

Avances en el desarrollo y conocimiento del cátodo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia IT-SOFC

J. Alvarado-Flores y 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

Received 3 December 2012; accepted 22 March 2013

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) convierten directamente la energía química de una reacción en electricidad de forma altamente eficiente. Actualmente, uno de los principales objetivos es reducir la temperatura de operación alrededor de los 500-800°C. De los beneficios obtenidos destacan la reducción de los problemas asociados con el sellado de la celda y la degradación térmica, lo que permite el uso de interconectores metálicos de bajo costo y suprimir las reacciones entre los componentes de la celda. Sin embargo, la actividad electroquímica del cátodo se deteriora drásticamente con la disminución de la temperatura por ejemplo en los electrodos base $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$. En este sentido, el cátodo se convierte en un factor limitante en la determinación del rendimiento total de la celda. Por lo tanto el desarrollo de nuevos electrodos con elevada actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno se convierte en una cuestión crítica para celdas SOFC de temperaturas intermedias (IT-SOFC). El óxido tipo perovskita $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ fue el primero reportado como material catódico con potencial aplicación en celdas IT-SOFC en el año 2004 por Shao y Haile. Después de eso, el cátodo BSCF ha atraído una considerable atención. En este artículo se examinan las investigaciones realizadas sobre el cátodo BSCF para celdas IT-SOFC. Se hace énfasis en el conocimiento y optimización de los materiales base BSCF. Se analizan las directrices en la búsqueda de la nueva generación de materiales catódicos para las celdas IT-SOFC.

Descriptores: Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia; cátodo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; reacción de reducción de oxígeno; perovskita.

Solid oxide fuel cells (SOFCs) convert chemical energy directly into electric power in a highly efficient way. Lowering the operating temperature of SOFCs to around 500-800°C is one of the main goals in current SOFC research. The associated benefits include reducing the difficulties associated with sealing and thermal degradation, allowing the use of low cost metallic interconnectors and suppressing reactions between the cell components. However, the electrochemical activity of the cathode deteriorates dramatically with decreasing temperature for the typical $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ based electrodes. The cathode becomes the limiting factor in determining the overall cell performance. Therefore, the development of new electrodes with high electrocatalytic activity for oxygen reduction becomes a critical issue for intermediate temperature (IT)-SOFCs. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) perovskite oxide was first reported as a potential IT-SOFC cathode material in 2004 by Shao and Haile. After that, the BSCF cathode has attracted considerable attention. This paper reviews the current research activities on BSCF based cathodes for IT-SOFCs. Emphasis will be placed on the understanding and optimization of BSCF based materials. The issues raised by the BSCF cathode are also presented and analyzed to provide some guidelines in the search for the new generation of cathode materials for IT-SOFCs.

Keywords: Intermediate temperature solid oxide fuel cell; cathode $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen reduction reaction perovskite.

PACS: 82.47.Ed

1. Introducción general

Las celdas de combustible convierten de manera eficiente la energía química en energía eléctrica de forma silenciosa y ecológica. Se consideran como una alternativa prometedora a las tradicionales fuentes de energía móvil y estacionaria, tales como el motor de combustión interna y plantas que utilizan la quema de carbón. Entre los diversos tipos de celdas de combustible, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) presentan ventajas como por ejemplo la eficiencia energética más alta y una excelente flexibilidad en el uso del combustible debido a su elevada temperatura de operación [1-5]. Aunque el concepto de celda SOFC fue desarrollado hace más de un siglo [6-8] nunca han recibido tan considerable atención como en las últimas décadas, debido al creciente interés de

los investigadores para un desarrollo sostenible y sustentable en el mundo.

La Fig. 1, ilustra el principio del funcionamiento de una SOFC. Generalmente, la celda SOFC consta de tres componentes principales, es decir, un cátodo y ánodo porosos, intercalados por un denso electrolito. La característica principal de una SOFC es que el electrolito debe ser un conductor iónico y aislante electrónico de cerámica que permite solo el paso de protones ó iones de oxígeno. La función del cátodo es servir como electrocatalizador para la reducción de oxígeno en iones óxido. Cuando un conductor iónico se adapta como electrolito, estos iones se difunden hacia el ánodo donde se oxida el combustible. Los electrones liberados se fluyen a través de un circuito externo generando la potencia de la celda para después dirigirse hasta el cátodo donde se completa

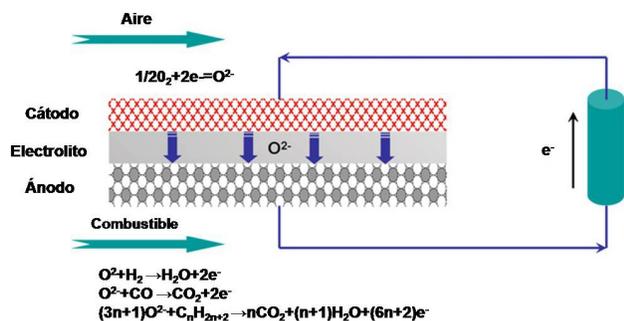


FIGURA 1. Principio de trabajo de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

pleta el circuito [9]. La eficiencia de la conversión al trabajo eléctrico, depende de las pérdidas internas de la celda de combustible, incluyendo las pérdidas óhmicas del electrolito y las resistencias de las interfaces entre ánodo y cátodo.

Una típica SOFC, se basa en un electrolito de circonia estabilizada con itria (YSZ) el cual opera a una temperatura de $\sim 1000^\circ\text{C}$ [10]. Esta alta temperatura de operación, es benéfica para mejorar la cinética de reacción del electrodo y reducir la caída óhmica del electrolito. Sin embargo, esto también ocasiona graves problemas e inconvenientes, tales como la posibilidad de reacción en la interface electrodo-electrolito formando una fase aislante, la densificación de una capa del electrodo debido a la alta temperatura de sinterización, posible formación de grietas debido a la incompatibilidad del coeficiente de expansión térmica (TEC) con los demás componentes de la celda, además de la necesidad de utilizar el material $LaCrO_3$ como interconector el cual es muy costoso [11].

Por el contrario, reducir la temperatura de funcionamiento de las celdas SOFC en un rango de temperatura intermedio, especialmente considerando menos de 650°C , tendría las ventajas siguientes:

- Tener la opción de materiales metálicos de bajo costo, tales como los aceros inoxidable para los materiales de interconexión y construcción.
- Ofrecer la posibilidad de iniciar y terminar los procedimientos operacionales de una forma más rápida y eficaz.
- Simplificar el diseño y requerimientos del material.
- Reducción de la reacción en estado sólido entre los componentes de la celda.

Sin embargo, esto también conduce a un incremento significativo en la resistencia óhmica de los componentes de la celda tanto en el electrolito como en los electrodos. Una forma de reducir la caída óhmica de la celda es adoptar un electrolito formado por una película delgada. Con la disminución de esta película, en este caso la pobre resistencia mecánica del electrolito sugiere que debe estar apoyado en

algún sustrato. Recientemente, se han estudiado ampliamente las celdas SOFC con ánodo ó cátodo como soporte, y algunos se han reportado como excelentes candidatos debido a su buen desempeño [12-23]. Muchas técnicas se han desarrollado para la fabricación de electrolitos de película delgada. Por ejemplo, el investigador Will y sus colaboradores han revisado diversos métodos para deposición de películas delgadas de óxidos, especialmente para circonia estabilizada [24]. Recientemente, Beckel y colaboradores hicieron una revisión sobre las técnicas de deposición de películas delgadas (espesor $\leq 1\mu\text{m}$) así como de los componentes de una celda SOFC, incluyendo una investigación sobre películas base nanocrystalitas, así como electrodos basados en modelos de películas delgadas [25]. Como alternativa para reducir la resistencia óhmica, algunos materiales con alta conductividad iónica se han investigado como electrolitos potenciales de baja temperatura para celdas SOFC [26-33]. Con el fin de identificar las características específicas que determinen las posibles aplicaciones de materiales para electrolitos, Khariton y colaboradores realizaron una revisión sobre los conductores iónicos de oxígeno reportados durante los últimos 10-15 años, incluidos los derivados de $c-Bi_4V_2O_{11}$ (BIMEVOX), $La_2Mo_2O_9$ (LAMOX), $LN_{10-x}Si_6O_{26}$ base apatitas, $(Gd,Ca)_2Ti_2O_7\delta$ pyrocloros, fluoritas dopadas con CeO_2 , y compuestos base perovskitas como $LaGaO_3$ y $Ba_2In_2O_5$ [34]. Cabe mencionar que de estos materiales, las propiedades de conductividad de electrolitos base cerio, tales como el gadolinio dopado con cerio (GDC) ó galato de lantano como $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM), son mucho mayores que la del cermet YSZ. Por esta razón, en las últimas décadas estos dos tipos de materiales han atraído más atención [35-38]. Otra gran contribución al significativo aumento de la resistencia de la celda con la reducción de la temperatura de operación, es el aumento en la resistencia a la polarización del electrodo, especialmente del lado del cátodo [39-42]. El cátodo convencional en una SOFC, manganita de lantano dopada con estroncio (LSM) resultó inadecuado para utilizarse a temperatura intermedia (IT)-SOFC por debajo de los 800°C . El investigador Jiang, revisó y actualizó el desarrollo, conocimiento y logros con el cátodo LSM para celdas SOFC [43]. Su estructura no estequiométrica, defectos, y en particular, la relación entre la microestructura, sus propiedades (eléctricas, térmicas, mecánicas, químicas y de interface), rendimiento electroquímico y estabilidad a largo plazo se han revisado ampliamente. Se encontró que la pobre actividad electroquímica del cátodo LSM era principalmente debido a su baja conductividad iónica, por lo tanto, la reacción electroquímica está estrictamente limitada a la triple frontera de fase (TPB) [44,45]. Entonces, para que una SOFC funcione a temperatura intermedia, es de gran importancia el desarrollo de nuevos materiales catódicos que se desempeñen bien en este rango de temperatura. Hoy en día, se han realizado grandes esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales para el cátodo ó en su arquitectura con un mejor rendimiento a temperaturas menores [46-50]. Los candidatos prometedores normalmente son aquellos óxidos los cuales son una mezcla

entre conductores electrónicos e iónicos, por ejemplo los cermetes $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)[51-54]. La conductividad mixta extiende los sitios activos en la reducción de oxígeno desde la TPB a toda la superficie del cátodo, lo que reduce considerablemente la polarización catódica en temperaturas de operación bajas. Los mecanismos de polarización y el modelado del rendimiento electroquímico de un cátodo en una celda SOFC se han revisado por Fleig [55]. En particular, discutieron mediciones geométricas bien definidas del cátodo LSM. Respecto a las simulaciones, se incluyen y se comparan estudios de modelado a los electrodos. Cabe mencionar que el investigador Adler sintetizó los avances en el desarrollo del cátodo en una celda SOFC desde aproximadamente la década de 1980 [56]. Esta revisión se centra en como los nuevos enfoques se han utilizado por los investigadores para comprender mejor los mecanismos del cátodo y como estos mecanismos relacionan las propiedades del material y la microestructura del mismo. Así como también identificar los puntos clave enfocados a las investigaciones del cátodo y su desarrollo durante los próximos 15 años.

Muy recientemente, Shao y Haile reportaron el óxido conductor mixto $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) como potencial material catódico para utilizarse junto con el electrolito $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) en una [57,58], el cual es aplicado ampliamente como material cerámico en membranas para la separación de oxígeno y en reactores de membrana para la oxidación parcial de los hidrocarburos [59-67]. Se reportó como un material prometedor de alto rendimiento a 600°C. Después de esto, la aplicación de BSCF como material catódico para celdas IT-SOFC, obtuvo bastante atención. Ahora, se ha convertido en uno de los materiales más importantes para este tipo de celdas. Esta revisión, tiene como objetivo principal proporcionar una visión general de las actividades de investigación presentes en el material BSCF y los mecanismos de reacción en la reducción de oxígeno. Se pondrá énfasis en el desarrollo y conocimiento de materiales base BSCF. También se analizan los problemas y soluciones que se presentan en este material para proporcionar algunas pautas en la búsqueda de la nueva generación de materiales catódicos en una celda IT-SOFC.

2. Óxidos tipo perovskita

En cuanto a la optimización de los materiales del cátodo, existe un consenso general en relación a que la reacción en el intercambio de oxígeno entre el oxígeno gas y el oxígeno en la red debe ser rápida, para aumentar la conductividad iónica en la mayor parte del cátodo. Estas características se pueden encontrar en algunos tipos de óxidos, incluyendo materiales superconductores [68], óxidos tipo K_2NiF_4 [69-71] óxidos tipo pirocloros [72], óxidos tipo perovskita simple [51], óxido tipo doble perovskita con reordenación en el sitio A [73-77], perovskitas con adiciones de cobre [78], y las perovskitas relacionadas con inter-crecimiento de óxidos [79]. Entre estos tipos de óxidos, los cerámicos con estructura tipo perovskita,

son los materiales más prometedores para cátodos aplicados en celdas SOFC debido a su alta actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

Los óxidos tipo perovskita tienen la fórmula general ABO_3 . La estructura ideal tipo perovskita es aquella que presenta una simetría cúbica con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$. En esta estructura, el catión B posee un número de coordinación 6 y el catión A de 12 con los respectivos aniones de oxígeno. La Fig. 2, muestra la distribución de los octaedros que forman el esqueleto de la estructura, donde la posición central está ocupada por el catión A. También se puede observar que el catión B está colocado en el centro de los octaedros y el catión B en el centro del cubo. Debido a esto, la estructura de la perovskita se considera una superestructura tipo ReO_3 debido a la incorporación de los cationes A dentro del octaedro BO_6 [80].

En una estructura ideal tipo perovskita, la distancia B-O es igual a $a/2$ (a es el parámetro de la celda unitaria cúbica), mientras que la distancia A-O es $(a/\sqrt{2})$ y la relación entre los radios iónicos está dada por: $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$. En realidad, aunque la ecuación no sea exacta, algunos óxidos pueden conservar la estructura cúbica en compuestos tipo ABO_3 . Goldschmidt [81] introdujo el factor de tolerancia (t) para evaluar la posible desviación de una estructura perovskita, este factor se define como:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

El valor de t es aplicable a temperatura ambiente y considerando el radio iónico. Aunque para una estructura ideal, t equivale a la unidad, la estructura puede tener valores bajos de t ($0.75 < t < 1.0$). La estructura perovskita cúbica ideal, aparece en muy pocos casos para valores de t muy cercanos a 1 y en altas temperaturas. En la mayoría de los casos aparecen diversas distorsiones de la estructura. Las distorsiones de simetría conocidas actualmente son del tipo ortorrómbico, romboédrico, tetragonal, monoclinico y triclinico aunque los tres últimos no se han caracterizado en su totalidad [82-84].

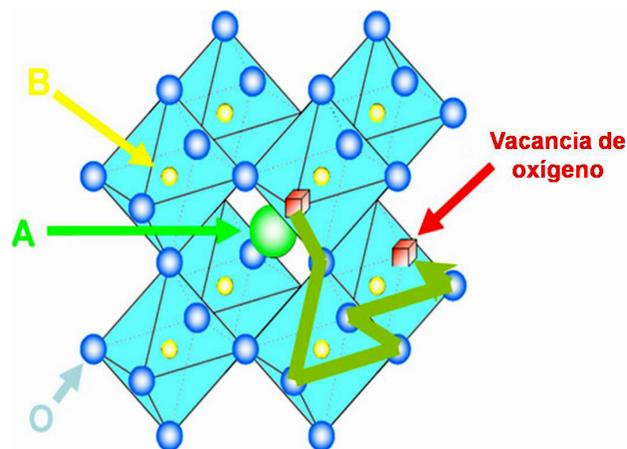


FIGURA 2. Estructura ideal de la perovskita ABO_3 .

La distorsión de la estructura se puede presentar a temperatura ambiente, pero se puede transformar en una estructura cúbica en alta temperatura. Esta transición puede ocurrir en varias etapas a través de fases distorsionadas intermedias. Esta desviación de la estructura cúbica de la perovskita, puede proceder de la simple distorsión de la celda unitaria cúbica, un alargamiento de la celda ó una combinación de ambas. A veces las desviaciones pueden ser perjudiciales para la conducción iónica y electrónica, así que mantener la estructura cúbica de la perovskita es de gran importancia. Koster y Mertins investigaron la estructura cristalina del cermet BSCF a través de difracción de rayos X (XRD). Los resultados mostraron que la celda unitaria primitiva corresponde a una cúbica con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (número 221), lo cual indica que el compuesto BSCF es isomorfo en comparación con otras estructuras tipo perovskita [85].

3. Origen del cátodo BSCF

El origen del compuesto BSCF se remonta a la perovskita $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. Esta perovskita se desarrolló para una serie de materiales funcionales. Dependiendo de la temperatura de funcionamiento, la presión parcial de oxígeno del ambiente, el historial térmico, y los métodos de síntesis, la cobaltita de estroncio se puede presentar en varias formas: en dos tipos de perovskita hexagonal, perovskitas tipo brownmilleritas, romboédrica y cúbica [86-90]. Estudios adicionales, revelaron que la estructura de la fase y la conductividad eléctrica del óxido $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ están estrechamente relacionadas con el contenido de oxígeno en el compuesto, lo cual puede provocar mayor variación [91]. Entre las diversas estructuras de la fase $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, la estructura cúbica muestra la mayor conductividad electrónica e iónica de oxígeno con un valor máximo reportado de conductividad eléctrica de $\sim 160 \text{ Smcm}^{-1}$ a una temperatura de $\sim 950^\circ\text{C}$ [86]. La conductividad iónica de oxígeno derivada de la fase cúbica del cermet $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ tiene un valor de 2.5 Smcm^{-1} a 900°C [86], el cual es mayor en varios órdenes de magnitud comparada con el electrolito más común YSZ [92]. Para las otras fases del cermet $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, la conductividad fue notablemente menor. La estrategia de sustitución ya sea en el sitio A o B, ha sido ampliamente aplicada con el fin de estabilizar la estructura de la red cúbica del material $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ [93-95]. Hace aproximadamente dos décadas, Teraoka y colaboradores, investigaron sistemáticamente la tendencia general de la permeabilidad de oxígeno a través de membranas base $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, con una composición tipo $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$, $\text{A} = \text{Sr, Ca, Ba}$; $\text{B} = \text{Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu}$) [96-98], la cual está estrechamente relacionada con la conductividad iónica y electrónica de los óxidos. El valor más alto se reportó con la perovskita $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, en la cual el ión La^{3+} se sustituyó totalmente por el ión Sr^{2+} . Lamentablemente, más tarde se constató que el cermet $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ tiene una limitada estabilidad mecánica [99-101]. Aunque el dopaje de los iones metálicos con estados de valencia altos (tal como La^{3+}) en el sitio A de $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ puede mejorar la

estabilidad de la fase, la permeabilidad se redujo debido a la reducción en la concentración de vacantes de oxígeno. También se ha intentado la sustitución parcial del hierro en el sitio B en el material $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ por otro ion metálico [102], los mejores resultados se han obtenido al utilizar las cobalto-ferritas dopadas con elementos alcalino-térreos.

Como se ha mencionado anteriormente, la estructura de la fase perovskita está estrechamente relacionada con el factor de tolerancia de Goldschmidt. Considerando que el cobalto y el hierro tienen múltiples estados de oxidación en el óxido tipo perovskita, el factor de tolerancia se puede ajustar mediante la variación de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. Considerando que el estado de oxidación más estable para los iones de cobalto y hierro es 3^+ , se ha encontrado que el catión en el sitio A (Sr^{2+}) del material $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ es demasiado pequeño para mantener la estructura perovskita con una simetría cúbica la cual se sabe que es la de mayor estabilidad [103]. En consecuencia, con el fin de aumentar el factor de tolerancia de la perovskita, el investigador Shao, consideró al catión Ba^{2+} que es más grande, para sustituir parcialmente al Sr^{2+} . Basado en el cálculo de Shao, la sustitución del 50 % de Sr^{2+} por Ba^{2+} pudiera ser la mejor composición [104]. De este modo, el cermet BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) se propuso como un nuevo material para utilizarse como membrana en la separación de oxígeno a partir del aire. Los resultados experimentales demostraron que, de hecho, el compuesto BSCF tenía mejor estabilidad que el cermet SCF. Una ventaja significativa al utilizar Ba^{+2} en lugar de La^{3+} es que el compuesto $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ dopado con Ba promueve alta concentración de vacancias de oxígeno. Como era de esperarse la membrana BSCF, expuso elevada permeabilidad de oxígeno y una fase estable [57].

Más tarde, McIntosh y colaboradores, realizaron una caracterización por XRD en alta temperatura (HT-XRD), desorción programada de temperatura (TPD), análisis térmico diferencial-análisis termogravimétrico (TGA/DTA) y difracción de neutrones para determinar la estructura y estequiometría de los materiales SCF y BSCF a 1273 K en el rango de 1 a 10^{-5} atm para la P_{O_2} [105]. Encontraron que la desorción de oxígeno fue considerablemente más alta que la del material SFC y siempre mostró un ordenamiento mayor que la fase tipo brownmillerita. La combinación de una alta concentración de vacancias y la ausencia de la fase ordenada puede reducir el flujo de oxígeno a través de la membrana BSCF en comparación con SFC.

Recientemente, algunos estudios han demostrado teórica y experimentalmente que el compuesto BSCF es un óptimo material en la familia de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ como cátodo en celdas IT-SOFC. Wei y colaboradores caracterizaron los óxidos $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$) [106]. Para las composiciones $x \leq 0.6$, se obtuvo una estructura perovskita cúbica, esta estructura se mantuvo constante en la red y aumentó con el contenido de Ba. Se perdieron grandes cantidades de oxígeno por debajo de 550°C , lo que tuvo un significativo impacto en las propiedades térmicas.

cas y eléctricas. Todas las curvas dilatométricas tuvieron una inflexión entre 350-500°C, y los coeficientes de expansión térmico fueron bastante altos entre los 50-1000°C con valores mayores a $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La conductividad fue ligeramente mayor a 30 Smcm^{-1} por encima de 500°C, excepto para las composiciones con $x > 0.5$. Concluyeron que los compuestos $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ y BSCF son potenciales materiales catódicos.

Chen y colaboradores, investigaron la influencia del nivel de dopaje de hierro en los óxidos $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($Y = 0.0 - 1.0$) en relación a la estructura de la fase, estequiometría del oxígeno, conductividad eléctrica y el rendimiento del electrodo basándose en la configuración simétrica de la celda [107]. El aumento en el nivel de dopaje del hierro dio lugar a la disminución de oxígeno así como la conductividad eléctrica y el aumento de la resistencia específica de área (ASR) del cátodo sobre un electrolito tipo SDC. Los valores obtenidos de ASR para el material $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ fueron 0.085, 0.13, 0.166, 0.3612, 0.613 Ωcm^2 a 600°C considerando $y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 respectivamente. Se observó un aumento en la energía de activación con valores de 106.0, 120.2, 121.7, 123.8, y 139.5 kJmol^{-1} para $y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,$ y 1.0, respectivamente. Los cátodos del material $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ con $y=0.2$ presentaron la mayor actividad electrocatalítica para la ORR.

Fisher y colaboradores, utilizaron simulaciones de dinámica molecular para investigar la relación entre la conductividad iónica de oxígeno y el contenido del dopante en sistemas con fórmula general: $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2.5}$, donde la variación de x e y fue entre 0 y 1 [108]. Los resultados mostraron que la sustitución de Sr por Ba aumentó la conductividad iónica del material, obteniéndose el valor más alto para la composición $\text{SrFeO}_{2.5}$, la cual es compatible con lo reportado experimentalmente. El cálculo de los números de coordinación de oxígeno para cada tipo de catión, mostró, que las vacancias de oxígeno tienden a agruparse alrededor de los iones de Sr y Co, aunque el aumento en el contenido de Sr disminuye la cantidad de iones de Co capturados. El rango de captura mayor (como medida de la desviación del número ideal de coordinación promedio de cationes del sitio B), se encontró cuando fue utilizado un valor cercano al 50 % de Fe. Los resultados ayudaron a explicar por qué el material $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$ tuvo alta conductividad iónica en $x = 0.5$ e $y = 0.2$.

4. Aplicación de BSCF como cátodo en celdas IT-SOFC

4.1. Compatibilidad del cátodo BSCF con varios electrolitos

Los investigadores Shao y Haile fueron los primeros en adaptar e investigar el cermet BSCF como posible cátodo sobre un electrolito tipo SDC en una celda SOFC [57]. Se han obtenido muy buenos resultados a bajas temperaturas utilizando un electrolito de 20 μm de espesor, hidrogeno humidifica-

do (3 % de agua) como combustible y aire como oxidante. Se registraron densidades máximas de potencia de 1010 y 402 mWcm^{-2} a 600 y 500°C respectivamente. A partir de estos resultados, hubo gran interés de la comunidad científica en el material BSCF como cátodo de celdas IT-SOFC. Recientemente Lui y colaboradores, reportaron que, utilizando el diseño de ánodo como soporte y reduciendo el espesor del electrolito $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (GDC) alrededor de 10 μm , con el cátodo BSCF y el cermet Ni-GDC como ánodo, se han registrado máximas densidades de potencia de 1329, 863, 454, 208 y 83 Wmcm^{-2} a temperaturas de 600, 550, 500, 450 y 400°C respectivamente [109]. La reacción de fase entre el cátodo y electrolito puede convertirse en un problema en alta temperatura. Wang y colaboradores estudiaron la reacción en estado sólido en los materiales BSCF y SDC por XRD, microscopía electrónica de barrido (SEM) y TPD- O_2 [110]. Los resultados demostraron que la reacción de fase entre BSCF y SDC fue insignificante, restringida solo en la interfaz de BSCF y SDC y a través de todo el cátodo con la formación de una nueva fase perovskita ($\text{Ba,Sr,Sm,Ce})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ a temperaturas aproximadas de 900, 1000 y $\geq 1050^\circ\text{C}$. Con el fin de evitar la reacción en la interfase BSCF y SDC, se considera que la temperatura $\sim 900^\circ\text{C}$ como la más adecuada.

El óxido tipo perovskita LSGM, es otro electrolito que posee elevada conductividad iónica a bajas temperaturas. El investigador Peña-Martínez y colaboradores mostraron que el material BSCF también presenta un rendimiento catódico favorable sobre un electrolito LSGM. Ellos utilizaron un celda conformada con un ánodo $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM), un cátodo BSCF y un electrolito LSGM de 1.5 μm de espesor. Se obtuvo una densidad de potencia máxima de 160 mWcm^{-2} a 800°C utilizando $\text{H}_2\text{-N}_2$ como combustible y aire como oxidante [111].

Generalmente, los protones tienen baja energía de activación para la difusión en comparación con los iones de oxígeno. Por lo tanto, los conductores protónicos para celdas SOFC son considerados como materiales prometedores para funcionar a temperaturas bajas. En efecto, algunos electrolitos tales como el óxido de cerio dopado con bario, han demostrado alta conductividad protónica a baja temperatura. Sin embargo, en la actualidad, el pobre rendimiento catódico es el principal obstáculo para utilizarse en celdas SOFC. Lin y colaboradores, evaluaron la potencial aplicación del cátodo BSCF en una SOFC junto con un conductor protónico $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BCY) como electrolito [112]. Los resultados mostraron difusión catiónica (Ba^{2+}) entre el material BCY y BSCF a 900°C además se observó desviación en los radios de los sitios A y B (debido a la deficiencia de BCY y a la temperatura de sinterización) en la celda unitaria de la perovskita. Se encontró que las fases secundarias no produjeron cambios significativos en la resistencia de polarización catódica de acuerdo a las pruebas de simetría realizadas a la celda unidad, obviamente la resistencia óhmica de la celda aumento. En condiciones óptimas, se obtuvo una densidad de potencia máxima de ~ 550 y 100 mWcm^{-2} a 700 y 400°C respectivamente, utilizando un cátodo BSCF sinteri-

zado a 950°C y un electrolito tipo BCY con un espesor de $50\ \mu\text{m}$. Los resultados obtenidos por Lin fueron mucho mejores que los reportados por Peng y colaboradores [113], que utilizaron el óxido $\text{BSCF} + \text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BCS) como cátodo para un electrolito conductor protónico tipo BCS y una temperatura de $\sim 1100^\circ\text{C}$ para fijar el cátodo en la superficie del electrolito. Observaron un valor de la resistencia a la polarización de $\sim 2.25\ \Omega\text{cm}^2$ a 600°C ; comparado con el valor reportado por Lin de solo $0.5\ \Omega\text{cm}^2$ en condiciones similares de operación. Lin explicó que los resultados obtenidos por Peng, podrían estar relacionados con la elevada temperatura de sinterización utilizada (1100°C) y el tipo de cátodo. Considera que existe deficiencia catiónica en el compuesto BSC a través del electrodo, lo que podría cubrir la superficie BSCF y bloquear considerablemente la reducción de oxígeno sobre el cátodo. Suponiendo que se hubiera aplicado BSCF como cátodo, la reacción de fase ocurriría solo en la interfaz entre el cátodo BSCF y el electrolito BSC, por lo tanto, las propiedades debidas a la reducción de oxígeno sobre el cátodo no se hubieran visto afectadas.

El cermet BSCF también se ha utilizado como cátodo sobre un electrolito tipo YSZ. Se observó una fuerte reacción entre los dos compuestos por encima de los 900°C [114,115]. Sin embargo, se requirió una temperatura $> 900^\circ\text{C}$ para obtener la unión más compacta entre el material BSCF y el electrolito. Debido a esto, se considera que el cermet BSCF es difícilmente aplicable de forma directa sobre YSZ. El investigador Duan y colaboradores estudiaron la compatibilidad química el cermet BSCF con el electrolito GDC, así como este material con el electrolito YSZ [116]. Se encontró que el material BSCF tenía buena compatibilidad con el electrolito YSZ. Para realizar las pruebas, se adaptó el cátodo BSCF en un electrolito YSZ como soporte con la aplicación de una delgada capa de GDC ($1\ \mu\text{m}$) entre el cátodo y electrolito YSZ. La celda se evaluó mediante el uso de curvas de intensidad de corriente contra voltaje (I vs V), así como espectroscopía de impedancia AC. Los resultados mostraron gran aumento en el rendimiento de la celda y una significativa reducción en la resistencia a la polarización al agregar una capa de GDC. Se obtuvo una densidad potencia máxima de $1.56\ \text{Wcm}^{-2}$ a 800°C utilizando hidrógeno como combustible y aire como oxidante, cuando la película GDC y el material YSZ se sinterizan a una temperatura de 1250°C . La Intercapa de GDC también se aplicó entre el cátodo BSCF y el electrolito de ZrO_2 estabilizado con Sc [117], obteniéndose reducción de la resistencia a la polarización. Cabe señalar que Wang y colaboradores reportaron que el material BSCF reacciona con el cermet GDC a una temperatura de 850°C [118]. Esto puede atribuirse a los diferentes procesos de fabricación para el cátodo BSCF.

4.2. Métodos de síntesis para el cátodo BSCF

Normalmente el cátodo se fabrica a partir de polvos pre-cristalizados por los métodos de deposición por pulverización e impresión de películas seguido de sinterización en

alta temperatura. En la síntesis de materiales catódicos se han aplicado diversos métodos, tales como reacción en estado sólido, sol-gel, co-precipitación, síntesis hidrotérmica, etc. [119-123]. Diversos estudios han demostrado que según el método de síntesis aplicado, se puede afectar la morfología, conductividad, tamaño de cristalita y la microestructura de la superficie de los polvos derivados [124-128]. Todas estas cuestiones pueden tener gran influencia sobre las propiedades en la aplicación de los cátodos en una SOFC. Por lo tanto, es importante establecer la correcta relación entre la ruta de síntesis de los polvos y las propiedades del cátodo para optimizar su rendimiento.

Shao y Haile emplearon el proceso combinado de citrato y EDTA (EC) para la síntesis de los polvos BSCF [57]. Sus resultados mostraron que el proceso de síntesis fue adecuado considerando el pH y la humedad del medio ambiente, además de poder sintetizar los polvos a gran escala [129]. Lee y colaboradores también sinterizaron el cermet BSCF por el mismo método (EC) procedentes de soluciones precursoras con diferentes valores de pH. En este caso, el cátodo BSCF preparado con un pH de 8 mostró la menor resistencia de polarización [130].

Los investigadores Liu y Zhang utilizaron el proceso de síntesis denominado glicina-nitrato (GNP) para obtener el material BSCF en un corto tiempo de calcinación [131]. En el proceso con el método GNP, una solución saturada acuosa que contiene las cantidades requeridas de nitratos y glicina se calcina para formar polvos cerámicos. Dicho método tiene la ventaja de tener un costo relativamente bajo, alta eficiencia energética, alta velocidad de calentamiento, tiempos de reacción cortos, y elevada homogeneidad composicional. Este proceso también es homogéneo, debido a que todos los reactivos se mezclan en la solución a nivel molecular, obteniéndose productos homogéneos y velocidades de reacción más rápidas. Los resultados mostraron una microestructura porosa así como un tamaño de poro menor a $20\ \text{nm}$. Se formó completamente la fase perovskita después de un tratamiento térmico a 850°C durante 2 h.

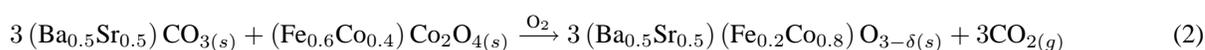
Polvos nanocristalinos también se han sintetizado con éxito a través de un método novedoso de termólisis por sol-gel usando una combinación de PVA y urea [132]. Se encontró la fase cúbica perovskita BSCF mediante la calcinación de los precursores a una temperatura relativamente baja de 450°C durante 5 h. La mejor estructura cúbica se tuvo cuando se calcinó el precursor a una temperatura de 650°C , la cual es todavía muy baja comparada con los métodos convencionales de reacción en estado sólido. Además, comparada con otras técnicas, se encontró un valor alto de conductividad eléctrica máxima de $32\ \text{Smcm}^{-1}$ a 500°C en aire.

Con el fin de demostrar cómo afecta la ruta de síntesis en el rendimiento catódico, Zhou y colaboradores, sintetizaron la perovskita BSCF por diferentes métodos: sol-gel en base al proceso EC, ruta de ácido nítrico-EC modificado (NEC), y la técnica del ácido nítrico-EDTA-citrato utilizando el proceso de combustión (NECC) [133]. De acuerdo al método empleado, se observaron tamaño de cristalita diferentes de 27,

38 y 42 nm para los polvos obtenidos de NECC-BSCF, NEC-BSCF, y CE BSCF respectivamente, calcinados a 1000°C. En estos resultados, se observa claramente la influencia del ácido nítrico sobre el crecimiento en el tamaño de cristal del cermet BSCF [134]. El tamaño de cristalita más pequeño se obtuvo como resultado de un mayor grado de sinterización del cátodo. Un estudio sobre la permeabilidad de oxígeno demostró que la cantidad de ácido nítrico utilizado en la ruta de síntesis, es determinante en la cinética y velocidad de reacción del oxígeno sobre la superficie de los óxidos BSCF. El efecto de la ruta de síntesis sobre las propiedades fue validado por la técnica de O₂-TPD. Dado que la velocidad de difusión de oxígeno está estrechamente relacionada con la concentración de vacancias de oxígeno, el cual se relaciona con el estado de oxidación de los iones metálicos en la estructura de la perovskita, se puede anticipar el comportamiento de la di-

fusión de oxígeno de diversos óxidos tipo BSCF. En general, se observó la reducción en el rendimiento catódico de acuerdo a la ruta de síntesis EC-BSCF, NEC-BSCF y NECC-BSCF. Se reportó una densidad de potencia de 693 mWcm⁻² a 600°C para una celda con ánodo como soporte utilizando un cátodo EC-BSCF, este valor fue ligeramente mayor en comparación al cátodo NEC-BSCF (571 mWcm⁻²) o al cátodo NECC-BSCF (543 mWcm⁻²) bajo condiciones de funcionamiento similar.

Recientemente, el proceso de formación del cermet BSCF sintetizado por la técnica citrato-EDTA fue investigado a detalle por Martynczuc y colaboradores, utilizando avanzadas técnicas modernas [135], tales como TEM, EFTEM y EELS. Sus resultados indican que la perovskita se forma a escala nanométrica por reacción en estado sólido entre una espinela (Fe_{0.6}Co_{0.4})Co₂O₄ y un carbonato CO₃(Ba_{0.5}Sr_{0.5}), donde el posible mecanismo de reacción es:



Los granos obtenidos en las diferentes etapas de la síntesis para la perovskita mostraron que los cristales formados son del mismo tamaño y posteriormente se endurecen después del tratamiento térmico. Normalmente la temperatura de calcinación es de 900°C, pero se puede disminuir a 700°C para evitar el exceso de sinterización y por lo tanto mejorar el contacto del cermet BSCF con el electrolito. Este conocimiento en relación al proceso de formación de la perovskita BSCF, abre nuevas formas de comprender la microestructura del material cerámico, por ejemplo para afinar la estequiometría y los límites de grano en el material cerámico.

4.3. Morfología del cátodo

Un punto clave relacionado con el rendimiento del cátodo es la microestructura del electrodo. El tamaño del poro, la morfología y la porosidad del cátodo regulan el transporte de los gases a través de los electrodos, afectando o mejorando su rendimiento [136]. Hoy en día, los electrodos son comúnmente depositados en forma de impresión sobre el electrolito. La porosidad se controla por medio de formadores de poro los cuales generalmente son compuestos orgánicos y/o de grafito [137,138]. Sin embargo, es difícil controlar la distribución de los poros utilizando este método, dando lugar a microestructuras con geometrías no uniformes y áreas superficiales pequeñas. Un control preciso de la porosidad y del área superficial específica del electrodo, puede mejorar el rendimiento de la celda, aumentando la concentración de los sitios activos para la ORR. Mamak y colaboradores sintetizaron materiales mesoporosos (níquel/platino) de YSZ a través de la técnica de autoensamblaje [139]. Esta técnica se basa en el montaje supramolecular catiónico: glicolato de YSZ y complejos de níquel (II) ó platino (IV). De esta manera se produjo un material mesoporoso de YSZ, donde los óxidos metálicos de níquel ó platino se dispersaron uniformemente

en todo el material. Después de la calcinación del material sintetizado, se obtuvo una transformación reconstructiva obteniéndose un material nanocristalino YSZ poroso en forma de esponja, además de una estrecha distribución en el tamaño del poro con grandes áreas superficiales lo cual puede mejorar significativamente el transporte de masa en la relación combustible/oxidante, así como la movilidad del ión-oxido, la conductividad electrónica y la transferencia de carga en la región TPB en los electrodos de una SOFC.

Los materiales porosos con una amplia área superficial, también se pueden obtener mediante el método de plantilla de cristal coloidal [140-147]. En este caso, una plantilla de cristal coloidal se fabrica a través de un arreglo de microsferas orgánicas (por ejemplo metacrilato de polimetilo PMMA). Chi y colaboradores, sintetizaron un material poroso base La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (LCMO) utilizando esferas de PMMA como plantilla [148]. Esta red porosa está compuesta de alambres de LCMO de tamaño nanométrico. Sadakane y colaboradores presentaron un procedimiento relativamente fácil para producir una perovskita tridimensional macroporosa (3DOM) tipo La_{1-x}Sr_xFeO₃ usando una plantilla PMMA, la cual no requiere de una pre-síntesis de alcóxidos como precursores [149]. Estos materiales perovskita tipo 3DOM, mostraron la mayor actividad catalítica en la combustión de carbono de tamaño nanométrico.

Recientemente, se ha utilizado el PMMA como plantilla para fabricar un cátodo de configuración 3DOM para celdas SOFC. Ruiz-Morales y colaboradores [150] reportaron que el rendimiento de una celda utilizando YSZ como electrolito, LSM-YSZ como cátodo y el cermet NiO-YSZ como ánodo, aumenta hasta en un 30% mediante el uso de una combinación nanométrica de polvos de óxidos y la plantilla PMMA como formador de poro, para controlar la porosidad de los electrodos. Zhang y colaboradores prepararon electrodos

porosos para celdas SOFC utilizando espuma de PMMA como plantilla [151]. El cátodo se obtuvo, después de retirar la plantilla a 800°C. El electrodo mostró distribución regular y un diámetro en los poros de 1 μm. el interconector de la celda tenía entre 0.5 y 1 μm de espesor aproximadamente. Las partículas del compuesto tenían un diámetro cerca de 100 nm. El cátodo $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ - GDC mostró un valor de ASR de 0.39 Ωcm² a 750°C. Sin embargo, este método solo era aplicable cuando los óxidos tenían un tamaño de partícula nanométrico. Además, las altas temperaturas de sinterizado requeridas para asegurar el buen contacto entre las partículas, causaban una significativa reducción en el área específica de superficie debido a la aglomeración de las mismas.

Ruiz-Morales y colaboradores fabricaron con éxito cátodos tipo 3DOM en base BSCF y BSCFYSZ utilizando el material PMMA como plantilla [152]. Cabe resaltar que el tamaño de partícula del cermet BSCF fue de ~ 200 nm frente a las ~ 2 μm que se pueden obtener con el método tradicional. Sin embargo, el rendimiento electroquímico de los cátodos 3DOM base BSCF no fue reportado. Esto abre una nueva dirección para la optimización del cátodo BSCF. Todo esto nos indica que la porosidad puede ser controlada deliberadamente. Es importante aclarar que el exceso de porosidad puede disminuir la actividad electrocatalítica del cátodo BSCF debido a su baja conductividad electrónica.

4.4. Aplicación del cátodo BSCF en celdas SOFC de una sola cámara

Una de las dificultades asociadas con las celdas de combustible de alta temperatura es el sellado. Se puede presentar un problema grave si no se obtiene una junta hermética adecuada entre las cámaras del gas, provocando fugas y la eventual destrucción del arreglo de celdas. Una forma de abordar este reto, es diseñar la SOFC con solamente una cámara de gas. Este tipo de celdas se denomina como celda SOFC de una sola cámara (SC-SOFC), en la cual el ánodo y cátodo están expuestos a la misma mezcla de combustible y gas oxidante. Como resultado, el problema del sellado del gas puede evitarse inherentemente, ya que no se requiere separación entre el combustible y el aire. Además, la deposición de carbón es un problema menor, debido a la presencia de una gran cantidad de oxígeno en la mezcla [153]. El principio de operación de una SC-SOFC se basa en la diferente actividad catalítica y en la selectividad del ánodo y cátodo de acuerdo a la mezcla combustible-aire. El cátodo BSCF también ha demostrado un alto rendimiento en celdas SC-SOFC debido a la alta actividad electrocatalítica en la reducción de oxígeno y baja actividad en la oxidación del combustible [154-156]. Se ha reportado una densidad de potencia de 358 mWcm⁻² a una temperatura de 525°C, utilizando el cermet BSCF, con una mezcla de propano/oxígeno/He con una relación volumétrica de 04:09:36 [57] respectivamente. En investigaciones recientes, se ha observado una mejoría significativa en la densidad de potencia de la celda mediante la incorporación del cermet SDC (30 % en peso) en el compuesto BSCF, resul-

tando un valor de 440 mWcm⁻² a 500°C [57]. Después de esto, Shao y colaboradores informaron que, en condiciones óptimas, se obtiene una densidad máxima de potencia de 760 mWcm⁻² en una celda de combustible conformada por un electrolito (película delgada), un ánodo Ni/SDC y un cátodo BSCF/SDC (70:30 % en peso) operando con una mezcla de metano-oxígeno-helio [157,158].

Zhang y colaboradores investigaron el proceso de inicialización de una celda SC-SOFC de ánodo como soporte NiO/SDC y con un cátodo tipo BSCF/SDC [156]. La inicialización in-situ por hidrógeno permitió la reducción simultánea del ánodo y cátodo, sin embargo la celda, mostró un valor en la densidad de potencia máximo de ~ 350 mWcm⁻² que se atribuye a la parcial formación de la fase BSCF en atmósfera metano-aire en alta temperatura. Es importante señalar que la conductividad iónica de oxígeno del cátodo BSCF, es de hecho, superior a la del cermet SDC. Es por esta razón que la introducción de una pequeña cantidad del material del electrolito podría reducir el rendimiento del cátodo en una configuración de doble cámara, en lugar de aumentarla [57]. Sin embargo, la incorporación del electrolito en el cátodo BSCF en una configuración SC-SOFC aumentaría el rendimiento y es probable que el electrolito sea benéfico para limitar la perjudicial influencia del CO₂ generado in-situ sobre la superficie del cermet BSCF. El impacto del CO₂ en el rendimiento electroquímico del cátodo BSCF se discutirá más adelante.

5. Fundamentos básicos del cátodo BSCF

5.1. Transporte de carga y de masa en los óxidos conductores mixtos

Para obtener una mejor comprensión del alto rendimiento electroquímico del cátodo BSCF en temperaturas intermedias, primeramente deben entenderse los conceptos básicos del proceso de reducción de oxígeno [159]. Cuando el gradiente del potencial electroquímico es diferente de cero, el flujo neto de la partícula J esta dado por:

$$J_i = -\frac{\sigma_i}{z_i^2 e^2} \nabla \tilde{\mu}_i. \tag{3}$$

Aquí, σ es la conductividad eléctrica. La Ec. 3 es la expresión fundamental del transporte, la cual se puede derivar de acuerdo a los principios termodinámicos reversibles lineales. Son conocidos casos especiales de la Ec. 3, como la ley de Ohm (para $\nabla \mu = 0$) y la ley de difusión de Fick (para $\nabla \varphi = 0$ y $a_i = c_i$). Estas relaciones tienen un amplio rango de validez, mostrando que la aproximación lineal es frecuentemente una descripción aceptable en los fenómenos de transporte en los sólidos iónicos. La conductividad eléctrica σ_i , es proporcional a la concentración, c_i , y a la movilidad, u_i , de las partículas i de acuerdo a:

$$\sigma_i = |z_i| e u_i c_i \tag{4}$$

Cuando se consideran procesos de transporte en los compuestos sólidos, un tipo específico de partícula tiene mucho

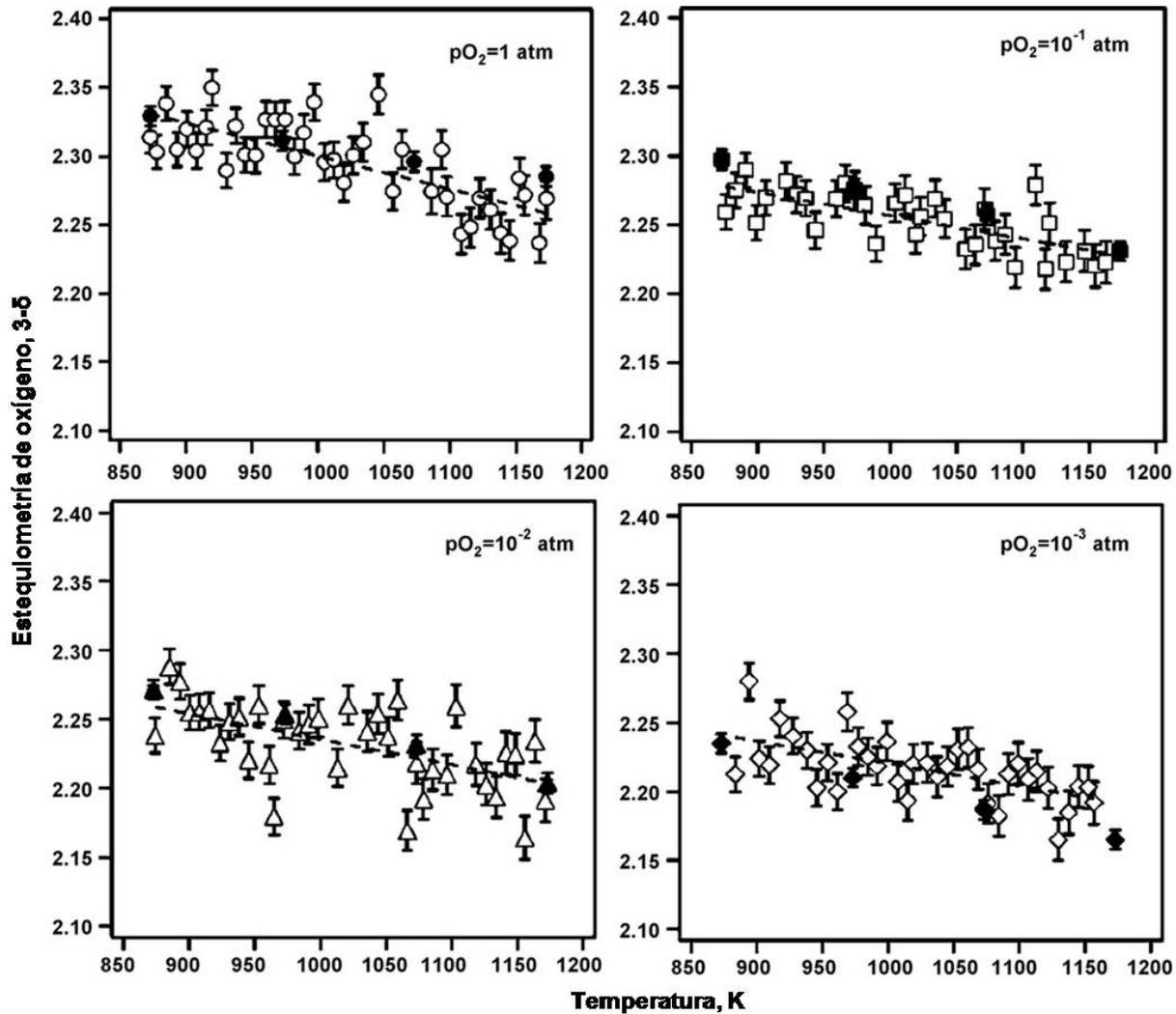


FIGURA 3. Estequiometría de oxígeno versus temperatura como una función de la presión parcial de oxígeno para el cermet BSCF, realizada por difracción de neutrones (símbolos blancos) y análisis termogravimétricos (símbolos negros). Las líneas discontinuas son el ajuste lineal para los datos de difracción de neutrones.

más movilidad que otras. En tales casos, la red parcial de la partícula con menor movimiento se elige como sistema de referencia. En un conductor mixto, la conductividad total σ_{total} , se puede escribir como la suma de las conductividades parciales de todos los defectos electrónicos (eon) e iónicos (ion), considerando que los portadores de carga sean transportados independientemente uno de otro. En la mayoría de los casos, esta es una buena aproximación.

$$\sigma_{total} = \sigma_{eon} + \sigma_{ion} = \sum_i |z_{i,eon}| e u_{i,eon} c_{i,eon} + \sum_j |z_{j,ion}| e u_{j,ion} c_{j,ion} \quad (5)$$

Normalmente, la conductividad total se puede determinar de forma electrónica o iónica. Cabe mencionar que, un material que presenta conductividad electrónica y conductividad iónica, se define como un conductor mixto electrónico-iónico (MIEC), aunque este término no está completamente defini-

do en la literatura. Una forma de obtener materiales con alta conductividad iónica es aumentar su concentración de vacancias. Un estudio de difracción de neutrones in-situ combinado con un análisis termogravimétrico [160] proporcionó valores inusualmente elevados de oxígeno no estequiométrico en el cermet BSCF con $\delta = 0.7 - 0.8$ entre 600-900°C en el rango P_{O_2} de $10^5 - 10^2 Pa$, como se muestra en la Fig. 3. Se han observado concentraciones de vacancias de oxígeno móviles excepcionalmente altas junto a una excelente estabilidad de fase, la cual es responsable del elevado transporte de oxígeno en el cermet BSCF.

5.2. Procesos electroquímicos en los cátodos de las celdas SOFC

La reacción en el cátodo en una celda SOFC se puede expresar mediante la siguiente fórmula:

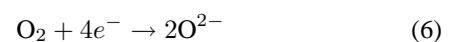


TABLA I. Etapas elementales en la reacción de reducción de oxígeno en un material conductor mixto (cátodo).

Etapa	Reacción por etapa
1	Difusión de moléculas de O ₂ en la fase gas hacia el electrodo
2	Adsorción de O ₂ sobre la superficie del electrodo
3	Disociación molecular en especies atómicas de oxígeno
4	Transferencia de carga del electrodo a las especies de oxígeno antes o después de la disociación
5	Incorporación de iones óxido dentro de las vacancias en la red cristalina del electrodo
6	Transporte de iones O ²⁻ del bulk a través del electrodo hacia la interface electrodo/electrolito
7	Transferencia de iones O ²⁻ a través de la interface electrodo/electrolito

Sin embargo, esta reacción es bastante compleja y depende de varias etapas elementales tales como la difusión, adsorción, disociación, ionización y finalmente la incorporación del oxígeno dentro de la red cristalina del electrolito. En general existen dos mecanismos de reacción, dependiendo si se realiza en la superficie ó en la trayectoria del bulk. Si el material del electrodo es un conductor puro (por ejemplo el Pt), el mecanismo de reacción solo se puede realizar en la superficie del electrodo [161]. En este caso, las moléculas de oxígeno de la fase gas, se adsorben sobre la superficie y difunden hacia la TPB, donde los iones O²⁻ se incorporan dentro de las vacancias del electrolito. Considerando el otro caso, si el material del electrodo, es en sí mismo un conductor iónico de oxígeno, el mecanismo posible de reacción, sería realizando el transporte iónico en el bulk del cermet y el oxígeno podría reducirse a O²⁻ en una parte significativa de la superficie del electrodo, extendiendo de esta manera el tamaño de la región activa y al mismo tiempo, se aumentaría la cinética a temperaturas reducidas.

5.3. Intercambio del oxígeno en la superficie y el bulk del cátodo BSCF

En las reacciones químicas de multietapas, la velocidad de reacción de una en particular, frecuentemente es mucho menor que la de los otros procesos involucrados en serie. Entonces, la cinética se determina solamente de acuerdo a este “lento” proceso, mientras todos los demás son más rápidos, es decir, están en equilibrio. En la Tabla I, se enlistan una serie de pasos que se pueden considerar como una limitante potencial de la velocidad de reacción en los materiales conductores mixtos [159]. Cuantitativamente, el cambio de oxígeno en la superficie y la difusión en el bulk, generalmente se expresan

por medio de constantes de velocidad: k (para el cambio de oxígeno en la superficie) y D (para la difusión de oxígeno en el bulk); k comprende esencialmente cuatro pasos enlistados en la Tabla I (pasos 2-5), mientras que D (paso 6) se relaciona a la conductividad iónica del material. Con el fin de obtener un rendimiento apreciable en el material catódico, se consideran necesarios valores altos para k y D.

Shao y Haile calcularon la difusión de oxígeno y los coeficientes de cambio en la superficie del electrodo a diferentes temperaturas, considerando el flujo de oxígeno en base a su presión parcial, utilizando el modelo actual del intercambio en la superficie [57]. El flujo de oxígeno a través de los iones de oxígeno y el conductor electrónico, donde la conductividad electrónica domina la conductividad total, se puede describir mediante la relación de Nernst-Einstein que describe la conductividad iónica así como la difusión de iones. Esta ecuación está dada por:

$$J_{O_2} = \frac{Dv}{2L} (C''_{v,s} - C'_{v,s}) \tag{7}$$

Donde, *Dv* es el coeficiente de difusión de oxígeno, *L* es el espesor de la membrana y *C_v^s* es la concentración de vacancias de oxígeno en la superficie, el símbolo (‘’) indica una limitada concentración de oxígeno y el símbolo (‘) indica una alta concentración de oxígeno. Para los materiales donde tanto la superficie de intercambio y la difusión iónica en el bulk contribuyen a limitar el proceso del flujo másico, la concentración de vacancias en la superficie no es una prioridad. Sin embargo, se puede demostrar, bajo una suposición razonable que, la concentración de las especies electrónicas es constante a través de la membrana (es decir, no se genera tensión) y el flujo en condiciones de control de mezclado. La expresión que relaciona este mecanismo está dada por:

$$J_{O_2} = \frac{Dv}{2L} \left[\frac{1}{1 + (Dv/2Lk_a) (P'_{O_2}{}^{-0.5} + P''_{O_2}{}^{-0.5})} \right] (C''_{v,e} - C'_{v,e}) \tag{8}$$

Donde *k_a* es el coeficiente de intercambio en la superficie, *P_{O₂}* es la presión parcial de oxígeno, *C_v^e* es la concentración de vacancias en la superficie en condiciones de equilibrio, y

nuevamente los símbolos (‘’) y (‘) indican la parte escasa y abundante de oxígeno respectivamente, en la membrana.

Esta segunda ecuación se puede reescribir como:

$$\frac{(C''_{v,e} - C'_{v,e})}{J_{O_2}} = \frac{2L}{Dv} + \frac{1}{k_a} (P'_{O_2,-0.5} + P''_{O_2,-0.5}) \quad (9)$$

Y por lo tanto, un gráfico de $(C''_{v,e} - C'_{v,e})/J_{O_2}$ versus $1/P'_{O_2,-0.5} + 1/P''_{O_2,-0.5}$ permite que la expresión $2L/Dv$ sea un intercepto y $1/k_a$ la pendiente. Se obtuvo el coeficiente de intercambio con un valor de $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-0.5}$ y una velocidad de difusión de las vacancias de oxígeno de $7.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 775°C y $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 900°C , estos valores son de 2 a 200 veces mayores comparables con otras perovskitas catódicas.

Baumann y colaboradores, investigaron las propiedades electroquímicas de microelectrodos tipo BSCF geométricamente bien definidos por espectroscopía de impedancia [162]. Se prepararon microelectrodos con un diámetro de 20-100 μm y 100 nm de espesor mediante deposición por laser pulsado (PLD), fotolitografía y argón (has de iones). La ORR de estos electrodos se limita por procesos de interface, un ejemplo de ello es el intercambio de oxígeno en la superficie y/o por la transferencia de iones oxígeno a través de la frontera electrodo/electrolito. Además, la resistencia asociada con el transporte de iones oxígeno a través del bulk, en este caso, es imperceptible. Los experimentos de la resistencia electroquímica en la superficie de intercambio revelaron valores muy bajos de solo 0.09 (± 0.03) Ωcm^2 a 750°C en aire, el cual es 50 veces más bajo que el correspondiente valor medido para los microelectrodos tipo $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ con la misma geometría [163]. La cantidad de resistencia se puede convertir en una constante de velocidad de acuerdo a [164]:

$$k^q = \frac{kT}{4e^2 R_s c_O} \quad (10)$$

Donde k es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta, e es la carga elemental, R_s es la resistencia superficial del área específica y c_O es la concentración de oxígeno en la red. El superíndice q denota la determinación vía experimental, donde un impulso eléctrico se aplica a la muestra. Utilizando datos cristalográficos de la referencia (160) para calcular el valor de c_O , se obtiene la constante de velocidad para el cermet BSCF con un valor de $k_q = 5 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, a 750°C en aire.

Bucher y colaboradores, estudiaron la cinética del intercambio de oxígeno del cátodo BSCF por medio de la relajación de la conductividad eléctrica en función de la temperatura en el rango de $550 - 725^\circ\text{C}$ y coeficientes de difusión química $D_{\text{chem}} = 1 \times 10^{-6}$ a $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y coeficientes de intercambio superficial $k_{\text{chem}} = 2 \times 10^{-4}$ a $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ [165]. De acuerdo a estos coeficientes, se obtuvieron valores para la energía de activación E_a (D_{chem}) = $86 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ y E_z (k_{chem}) = $64 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Además, la conductividad iónica se obtuvo de acuerdo a la relación Nernst-Einstein [166].

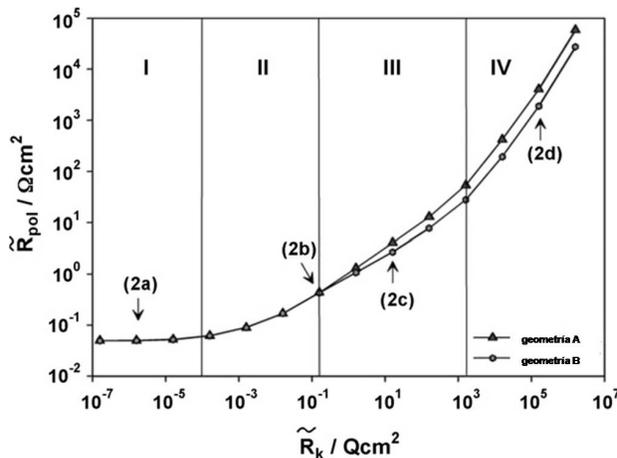


FIGURA 4. Resistencia a la polarización en relación al área para diferentes valores de R_k (resistencia de la reacción superficial) y dos geometrías; $L_p = 1.6 \mu\text{m}$, $\sigma_{\text{ion}} = 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$. Se distinguen cuatro regímenes diferentes (I-IV). El aumento de R_k conduce a la reducción en la densidad de las líneas equipotenciales.

$$\sigma_O = \frac{4F^2 (3 - \delta) D_O}{RTV_m} \quad (11)$$

Donde $V_m = 38.3 \pm 0.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ se utilizó como el promedio del volumen molar. Las conductividades iónicas calculadas fueron $\sigma_{\text{ion}} = 0.006 \pm 0.002 \text{ Scm}^{-1}$ (600°C) y $\sigma_{\text{ion}} = 0.018 \pm 0.008 \text{ Scm}^{-1}$ (700°C). La alta conductividad iónica de oxígeno y el coeficiente de intercambio superficial permitieron la incorporación de oxígeno en toda la superficie del cermet BSCF, lo cual mejora en gran medida la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

5.4. Determinación de la velocidad en la ORR del cátodo BSCF funcionando por debajo de 600°C

El cátodo BSCF, ha mostrado un desempeño favorable a 600°C . Sin embargo, se ha obtenido un valor de ASRs [57] de ~ 0.17 y $\sim 0.6 \Omega\text{cm}^2$ para este cátodo a 550 y 500°C respectivamente. De acuerdo al valor registrado por el investigador Steele [167] ($0.15 \Omega\text{cm}^2$), estos son valores altos para un cátodo. Para reducir aún más la resistencia a la polarización a temperaturas $< 600^\circ\text{C}$, se puede determinar la velocidad de la etapa ó régimen que se esté efectuando.

Fleig y Maier estudiaron los efectos de la conductividad iónica y la reacción del coeficiente superficial sobre la polarización en cátodos mixtos por medio de simulaciones multidimensionales de elementos finitos [168]. Dependiendo del valor de la relación k^q/D^q de un cátodo tipo conductor mixto, se pueden distinguir cuatro etapas (ver Fig. 4).

Régimen I: Para los valores de acuerdo a la relación k^q/D^q que sean mucho más grandes que el inverso del tamaño de la partícula L_p , solo pequeñas regiones cerca de la triple frontera de fase son relevantes respecto a la reducción de oxígeno.

TABLA II. Progreso sobre el rendimiento electroquímico de los cátodos en base BSCF reportados por Shao y colaboradores.

Cátodo	Electrolito	Temperatura de sinterización (°C)	Temperatura de operación (°C)	ASR ($\Omega\text{ cm}^2$)	Referencia
BSCF	SDC	1000	600	0.070	(57)
			550	0.190	
BSCF + SDC	SDC	1000	600	0.064	(110)
			550	0.170	
BSCF + SDC/BSCF + SDC + Ag	SDC	1000/800 ^a	600	0.070	(194)
BSCF + LC (50 % en vol.)	SDC	950	600	0.430	(189)
BSCF + LC (30 % en vol.)	SDC	950	600	0.210	
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{0.97}O_{3-\delta}$	SDC	1000	600	0.069	(187)
			550	0.181	
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{0.83}O_{3-\delta}$	SDC	1000	600	2.080	
			550	5.730	
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.97}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	SDC	1000	600	0.138	(200)
			550	0.396	
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.80}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	SDC	1000	600	0.270	
			550	0.838	
BSCF + Ag (reducido por N_2H_4)	SDC	1000/850 ^a	600	0.038	(191,211)
			550	0.070	
BSCF + Ag (reducido por HCHO)	SDC	1000/850 ^a	600	0.171	
			550	0.661	
BSCF	BCY	900	750	0.040	(113)
			600	0.500	
		1000	750	0.058	
			600	0.620	

^a Temperatura de sinterizado con Ag

Régimen II: La disminución en la expresión k^q/D^q “activa” progresivamente el cátodo, es decir, el área de la superficie del MIEC involucrada en la ORR, aumenta de forma monótonica; cabe mencionar que en el régimen II (valores $L_p k^q/D^q$ entre 1 y 1000) principalmente la primera capa de la partícula, es la que contribuye a la reducción de oxígeno.

Régimen III: Los valores de la relación $k^q L_p/D^q < 1$, conducen a la penetración de la corriente iónica en la red del cátodo.

Régimen IV: Toda la superficie del cátodo se considera importante ($k^q L_p/D^q \ll 1$).

Para el cátodo BSCF, el tamaño promedio de partícula es $\sim 2\ \mu\text{m}$ [169], el valor de k^q es de $2 \times 10^{-4}\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, y el de D^q es de $1 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ a 550°C [170]; por lo que el valor de $L_p k^q/D^q$ es de ~ 0.04 . Esto indica que la reducción de oxígeno puede ocurrir en la superficie del cermet BSCF a esta temperatura (*Régimen IV*). En este régimen, la resistencia a la polarización es influenciada drásticamente por el oxígeno que reacciona en la superficie. Por lo tanto, la optimización de la superficie depende de la reducción de la resistencia a la polarización del cátodo BSCF.

6. Optimización del cátodo BSCF

Para que un cátodo funcione correctamente en una SOFC, el material debe tener elevada actividad electrocatalítica en la reducción de oxígeno, así como alta estabilidad química en un ambiente oxidante, sin la formación de productos de reacción altamente resistivos con el colector de corriente y el electrolito. Además, el material debe tener propiedades termo-mecánicas semejantes con el electrolito para evitar esfuerzos desarrollados durante el calentamiento y enfriamiento, y además, debe tener alta conductividad eléctrica [171]. El progreso en la optimización del cátodo BSCF, se ha desarrollado por Shao y colaboradores, como se muestra en el resumen de la Tabla II.

6.1. Mejoramiento de la reacción de óxido reducción (ORR) en el cátodo BSCF

6.1.1. El compuesto BSCF-electrolito

Generalmente, se considera que los electrodos compuestos, los cuales consisten en una mezcla iónica entre un material conductor electrónico y un conductor iónico, exhiben un rendimiento más alto que la fase pura del electrodo.

Varios compuestos catódicos como LSM-YSZ [172], SSC-SDC [173] y LSCF-GDC [174]; se han estudiado extensivamente con el fin de mejorar sus propiedades electroquímicas. Por esta razón, los compuestos catódicos BSCF-SDC [175,176], BSCF-LSGM [177] y BSCF-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O₃ (BZCY) [178] se han estudiado por algunos grupos de investigadores.

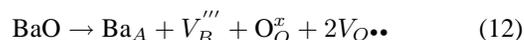
Wang y colaboradores [110] examinaron las propiedades y el rendimiento del cátodo BSCF/SDC (70:30 relación en peso) para celdas IT-SOFC. Este compuesto ha demostrado un rendimiento ligeramente mejor que el cátodo BSCF a una temperatura de 1000°C. Sin embargo, en otras temperaturas, mostró algunos problemas y un rendimiento más bajo. Cabe mencionar que se ha obtenido un valor de ASR aproximado de 0.099 Ωcm² para el cátodo BSCF, mientras que en el compuesto BSCF/SDC se obtuvo un valor de 0.064 Ωcm², en el cual se puede observar un mejoramiento de solo 36%. En investigaciones recientes, los cermetes SSC, LSM y LSCF se han combinado con un compuesto catódico obteniéndose mayor desempeño por más de un orden de magnitud [172,173,174]. Esta mejoría, fue posible debido al aumento de los sitios activos en la reducción de oxígeno desde la TPB a toda la superficie catódica. Puesto que el cátodo BSCF en sí mismo es un óxido conductor mixto con mayor conductividad iónica de oxígeno que el cermet SDC [57], el rendimiento para el cátodo BSCF/SDC es ligeramente mayor, en comparación, cuando solo se utiliza cermet BSCF, debido a la conductividad iónica del compuesto SDC. Además, la ampliación del área en la superficie del cátodo, se atribuye a finas partículas de SDC [110].

6.1.2. Modificación de la superficie

A pesar de que se puede obtener un alto coeficiente de intercambio superficial con el compuesto BSCF comparado con otros cátodos MIEC como LSCF y SSC [179], el proceso superficial del oxígeno, todavía no es adecuado sobre todo al considerar la ORR, así como el volumen de difusión. El estudio de la permeabilidad de oxígeno del material BSCF, ha demostrado que la velocidad de permeabilidad está determinada principalmente por la cinética de intercambio superficial del oxígeno, la cual es relativamente lenta sobre la superficie de la membrana utilizada [180]. En general, el aumentar la concentración de vacancias de oxígeno, y/o la conductividad electrónica, puede promover el intercambio de oxígeno en la superficie. Ambos aspectos se han estudiado para mejorar el rendimiento del cátodo.

Típicamente, en los óxidos perovskita ABO₃, la relación entre el catión del sitio A y el catión del sitio B es igual a la unidad. Sin embargo, en algunos óxidos perovskita como el compuesto LSCF, se ha reportado que la estructura de la red perovskita puede conservarse cuando la relación A/B es diferente a la unidad [181-184]. A fin de introducir una vacancia de oxígeno adicional en la red de BSCF, Zhu y colaboradores, han sintetizado e investigado óxidos tipo Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}O_{3-δ} (BS(CF)_{1-x}) con potencial aplicación

como cátodo para celdas IT-SOFC [185]. La deficiencia en el sitio B del cermet (BS(CF)_{1-x}), da como resultado la expansión de la red y la creación de más sitios activos para la ORR, debido a los bajos estados de valencia en los iones del sitio B y al incremento en la concentración de las vacancias de oxígeno, lo cual mejora el proceso de adsorción de oxígeno. Es interesante notar que, la deficiencia del sitio B, no promueve la compensación de la carga al aumentar el estado de valencia de los cationes del sitio B [186]. Como se muestra a continuación, este fenómeno se puede explicar a través de la reacción química en la incorporación de defectos:



El aumento de la constante de red, en parte, puede resultar del hecho de que el catión Ba²⁺ tiene un radio mayor que el Sr²⁺. Por otro lado, debido a que el estado de oxidación inicial del sitio B en realidad no es 4⁺, una vacante en el sitio B no podría equilibrar la carga de valencia para las dos vacancias de oxígeno. Por lo tanto, pudiera ser requerido el balance de la carga total, para reducir las valencias del sitio B. Por otra parte, la deficiencia de cationes en el sitio B, puede dar como resultado mayores resistencias para la adsorción de oxígeno (debido a la formación de impurezas como BaO y SrO), y la transferencia de iones oxígeno (facilitando la reacción en estado sólido entre el cátodo y electrolito). Considerando todos estos factores, la composición del cermet BS(CF)_{0.97} fue la óptima, con la cual se obtuvo una densidad de potencia de 1026.2 ± 12.7 mWcm⁻² a 650°C para una celda SOFC de una cámara. El mecanismo de la ORR en el sitio A considerando la cobaltoferrita con exceso de bario-estroncio, se muestra en la Fig. 5.

En general, se considera que un cátodo es ideal para una SOFC, cuando posee elevada conductividad electrónica (100 Smcm⁻¹) en la temperatura de operación deseada. La conductividad electrónica relativamente baja del cermet BSCF (~ 40 Smcm⁻¹ en aire) parece ser uno de los principales problemas respecto al bajo rendimiento electroquímico en bajas temperaturas de funcionamiento. Con el fin de aumentar la conductividad electrónica del electrodo, se pue-

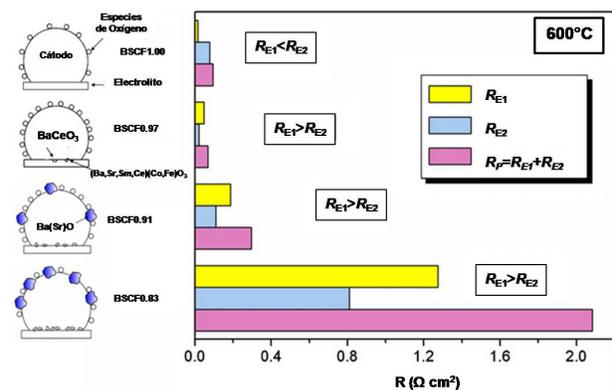
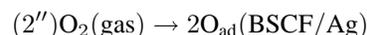
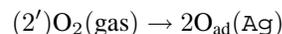
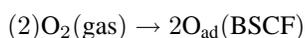


FIGURA 5. Mecanismo para cátodos tipo cobaltoferritas con exceso de bario-estroncio en el sitio A.

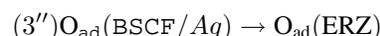
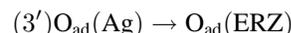
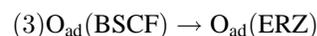
de introducir un óxido o una fase metálica de elevada conductividad eléctrica. Recientemente, se ha desarrollado un nuevo compuesto BSCF + $LaCoO_3$ (LC) con potencial aplicación como cátodo en una celda IT-SOFC [187]. Se ha reportado que el óxido LC, tiene una máxima conductividad eléctrica [188] de $\sim 1000 \text{ Smcm}^{-1}$, la cual es aproximadamente 20 veces la del cermet BSCF. A partir de difracción de rayos X, se demostró que la reacción en estado sólido entre las fases de LC y BSCF, ocurrió a temperaturas superiores a 950°C , formándose un producto final con una composición tipo $La_{0.316}Ba_{0.342}Sr_{0.342}Co_{0.863}Fe_{0.137}O_{3-\delta}$ a 1100°C . La inter-difusión entre los cermets BSCF y LC, se identificó por microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X. Es importante mencionar que, la conductividad eléctrica del óxido BSCF/LC aumenta cuando la temperatura lo hace también, obteniéndose un valor máximo de $\sim 300 \text{ Smcm}^{-1}$ a 1050°C en comparación con los $\sim 40 \text{ Smcm}^{-1}$ cuando solo se usa el cermet BSCF. Estos resultados hacen atractivo el uso del compuesto BSCF/LC como cátodo. Además, se alcanzó un valor de resistencia específica igual a $0.21 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ a 600°C cuando se utilizó la composición del cátodo BSCF (70 % vol.) + LC (30 % en vol.) calcinado a 950°C por 5 h. Cabe resaltar que se ha obtenido una densidad máxima de potencia de $\sim 700 \text{ mWcm}^{-2}$ a 650°C y $\sim 525 \text{ mWcm}^{-2}$ a 600°C en celdas de combustible de película delgada, optimizando la composición del cátodo y la temperatura de calcinación. Se tienen resultados semejantes usando los compuestos SSC y LSM [189,190].

Para evitar la reacción en estado sólido entre el cermet BSCF y la segunda fase óxido en el compuesto catódico, se ha utilizado la plata (Ag) como fase conductora electrónica y así remplazar al óxido conductor. Este tipo de cátodo modificado con plata, se ha fabricado por el proceso de deposición electrolítica mediante el uso de N_2H_4 como agente reductor a temperatura ambiente [191]. Esta técnica de fabricación, modifica los electrodos utilizando de 0.3 hasta 30 % en peso de Ag sin dañar la microestructura. Se ha reportado que tanto el contenido de plata como la temperatura de sinterizado, tienen un impacto significativo en el rendimiento del electrodo, lo que podría facilitar ó bloquear los procesos electroquímicos de los cátodos base BSCF, proceso en donde se incluye transferencia de carga, adsorción de oxígeno y reducción electroquímica de oxígeno. Se observó, que considerando 3.0 % en peso de Ag y una temperatura de sinterizado de 850°C se logra un valor de resistencia específica de área igual a $0.070 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ a 550°C en un cátodo modificado tipo BSCF. El mecanismo de reacción para la reducción de oxígeno en cátodos modificados con plata se ha propuesto de la siguiente forma:

- a) Difusión de O_2 (gas) en la fase gaseosa a través de la capa porosa; (1)
- b) Adsorción disociativa de O_2 para formar O_{ad} sobre el cátodo BSCF modificado con Ag:



- c) Difusión superficial de O_{ad} hacia la zona de reacción efectiva (ERZ):



- d) Transferencia de carga hacia la ERZ:



- e) Transferencia iónica de O^{2-} del cermet BSCF al compuesto SDC:



Donde O_{ad} representa el átomo de oxígeno adsorbido y $V_{O\bullet\bullet}$ son las vacancias de oxígeno en el cátodo BSCF. Puesto que la porosidad en el cátodo es suficientemente alta, la activación de la resistencia a la polarización de la etapa 1, puede ser ignorada. Los procesos de la ORR sobre el cátodo BSCF modificado con plata, se lustran en la Fig. 6. Considerando solo la fase BSCF, el intercambio de oxígeno es controlado por adsorción de O_2 (etapa 2) y difusión superficial de O_{ad} (etapa 3). Mediante el uso de la plata como promotor, la adsorción del O_2 se mejora debido a que la zona de reacción efectiva para la adsorción de O_2 , incrementa desde la superficie del cátodo BSCF (etapa 2) hacia las partículas con Ag (etapa 2') ó al límite del compuesto BSCF/Ag (etapa 2''). Los resultados mostraron que se obtiene un valor en la energía de activación para el proceso de difusión (incluyendo etapas 2 y 3) de solo 86 kJmol^{-1} en el compuesto BSCF-3 Ag, pero cuando la cantidad de plata se incremento a 30 % en peso, se obtuvo un valor de 112 kJmol^{-1} . Además, la resistencia de la difusión superficial de oxígeno (R_{E2}) del material BSCF-3 Ag es más baja en comparación con los cermets BSCF-0.3 Ag y BSCF-30 Ag. Esto sugiere que la difusión superficial del O_{ad} sobre las partículas de Ag (etapa 3') puede ser menor que en el compuesto BSCF (etapa 3), entonces el exceso en la cantidad de Ag permite que el proceso de difusión sea controlado por difusión superficial. Para mejorar la conductividad eléctrica por Ag, la reacción de reducción química de oxígeno implica un proceso de transferencia de carga (etapa 4), lo cual puede ser mejorado en gran medida. Por otra parte, algunas vacancias de oxígeno en la superficie, podrían estar cubiertas por partículas de Ag, lo cual puede reducir la cantidad de sitios activos para la ORR. Por lo tanto, el mejoramiento inicial del rendimiento electroquímico con la incorporación de Ag (hasta ~ 3.0 % en peso), se debe al aumento de la conductividad electrónica y la actividad catalítica,

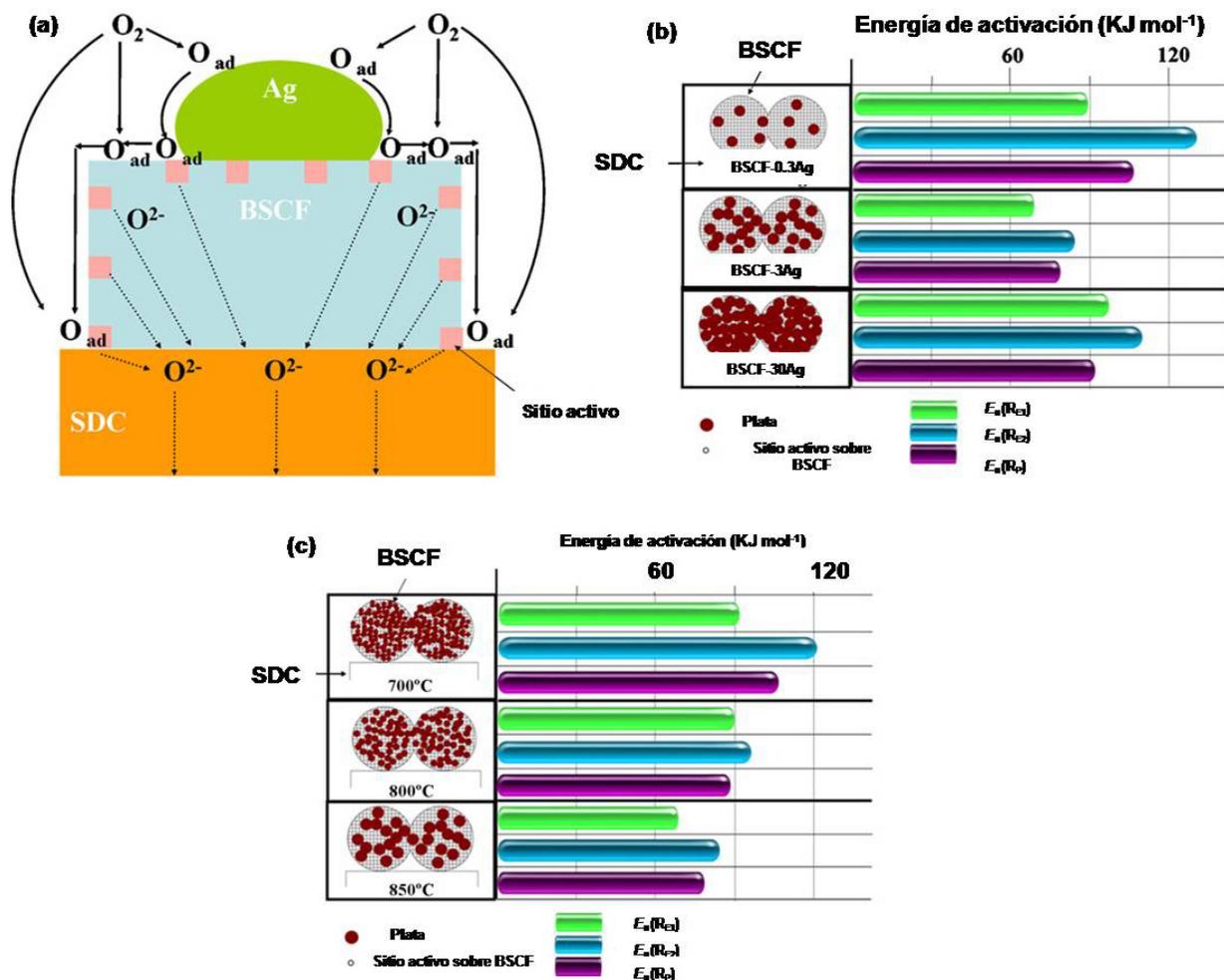


FIGURA 6. a) Esquema de los procesos de la ORR sobre el cátodo BSCF modificado con plata. b) Efecto con la carga de Ag. c) Temperatura de sinterizado sobre la actividad electrocatalítica del cátodo BSCF con Ag.

mientras se mantenga una cantidad considerable de sitios de los reacción. Sin embargo, cuando el contenido de plata alcanzó el 30 % en peso en el cátodo BSCF, varios sitios de reacción para el proceso de reducción de oxígeno, se ocuparon por partículas de Ag, lo cual bloqueó la conducción iónica del óxido [192], resultando en consecuencia, reducción en el rendimiento electroquímico. Cabe mencionar que, debido al excelente rendimiento de la plata, se registró un aumento en el rendimiento electroquímico junto con el uso de los materiales BSCF-GDC-Ag y BSCF-SDC/BSCF-SDC-Ag de doble capa como cátodos en celdas IT-SOFC [193,194].

Otra parte que influye bastante en el rendimiento electroquímico de la zona superior del cátodo, es el colector de corriente. Jiang y colaboradores, investigaron el efecto en la zona de contacto entre el electrodo y el colector de corriente (es decir, la interconexión) sobre el rendimiento de una celda SOFC con ánodo como soporte utilizando un colector de corriente con varias áreas de contacto en el cátodo $(Pr,Sr)MnO_3$ (PSM) [195]. La resistencia de la celda disminuyó significativamente con el aumento de la zona de con-

tacto entre el cátodo PSM y el colector. La resistencia de la celda disminuyó de 1.43 a $0.19 \Omega cm^2$ a $800^\circ C$, al aumentar la zona de contacto de 4.6 a 27.2 %. Estos resultados indican que el área de contacto del colector de corriente puede afectar el rendimiento de la celda. Esto demuestra que el efecto de constricción frecuentemente observado en celdas con electrolito sólido, se produce no solo en la interface electrodo/electrolito, sino también en la interface electrodo/colector de corriente. La captación de corriente puede tener incluso un efecto más pronunciado sobre el cátodo BSCF debido a su baja conductividad electrónica. Los resultados de las ASRs de los cátodos BSCF reportados por diferentes grupos de investigación, son muy variados unos de otros, a pesar de las similares condiciones de operación. Excepto por las diferencias en la síntesis para la fabricación de cátodos, el colector de corriente también puede contribuir en este caso. Zhou y colaboradores, estudiaron el efecto del contacto entre el cátodo BSCF y el colector de corriente sobre el rendimiento de una SOFC. En este caso, el cátodo de doble capa $LaCoO_3/Ag$ aumento de forma considerable el rendimiento [196].

6.2. Comportamiento de la expansión térmica

En una celda SOFC, el coeficiente de expansión térmica (TEC), tanto del electrolito como de los electrodos, debe ser compatible para garantizar una óptima estabilidad térmica. Una característica distintiva de los materiales catódicos base cobalto incluyendo al BSCF, son sus altos valores en el TEC. El TEC de este material es mucho mayor que el de la mayoría de los electrolitos [197]. Debido a esta incompatibilidad, en algunos casos, es difícil utilizar el cátodo BSCF con electrolitos tan comunes como GDC/SCSZ [117]. Recientemente McIntosh y colaboradores [160], han determinado algunas propiedades químicas así como la expansión térmica del cermet BSCF a una temperatura entre 873 y 1173 K con una presión parcial de oxígeno de 1×10^{-3} a 1 atm, in-situ y a través de difracción de neutrones. De acuerdo a los experimentos realizados, los coeficientes de expansión térmico y químico son: $19.0(5) - 20.8(6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, así como $0.016(2) - 0.026(4)$, respectivamente. La expansión térmica se atribuyó a la expansión del cristal debido a la vibración armónica de los átomos, la cual depende de la fuerza de atracción electrostática dentro de la red [198], mientras que la expansión química, fue inducida tanto por la transición de los iones de cobalto así como por la reducción químico-térmica de los iones de cobalto a estados de oxidación menor [199].

Zhou y colaboradores, reportaron que el TEC del cátodo BSCF, podría ser reducido teniendo en el sitio A del material, una deficiencia catiónica, por ejemplo en los óxidos $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ((BS) $_{1-x}$ CF) [200]. Encontraron que, el TEC era altamente dependiente tanto de la deficiencia catiónica (x) en el sitio A como del intervalo de temperatura seleccionado. El TEC, disminuye con el aumento de la deficiencia catiónica del sitio A, especialmente en el rango de temperatura de 450-750°C. Otros investigadores, reportaron tendencias similares para los óxidos $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (x = 0.00 hasta 0.15) [181,182]. Mencionan que, el aumento de la atracción electrostática debido a la disminución del parámetro de red, puede ser responsable de este fenómeno. El TEC de las perovskitas (BS) $_{1-x}$ CF, está estrechamente relacionado con los efectos de expansión química resultantes de los cambios en la concentración de defectos puntuales y el estado de giro ó spin en los iones de cobalto [200]. Recientemente, algunos investigadores han encontrado que la deficiencia en el sitio A del cátodo BSCF, también le proporciona mayor permeabilidad de oxígeno, debido al aumento de la conductividad iónica de oxígeno [201]. Sin embargo, el aumento en esta deficiencia catiónica, resulta en un aumento constante en la resistencia a la polarización del cátodo, debido a la formación de impurezas en la interface cátodo/electrolito y reducción de la conductividad electrónica. Con el material $\text{BS}_{0.97}\text{CF}$, se han obtenido máximas densidades de potencia de 694 y 893 mW cm^{-2} en 600 y 650°C, respectivamente. Estos resultados son semejantes a los obtenidos con el cátodo BSCF. Considerando el hecho de que un valor reducido del TEC, puede mejorar la estabilidad térmica a largo plazo del electrodo, los cátodos

tipo (BS) $_{1-x}$ CF con deficiencia catiónica del sitio A, son altamente prometedores para utilizarse en celdas IT-SOFC.

6.3. Capacidad de dopaje del sitio A ó B en el material BSCF

Investigaciones recientes han informado que dopando el sitio A del material BSCF con ciertos elementos de tierras raras, se pueden obtener compuestos como $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSSCF; x = 0.05 a 0.15), mejorándose la conductividad alrededor de 21.2 % en comparación con el cátodo BSCF a 500°C [202,203]. El espectro de impedancia electroquímica a temperatura intermedia, reveló mayor desempeño electroquímico del cermet BSSCF, comparado con el cátodo BSCF; por ejemplo los valores de la resistencia total del electrodo BSSCF es 50 % menor que el del cermet BSCF. Sin embargo, el TEC del compuesto BSSCF es $19.1 - 20.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el rango de temperatura de 30 a 800°C, lo cual es más alto comparado con el cermet BSCF. El dopaje con La ó Nd tuvo un efecto similar en el rendimiento del cátodo [204,205].

Recientemente, se han estudiado varios elementos como posibles sustituyentes del sitio A del sistema tipo perovskita $\text{A}_{0.68}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [169], incluyendo a los elementos A = La, Pr, Sm, Nd, Er, Eu, Gd, Dy, y Ba. Respecto al comportamiento electroquímico cuando se utiliza este cátodo en una SOFC, se han encontrado dos situaciones diferentes en función de la temperatura de operación. En temperaturas elevadas (850-900°C) los materiales en base La y Pr, mostraron el mejor rendimiento con valores de 1.4 y 1.25 A cm^{-2} , respectivamente en 0.8 V y 900°C. Sin embargo, a temperaturas más bajas (650°C), otros materiales en base Ba y Sm, muestran un rendimiento similar a los cátodos base Pr. En efecto, los cátodos en base Ba y Sm, mostraron las energías de activación más bajas. Este hecho se puede interpretar como el resultado de la actividad catalítica de los mecanismos superficiales implicados en la reducción de oxígeno e incorporación en la red de la perovskita. Por otro lado, se ha reportado que la incorporación de Pd en el cátodo base Pr, resultó en una fuerte reducción de la resistencia específica del área total.

Con la sustitución de iones de cobalto por iones químicamente más estables, tal como el Ti, se espera que disminuya el TEC de los compuestos y se promueva la estabilidad química con los materiales base CeO_2 [206]. Por ejemplo, los óxidos tipo $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCT) han demostrado un TEC cerca de $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ con y = 0.2; obteniéndose aceptable compatibilidad física del cermet BSCT con el electrolito GDC. Además, el cátodo BSCT muestra una excelente estabilidad en los ciclos térmicos de la conductividad eléctrica y buena estabilidad química con el material GDC. Todas estas propiedades hacen que este cátodo sea un prometedor candidato para celdas de combustible de óxido sólido a temperaturas intermedias (IT-SOFC).

Actualmente, se ha estudiado la estabilidad de la fase del material $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (y = 0 - 1), por medio de difracción de rayos X in-situ [207]. Se estudiaron a detalle

los procesos de descomposición térmica en bajas presiones de oxígeno ($0.21 \text{ a } 10^{-5} \text{ atm } PO_2$) y en condiciones de reducción. El cátodo BSCF, manifestó excelente estabilidad a $10^{-5} \text{ atm } PO_2$, sin embargo, se descompone en varios complejos de óxidos en condiciones más reductoras. Al aumentar el contenido de cobalto, se observó un descenso en el rango de temperatura de 375, 425, 550, 600, 650, y 675°C para la obtención del material con $y = 1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2,$ y 0 respectivamente, en una atmósfera de $4\% \text{ H}_2$ en N_2 . Wang y colaboradores, informaron que mediante la sustitución de Co por Zn, desarrollando una membrana permeable de óxido tipo perovskita $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (BSZF), se obtuvo un elevado flujo de oxígeno (membrana de 1.45 mm de espesor, con flujo de $0.35 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2}$) [208]. Además, se mostró una aceptable estabilidad química, incluso a baja presión parcial de oxígeno de 10^{-12} atm , lo cual también se considera adecuado para un cátodo en una SOFC. Recientemente se ha sintetizado y examinado un nuevo cátodo tipo BSZF para celdas SOFC libre de cobalto [209]. La conductividad eléctrica fue relativamente baja, obteniéndose un valor máximo de 9.4 Smcm^{-1} aproximadamente a 590°C , causada principalmente por la alta concentración de vacancias de oxígeno y el dopaje con zinc en estado divalente en el sitio B. Con una temperatura de 650°C y bajo condiciones de circuito abierto, el cátodo BSZF, colocado simétricamente sobre un electrolito tipo SDC, mostró valores de resistencia a la polarización (R_p) de 0.48 y $0.35 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ en aire y oxígeno respectivamente. La dependencia de R_p sobre la presión parcial de oxígeno indicó que la limitante para la reducción de oxígeno, fue la cinética en razón a la adsorción/desorción de oxígeno. En una SOFC con Ni/SDC como ánodo como soporte y BSZF como cátodo, se reportaron máximas densidades de potencia de 392 y 626 mWcm^{-2} a 650°C utilizando aire y oxígeno respectivamente como oxidantes.

7. Nuevos retos del material BSCF

La inestabilidad de los óxidos tipo perovskita que contienen elementos de tierras raras en la presencia de CO_2 y H_2O , surge como uno de los factores que limitan la aplicación práctica en las celdas SOFC de temperaturas intermedias, debido a que el aire del medio ambiente generalmente contiene una menor cantidad de CO_2 . En investigaciones recientes, se han publicado resultados concernientes a la influencia del CO_2 sobre el rendimiento de la permeabilidad de oxígeno y la microestructura de los óxidos tipo perovskita BSCF [210]. Se reportó que cuando se utiliza gas CO_2 a 875°C , se detiene por completo el flujo de oxígeno, lo cual, sin embargo, se puede evitar usando helio puro. El análisis de la estructura indicó claramente la descomposición de la estructura perovskita observándose de 40 hasta $50 \mu\text{m}$ de profundidad en el cermet cuando fue expuesto a CO_2 por más de 4300 min.

Algunos estudios han reportado que la presencia de carbonatos es bastante perjudicial para la electrocatalisis del cátodo BSCF. Recientemente, se sintetizaron compuestos

catódicos en base Ag/BSCF a través de deposición por electrolisis, utilizando N_2H_4 y HCHO como agentes reductores, en este caso, los resultados fueron muy diferentes [211]. Comparado con el electrodo BSCF, el rendimiento electroquímico mejoró con el uso de N_2H_4 como agente reductor. Se obtuvo un valor de la ASR muy bajo de $0.038 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ a 600°C con N_2H_4 . Sin embargo, cuando se utilizó el agente reductor HCHO, se formaron carbonatos de la familia $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ durante la preparación del material, lo cual bloqueó los sitios activos para las reacciones de reducción y adsorción de oxígeno, incrementándose la resistencia a la polarización tanto de los procesos de transferencia de carga y de difusión. Se ha sugerido que el intercambio de oxígeno entre 300 y 700°C puede ser afectado significativamente en atmósferas que contienen CO_2 [212]. Por lo tanto, los agentes reductores que promuevan la formación de carbonatos, no son recomendables en la fabricación de electrodos tipo perovskita modificados con plata que contengan iones de Ba o Sr.

El efecto del CO_2 sobre el rendimiento del cátodo BSCF también se ha estudiado sistemáticamente por otros investigadores [213-216]. Puntualizan que el cátodo fue susceptible al ataque de CO_2 entre 450 - 750°C . Se observó reducción en el rendimiento de la celda e incremento de la resistencia a la polarización cuando fue suministrado el gas CO_2 [216]. Un análisis detallado de la superficie del cátodo BSCF después de ser expuesto a 1% de CO_2/O_2 a 450°C durante 24 h, reveló que la superficie fue destruida además de que los carbonatos de Sr y Ba formaron una capa en la parte superior del cátodo [214]. Se investigó a partir de la temperatura de adsorción programada (TPD), la adsorción de CO_2 en los óxidos BSCF tipo perovskita en ausencia y presencia de O_2 . Se caracterizó la fase de cada una de las muestras por XRD antes y después de la adsorción. No se observó ningún pico debido a la desorción de CO_2 en BSCF a temperatura ambiente, pero si se registró en el compuesto $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CO}_3$ después de que el CO_2 se adsorbiera sobre la superficie entre 400 y 700°C . La reactividad de CO_2 aumentó con la temperatura, y los carbonatos resultantes fueron más estables. Cuando el CO_2 y O_2 se adsorbieron, el pico de desorción de CO_2 fue desplazado a menor temperatura, y el área del pico disminuyó en comparación a cuando solo se adsorbió el CO_2 , lo cual se debe a la adsorción competitiva de CO_2 y O_2 . En este caso la adsorción del CO_2 aumentó debido a la presencia de H_2O . Sin embargo, se observó un pico de desorción de CO_2 desde ~ 250 a 500°C , a causa de la descomposición de bicarbonatos cuando se añadió H_2O . Se ha propuesto que la presencia de H_2O y CO_2 , puede disminuir la adsorción de O_2 , lo que da como resultado el aumento en el número de vacancias de oxígeno, y un envenenamiento grave. Se encontró que la zona de desorción disminuyó de acuerdo al siguiente orden: $\text{CO}_2 > \text{CO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O} > \text{CO}_2\text{-O}_2$. Este resultado confirma que el H_2O puede agravar el efecto de envenenamiento de CO_2 , mientras que la presencia de O_2 , ayuda a estabilizar la estructura tipo perovskita. Se ha reportado que la cantidad de CO_2 adsorbido en el cátodo BSCF, aumenta cuando el nivel de dopaje del bario aumenta de 0.3 a 1, lo cual puede contribuir a

una mayor estabilidad termodinámica del compuesto $BaCO_3$ en comparación con el carbonato $SrCO_3$ [216].

Otro tema de especial preocupación, es la inestabilidad estructural de la fase cúbica en el cátodo BSCF en baja temperatura. Se ha reportado que la estructura cúbica de BSCF se vuelve inestable a temperaturas intermedias y gradualmente con el enfriamiento se transforma en una perovskita hexagonal, lo cual puede causar problemas a largo plazo relativos a la estabilidad del material en una celda IT-SOFC [217]. Afortunadamente, la transformación cúbica a hexagonal del material polimorfo BSCF se puede racionalizar y en consecuencia suprimir con sustituciones apropiadas a través del factor de tolerancia de Goldschmidt.

8. Resumen y perspectivas

En resumen, el cátodo BSCF es un prometedor material para celdas IT-SOFC, debido a su excelente actividad catalítica para la reducción de oxígeno a temperaturas por debajo de $650^\circ C$. El alto rendimiento electroquímico del compuesto

BSCF, se atribuye a su elevada concentración de vacancias de oxígeno, lo cual aumenta no solo la velocidad de difusión de oxígeno en el bulk, sino también, la cinética en el intercambio superficial. Para mejorar aun más la actividad electrocatalítica del cátodo BSCF, los procesos de oxígeno en la superficie, que son relativamente lentos, se pueden optimizar mediante la introducción de vacancias de oxígeno adicionales ó realizando modificaciones con materiales conductores electrónicos tales como $LaCoO_3$ y Ag. El alto coeficiente de expansión térmica del cátodo BSCF, puede ser moderadamente modificado a partir de una deficiencia en el sitio A del cátodo, lo cual beneficiaría la estabilidad de la celda a largo plazo.

Existe una severa degradación del coeficiente de intercambio superficial de oxígeno, cuando el cátodo BSCF se expone en una atmosfera que contiene CO_2 . En consecuencia, se requiere como oxidante, aire extremadamente puro cuando se emplea BSCF como cátodo en temperaturas de funcionamiento bajas, lo que incrementaría el costo de operación en la celda de combustible. Esta situación, constituye un reto esencial para las investigaciones futuras.

Abreviaciones utilizadas

SOFC	Celda de combustible de óxido sólido
BSCF	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$
YSZ	Circonia estabilizada con itria
TEC	Coficiente de expansión térmica
c- $Bi_4V_2O_{11}$	BIMEVOX
$La_2Mo_2O_9$	LAMOX
GDC	Gadolinio dopado con cerio
SOFC-IT	Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia
SDC	Samario dopado con cerio
LSGM	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$
SSC	$Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$
LSCF	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
ABO_3	Estructura perovskita
XRD	Difracción de rayos X
HT-XRD	Difracción de rayos X en alta temperatura
TPD	Desorción programada de temperatura
DTA	Análisis térmico diferencial
TGA	Análisis termogravimétrico
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
PVA	Alcohol polivinílico
EDTA	Ácido etilendiaminatretacético
EDTA- EC	Proceso combinado EDTA-Citrato
GNP	Proceso de síntesis glicina-nitrato (GNP)
NEC	Proceso ácido nítrico-EC modificado
NECC	Proceso-ácido nítrico-EDTA-citrato

TPB	Triple frontera de fase
PMMA	Metacrilato de polimetilo
LCMO	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$
3DOM	Perovskita tridimensional macroporosa
SC-SOFC	Celda SOFC de una sola cámara
CO_2	Bióxido de carbono
PLD	Deposición por laser pulsado
BZCY	$\text{BSCF-BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$
BS(CF)_{1-x}	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$
ERZ	Zona de reacción efectiva
PSM	$(\text{Pr,Sr})\text{MnO}_3$
ASR	Resistencia específica de área
BSSCF	$(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
BSZF	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
MIEC	Conductor mixto electrónico-iónico
EELS	Espectroscopia electrónica de pérdidas de energía
EFTEM	Energía filtrada por microscopía electrónica de transmisión

Símbolos utilizados

a	Parámetro de la celda unitaria cúbica
t	Factor de tolerancia de Goldschmidt
r_{AYrO}	Radios iónicos
J	Flujo neto de la partícula
σ	Conductividad electrónica
c_i	Concentración de partículas
u_i	Movilidad de partícula
eon-ion	Defecto electrónico-iónico
P_{O_2}	Presión parcial de oxígeno
Dv	Coefficiente de difusión de oxígeno
L	Espesor de la membrana
C_v^s	Concentración de vacancias de oxígeno en la superficie
"	Limitada concentración de oxígeno
'	Alta concentración de oxígeno
k_a	Coefficiente de intercambio en la superficie
C_v^e	Concentración de vacancias en la superficie en condiciones de equilibrio
k	Constante de Boltzman
T	Temperatura absoluta
e	Carga elemental
R_s	Resistencia superficial del área específica
c_O	Concentración de oxígeno en la red
q	Impulso eléctrico sobre muestra
O_{ad}	Átomo de oxígeno adsorbido
$V_{O\bullet\bullet}$	Vacancias de oxígeno en el cátodo BSCF
R_p	Resistencia a la polarización
$I\rho$	Densidad de corriente
V	Voltaje

1. N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 563.
2. S.C. Singhal, *Solid State Ionics* **135** (2000) 305.
3. O. Yamamoto, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2423.
4. B.C.H. Steele y A. Heinzl, *Nature* **414** (2001) 345.
5. S.M. Haile, *Acta Mater.* **51** (2003) 5981.
6. W. Nernst, *Z. Elektrochem.* **6** (1899) 41.
7. W. Nernst, *DRP* **104872** (1897).
8. W. Nernst, *US Patent* **685** (1899) 730.
9. S. McIntosh y R.J. Gorte, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4845.
10. S.P.S. Badwal y K. Foger, *Ceram. Int.* **22** (1996) 257.
11. S.C. Singhal y K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, (Elsevier Advanced Technology, UK, 2003).
12. W. Zhou, H.G. Shi, R. Ran, R. Cai, Z.P. Shao y W.Q. Jin, *J. Power Sources* **184** (2008) 229.
13. H.X. Gu, R. Ran, W. Zhou y Z.P. Shao, *J. Power Sources* **172** (2007) 704-712.
14. B. Lin, W. Sun, K. Xie, Y. Dong, D. Dong, X. Liu, J. Gao y G. Meng, *J. Alloys Compd.* **465** (2008) 285-290.
15. T. Yamaguchi, S. Shimizu, T. Suzuki, Y. Fujishiro y M. Awano, *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 1381-1383.
16. M.G. Bellino, D.G. Lamas y N.E. Walsoe de Reca, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 107.
17. A. Infortuna, A.S. Harvey y L.J. Gauckler, *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 127.
18. J.H. Shim, C.-C. Chao, H. Huang y F.B. Prinz, *Chem. Mater.* **19** (2007) 3850.
19. K. Mehta, R. Xu y Y.V. Virkar, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **11** (1998) 203.
20. W.T. Bao, W. Zhu, G.Y. Zhu, J.F. Gao y G.Y. Meng, *Solid State Ionics* **176** (2005) 669.
21. J. Liu y S.A. Barnett, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 3096.
22. Z. Cai, T.N. Lan, S. Wang y M. Dokiya, *Solid State Ionics* **152-153** (2002) 583.
23. W.T. Bao, Q.B. Chang, R.Q. Yan y G.Y. Meng, *J. Membr. Sci.* **252** (2005) 175.
24. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* **131** (2000) 79.
25. D. Beckel *et al.*, *J. Power Sources* **173** (2007) 325.
26. S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi y D. Milosevic, *Solid State Ionics* **136-137** (2000) 91.
27. M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda y T. Kawahara, *Solid State Ionics* **74** (1994) 157.
28. V.V. Kharton *et al.*, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1105.
29. J.W. Stevenson, K. Hasinska, N.L. Canfield y T.R. Armstrong, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3213.
30. A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, E.N. Naumovich y F.M.B. Marques, *J. Electroceram.* **4** (1999) 233.
31. S.A. Kramer y H.L. Tuller, *Solid State Ionics* **82** (1995) 15.
32. H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara y Y. Takita, *Solid State Ionics* **136-137** (2000) 31.
33. A.A. Yaremchenko, M. Avdeev, V.V. Kharton, A.V. Kovalovsky, E.N. Naumovich y F.M.B. Marques, *Mater. Chem. Phys.* **77** (2002) 552.
34. V.V. Kharton, F.M.B. Marquesa y A. Atkinson, *Solid State Ionics* **174** (2004) 135.
35. T. Ishihara, H. Matsuda y Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 3801.
36. M. Feng y J.B. Goodenough, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994) 663.
37. K. Zheng, B.C.H. Steele, M. Sahibzada y I.S. Metcalfe, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1241.
38. M. Sahibzada, B.C.H. Steele, K. Zheng, R.A. Rudkin y I.S. Metcalfe, *Catal. Today* **38** (1997) 459.
39. B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* **129** (2000) 95.
40. Y. Zheng, R. Ran, H.X. Gu, R. Cai y Z.P. Shao, *J. Power Sources* **185** (2008) 641-648.
41. Y. Zheng, C.M. Zhang, R. Ran, R. Cai, Z.P. Shao y D. Farruseng, *Acta Mater.* **57** (2009) 1165-1175.
42. Y. Zheng, R. Ran y Z.P. Shao, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 18690-18700.
43. S.P. Jiang, *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 6799.
44. E.P. Murray, T. Tsai y S.A. Barnett, *Solid State Ionics* **110** (1998) 235.
45. E.P. Murray y S.A. Barnett, *Solid State Ionics* **143** (2001) 265.
46. M.J. Jorgensen, S. Primdahl y M. Mogensen, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 4195.
47. M.J.L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger y M. Mogensen, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 1971.
48. Z. Lei, Q. Zhu y L. Zhao, *J. Power Sources* **161** (2006) 1169.
49. S.P. Jiang y W. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A1398.
50. W. Zhou, Z.P. Shao, R. Ran, H.X. Gu, W.Q. Jin y N.P. Xu, *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (2008) 1155.
51. T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida y M. Sano, *Science* **288** (2000) 2031.
52. C.R. Xia, F.L. Chen y M.L. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** (2001) A52.
53. C.R. Xia y M.L. Liu, *Solid State Ionics* **144** (2001) 249.
54. V. Dusastre y J.A. Kilner, *Solid State Ionics* **126** (1999) 163.
55. J. Fleig, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** (2003) 361.
56. S.B. Adler, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4791.
57. Z.P. Shao y S.M. Haile, *Nature* **431** (2004) 170.
58. Z.P. Shao, S.M. Haile, J. Ahn, P.D. Ronney, Z.L. Zhan y S.A. Barnett, *Nature* **435** (2005) 795.
59. Z.P. Shao, W.S. Yang, Y. Cong, H. Dong, J.H. Tong y G.X. Xiong, *J. Membr. Sci.* **172** (2000) 177.
60. Z.P. Shao, G.X. Xiong, J.H. Tong, H. Dong y W.S. Yang, *Sep. Purif. Tech.* **25** (2001) 419.
61. Z.P. Shao, G.X. Xiong, H. Dong, W.S. Yang y L.W. Lin, *Sep. Purif. Tech.* **25** (2001) 97.
62. Z.P. Shao, H. Dong, G.X. Xiong, Y. Cong y W.S. Yang, *J. Membr. Sci.* **183** (2001) 181.

63. H.H. Wang, Y. Cong y W.S. Yang, *Chem. Commun.* (2002) 1468.
64. H. Lu, J.H. Tong, Y. Cong y W.S. Yang, *Catal. Today* **104** (2005) 154.
65. H.H. Wang, Y. Cong y W.S. Yang, *Catal. Today* **82** (2003) 157.
66. C.-S. Chen, S.-J. Feng, S. Ran, D.-C. Zhu, W. Liu y H.J.M. Bouwmeester, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 5196.
67. W. Zhu, W. Han, G. Xiong y W. Yang, *Catal. Today* **104** (2005) 149.
68. C.-L. Chang, T.-C. Lee y T.-J. Huang, *J. Solid State Electrochem.* **2** (1998) 291-298.
69. Q. Li, H. Zhao, L. Huo, L. Sun, X. Cheng y J.-C. Grenier, *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 1508-1512.
70. M.J. Escudero, A. Aguadero, J.A. Alonso y L. Daza, *J. Electroanal. Chem.* **611** (2007) 107-116.
71. F. Zhao, X. Wang, Z. Wang, R. Peng y C. Xia, *Solid State Ionics* **179** (2008) 1450-1453.
72. J.-M. Bae, y B.C.H. Steele, *J. Electroceram.* **3** (1999) 37-46.
73. T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki y M. Sano, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A1503-A1508.
74. K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z.P. Shao y S.M. Liu, *Acta Mater.* **56** (2008) 4876-4889.
75. D.J. Chen, R. Ran, K. Zhang, J. Wang y Z.P. Shao, *J. Power Sources* **188** (2009) 96-105.
76. A. Tarancon, S.J. Skinner, R.J. Chater, F. Hernandez-Ramirez y J.A. Kilner, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 3175-3181.
77. G. Kim, S. Wang, A.J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen y C.A. Mims, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 2500-2505.
78. J.E.H. Sansom, E. Kendrick, H.A. Rudge-Pickard, M.S. Islam, A.J. Wright y P.R. Slater, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 2321-2327.
79. K.T. Lee y A. Manthiram, *Chem. Mater.* **18** (2006) 1621-1626.
80. M.A. Peña y J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* **101** (2001) 1981.
81. V.M. Goldschmidt, *Skr. Nor. Videnk-Akad., Kl. 1: Mat.-Naturvidensk. Kl. No. 8* (1926).
82. C.P. Khattak y F.F.Y. Wang, in: K.A. Gschneider Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (North-Holland Publisher, Amsterdam, 1979) p. 525.
83. J.B. Goodenough y J.M. Longo, in: K.H. Hellwege, A.M. Hellwege (Eds.), *Landolt- Bronstein New Series*, vol. 4, part A, (Springer-Verlag, Berlin, 1970). p. 126.
84. J.B. Goodenough, in: C.N.R. Rao (Ed.), *Solid State Chemistry*, (Marcel Dekker, New York, 1974) p. 215.
85. H. Koster y F.H.B. Mertins, *Powder Diffract.* **18** (2003) 56-59.
86. Z.Q. Deng, W.S. Yang, W. Liu y C.S. Chen, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 362.
87. J. Rodríguez, J.M. González-Calbet, J.C. Grenier, J. Pannetier y M. Anne, *Solid State Commun.* **62** (1987) 231.
88. J. Rodríguez y J.M. González-Calbet, *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 429.
89. J.C. Grenier, L. Fournes, M. Pouchard y P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 441.
90. Y. Ito, R.F. Klie, N.D. Browning y T.J. Mazanec, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 969.
91. V.V. Vashook, M.V. Zinkevich, H. Ullmann, J. Paulsen, N. Trofimenko y K. Teske, *Solid State Ionics* **99** (1997) 23.
92. S. Ikeda, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizutani y M. Kato, *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 4593.
93. C.H. Chen, H.J.M. Bouwmeester, R.H.E. van Doorn, H. Kruidhof y A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **98** (1997) 7.
94. K. Zhang, R. Ran, L. Ge, Z.P. Shao, W.Q. Jin y N.P. Xu, *J. Membr. Sci.* **323** (2008) 436.
95. P.Y. Zeng, R. Ran, Z.H. Chen, W. Zhou, H.X. Gu, Z.P. Shao y S.M. Liu, *J. Alloys Compd.* **455** (2008) 465.
96. Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa y N. Yamazoe, *Chem. Lett.* **14** (1985) 1743.
97. Y. Teraoka, T. Nobunaga y N. Yamazoe, *Chem. Lett.* **17** (1988) 503.
98. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura y N. Yamazoe, *Solid State Ionics* **48** (1991) 207.
99. L. Qiu, T.H. Lee, L.M. Liu, Y.L. Yang y A.J. Jacobson, *Solid State Ionics* **76** (1995) 321.
100. S. Pei *et al.*, *Catal. Lett.* **30** (1995) 201.
101. H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, R.H.E. van Doorn y A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **63-65** (1993) 816.
102. V.V. Kharton, V.N. Tikhonovich, S.B. Li, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup y I.A. Bashmakov, A.A. Yaremchenko, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1363.
103. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada y M. Dokiya, *Solid State Ionics* **52** (1992) 43.
104. Z.P. Shao, G.X. Xiong, J.H. Tong, H. Dong y W.S. Yang, *Sep. Purif. Tech.* **25** (2001) 419.
105. S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank y H.J.M. Bouwmeester, *Solid State Ionics* **177** (2006) 1737.
106. B. Wei, Z. Lu, X. Huang, J. Miao, X. Sha, X. Xin y W. Su, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 2827.
107. Z.H. Chen, R. Ran, W. Zhou, Z.P. Shao y S.M. Liu, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7343.
108. C.A.J. Fisher, M. Yoshiya, Y. Iwamoto, J. Ishii, M. Asanuma y K. Yabuta, *Solid State Ionics* **177** (2007) 3425.
109. Q.L. Liu, K.A. Khor y S.H. Chan, *J. Power Sources* **161** (2006) 123.
110. K. Wang, R. Ran, W. Zhou, H.X. Gu, Z.P. Shao y J. Ahn, *J. Power Sources* **179** (2008) 60.
111. J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, B.E. Buegler, P. Núñez y L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* **177** (2006) 2143.
112. Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z.P. Shao, W.Q. Jin, N.P. Xu y J. Ahn, *J. Power Sources* **180** (2008) 15.
113. R.R. Peng, Y. Wu, L.Z. Yang y Z.Q. Mao, *Solid State Ionics* **177** (2006) 389.
114. Q. Zhu, T. Jin y Y. Wang, *Solid State Ionics* **177** (2006) 1199.
115. Z. Duan, M. Yang, A. Yan, Z. Hou, Y. Dong, Y. Chong, M. Cheng y W. Yang, *J. Power Sources* **160** (2006) 57.

116. Z. Duan, M. Yang, A. Yan, Z. Hou, Y. Dong, Y. Chong, M. Cheng y W. Yang, *J. Power Sources* **160** (2006) 57.
117. Y.H. Lim, J. Lee, J.S. Yoon, C.E. Kim y H.J. Hwang, *J. Power Sources* **171** (2007) 79.
118. L. Wang, R. Merkle y F.S. Baumann, *ECS Trans.* **7** (2007) 1015-1024.
119. M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, L. Dessemond y P. Stevens, *J. Power Sources* **133** (2004) 214.
120. K.T. Lee y A. Manthiram, *J. Power Sources* **158** (2006) 1202.
121. N.P. Bansal y Z.M. Zhong, *J. Power Sources* **158** (2006) 148.
122. W. Zhou, Z.P. Shao, R. Ran, W.Q. Jin y N.P. Xu, *Mater. Res. Bull.* **43** (2008) 2248.
123. L. Ge, W. Zhou, R. Ran, Z.P. Shao y S.M. Liu, *J. Alloys Compd.* **450** (2008) 338.
124. R.J. Bell, G.J. Millar y J. Drennan, *Solid State Ionics* **131** (2000) 211.
125. S. Royer, F. Berube y S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A* **282** (2005) 273.
126. X. Zhu, Y. Cong y W. Yang, *J. Membr. Sci.* **283** (2006) 158.
127. J. Sfeir *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 1991.
128. L. Tan, X. Gu, L. Yang, W. Jin, L. Zhang y N. Xu, *J. Membr. Sci.* **212** (2003) 157.
129. W. Zhou, Z.P. Shao y W.Q. Jin, *J. Alloys Compd.* **426** (2006) 368.
130. S. Lee y Y. Lim, E.A. Lee, H.J. Hwang, J.-W. Moon, *J. Power Sources* **157** (2006) 848.
131. B. Liu y Y. Zhang, *J. Alloys Compd.* **453** (2008) 418.
132. A. Subramania, T. Saradha y S. Muzhumathi, *J. Power Sources* **165** (2007) 728.
133. W. Zhou, R. Ran, Z.P. Shao, H.X. Gu, W.Q. Jin y N.P. Xu, *J. Power Sources* **174** (2007) 237.
134. W. Zhou, Z.P. Shao y W.Q. Jin, *Chin. Chem. Lett.* **17** (2006) 1353.
135. J. Martynczuk, M. Arnold, H. Wang, J. Caro y A. Feldhoff, *Adv. Mater.* **19** (2007) 2134.
136. N.Q. Minh y T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cell*, (Elsevier, NY, 1995).
137. A.S. Joshi, K.N. Grew, A.A. Peracchio y W.K.S. Chiu, *J. Power Sources* **164** (2007) 631.
138. R.M.C. Clemmer y S.F. Corbin, *Solid State Ionics* **166** (2004) 251.
139. M. Mamak, N. Coombs y G. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 8932.
140. E.O. Chi, Y.N. Kim, J.C. Kim y N.H. Hur, *Chem. Mater.* **15** (2003) 1929.
141. M. Sadakane, T. Asanuma, J. Kubo y W. Ueda, *Chem. Mater.* **17** (2005) 3546.
142. J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.T.S. Irvine y P. Núñez, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 540.
143. Y.L. Zhang, S.W. Zha y M.L. Liu, *Adv. Mater.* **17** (2005) 487.
144. R.C. Schroden, A. Stein, in: F. Caruso (Ed.), *3D Ordered Macroporous Material, Colloids and Colloid Assemblies*, (Wiley-VCH Verlag KGaA, Weinheim, Germany, 2004). pp. 465–493.
145. D.G. Shchukin, A.A. Yaremchenko, M.G.S. Ferreira y V.V. Kharton, *Chem. Mater.* **17** (2005) 5124.
146. A. Stein, *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45** (2001) 227.
147. M.C. Carbajo, A. Gomez, M.J. Torralvo, E. Enciso, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2740.
148. E.O. Chi, Y.N. Kim, J.C. Kim, N.H. Hur, *Chem. Mater.* **15** (2003) 1929.
149. M. Sadakane, T. Asanuma, J. Kubo, W. Ueda, *Chem. Mater.* **17** (2005) 3546.
150. J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.T.S. Irvine, P. Núñez, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 540.
151. Y.L. Zhang, S.W. Zha, M.L. Liu, *Adv. Mater.* **17** (2005) 487.
152. J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.T.S. Irvine, y P. Núñez, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 540.
153. M. Yano, A. Tomita, M. Sano y T. Hibino, *Solid State Ionics* **177** (2007) 3351.
154. Z.P. Shao, C. Kwak y S.M. Haile, *Solid State Ionics* **175** (2004) 39.
155. Z.P. Shao, J. Mederos, W.C. Chueh, y S.M. Haile, *J. Power Sources* **162** (2006) 589.
156. C.M. Zhang, Y. Zheng, R. Ran, Z.P. Shao, W.Q. Jin, N.P. Xu y, J. Ahn, *J. Power Sources* **179** (2008) 640.
157. Z.P. Shao, C. Kwak y S.M. Haile, *Solid State Ionics* **175** (2004) 39.
158. Z.P. Shao, J. Mederos, W.C. Chueh, y S.M. Haile, *J. Power Sources* **162** (2006) 589.
159. F.S. Baumann, Ph.D. thesis, *Oxygen reduction kinetics on mixed conducting SOFC Model Cathodes*, (Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany, 2006).
160. S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank y H.J.M. Bouwmeester, *Chem. Mater.* **18** (2006) 2187.
161. D.Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 3660.
162. F.S. Baumann, J. Fleig y H.-U. Habermeier, *J. Maier, Solid State Ionics* **177** (2006) 3187.
163. F.S. Baumann, J. Fleig y H.-U. Habermeier, *J. Maier, Solid State Ionics* **177** (2006) 1071.
164. J. Maier, *Physical Chemistry of Ionic Materials* (John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, England, 2004).
165. E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte y P. Holtappels, *Solid State Ionics* **179** (2008) 1032.
166. P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester (Eds.), *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, (1997).
167. B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1223.
168. J. Fleig, J. Maier, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 1343.
169. J.M. Serra, V.B. Vert, M. Betz, V.A.C. Haanappel, W.A. Meulenbergh y F. Tietz, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) B207.
170. E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte, P. Holtappels, *Solid State Ionics* **179** (2008) 1032.

171. D. Beckel, Ph.D. thesis, *Thin Film Cathodes for Micro Solid Oxide Fuel Cells*, (ETH, Zurich, 2007).
172. Z.V. Marinković, L. Manjčić, J.-F. Cribier, S. Ohara, T. Fukui y O. Milošević, *Mater. Sci. Eng. A* **375-377** (2004) 615.
173. C.R. Xia, W. Rauch, F.L. Chen y M.L. Liu, *Solid State Ionics* **149** (2002) 11.
174. A. Esquirol, J. Kilner y N. Brandon, *Solid State Ionics* **175** (2004) 63.
175. B. Wei, Z. Lu, X. Huang, S. Li, G. Ai, Z. Liu y W. Su, *Mater. Lett.* **60** (2006) 3642.
176. S. Li, Z. Lu, B. Wei, X. Huang, J. Miao, Z. Liu y W. Su, *J. Alloys Compd.* **448** (2008) 116.
177. B. Liu, Y. Zhang y L. Zhang, *J. Power Sources* **175** (2008) 189.
178. B. Lin, H. Ding, Y. Dong, S. Wang, X. Zhang, D. Fang y G. Meng, *J. Power Sources* **168** (2009) 58.
179. F.S. Baumann, J. Maier, J. Fleig, *Solid State Ionics* **179** (2008) 1198.
180. P. Zeng, Z. Chen, W. Zhou, H.X. Gu, Z.P. Shao y S.M. Liu, *J. Membr. Sci.* **291** (2007) 148.
181. G.Ch. Kostoglou, Ch. Ftikos, *Solid State Ionics* **126** (1999) 143-151.
182. K.K. Hansen, K. Vels Hansen, *Solid State Ionics* **178** (2007) 1379.
183. A. Mineshige *et al.*, *Solid State Ionics* **176** (2005) 1145-1149.
184. R. Doshi, V.L. Richard, J.D. Carter, X.P. Wang, M. Krumpelt, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1273-1278.
185. W. Zhou, R. Ran, Z.P. Shao, W. Zhuang, J. Jia, H.X. Gu, W.Q. Jin, N.P. Xu, *Acta Mater.* **56** (2008) 2687.
186. L. Ge, R. Ran, K. Zhang, S.M. Liu y Z.P. Shao, *J. Membr. Sci.* **318** (2008) 182.
187. W. Zhou, Z.P. Shao, R. Ran, P.Y. Zeng, H.X. Gu, W.Q. Jin y N.P. Xu, *J. Power Sources* **168** (2007) 330.
188. V.V. Kharton *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2301.
189. W.X. Zhu, Z. Lu, S. Li, B. Wei, J. Miao, X. Huang, K. Chen, N. Ai y W. Su, *J. Alloys Compd.* **465** (2008) 274.
190. M. Yang, M. Zhang, A.Y. Yan, X.L. Yue, Z.F. Hou, Y.L. Dong y M.J. Cheng, *J. Power Sources* **185** (2008) 784.
191. W. Zhou, R. Ran, Z.P. Shao, R. Cai, W.Q. Jin, N.P. Xu y J. Ahn, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 4370.
192. R.A. Outlaw, S.N. Sankaran, G.B. Hoflund y M.R. Davidson, *J. Mater. Res.* **3** (1988) 1378.
193. Y. Wang, S. Wang, Z. Wang, T. Wen y Z. Wen, *J. Alloys Compd.* **428** (2007) 286.
194. W. Zhou, Z.P. Shao, R. Ran, Z.H. Chen, P.Y. Zeng, H.X. Gu, W.Q. Jin y N.P. Xu, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 6297.
195. S.P. Jiang, J.G. Love y L. Apateanu, *Solid State Ionics* **160** (2003) 15.
196. Y.B. Zhou, W. Zhou, R. Ran, Z.P. Shao, unpublished.
197. B. Wei, Z. Lu, S. Li, Y. Liu, K. Liu y W.H. Su, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** (2005) A428.
198. D. Kek, P. Panjan y E. Wanzenberg, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1861.
199. M. Mori y N.M. Sammes, *Solid State Ionics* **146** (2000) 301.
200. W. Zhou, R. Ran, Z.P. Shao, W.Q. Jin y N.P. Xu, *J. Power Sources* **182** (2008) 24.
201. L. Ge, W. Zhou, R. Ran, S.M. Liu, Z.P. Shao, W.Q. Jin y N.P. Xu, *J. Membr. Sci.* **306** (2007) 318.
202. S. Li, Z. Lu, X. Huang, B. Wei y W. Su, *Solid State Ionics* **178** (2007) 417.
203. S. Li, Z. Lu, N. Ai, K. Chen y W. Su, *J. Power Sources* **165** (2007) 97.
204. S. Li, Z. Lu, X. Huang y W. Su, *Solid State Ionics* **178** (2008) 1853.
205. S. Li, Z. Lu, X. Huang, B. Wei y W. Su, *J. Phys. Chem. Solid* **68** (2007) 1707.
206. H. Zhao, D. Teng, X. Zhang, C. Zhang y X. Li, *J. Power Sources* **186** (2009) 305-310.
207. J. Ovenstone, J.-I. Jung, J.S. White, D.D. Edwards y S.T. Misture, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 576.
208. H.H. Wang, C. Tablet y A. Feldhoff, *J. Caro, Adv. Mater.* **17** (2005) 1785.
209. B. Wei, Z. Lu, X. Huang, M. Liu, N. Li y W. Su, *J. Power Sources* **176** (2008) 1.
210. M. Arnold, H. Wang y A. Feldhoff, *J. Membr. Sci.* **293** (2007) 44.
211. W. Zhou, R. Ran, R. Cai, Z.P. Shao, W.Q. Jin y N.P. Xu, *J. Power Sources* **186** (2009) 244-251.
212. E. Bucher, A. Egger, G.B. Caraman y W. Sitte, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) B1218.
213. A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song y P. Tsiakaras, *Appl. Catal. B* **66** (2006) 64.
214. A. Yan, V. Maragou, A. Arico, M. Cheng y P. Tsiakaras, *Appl. Catal. B* **76** (2007) 320.
215. A. Yan, M. Yang, Z. Hou, Y. Dong y M. Cheng, *J. Power Sources* **185** (2008) 76.
216. A. Yan, B. Liu, Y. Dong, Z. Tian y D. Wang, M. Cheng, *Appl. Catal. B* **80** (2008) 24.
217. S. Svarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H.J.M. Bouwmeester y T. Grande, *Solid State Ionics* **178** (2008) 1787-1791.