas entre los cationes del sitio B [173].

2.2.7. Materiales catódicos base cobaltoferritas

Uno de los materiales más prometedores como cátodos son las cobaltoferritas (LSCF) las cuales tienen gran potencial para aplicarse en celdas tipo SOFC [174], debido a sus propiedades de conductividad iónica-electrónica y elevada actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno la cual se presenta en la superficie del cátodo y en la triple frontera de fase. Sin embargo, estos materiales han tenido algunos problemas como la compatibilidad del coeficiente de expansión térmica con los otros componentes de la celda (electrodos y electrolito) [175]. En este ámbito, se han realizado diferentes investigaciones con el fin de resolver este problema. Por ejemplo el material tipo perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ el cual se ha obtenido a partir de técnicas fototermiales (Spray-pyrolysis) y depositado sobre sustratos comerciales como la YSZ [176] obteniéndose propiedades térmicas las cuales dependen del espesor de la muestra obteniéndose un valor óptimo de $3.06 \mu\text{m}$ y con un tiempo de deposición sobre la superficie de 10 y 20 min. Otro ejemplo son los materiales $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ sinterizados a 1000°C y 1050°C respectivamente, los cuales han mostrado alta densificación en el material y densidad de corriente elevada aproximada a 1.72 A/cm^2 y una densidad de potencia de 1.2 W/cm^2 con una temperatura de operación de 800°C [177]. Un cátodo con potencial aplicación es el material $(\text{La}_{0.74}\text{Ca}_{0.25})(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_3$ (LCCF) con $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ se ha utilizado junto al electrolito LAMOX el cual pertenece a la familia de los conductores tipo $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y es uno de los candidatos más prometedores para utilizarse como electrolito en las celdas SOFC [178]. Este compuesto (LCCF), se ha investigado en una temperatura de 600 a 800°C utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia, encontrándose un valor de resistencia en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) de $0.845 \Omega \text{ cm}^2$ el cual es un valor menor comparado con el cermet LSM y más alto que con el compuesto LSCF. En este caso, la resistencia RRO mostró una dependencia proporcional de la temperatura con su energía de activación 218 kJ mol^{-1} . Otro material sobresaliente es el cermet. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ $x = 0.1-0.4$, $y = 0.2-0.8$ (LSCF) utilizado como cátodo junto con un electrolito tipo SDC. Se considera como un buen candidato comparado con lo reportado en la literatura y a su rendimiento electroquímico. Los resultados del análisis de impedancia demuestran que utilizando este material con un 40% de Sr, se tiene un mayor rendimiento electroquímico además de una mínima resistencia a la polarización [179]. Como se ha mencionado, uno de los aspectos importantes es la conductividad, recientemente se ha estudiado el cermet $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ encontrando una conductividad de 580 Sm cm^{-1} a 650°C en películas delgadas sobre el sustrato YSZ, además de una energía de activación entre 0.10 eV y 0.15 eV [180]. Algunas otras cobaltoferritas recientemente investigadas son $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.10, 0.15, y 0.20$) donde con

TABLA II. Ejemplo de materiales para electrolitos

Siglas	Fórmula química representativa
Electrolitos con Zirconia	
YSZ	$(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$)
SSZ	$(\text{ZrO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x \sim 0.8$)
CaSZ	$\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$
Electrolitos con Cerio	
GDC	$\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.8$)
SDC	$\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.9$)
YDC	$\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.96$)
CDC	$\text{Ce}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{O}_y$ ($x \sim 0.9, y \sim 1.8$)
Electrolitos con lantano	
LSGM	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ ($x \sim 0.9, y \sim 0.8$)
LSGMC	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.8, z \sim 0.085$)
LSGMF	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.5, z \sim 0.4$)
LSGMCF	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.32}\text{Mg}_{0.08}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$
LaAlO ₃	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0.0027-0.008$), $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0.1$)
Otros materiales	
BCY	$\text{BaCe}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \sim 0.25$)
YSTh	$(\text{ThO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$)
YSHA	$(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$)
Base óxido de bismuto	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{1-x}$ ($x \sim 0.25$)
Base Picloros	$\text{YZr}_2\text{O}_7, \text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
Brownmilleritas de bario	$\text{BaZrO}_3, \text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5, \text{Ba}_3\text{In}_x\text{AO}_y$ ($A = \text{Ti, Zr, Ce, Hf}$), $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{ZrO}_8$
Brownmilleritas de estroncio	$\text{Sr}_2\text{ScAl}_x\text{A}_y\text{O}_z$ ($A = \text{Mg, Zn}$), $\text{Sr}_2\text{ScAlO}_5, \text{Sr}_3\text{In}_2\text{HfO}_8$

TABLA III. Conductividad (Sm cm^{-1}) aproximada de diversos materiales para electrolitos

	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	Promedio (600-800°C)	Promedio (800-1000°C)
Electrolitos de Zirconia							
YSZ	2.82E-03	8.29E-03	2.00E-02	4.13E-02	7.64E-02	1.04E-02	4.59E-02
SSZ	2.51E-02	5.38E-02	1.00E-01	1.67E-01	2.58E-01	5.96E-02	1.75E-01
CaSZ	1.78E-04	8.69E-04	3.16E-03	9.23E-03	2.28E-02	1.40E-03	1.17E-02
Electrolitos de Cerio							
GDC	2.82E-02	7.30E-02	1.58E-01	3.01E-01	5.18E-01	8.66E-02	3.26E-01
YDC	1.00E-02	2.01E-02	3.55E-02	5.68E-02	8.46E-02	2.19E-02	5.90E-02
CDC	5.01E-03	1.30E-02	2.82E-02	5.36E-02	9.21E-02	1.54E-02	5.80E-02
Electrolitos de lantano							
LSGM	3.16E-02	7.69E-02	1.58E-01	2.89E-01	4.79E-01	8.90E-02	3.09E-01
LSGMC	5.62E-02	1.20E-01	2.24E-01	3.74E-01	5.77E-01	1.34E-01	3.92E-01
Otros electrolitos							
YSB	1.00E-01	1.89E-01	3.16E-01	-	-	2.02E-01	3.16E-01
YSTh	5.62E-05	3.12E-04	1.26E-03	4.00E-03	1.06E-02	5.42E-04	5.29E-03

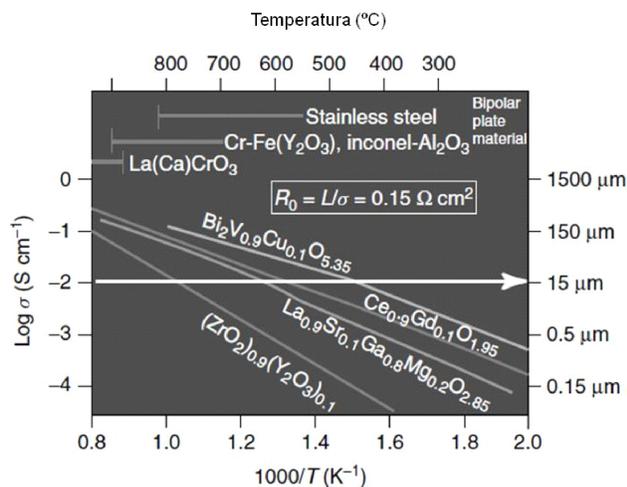


FIGURA 3. Conductividad iónica versus temperatura de algunos de los más prometedores óxidos conductores iónicos.

bajas cantidades de Ce se optimiza la generación de las vacancias de oxígeno además de tener un coeficiente de expansión térmico aceptable [181].

2.3. Materiales para el electrolito

En una SOFC, el electrolito es un óxido sólido que transporta la carga O^{-2} separando las semireacciones de oxidación y reducción. En los diseños tipo planar de alta temperatura, el electrolito también puede funcionar como soporte durante la fabricación. Los electrolitos pueden ser clasificados de acuerdo al número de capas que lo constituyen. Cabe mencionar que un electrolito debe de cumplir ciertas funciones y requerimientos tales como: ser conductor iónico, aislante electrónico, químicamente estable en altas temperaturas así como en ambientes de reducción y oxidación, inerte a los gases/ no ser poroso, minimizar las pérdidas óhmicas, la expansión térmica debe ser compatible con los electrodos, y utilizar materiales no costosos [182,183]. En la Tabla II, se muestra información adicional de materiales para electrolitos presentados en la Fig. 1. Algunos investigadores, han encontrado que la estructura tipo fluorita es la que favorece mayormente a un electrolito para una SOFC con perovskitas, brownmilleritas, y óxidos de estructura hexagonal como alternativas más recientes [184]. Entre los materiales considerados, la circonia es un material relativamente económico y es por mucho el más popular para los electrolitos de celdas SOFC. Cabe resaltar que la temperatura de funcionamiento es muy importante para el rendimiento del electrolito [185]. Debido a la elevada conductividad iónica, en altas temperaturas, el espesor puede estar en el rango de 150-250 μm . La Tabla III presenta la conductividad aproximada para materiales de electrolitos seleccionados. El material YSB y LSGMC muestran la mayor conductividad promedio a temperaturas de 600 a 800°C. Los materiales LSGMC y GDC muestran la mayor conductividad de 800 a 1000°C. Uno de los sistemas electrolitos más notables es LaSrGaMgO (LSGM). Este material es un electrolito iónico superior debido a que el rendimiento a 800°C es ma-

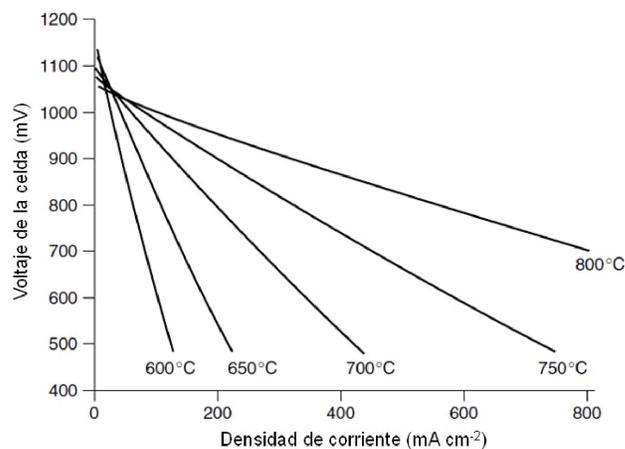


FIGURA 4. Densidad de corriente versus voltaje del electrolito LSGM.

yor, comparado con el material YSZ a 1000°C, como lo muestran las Figs. 3 y 4. En la Fig. 3, se comparan las conductividades de algunos de los materiales para electrolitos iónicos más comunes. Para garantizar que la resistencia interna total (electrolito y electrodos) de una SOFC sea lo suficientemente pequeña, en la Fig. 3, el valor del área de resistividad específica del electrolito se considera a 0.15 Vcm^2 . Los óxidos de electrolitos pueden ser rentables si se usan materiales cerámicos convencionales y económicos, además el espesor debe de ser menor a 15 mm. A continuación se muestran las características de los electrolitos más representativos.

2.3.1. Electrolitos base Zr

Se ha encontrado que la circonia en las temperaturas de operación en el rango de 800-1000°C, presenta buenas propiedades térmicas y mecánicas cuando se realiza un dopaje de itrya, escandio, samario y magnesio tal como Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Sm_2O_3 , y MgO . Entre los materiales para electrolito base circonia, la circonia estabilizada con Itrya (YSZ) es el más utilizado para SOFC, ya que se caracteriza por tener buena estabilidad química y mecánica además de alta calidad con los materiales disponibles [186]. La concentración más común es de 8.5 % de Itrya. Algunas veces, se agrega del 5-20 % de alúmina para mejorar las propiedades mecánicas, la densidad de sinterización, y las propiedades eléctricas [187]. A pesar de su popularidad, algunos autores mencionan que es dudoso el funcionamiento de YSZ cuando se trabaja a temperaturas por debajo de 700°C, debido a la disminución de la conductividad iónica [188]. Además, la confiabilidad disminuye cuando el electrolito se hace extremadamente delgado [189]. Otro electrolito de circonia bastante prometedor es el SSZ, algunos autores señalan que se ha utilizado del 8-9 % debido a su estabilidad mecánica y una conductividad iónica mucho más alta que con YSZ. Sin embargo, el SSZ presenta problemas asociados a la transición de fase, el envejecimiento, y su costo. Específicamente, aunque el dopado con escandio de 8-12 % ha mostrado dar un óxido de alta conductividad

en altas temperaturas, el escandio tiene una transición de fase alrededor de los 600-700°C cuando el dopado esta sobre el 8%. Por otra parte, cuando el dopaje es de 7-9% se ha observado que se degrada más rápido que cuando se utiliza más del 9% [190]. Se ha encontrado que el recocido causa la disminución de la conductividad a 1000°C y que la adición de Gd_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , and Al_2O_3 ayuda a suprimir la transición de fase. Cabe resaltar que, la adición de 1% Bi_2O_3 ayuda a estabilizar el compuesto SSZ y disminuye la temperatura de sinterización [191]. Sin embargo, algunos investigadores encuentran al SSZ costoso (debido al elevado costo del escandio) y además la conductividad se reduce con el tiempo [192].

2.3.2. *Electrolitos base Ce*

Como alternativa a la circonia, los electrolitos base cerio muestran elevada conductividad cuando se dopan con gadolinio, samario, Itrya y calcio (como GDC, SDC, YDC, y CDC). Aunque estas alternativas son más confiables que los de circonia, se convierten en inestables a bajas presiones parciales de oxígeno, así como por encima de los 700°C debido a un incremento de la conductividad eléctrica causando un corto circuito [193]. Aunque los materiales de ceria, GDC, SDC, y YDC son los más prometedores el CDC no se ha utilizado recientemente. Estos materiales muestran una importante reacción por encima de los 1300°C [194]. Específicamente, el GDC, puede ser usado como un complemento de YSZ para proteger al ánodo y al cátodo de reacciones desfavorables. Por ejemplo algunos investigadores han encontrado que una capa de 1 μm del material $Ce_{0.43}Ar_{0.43}Gd_{0.1}Y_{0.04}O_{1.93}$ ayuda a disminuir los problemas de difusión utilizando cátodos que contengan cobalto y YSZ a temperatura de sinterización [195]. En este caso, la resistencia de una capa intermedia fue mucho menor que cuando el electrolito de YSZ se desarrollo para reaccionar con el cátodo. Como otra opción, se ha encontrado que los electrolitos GDC, SDC, y YDC presentan la mayor conductividad de todos los óxidos de tierras raras cuando el dopado es con óxido de cerio debido a que ellos tienden a no reaccionar con muchos otros materiales de las celdas SOFC [196]. Cabe mencionar que de los cuatro materiales preferidos para electrolitos, el tipo GDC ha mostrado mayor conductividad iónica que el electrolito YSZ [197,198] con propiedades de expansión térmica cerca al de los interconectores de acero inoxidable ferrítico [199] y compatibilidad con la mayoría de los materiales catódicos. Sin embargo, el electrolito GDC no es muy compatible con las propiedades de estabilidad y costo. También el óxido de gadolinio es relativamente caro [200]. El electrolito SDC muestra alta conductividad iónica en temperaturas de operación por debajo de los 700°C [201,202]. Por ejemplo, se encontró un alto rendimiento de 0.25 Wcm^{-2} , por debajo de 400°C para SDC [203]. Por lo tanto el electrolito SDC es relativamente compatible con el níquel y muchas veces se utiliza en combinación con los ánodos SDC/Ni. De hecho, se ha demostrado con este diseño rendimientos tan altos 397 $mWcm^{-2}$ a

600°C. También el compuesto SDC, ha superado al electrolito YDC para celdas y temperaturas entre 500 y 600°C [204] pero cabe mencionar que, el YDC, tiene la ventaja de ser el electrolito más económico entre YDC, SDC, y GDC; además similar al SDC, el electrolito YDC es bien utilizado cuando se combina con el ánodo YDC/Ni. De hecho se ha encontrado que utilizando este diseño se obtiene un rendimiento de 360 $mWcm^{-2}$ a 650°C.

2.3.3. *Electrolitos base La*

Por otro lado, los electrolitos de galato de lantano proporcionan una alternativa para los materiales de circonia y cerio. Los más citados son el LSGM y LSGMC. En concreto, varios estudios han mostrado que el compuesto LSGM posee una conductividad electrónica más alta que el YSZ [205], [206] aunque se ha hecho notar la conductividad iónica equivalente de YSZ a 1000°C [207]. Por otra parte, se menciona que el electrolito LSGM combinado con al ánodo Ni/SDC tiene la más probabilidades de éxito a una temperatura entre 700-800°C [208]. Con esta combinación también se han encontrado rendimientos comparables con a 800°C considerando como electrolito al compuesto YSZ, como ánodo al compuesto YSZ/Ni y al compuesto LSM/YSZ como cátodo a 1000°C [209]. Existen algunos problemas con el electrolito LSGM relacionados con la evaporación del galio a bajas presiones parciales de oxígeno y atmósferas reductoras [210], dificultades en la producción de películas delgadas [211], además del costo. Aunque el compuesto LSGM ha mostrado mejor rendimiento que el YSZ de igual espesor, muestra dificultades cuando se fabrica con espesores muy pequeños. Esto significa que electrolitos de YSZ con un espesor muy pequeño, pueden superar al LSGM en celdas de que operan a temperaturas intermedias según algunos investigadores con un espesor de 15 μm . El LSGM también puede formar segundas fases a bajas temperaturas como los compuestos $SrLaGaO_7$ y $La_4Ga_2O_9$, en los límites del electrolito [199]. Se incluyen otros electrolitos de lantano como LSGMC, LSGMF, LSGMCF, y $LaAlO_3$ como material base. Especialmente los electrolitos de lantano dopados con galato muestran mayor rendimiento. Investigaciones recientes, muestran que la adición de cobalto (como LSGMC), hierro (como LSGMF), y cobalto y hierro (como LSGMCF) puede aumentar la conductividad iónica de tal manera que si el cobalto se mantiene en cantidades pequeñas, la conductividad iónica puede aumentar sin incrementar la conductividad eléctrica. Algunas dificultades con esos electrolitos incluyen la difusión del cobalto y expansión térmica excesiva (para LSGMCF). Especialmente se ha demostrado para el compuesto LSGMC la compatibilidad con cátodos tipo LSCF, esto debido a que la difusión del cobalto se redujo. En otro estudio, se encontró que adicionando óxido de magnesio al compuesto LSGMC se mejora la resistencia mecánica con una muy pequeña reducción en la conductividad eléctrica [212]. También se ha discutido sobre los electrolitos tipo $LaAlO_3$ con atractivas posibilidades de funcionamiento a temperatu-

ras bajas e intermedias a pesar de tener menor conductividad eléctrica que el YSZ. También se ha puesto de manifiesto que adicionando 2 % en peso del óxido Al_2O_3 al compuesto LSGM, incrementa la resistencia mecánica sin efecto sobre la conductividad iónica y la expansión térmica a 800°C [213].

2.3.4. Conductores protónicos

En el estado del arte de las celdas SOFC, la circonia estabilizada con itria (YSZ) se utiliza como electrolito debido a su conductividad en el rango de temperatura de 800°C a 1000°C , excelente estabilidad química, resistencia mecánica y fácil fabricación. En general, existen dos tipos de electrolitos, tipo ion-oxígeno (SOFC- O^{2-}) y tipo conductor protónico (SOFC- H^+) [214]. Actualmente, el uso de un conductor protónico como electrolito en una SOFC, ha atraído la atención debido a su capacidad para transferir protones en una atmósfera que contiene hidrógeno [215]. Desde el descubrimiento de la conducción protónica con los óxidos sólidos [216], se han reportado varias investigaciones relacionadas al uso de los óxidos sólidos en SOFC (SOFC- H^+) [217-219] con el uso de metano como combustible y utilizando un modelo termodinámico. Han reportado que las celdas tipo SOFC- H^+ proporcionan una mayor eficiencia que las celdas tipo SOFC- O^{2-} debido a la generación de vapor de agua en el cátodo resultando el aumento en el voltaje del circuito abierto y mejorando la eficiencia del sistema SOFC. Basado en los efectos benéficos que tiene el aplicar este tipo de conductor protónico para mejorar las propiedades electroquímicas, algunos investigadores han desarrollado materiales altamente prometedores. Por ejemplo, se han realizado estudios sobre el ánodo Ni-YSZ para optimizar sus propiedades electroquímicas utilizando un material conductor protónico $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ (SZY) [220]. Esta mejoría se debe a que el hidrógeno producido por la descomposición del CH_4 sobre el ánodo, reacciona fácilmente para producir H_2O (en presencia del material SZY) así como a la cantidad de agua producida electroquímicamente cerca de la triple frontera de fase, lo cual puede remover más fácilmente los depósitos de carbón. Un elemento que ha recibido bastante atención en el uso de conductores protónicos es el In^{3+} al utilizarse como dopante para materiales como la perovskita BaCeO_3 . En estudios previos, se ha reportado que el indio, es un elemento trivalente que origina vacancias de oxígeno [221]. Investigaciones recientes, han demostrado que se puede aumentar la conductividad electrónica utilizando el 20 % el dopante (In^{3+}) [222]. Paralelamente, otras investigaciones reportan una mejor sinterabilidad y estabilidad química del cermet BaCeO_3 utilizando In, obteniendo una membrana más densa a una temperatura de 1100°C lo cual hace que este material sea de interés en los conductores protónicos en una SOFC [223]. Otro material que se ha sintetizado con éxito es el cermet $\text{BaIn}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$), concluyendo que el aumento en el contenido de itrio promueve un mejoramiento de la conductividad en atmósfera de hidrógeno, obteniendo el valor más alto para $x = 0.3$

($3.5 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ a 800°C) [224]. Es bien conocido que la conductividad de YSZ disminuye rápidamente cuando la temperatura también lo hace, lo cual reduce su aplicación en las celdas SOFC de temperatura intermedia (IT-SOFC). Actualmente, nuevos electrolitos como BZCY [225] y BZCYYb [226] sean estudiado debido a su elevada conductividad iónica en temperaturas intermedias ($450\text{-}750^\circ\text{C}$). Estos materiales tienen la capacidad de transportar protones y aniones oxígeno. Generalmente, el ánodo en una celda SOFC se fabrica con Ni debido a que la reducción del NiO promueve la porosidad en el ánodo para la difusión de la fase gas, además el Ni metálico ayuda a la conducción electrónica adecuada. Recientemente, se han fabricado celdas con el cermet Ni-BZCYYb como ánodo y realizando un análisis de porosidad se ha obtenido un valor de 37 %, lo que permitió incrementar la reacción de actividad en la celda SOFC (utilizando un conductor protónico) en un rango de temperatura de 650°C - 750°C , así como una densidad de potencia de 0.73 W/cm^2 y 1.2 W/cm^2 respectivamente [227]. Con el objetivo principal de mejorar la sinterización y estabilidad química de estos materiales, se han sintetizado varios óxidos con composiciones nominales por ejemplo del material $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B}_{1\pm x}\text{ZCY}_4$, $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) con diferentes grados de deficiencias en los sitios A y B, en este caso se ha investigado y explicado el efecto no estequiométrico del Ba en relación a la estructura de fase, comportamiento en el sinterizado, conductividad electrónica. Los resultados con este material muestran mayor estabilidad química que el conductor protónico $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ a bajas temperatura para aplicaciones en celdas de combustible SOFC [228]. Actualmente, para la fabricación de estos materiales se han utilizado diferentes métodos de síntesis, tal es el caso del método sol-gel. El mérito de este proceso se debe a la eficiencia y menor costo comparado con otros. Un material que se ha obtenido a través de este método es $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$) con estructura similar a la fase cúbica del zirconato de bario obtenido por la ruta sol-gel. Es interesante que en las micrografías de SEM se observó la reducción en el tamaño de grano e incrementó la porosidad proporcional al contenido de circonia. Además, los compuestos con $x \geq 0.4$ son estables en atmósfera rica en CO_2 a una temperatura menor a 600°C . Los resultados con la composición $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ muestran elevada conducción protónica y excelente estabilidad comparada con otras, lo cual hace que este material sea ideal para aplicarse como electrolito protónico en una SOFC [229]. Otro material tipo perovskita recientemente caracterizado sintetizado por el método EDTA es $\text{BaCe}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCTb). La conductividad protónica de esta perovskita se encontró en un rango de 6.51×10^{-3} a $2.0 \times 10^{-3} \text{ Sm cm}^{-1}$ de $600\text{-}800^\circ\text{C}$, además de la energía de activación con un valor de $41.95 \text{ kJ mol}^{-1}$ estos resultados demuestran que esta perovskita es un prometedor electrolito para celdas SOFC [230]. Diferentes métodos de síntesis han permitido el desarrollo de nuevos materiales, tal es el caso del método Pechini a través del cual se ha fabricado y caracterizado el nuevo conductor

TABLA IV. Electrolitos sobresalientes y su incompatibilidad con otros materiales

Electrolito	Incompatibilidad	Estructura presente	Solución
YSZ	LSCF, LSM	SrZrO ₃	Intercapa de GDC, mantener por debajo de 1200°C
	Base - LaMO ₃ (M =Mg, Mn, Fe, Co)	La ₂ Zr ₂ O ₇	Intercapa de GDC o SDC, mantener por debajo de 1200°C (1000°C si M=Co)
	Cerio dopado a 1300°C	Y ₂ Ce Y ₁₅ Zr	Mantener por debajo de 1300°C
	Base - LnSrO ₃ (Ln =Pr, Nd, Gd)	Ln ₂ Zr ₂ O ₇ , SrZrO ₃	Sinterizar a 1000°C por 100 h
LSGMC, LSGMF, y LSGMCF	Ni-O	Difusión de níquel	Intercapa de GDC o SDC
	Mismo material o LSM (no concluyente)	SrGaO ₃ , La ₄ SrO ₇ , LaSrGaO ₄ , LaSrGa ₃ O ₇ , SrLaGa ₃ O ₇ , La ₄ Ga ₂ O ₉	Control de la relación Sr/Mg
	LSC	Difusión de cobalto	Intercapa protectora

protónico BaCe_{0.7}In_{0.2}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BCIYb) utilizado para electrolitos en celdas SOFC. Este material mostró una aceptable tolerancia al CO₂, además no se observó ninguna interacción entre el electrolito y el cátodo durante el proceso de fabricación por lo tanto, no se detectaron impurezas cuando se calcinaron a 700°C por 50 horas. Las muestras de BCIYb sinterizadas a 1450°C por 5 horas mostraron conductividad aceptable de 7.2×10^{-3} , 8×10^{-3} , 4.5×10^{-3} , y 3.1×10^{-3} Sm cm⁻¹ a 800°C y en diferentes atmósferas incluyendo H₂ y N₂, además no se observó degradación de la celda utilizando un voltaje de 0.7 V en una prueba realizada por 25 horas a 600°C [231]. El método de reacción en estado sólido también se ha utilizado para desarrollar conductores protónicos por ejemplo el material BaCe_{0.9-x}Y_xSn_{0.1}O_{3-δ} ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$, y 0.3) y BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, en este caso la conductividad de BaCe_{0.9-x}Y_xSn_{0.1}O_{3-δ} aumenta con el incremento de Y ($x \leq 0.20$), se observó el valor más alto con $x=0.20$ comparado con otros ($x=0.30$ y 0.35). Se obtuvo una conductividad de 0.01 Sm cm⁻¹ a 700°C con la composición BaCe_{0.7}Sn_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} en atmósfera de hidrógeno [232].

2.3.5. Otros materiales para electrolitos

Otros electrolitos incluyen al BCY, con los elementos de bismuto, torio, hafnio y picloros, así como brownmilleritas de bario y estroncio. En concreto, el BCY ha demostrado mayor conductividad de iones que YSZ por debajo de 800°C y del compuesto SDC debajo de los 600°C. Esto tiene potencial a temperaturas menores a 600°C [233]. Cabe mencionar que, el óxido BiO₃ se ha estabilizado con la adición de óxidos de metales de Itrya, gadolinio, y tántalo como Y₂O₃, Gd₂O₃, TaO₅, y otros. Aunque los óxidos dopados con bismuto han mostrado casi 10 veces la conductividad de la circonia, no son estables en medios reductores en el lado del cátodo. Aunque la adición del óxido de bismuto (BYO) tiene alta conductividad y es estable, se necesita más investigación sobre estos

materiales [234]. En cuanto a los electrolitos de bismuto, investigadores mencionan que es muy poco probable que estos sistemas puedan ser usados como electrolitos en celdas de combustible de óxido sólido sin el uso de una capa protectora de un material inerte como la circonia. Además, los electrolitos fabricados de óxidos metálicos estabilizados (como el ThO₂ ó HfO₂) han demostrado conductividades iónicas mucho más bajas que las opciones con circonia. Existen investigaciones dirigidas hacia los picloros y brownmilleritas. Los picloros incluidos el titanato de gadolinio, (Gd₂Ti₂O₇) y circonato de Itrya (YZr₂O₇) solo son adecuados en rangos de presión parcial de oxígeno limitados. Las brownmilleritas proveen alta conductividad de iones con materiales como BaZrO₃ dopados con Itrya, además de buena estabilidad química, pero son extremadamente difícil de procesar por la densa capa de electrolito [205]. Como se describió anteriormente, además del impacto sobre el desempeño debido a la temperatura de funcionamiento y la compatibilidad del electrolito con los demás componentes de la una SOFC, también es importante su aplicabilidad y compatibilidad. Como ejemplo, en la Tabla IV se muestran los materiales YSZ, LSGMC, LSGMF y LSGMCF.

3. Conclusión

Se han discutido las ventajas y desventajas de los ánodos, cátodos y electrolitos de uso más común en celdas de combustible de óxido sólido. Se identificaron cinco categorías de ánodos, siete categorías de materiales catódicos y cuatro categorías para electrolitos. Considerando que el desarrollo de materiales anódicos alternativos es muy importante para el uso directo del hidrocarburo en una SOFC y su comercialización, se han señalado los avances en la investigación de varios ánodos con diferente estructura cristalina, además, se ha discutido el ánodo más común Ni-YSZ y su compatibilidad con los combustibles utilizados, así como la expansión térmica. En el electrodo catódico se hace referencia a la im-

portancia que tiene la compatibilidad con el electrolito y la capacidad para reducir el oxígeno como parte fundamental en el funcionamiento de una SOFC. Respecto al electrolito, se considera como un factor determinante la temperatura de operación y el espesor del material óptimo para el correcto funcionamiento en una SOFC. A pesar de que estos materiales permiten la operación directa de la celda con los hidrocarburos que se han desarrollado actualmente, hasta ahora, todavía existen problemas asociados a todos los materiales alternativos, principalmente la baja actividad catalítica comparada por ejemplo con el Ni. Además, algunos materiales no son lo suficientemente estables en condiciones de operación. Por lo tanto, se requiere de un mayor análisis a través de diversas técnicas in situ ya conocidas (espectroscopia de impedancia, Raman, etc.). Cabe mencionar, que la caracterización

de las reacciones en la celda puede ser benéfica para esclarecer el mecanismo de reacción que se presenta en los electrodos (ánodo-cátodo) y consecuentemente, diseñar nuevos materiales con mejores propiedades como aumentar la tolerancia a la deposición de carbón y reducir el envenenamiento por azufre. Además, también ayudaría el desarrollo de modelos numéricos racionales en los procesos electroquímicos y termodinámicos que se presentan sobre los electrodos, para mejorar tales materiales y aumentar el rendimiento de la celda. Es necesario optimizar la composición y microestructura de estos materiales con el fin de mejorar sus características electroquímicas. Finalmente, cabe resaltar que es punto clave reducir los costos en los materiales y procesos de fabricación si se quiere en un futuro la total comercialización las celdas SOFC.

1. O. Yamamoto, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2423.
2. K.C. Wincewicz, and J.S. Cooper, *Journal of Power Sources* **140** (2005) 280–296.
3. F. Tietz, *Mater. Sci. Forum* **426–432** (2003) 4465–4470.
4. S.C. Singhal, *Solid oxide fuel cells for clean and efficient power generation*, (Presentation to Boston University, May 30, 2003).
5. S. Adler, *Solid oxide fuel cells*, (University of Washington, 2003).
6. E. Ivers-Tiffée, A. Weber, and D. Herbsttritt, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1805–1811.
7. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained* (Wiley, 2000).
8. EG&G Services, *Fuel Cell Handbook*, 5th ed., (2000). <http://www.fuelcells.org/fchandbook.pdf>.
9. G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook*, (CRC Press, New York, 2003).
10. N.Q. Minh, and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, (Elsevier, 1995).
11. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, and L.J. Gauckler, *Solid State Ion.* **131** (2000) 79–96.
12. H. Woodward, *A performance-based, multi-process cost model for solid oxide fuel cells*, Master of Science Thesis, (Worcester Polytechnic Institute, 2003).
13. A. Stambouli and E. Traversa, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **6** (2002) 433–455.
14. S. Tao and J.T.S. Irvine, *Nat. Mater.* **2** (2003) 320–323.
15. A. Stambouli, and E. Traversa, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **6** (2002) 433–455.
16. B. Steele and A. Heinzl, *Nature* **414** (2001) 345–352.
17. R. Gorte, S. Park, J. Vohs, and C. Want, *Adv. Mater.* **12** (2000) 1465–1469.
18. X. Zhang, S. Ohara, H. Okawa, R. Maric, and T. Fukui, *Solid State Ion.* **139** (2001) 145–152.
19. K. Yamaji, T. Horita, N. Sakai, and H. Yokokawa, *Solid State Ion.* **152–153** (2003) 517–523.
20. R. Gorte, S. Park, J. Vohs, and C. Want, *Adv. Mater.* **12** (2000) 1465–1469.
21. R. Cracin, S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang, and W.L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 4019–4022.
22. J.M. Ralph, J.A. Kilner, and B.C.H. Steele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **575** (2001) 309.
23. S.C. Singhal and K. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, (Elsevier, 2004).
24. O. Marina, N. Canfield, and J. Stevenson, *Solid State Ion.* **149** (2003) 21–28.
25. J.W. Yan, Z.G. Lu, Y. Jiang, Y.L. Dong, C.Y. Yu, and W.Z. Li, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A1132–A1135.
26. K. Ukai, Y. Mizutani, and Y. Kume, *Current status of SOFC development using scandia doped Zirconia*, SOFC VII 375 (2001).
27. O. Marina, N. Canfield, and J. Stevenson, *Solid State Ion.* **149** (2003) 21–28.
28. T. Inoue, K. Eguchi, Y. Setoguchi, and H. Arai, *Solid State Ionics* **40–41** (1990) 407.
29. W. Huebner, D.M. Reed, and H.U. Anderson, in: S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), *Proceedings of the Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI)*, (Honolulu, Hawaii, 17–22 October 1999). p. 503.
30. Y. Matsuzaki and I. Yasuda, *Solid State Ionics* **132** (2000) 261–269.
31. S.C. Singhal, and K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications*, (Elsevier, 2003).
32. B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* **129** (2000) 95–110.
33. O. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, and M. Mogensen, *Solid State Ion.* **123** (1999) 199–208.

34. O.A. Marina, S. Primdahl, C. Bagger, and M. Mogensen, *Ceria-based anodes on a YSZ electrolyte: preparation and electrochemical performance*, SOFC V 540 (1997).
35. R. Peng, C. Xia, X. Liu, D. Peng, and G. Meng, *Solid State Ion.* **152–153** (2002) 561–565.
36. A. Atkinson *et al.*, *Nature* **3** (2004) 17–27.
37. H. Yu, and F. Kuan-Zong, *Mater. Res. Bull.* **38** (2003) 231–239.
38. C. Lu, W.L. Worrell, R.J. Gorte, and J.M. Vohs, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A354–A358.
39. A. Lashtabeg, and S.J. Skinner, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 3160–3170.
40. H. Kim, C. Lu, W.L. Worrell, J.M. Vohs, and R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A247–A250.
41. A. Atkinson *et al.*, *Nature* **3** (2004) 17–27.
42. O. Marina, N. Canfield, and J. Stevenson, *Solid State Ion.* **149** (2003) 21–28.
43. J. Sfeir, *J. Power Sources* **118** (2003) 276–285.
44. O.A. Marina, S. Primdahl, C. Bagger, and M. Mogensen, *Ceria-based anodes on a YSZ electrolyte: preparation and electrochemical performance*, SOFC V 540 (1997).
45. M. Mori *et al.*, *Solid State Ion.* **160** (2003) 1–14.
46. J.M. Ralph, J.A. Kilner, and B.C.H. Steele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **575** (2001) 309.
47. S.P.S. Badwal, and K. Foger, *Mater. Forum* **21** (1997) 187–224.
48. A. Atkinson *et al.*, *Nature* **3** (2004) 17–27.
49. M. Godickemeier, K. Sasaki, and L.J. Gauckler, in: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.), *Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells* (SOFC-IV, Yokohama, Japan, 6–9 June 1995). p. 1072.
50. C.W. Sun, J. Sun, G.L. Xiao, H.R. Zhang, X.P. Qiu, H. Li, and L.Q. Chen, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 13445–13452.
51. N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 166601.
52. O.A. Marina and M. Mogensen, *Appl. Catal. A* **189** (1999) 117–12.
53. M. Suzuki, H. Sasaki and S. Otoshi, in: F. Grosz, P. Zegers, S.C. Singhal, O. Yamamoto (Eds.), *Proceedings of the Second International Symposium of SOFC's*, (Athens, 1991). p. 323.
54. M.J. Saeki, H. Uchida, and M. Watanabe, *Catal. Lett.* **26** (1994) 149–157.
55. T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, and M. Sano, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 2531–2537.
56. Z. Zhan and S.A. Barnett, *Science* **308** (2005) 844–847.
57. H. Uchida, M. Sugimoto, and M. Watanabe, in: H. Yokokawa, S.C. Singhal (Eds.), *Proceedings of the Seventh International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells* (SOFC VII), (Tsukuba, Ibaraki, Japan, 3–8 June 2001). p. 653.
58. C.W. Sun, Z. Xie, C.R. Xia, H. Li, and L.Q. Chen, *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 833–838.
59. E. Ramirez-Cabrera, A. Atkinson, and D. Chadwick, *Solid State Ionics* **136** (2000) 825–831.
60. V. Antonucci, M.L. Faro, D.L. Rosa, G. Monforte, A.S. Arico, and P. Antonucci, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005*, (Istanbul, Turkey, July 13–15, 2005).
61. T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, S. Yoshida, and M. Sano, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A133–A136.
62. K. Ahn, H.P. He, J.M. Vohs, and R.J. Gorte, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** (2005) A414–A417.
63. X.F. Ye, B. Huang, S.R. Wang, Z.R. Wang, L. Xiong, and T.L. Wen, *J. Power Sources* **164** (2007) 203–209.
64. B.A. Boukamp, *Nat. Mater.* **2** (2003) 294–296.
65. S.W. Zha, P. Tsang, Z. Cheng, Z. Cheng, and M.L. Liu, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 1844–1850.
66. Y.H. Huang, R.I. Dass, J.C. Denyszyn, and J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A1266–A1272.
67. Y.H. Huang, R.I. Dass, Z.L. Xing, and J.B. Goodenough, *Science* **312** (2006) 254–257.
68. P. Vernoux, M. Guillodo, J. Fouletier, and A. Hammou, *Solid State Ionics* **135** (2000) 425–431.
69. J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D.M. López, and P. Núñez, *Electrochim. Acta* **52** (2006) 278–284.
70. A.L. Sauvet, J. Fouletier, *Electrochim. Acta* **47** (2001) 987–995.
71. A.L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard, and M. Primet, *J. Catal.* **209** (2002) 25–34.
72. J. Liu, B.D. Madsen, Z.Q. Ji, and S.A. Barnett, *Electrochem. Solid-State Lett.* **5** (2002) A122–A124.
73. S.P. Jiang, X.J. Chen, S.H. Chan, and J.T. Kwok, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A850–A856.
74. A. Sin *et al.*, *J. Power Sources* **145** (2005) 68–73.
75. D.P. Fagg, V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, and J.R. Frade, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1831–1835.
76. S. Hui, and A. Petric, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 1673–1681.
77. V. Vashook, L. Vasylechko, J. Zosel, and U. Guth, *Solid State Ionics* **159** (2003) 279–292.
78. G. Pudmich, B.A. Boukamp, and M. Gonzalez-Cuenca, *Solid State Ionics* **135** (2000) 433–438.
79. O.A. Marina and L.R. Pederson, in: *J. Huijismans* (Ed.), (Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, European Fuel Cell Forum, Oberrohfdorf, Switzerland, 2002). pp. 481–489.
80. F.J. Lepe, J. Fernández-Urbán, L. Mestres, and M.L. Martínez-Sarrión, *J. Power Sources* **151** (2005) 74–78.
81. E.A. Mashkina, L.A. Dunuyshkina, A.K. Demin, M. Göbbels, R. Hock, and A. Magerl, in: *J. Huijismans* (Ed.), (Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, European Fuel Cell Forum, Oberrohfdorf, Switzerland, 2002). pp. 695–699.

82. P. Vernoux, E. Djurado, and M. Guillodo, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 2289–2295.
83. K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, and C. Milliken, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 3620–3624.
84. Fanglin Chen and Liu. Meilin, *J Solid State Electrochem.* **13** (1998) 7–14.
85. J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-vazquez, C. Savaniu, and D. Marrero-Lopez, *Nature* **439** (2006) 568–571.
86. M. Tournoux, M. Ganne, and Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* **96** (1992) 141–153.
87. A. Kaiser, J.L. Bradley, P.R. Slater, and J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics* **135** (2000) 519–524.
88. H.L. Tuller, *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 1393–1404.
89. B.J. Wuensch *et al.*, *Solid State Ionics* **129** (2000) 111–133.
90. M. Pirzada, R.W. Grimes, L. Minervini, J.F. Maguire, and K.E. Sickafus, *Solid State Ionics* **140** (2001) 201–208.
91. S.Z. Wang, M.L. Liu, and J. Winnick, *J. Solid State Electrochem.* **5** (2001) 188–195.
92. R. Mukundan, E.L. Brosha, and F.H. Garzon, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** (2004) A5–A7.
93. S.W. Zha, Z. Cheng, and M.L. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** (2005) A406–A408.
94. H. Woodward, *A performance-based, multi-process cost model for solid oxide fuel cells*, Master of Science Thesis, (Worcester Polytechnic Institute, 2003).
95. S. Adler, *Solid oxide fuel cells*, Course Notes, (Department of Chemical Engineering, University of Washington, 2003).
96. E. Maguire, B. Gharbage, F.M.B. Marques, and J.A. Labrincha, *Solid State Ion.* **127** (2000) 329–335.
97. S.C. Singhal, *Solid State Ion.* **135** (2000) 305–313.
98. R. Gorte, S. Park, J. Vohs, and C. Want, *Adv. Mater.* **12** (2000) 1465–1469.
99. P. Singh and J. Stevenson, *SECA core technology program overview*, in: *Proceedings of the Fourth Annual SECA Meeting*, April 15, (2003).
100. S.P.S. Badwal and K. Foger, *Materials for solid oxide fuel cells*, *Mater. Forum* **21** (1997) 187–224.
101. S. Yoon, J. Han, S. Nam, T. Lim, I. Oh, S. Hong, and Y. Yoo, H. Lim, *J. Power Sources* **106** (2002) 160–166.
102. J.M. Ralph, J.A. Kilner, and B.C.H. Steele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **575** (2001) 309.
103. N.T. Hart, N.P. Brandon, M.J. Day, and N. Lapena-Rey, *J. Power Sources* **106** (2002) 42–50.
104. S.P.S. Badwal, *Solid State Ion.* **143** (2001) 39–46.
105. S. Yoon, J. Han, S. Nam, T. Lim, I. Oh, S. Hong, Y. Yoo, and H. Lim, *J. Power Sources* **106** (2002) 160–166.
106. E.P. Murray, and S.A. Barnett, *Improved performance in (La, Sr)MnO₃ and (La, Sr)(Co, Fe)O₃ cathodes by the addition of a Gd-doped ceria second phase*, SOFC VI 369 (1999).
107. H. Sung Yoon, D. Lee, and B. Ho Kim, *Synthesis and characterization of Gd_{1-x}Sr_xMnO₃ cathode for SOFC*, SOFC VI (1999) 493.
108. M. Krumpelt, J. Ralph, and T. Cruse, *Argonne activity overview*, in: *SECA Core Technology Review*, (SECA, Sacramento, CA, 2003).
109. S.P. Simner *et al.*, *J. Power Sources* **113** (2003) 1–10.
110. Doshj, V. Rajiv Richards, J. Carter, X. Wang, and M. Krumpelt, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1273–1278.
111. F. Tietz, *Mater. Sci. Forum* **426–432** (2003) 4465–4470.
112. O. Yamamoto, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2423–2435.
113. S.P.S. Badwal, and K. Foger, *Mater. Forum* **21** (1997) 187–224.
114. E. Maguire, B. Gharbage, F.M.B. Marques, and J.A. Labrincha, *Solid State Ion.* **127** (2000) 329–335.
115. S. Visco, C. Jacobson, and L. De Jonghe, *Thin-film Fuel Cells*, (Lawrence Berkeley National Laboratory, 1997).
116. R. Maric *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2006–2010.
117. T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, **133** (2000) 143–152.
118. O. Yamamoto, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2423–2435.
119. V.V. Kharton *et al.*, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1105–1117.
120. F. Tietz, *Mater. Sci. Forum* **426–432** (2003) 4465–4470.
121. G. Rietveld, P. Nammensma, and J.P. Ouweltjes, *Status of SOFC component development at ECN*, SOFC VII **125** (2001).
122. O. Yamamoto, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2423–2435.
123. J.M. Ralph, J.A. Kilner, and B.C.H. Steele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **575** (2001) 309.
124. S. Wang *et al.*, *Solid State Ion.* **146** (2002) 203–210.
125. E. Ivers-Tiffée, A. Weber, and D. Herbristrit, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1805 1811.
126. S.P.S. Badwal, and K. Foger, *Mater. Forum* **21** (1997) 187–224.
127. H. Sung Yoon, D. Lee, and B. Ho Kim, *Synthesis and characterization of Gd_{1-x}Sr_xMnO₃ cathode for SOFC*, SOFC VI **493** (1999).
128. S. Visco, C. Jacobson, L. De Jonghe, *Thin-film Fuel Cells* (Lawrence Berkeley National Laboratory, 1997).
129. J.M. Ralph, J.A. Kilner, and B.C.H. Steele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **575** (2001) 309.
130. S.P. Simner, *et al.*, *J. Power Sources* **113** (2003) 1–10.
131. J.M. Ralph, J.A. Kilner, and B.C.H. Steele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **575** (2001) 309.
132. R. Chiba, F. Yoshimura, and Y. Sakurai, *Solid State Ion.* **152–153** (2002) 575–582.
133. W. Schafer, A. Koch, U. Herold-Shmidt, and D. Stolten, *Solid State Ion.* **86–88** (1996) 1235–1239.
134. H.Y. Tu *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1999) 2085–2091.
135. H. Yu and F. Kuan-Zong, *Mater. Res. Bull.* **38** (2003) 231–239.
136. M. Hrovat *et al.*, *Solid State Ion.* **83** (1996) 99–105.
137. G. Coffey *et al.*, *Solid State Ion.* **158** (2003) 1–9.
138. G. Kostogloudis, C. Ftikos, A. Ahmad-Khanlou, A. Naoumidis, and D. Stoeber, *Solid State Ion.* **134** (2000) 127–138.

139. H. Rim, S. Jeung, E. Jung, and J. Lee, *Mater. Chem. Phys.* **52** (1998) 54–59.
140. T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, and M. Sano, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A1503–A1508.
141. H. Fukunaga, M. Koyama, N. Takahashi, C. Wen, and K. Yamada, *Solid State Ion.* **132** (2000) 279–285.
142. J.M. Ralph, J.A. Kilner, and B.C.H. Steele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **575** (2001) 309.
143. T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi, and Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A823–A828.
144. S. Zongping and M. H. Sossina, *Nature* **431** (2004) 170.
145. Y. Takeda *et al.*, *Solid State Ion.* **86–88** (1996) 1187–1190.
146. H. Sung Yoon, D. Lee, and B. Ho Kim, *Synthesis and characterization of $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ cathode for SOFC*, SOFC VI **493** (1999).
147. H. Fukunaga, C. Arai, C. Wen, and K. Yamada, *Thermal expansion and cathode behaviors of YSCF as SOFC cathode*, SOFC VII **449** (2001).
148. H. Lee, S. Oh, I. Seo, F. Rocholl, and H. Wiemhofer, *The cathodic activity and interfacial stability of $Y_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_x/YSZ$ electrodes*, SOFC V **520** (1997).
149. P. Han *et al.*, “Novel oxide fuel cells operating at 600–800°C”, (An EPRI/GRI Fuel Cell Workshop on Fuel Cell Technology Research and Development, New Orleans, LA. 1993).
150. Shuyan Li, Zhe Lü, Xiqiang Huang, Bo Wei, and Wenhui Su, *Solid State Ionics* **178** (2007) 417–422.
151. Shuyan Li, Zhe Lü, Bo Wei, Xiqiang Huang, Jipeng Miao, Gang Cao, Ruibin Zhu, and Wenhui Su, *Journal of Alloys and Compounds* **426** (2006) 408–414.
152. D.T. Marx, P.G. Radaelli, and J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 1144–1156.
153. B.T. Cong, P.N.A. Huy, and N.H. Long, *J. Magn. Magn. Mater.* **262** (2003) 437–440.
154. B.D. Stojanovic, C. Javalekic, V. Vukotic, A.Z. Simoes, and J.A. Varela, *Ferroelectrics* **319** (2005) 291–299.
155. A.K. Azad *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **40** (2005) 1633–1644.
156. M. Stojanovic, R.G. Haverkamp, C.A. Mims, H. Moudallal, and A.J. Jacobson, *J. Catal.* **166** (1997) 315–323.
157. T. Kyomen, R. Yamazaki, and M. Itoh, *Phys. Rev. B.* **68** (2003) 104416–104422.
158. J.W.G. Bos, J.P. Attfield, and Z. Anorg. *Allg. Chem.* **630** (2004) 2248–2252.
159. M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, and K.R. Poeppelmeier, *Prog. Solid State Chem.* **22** (1993) 197–233.
160. R. Pinacca *et al.*, *Dalton Trans.* **3** (2005) 447–451.
161. N. Ramadass, J. Gopalakrishnan, and M.V.C. Sastri, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40** (1978) 1453–1454.
162. E. Rodriguez, M.L. Lopez, J. Campo, M.L. Veiga, and C. Pico, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2798–2802.
163. K.L. Holman, *Journal of Solid State Chemistry* **180** (2007) 75–83.
164. T.T. Trinh and V. Thangadurai, *Electrochimica Acta.* **56** (2010) 227–234.
165. J.-H. Choy, S.-T. Hong, and K.-S. Choi, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* **92** (1996) 1051–1059.
166. J.C. Pérez-Flores, *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) 7242–7251.
167. A.M. Chang, S.J. Skinner, and A. Kilner, *Solid State Ionics* **177** (2006) 2009–2011.
168. Q.J. Zhou, F. Wang, Y. Shen, and T.M. He, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 2174–2181.
169. A.A. Taskin, A.N. Lavrov, and Y. Ando, *Applied Physics Letters* **86** (2005) 091910.
170. J.H. Kim, and A. Manthiram, *Electrochimica Acta* **54** (2009) 7551–7557.
171. B. Wei, Z. Lü, D. Jia, X. Huang, Y. Zhang, and W. Su, *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010) 3775–3782.
172. X. Che, *Journal of Power Sources* **222** (2013) 288–293.
173. G. Svensson, *Materials Research Bulletin* **47** (2012) 2449–2454.
174. J.C. Fisher II and S.S.C. Chuang, *Catal. Commun.* **10** (2009) 772.
175. S.J. Skinner, *Int. J. Inorg. Mater.* **3** (2001) 113.
176. L. Mota, *Thin Solid Films* **519** (2010) 938–942.
177. A. Dutta, *Journal of the European Ceramic Society* **29** (2009) 2003–2011.
178. F. Goutenoire *et al.*, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 119.
179. H.C. Chang, *Solid State Ionics* **180** (2009) 412–417.
180. B. Kuai, *Journal of Power Sources* **186** (2009) 115–122.
181. H. Choi, *Applied Catalysis B: Environmental* **127** (2012) 336–341.
182. S. Adler, *Solid oxide fuel cells*, Course Notes, (Department of Chemical Engineering, University of Washington, 2003).
183. S.P.S. Badwal and K. Foger, *Mater. Forum* **21** (1997) 187–224.
184. S.C. Singhal and K. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, (Elsevier, 2004).
185. F. Tietz, *Mater. Sci. Forum* **426–432** (2003) 4465–4470.
186. E. Ivers-Tiffée, A. Weber, and D. Herbstritt, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1805–1811.
187. T. He, Z. Lu, L. Pei, X. Huang, Z. Liu, and W. Su, *J. Alloys Compd.* **333** (2003) 231–236.
188. J.M. Ralph, J.A. Kilner, and B.C.H. Steele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **575** (2001) 309.
189. T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Nishiguchi, and Y. Takita, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **575** (2000) 283.
190. S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, and D. Milosevic, *Solid State Ion.* **136–137** (2000) 91–99.
191. M. Hirano, O. Takayuki, K. Ukai, and Y. Mizutani, *Solid State Ion.* **158** (2003) 215–223.
192. S.P.S. Badwal and K. Foger, *Mater. Forum* **21** (1997) 187–224.

193. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, (Wiley, 2000).
194. C. Xia, F. Chen, and M. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** (2001) A52–A54.
195. A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, and P. Nikolopoulos, *Acta Mater.* **48** (2000) 4709–4714.
196. G.B. Balazs and R.S. Glass, *Solid State Ion.* **76** (1995) 155–162.
197. V.V. Kharton *et al.*, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1105–1117.
198. S.C. Sinhal, *Solid State Ion.* **152–153** (2002) 405–410.
199. B. Steele and A. Heinzl, *Nature* **414** (2001) 345–352.
200. B. Zhu, X. Liu, P. Zhou, Z. Zhu, W. Zhu, and S. Zhou, *J. Mater. Sci. Lett.* **20** (2001) 591–594.
201. H. Fukunaga, C. Arai, C. Wen, and K. Yamada, *Thermal expansion and cathode behaviors of YSCF as SOFC cathode*, SOFC VII **449** (2001).
202. C. Lu, W.L. Worrell, R.J. Gorte, and J.M. Vohs, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A354–A358.
203. B. Zhu *et al.*, *J. Power Sources* **118** (2003) 47–53.
204. R. Peng, C. Xia, X. Liu, D. Peng, and G. Meng, *Solid State Ion.* **152–153** (2002) 561–565.
205. S. Haile, *Materials for fuel cells*, *Mater. Today* **6** (2003) 24–29.
206. X. Zhang *et al.*, *J. Power Sources* **83** (1999) 170–177.
207. J.W. Yan *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A1132–A1135.
208. R. Maric *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2006–2010.
209. T. Inagaki *et al.*, *J. Power Sources* **86** (2000) 347–351.
210. S.P.S. Badwal, *Solid State Ion.* **143** (2001) 39–46.
211. K. Murata, H. Okawa, S. Ohara, and T. Fukui, *reparation of La(Sr)Ga(Mg)O₃ electrolyte film by tape casting method* SOFC VII **368** (2001).
212. J. Akikusa, T. Yamada, K. Adachi, and K. Hoshino, *Development of low-temperature operation SOFC*, SOFC VII **159** (2001).
213. I. Yasuda, Y. Baba, T. Ogiwara, H. Yakabe, and Y. Matsuzaki, *Development of anode-supported SOFC for reduced-temperature operation* SOFC VII **131** (2001).
214. E. Achenbach, *Journal of Power Sources* **49** (1994) 333–348.
215. H. Iwahara, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 9–15.
216. H. Iwahara, H. Uchida, and N. Maeda, *Journal of Power Sources* **7** (1982) 293–301.
217. A. Demin and P. Tsiakaras, *International Journal of Hydrogen Energy* **26** (2001) 1103–1108.
218. S. Assabumrungrat, V. Pavarajarn, S. Charojrochkul, and N. Laosiripojana, *Chemical Engineering Science* **59** (2004) 6015–6020.
219. G. Pekridis, K. Kalimeri, N. Kaklidis, C. Athanasiou, and G. Marnellos, *Solid State Ionics* **178** (2007) 649–656.
220. Y. Jin, *Chemical Engineering Science* **65** (2010) 597–602.
221. N. Taniguchi, T. Kuroha, C. Nishimura, and K. Iijima, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2979–83.
222. F. Giannici, A. Longo, A. Balerna, K.D. Kreuer, and A. Martorana, *Chem Mater* (2007) **19** 5714–20.
223. Lei Bi *et al.*, *International Journal Hydrogen Energy* **33** (2008) 3243–7.
224. Fei Zhao, Qiang Liu, Siwei Wang, Kyle Brinkman, and Fanglein Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010) 4258–4263.
225. C. Zuo, S. Zha, M. Hatano, M. Uchiyama, and M.L. Liu, *Ads Mater* **18** (2006) 3318–20.
226. L. Yang *et al.*, *Science* **326** (2009) 126–9.
227. B.H. Rainwater, *et al.*, *A more efficient anode microstructure for SOFCs based on proton conductors*, *International Journal of Hydrogen Energy* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.027>.
228. Youmin Guo, Ran Ran, Zongping Shao, and Shaomin Liu, *International Journal of Hydrogen Energy* **36** (2011) 8450–8460.
229. Pooja Sawant, S. Varma, B.N. Wani, and S.R. Bharadwaj, *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) 3848–3856.
230. Xiuxia Meng *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy* **36** (2011) 13067–13072.
231. F. Zhao, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 7500–7504.
232. K. Xie, *Journal of Alloys and Compounds* **479** (2009) L36–L39.
233. T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, and M. Sano, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) 1503–1508.
234. C. Huang and K. Fung, *Degradation of rhombohedral (Y₂Sb_{1.75})₂O₃ Solid Electrolyte*, (SOFC VII 2001). pag. 393.