

Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido, SOFC's

J. Alvarado-Flores^a, J. Espino-Valencia^b y L. Ávalos-Rodríguez^c

^aUniversidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Santiago Tapia 403, Morelia, Michoacán, México.

^bUniversidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, Santiago Tapia 403, Morelia, Michoacán, México.

^cUniversidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigaciones Económicas y Empresariales, Santiago Tapia 403, Morelia, Michoacán, México.

Received 3 October 2014; accepted 2 December 2014

Las celdas de combustible convierten directa y eficientemente la energía química de un combustible en energía eléctrica. De los diversos tipos de celdas de combustible, las de óxido sólido (SOFC), combinan las ventajas en generación de energía ambientalmente benigna con la flexibilidad del combustible. Sin embargo, la necesidad de elevadas temperaturas de funcionamiento (800-1000°C) se ha traducido en altos costos y grandes retos en relación a la compatibilidad para los materiales catódicos. Como consecuencia, se han realizado importantes esfuerzos en el desarrollo de celdas SOFC de temperatura intermedia (500-700°C). Un obstáculo clave para su funcionamiento en este rango de temperatura, es la limitada actividad de los tradicionales materiales catódicos para la reducción electroquímica de oxígeno. En este artículo, se analiza el progreso de los últimos años en cátodos para celdas SOFC de estructura perovskita (ABO_3), más eficientes que el tradicionalmente usado $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM) o $(La,Sr)CoO_3$. Tal es el caso de los conductores mixtos (MIEC) de estructura doble perovskita ($AA'B_2O_{5+\delta}$) utilizando diversos elementos de dopaje como La, Sr, Fe, Ti, Cr, Sm, Co, Cu, Pr, Nd, Gd, Dy, Mn, entre otros, que puedan mejorar el rendimiento operacional de los materiales catódicos existentes, promoviendo el desarrollo de diseños optimizados de celdas SOFC de temperatura intermedia.

Descriptores: Cátodos de estructura perovskita; conductividad eléctrica; celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

Fuel cells directly and efficiently convert the chemical energy of a fuel into electrical energy. Of the various types of fuel cells, the solid oxide (SOFC), combine the advantages in environmentally benign energy generation with fuel flexibility. However, the need for high operating temperatures (800 - 1000°C) has resulted in high costs and major challenges in relation to the compatibility the cathode materials. As a result, there have been significant efforts in the development of intermediate temperature SOFC (500 - 700°C). A key obstacle for operation in this temperature range is the limited activity of traditional cathode materials for electrochemical reduction of oxygen. In this article, the progress of recent years is discussed in cathodes for SOFC perovskite structure (ABO_3), more efficient than the traditionally used $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM) or $(La, Sr)CoO_3$. Such is the case of mixed conductors (MIEC) double perovskite structure ($AA'B_2O_{5+\delta}$) using different doping elements as La, Sr, Fe, Ti, Cr, Sm, Co, Cu, Pr, Nd, Gd, dy, Mn, among others, which could improve the operational performance of existing cathode materials, promoting the development of optimized intermediate temperature SOFC designs.

Keywords: Perovskite cathode structure; electrical conductivity; solid oxide fuel cell (SOFC).

PACS: 82.47.Ed; 81.20.Fw; 73.40.Vz

1. Introducción

En los últimos años se ha desarrollado de forma rápida, la tecnología de celdas de combustible así como varios tipos de celdas en función de la aplicación requerida (Tabla I). De los diversos tipos disponibles de celdas de combustible, la celda de combustible de óxido sólido, SOFC (Fig. 1), ha demostrado ser una excelente alternativa para diferentes aplicaciones, desde equipos portátiles utilizados en transportación con potencia de 1 kW, hasta plantas estacionarias con potencias mayores a 100 kW y fabricadas por diversas compañías como Siemens Westinghouse [1,2]. Recientemente, una planta semejante, localizada en los Países Bajos, ha completado con éxito dos años en operación, suministrando de energía a la red nacional, lo cual ha sido el mayor logro de una celda SOFC en operación. Sin embargo, y aunque las celdas SOFC representan atractivas alternativas a las fuentes convencionales de energía, sufren de algunas deficiencias tecnológicas debi-

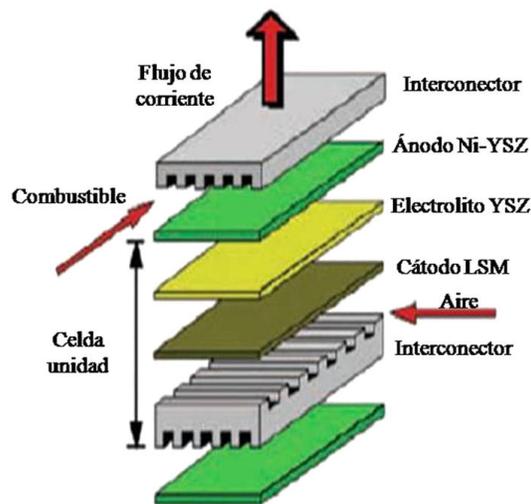


FIGURA 1. Diseño planar de una celda de combustible de óxido sólido, SOFC..

TABLA I. Comparación de las características técnicas de las celdas de combustible.

Tipo de celda de combustible	Temperatura de operación (°C)	Potencia de salida (kW)	Eficiencia eléctrica (%)	Eficiencia con sistema de potencia y calor combinados (CHP)	Aplicaciones	Ventajas
Celda de Combustible Alcalina (Alkaline Fuel Cell, AFC)	90 - 100	10 - 100	60	> 80	-Militar -Espacial	-La reacción catódica es más rápida en electrolitos alcalinos -Permite alto rendimiento -Puede utilizar una variedad de catálisis (electrodos)
Celda de Combustible de Ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)	150 - 200	50 - 1000	> 40	> 85	-Distribución de energía	-Alta eficiencia con CHP -Aumenta la tolerancia a impurezas en el hidrógeno
Celda de Combustible de Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)	600-1000	> 1 – 3000	35 - 43	< 90	-Potencia auxiliar -Alta distribución de energía	-Alta eficiencia -Flexibilidad del combustible -Puede utilizar una variedad de catálisis (electrodos) -Electrolito más delgado (reduce la caída óhmica) -Mantenimiento mínimo -Capacidad para CHP -Ciclo híbrido/GT
Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)	600-700	< 1 – 1000	45 - 47	> 80	-Alta distribución de energía	-Alta eficiencia -Flexibilidad del combustible -Puede utilizar una variedad de catálisis (electrodos) -Capacidad para CHP
Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)	50 - 100 (>100 electrolito ≠ Nafion)	<1 - 250	53 - 58	70 - 90	-Energía portátil -Distribución de baja energía -Vehículos espaciales -Transporte	-El electrolito sólido reduce los problemas de corrosión -Mantenimiento mínimo -Temperatura de operación baja -Rápido inicio de funcionamiento
Celda de Combustible de Metanol Directo (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)	20 - 90	0.001-100	40	80	-Computadoras y otros servicios portátiles	-Arranque rápido, reducción de costos.

debido a la elevada temperatura de operación, que resulta en la reducción de su vida útil. Uno de los principales esfuerzos realizados directamente en la tecnología de las celdas SOFCs, es la reducción de la temperatura de la celda de combustible. Actualmente, para obtener el mejor rendimiento en los materiales que conforman la celda como el electrolito, ánodo y cátodo; la temperatura de operación se debe mantener aproximadamente a 800°C y en ocasiones a mayor temperatura. Esto hace la necesidad del uso de aleaciones costosas para los interconectores y colectores de corriente. Reduciendo la temperatura de operación, permitiría que estas aleaciones fueran reemplazadas por otros materiales como el acero, lo cual reduciría el costo inicial del dispositivo. Sin embargo, para que esto sea posible, deben identificarse y desarrollarse nuevos materiales que proporcionen una mejoría del rendimiento en términos del nivel de conductividad, así como compatibilidad química y mecánica.

Así como la identificación de nuevos materiales, también existe la necesidad de optimizar los materiales existentes para minimizar los problemas técnicos, por ejemplo, el agrietamiento de los componentes a temperaturas altas. Frecuentemente, esos problemas resultan debido a la incompatibilidad de los coeficientes de expansión térmica entre el cátodo y el electrolito, o también a la pérdida de oxígeno en el material catódico. Varias de estas cuestiones posiblemente pudieran resolverse si la temperatura de operación se disminuye. Este artículo revisa los diversos avances realizados para hacer frente a las cuestiones mencionadas, a través del desarrollo de materiales catódicos tipo perovskita, los cuales, actualmente constituyen la mayoría de los materiales investigados para celdas SOFC. Se resaltan una amplia variedad de problemas asociados al desarrollo de estas celdas, y se analizan algunas de las soluciones propuestas. Hoy en día, la mayoría de los óxidos tipo perovskita se basan ya sea en materiales de composición tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$. Por lo tanto, se requiere hacer un análisis de estas dos clases de material de manera individual, y examinar su rendimiento con los materiales relacionados.

2. Análisis de los principales materiales catódicos con estructura perovskita

La perovskita es un mineral relativamente raro en la corteza terrestre. Se cristaliza en el sistema ortorrómbico. Fue descubierta en los Montes Urales de Rusia por Gustav Rose en 1839 y nombrada por el mineralogista ruso, L. A. Perovski (1792-1856). Actualmente son de gran interés para el desarrollo de ánodos para celdas SOFC, estos óxidos se representan con la fórmula ABO_3 . En esta fórmula los sitios A y B representan cationes con una carga total de +6. Los cationes del sitio A de valencia más pequeña (La, Sr, Ca y Pb, etc.) son más grandes y residen en los espacios más grandes de acuerdo a la coordinación con la que se presenta el oxígeno, los cationes del sitio B (Ti, Cr, Ni, Fe, Co y Zr etc.) ocupan los espacios más pequeños del octaedro. La sustitución de los cationes de A o B por cationes de diferente valencia, puede

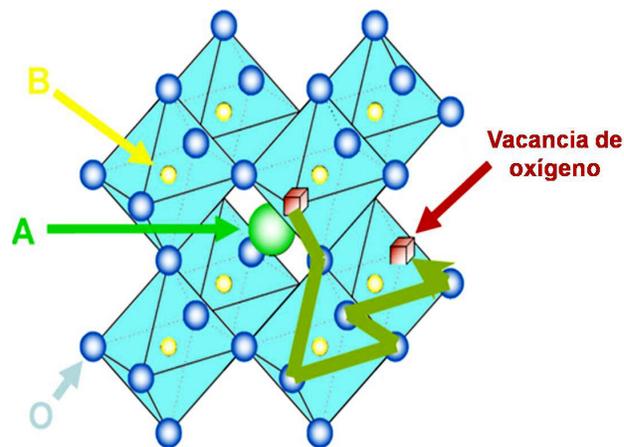


FIGURA 2. Estructura ideal de la perovskita ABO_3 .

ser parcial o total. Cuando la valencia de los cationes del sitio A y B ($n+m$) asciende a menos de 6, la falta de carga se balancea por las vacantes en los sitios de oxígeno [3]. La Fig. 2, muestra la estructura típica de la perovskita cúbica ABO_3 . En la actualidad, las perovskitas representan un amplio interés científico e industrial debido a las propiedades que representan considerando que si se hay algún cambio en los sitios A o B, se genera un drástico impacto en las propiedades finales. Por lo tanto, existen varias razones para estudiar a detalle la relación entre la estructura, propiedades y composición de los materiales tipo perovskita.

El cátodo es una estructura que debe permitir el rápido transporte de los gases reactantes y producidos. El semiconductor tipo-p de manganita de lantano dopado con estroncio ($\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}$) MnO_3 , es uno de los materiales más utilizados. Aunque es adecuado para la mayoría de las SOFC, otros materiales pueden ser utilizados, especialmente el uso de perovskitas que presenten valores más elevados de conductividad iónica y electrónica. Esto es importante para disminuir la temperatura de operación considerando que si la polarización del cátodo disminuye significativamente, la temperatura de la SOFC puede ser reducida. Este tipo de celdas operan a temperaturas cercanas a los 1000°C, por lo tanto las ventajas de utilizar perovskitas de óxidos mixtos son evidentes. Además las perovskitas como las de La-Sr-Fe, La-Sr-Co y los semiconductores tipo-n, son mejores electrocatalizadores que la manganita La-Sr, debido a que son conductores mixtos [4]. Cabe mencionar que cuando se trabaja en alta temperatura las SOFC emplean el material YSZ como electrolito, en este caso el compuesto LSM, se suele emplear en compósito con la YSZ para aumentar la triple frontera de fase (TPB). Es importante resaltar que la conductividad iónica de los materiales base LaMnO_3 es significativamente menor que la conductividad iónica de los electrolitos base zirconia-itra, debido a que la conductividad iónica aumenta por la sustitución de Mn por Co (Tabla V). En el cátodo donde tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno, puede estar constituido por metales nobles y óxidos con conductividad electrónica adecuada.

Los metales nobles presentan estabilidad en ambientes oxidantes, no se degradan tienen buena conductividad eléctrica. Sin embargo, debido a su alto costo muchas veces resultan no aptos, y con frecuencia se usan óxidos dopados, sin embargo pueden existir pequeñas diferencias en el coeficiente de expansión térmica entre ellos y provocar cierta pérdida de conductividad.

2.1. Cátodos-perovskitas $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{M}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ con $\text{Ln} = \text{La, Nd, Pr}$; $\text{A} = \text{Ca, Sr}$; y $\text{M} = \text{metal de transición}$

Entre los materiales que conforman el cátodo, las manganitas de lantano son las más utilizadas en celdas SOFC. En estos materiales, diversos compuestos como el óxido base manganita de lantano dopado con estroncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, LSM), se ha conocido por varios años como material catódico para aplicaciones en SOFC's. En contraste a los materiales de composición LSC, los óxidos tipo LSM, han demostrado ser de baja conductividad iónica [5] y no proporcionan un rendimiento totalmente satisfactorio [6,7]. Sin embargo, en algunos casos su conductividad electrónica es suficientemente alta para hacerlos atractivos candidatos como materiales catódicos. Gran parte del interés en los materiales tipo LSM, deriva del hecho de que se ha demostrado que las deficiencias catiónicas, pueden tener el efecto de inhibir reacciones interfaciales [8], y por lo tanto mejorar el rendimiento de esos materiales como cátodos. No obstante, algunos autores mencionan que el material LSM, no posee la adecuada actividad catalítica en bajas temperaturas [9] y que además posee limitadas aplicaciones debido a la incompatibilidad del coeficiente de expansión térmica (TEC) con ciertos electrolitos [10] tal como se puede observar en la Tabla V. Un estudio reciente se ha concentrado en el efecto del incremento en la deficiencia catiónica sobre el óxido LaMnO_3 , y se realizó una comparación de su análogo dopado con Sr. Se encontró que los coeficientes de difusión obtenidos, eran relativamente bajos (10^{-12} a 10^{-15} cm^2/s), pero cuando se comparó con el material compuesto LSM, fue evidente que había una pequeña diferencia en la magnitud de la difusión de oxígeno.

La comparación entre los materiales $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_{3-\delta}$ mostró que cuando las vacancias de oxígeno fueron introducidas, no se presentó ningún efecto sobre la difusión iónica de óxido. De hecho, la principal diferencia en este estudio, fue que la introducción de vacancias catiónicas, redujo la temperatura de sinterización, lo cual representa implicaciones considerables en el procesamiento de materiales catódicos. Uno de los elementos considerados más económicos para el dopado en el sitio A de la perovskita (ABO_3), es el calcio. Algunos autores se han enfocado en la síntesis y caracterización del dopado del Ca y Mn con óxidos de tierras raras en compuestos catódicos para celdas SOFC-IT, tal es el caso del material $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.3$ y 0.5). Después de la sinterización a 1200°C por 3h, los resultados de difracción de rayos X, mostraron que las muestras con un valor de $x = 0.1$ y 0.3 exhiben una sola fase

perovskita con estructura ortorrómbica cúbica. Se obtuvo la conductividad eléctrica, siendo la muestra con $x = 0.3$, la mayor (> 100 S/cm) a temperatura entre $600 - 800^\circ\text{C}$ [11].

Se ha realizado un estudio adicional respecto al dopado del sitio A en el material LaMnO_3 , para estabilizar la relativa reactividad entre los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca, Sr}$) y YSZ [12]. Después de un largo tiempo de sinterizado (mayor a 200 h) a 1200°C , se encontró que mientras se realizaba la reacción en el caso de la muestra dopada con calcio, se formaba el producto CaZrO_3 , sin embargo al utilizar Sr, no se detectó alguna reacción. Adicionalmente, los autores reportaron una pequeña diferencia en el rendimiento de los materiales en relación a su aplicación como cátodos para celdas SOFC. Cabe resaltar que la temperatura a la cual se formaba la fase CaZrO_3 , esta por arriba de la temperatura de operación de las celdas de combustible, y por lo tanto no representaría ningún problema. La influencia de las vacancias catiónicas sobre las propiedades de transporte de estos materiales, ha conducido a importantes estudios respecto a la naturaleza de los defectos en el material compuesto LaMnO_3 , así como de los elementos sustituyentes en el sitio A. Una de las técnicas empleadas es la simulación a través de medios computacionales, en la cual se modelan la migración y formación catiónica. En este sentido, el investigador DeSouza [13], ha utilizado estos métodos, y reporta la no estequiometría tanto en la estructura romboedrales como en la ortorrómbica, permitiendo la formación de vacancias en los sitios catiónicos de ambos, con la tendencia a formar preferencialmente vacantes para el lantano (La). Estos detalles son esenciales en el entendimiento del comportamiento del material en servicio, así como entender los procesos de degradación que conducen a la formación de fases aisladas, provocando el deterioro del cátodo y por lo tanto su rendimiento. Estas formas de fases aisladas en la interfase, obviamente dependen del electrolito utilizado. Por ejemplo si se usa el material YSZ, es probable que se forme la fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Para investigar al respecto, algunos investigadores como Brugnoni [14], han realizado extensivos estudios en la interfase $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ y efectivamente se encontró la fase intermedia $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Este autor, reportó resultados interesantes, por ejemplo, que la mayor cantidad de fase formada, se presenta durante la etapa de fabricación y no en la etapa de funcionamiento. Esto necesariamente enfatiza la necesidad de desarrollar no solo nuevos materiales, sino también rutas de fabricación a baja temperatura, considerando que es la fabricación y no la operación lo que en este caso, causa el bajo rendimiento del dispositivo debido a la presencia de interfases. Cabe resaltar que, mientras se ha investigado bastante sobre diversos compuestos-óxidos en relación a la estabilidad y degradación que presentan, también se ha realizado mucho trabajo referente al rendimiento del material LSM como cátodo. Las propiedades electroquímicas del cátodo, son sujeto de muchos estudios, y la influencia de varios factores como composición, microestructura y estequiometría, se han investigado extensivamente. En el material LSM, se ha estudiado de manera importante la reducción electroquímica de

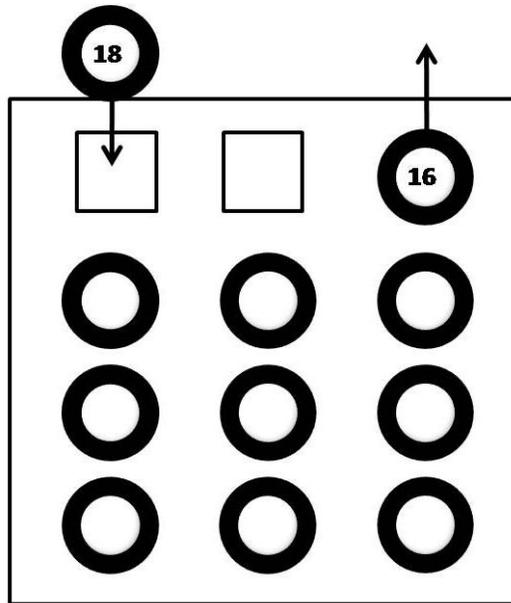


FIGURA 3. Propuesta de la reacción “local” de intercambio isotópico, para explicar las diferencias entre los valores más grandes de k^* comparados con σ_E .

oxígeno [15]. El investigador Jiang [15], a través de mediciones con temperatura y presión parcial de oxígeno, ha propuesto un mecanismo para la reacción de reducción, la cual involucra dos sitios base para el oxígeno: $O_{a,LSM}$ y $O_{O,YSZ}$. Estos sitios, indican respectivamente al oxígeno adsorbido sobre el compuesto LSM y a la incorporación del oxígeno en el compuesto YSZ. Son la clave para la reducción electroquímica de oxígeno, y se ha reportado que, es la incorporación del oxígeno reducido parcialmente ($O_{a,LSM}$) dentro del material YSZ, lo que determina su velocidad. Sin embargo, esto solo es cierto a altas presiones parciales de oxígeno. En bajas presiones parciales de oxígeno, esta situación no está definida claramente. Se ha realizado un estudio adicional de cátodos tipo LSM, comparando la porosidad y densidad; en un análisis de resultados se determinó que para obtener el mejor rendimiento de estos materiales sobre electrolitos YSZ, son necesarios dos recubrimientos catódicos (Fig. 5). De esta forma, se combinan las mejores propiedades de los cátodos mediante un proceso más sencillo, produciendo un dispositivo con características favorables en comparación a cuando se fabrica un cátodo de forma aislada. Se encontró que los poros del cátodo LSM pueden actuar de forma ineficaz, sin embargo, si se coloca primeramente una delgada capa de LSM ($\sim 1 \mu\text{m}$) sobre el electrolito y se cubre con otra lo suficientemente porosa de LSM (0.3 mm), se alcanzaba una mayor densidad de corriente [16]. De esta manera, se ha extendido el desarrollo de los cátodos de manganita, hacia la investigación de una variedad de manganitas conformadas de tierras raras. Gran parte de este trabajo, ha sido impulsado por el hecho de que el material LSM, es un promotor material catódico, y además es utilizado en la fabricación de los dispositivos actuales, sin embargo, existe la problemática de la

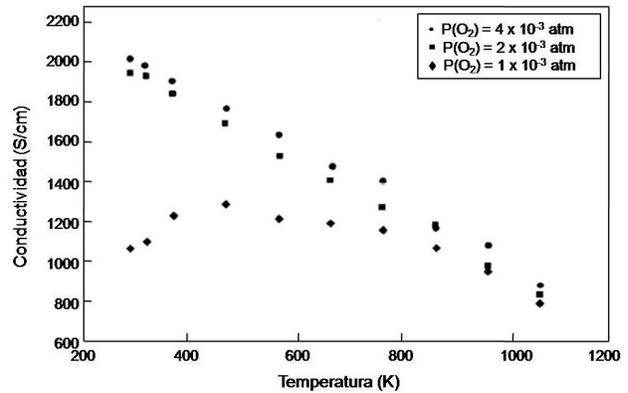


FIGURA 4. Variación de la conductividad con P_{O_2} para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.

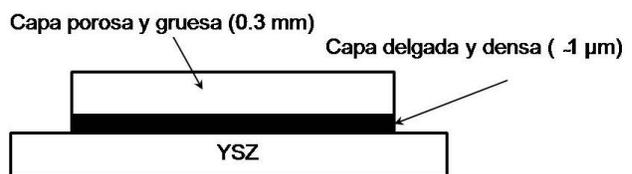


FIGURA 5. Representación de dos capas para el electrodo catódico.

de fases aisladas como los pirocloros. El investigador Sakaki [17], argumentó que los iones lantánidos más pequeños, no deberían formar fases estables de pirocloros en contacto con el material YSZ, y por lo tanto se han realizado pruebas con otros elementos como el praseodimio, neodimio y samario. De un análisis de varias pruebas incluyendo coeficiente de expansión térmica, reactividad y conductividad electrónica, se determinó que los materiales electrónicamente prometedores fueron $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Adicionalmente, en una investigación similar, el autor Aruna [18], encontró que el compuesto $(\text{Pr}/\text{Nd})_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ fue el material más adecuado para aplicarse como cátodo, de acuerdo a lo mencionado anteriormente. Paralelamente, en una investigación realizada por el investigador Wen [19], se menciona un mejoramiento entre 0.5 y 1 orden de magnitud, en conductividad eléctrica para la composición $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ considerando además el Pr, Nd y Sm.

La compatibilidad de los cátodos tipo $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ con electrolitos, generalmente se concentra sobre el material YSZ. Sin embargo, las pruebas del material $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con electrolitos basados en óxidos de cerio/gadolinio, indican que no existe reacción entre los componentes en la interface, después de una prolongada sinterización en alta temperatura [20]. Cabe resaltar que, en trabajos más recientes, se ha reportado que el compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ es un promotor candidato como material catódico en relación a su conductividad eléctrica de 226 S/cm a 500°C , comparado con el material $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ (190 S/cm a 1000°C). La mayoría de los estudios sobre las manganitas de lantano se han concentrado en el caso donde el sitio A está dopado con Sr. Sin embargo, en términos de compatibilidad química y con-

ductividad eléctrica, se considera como una buena opción el uso del Ca como dopante [22]. Tal es el caso del compuesto $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, que ha demostrado no reaccionar con el material del electrolito, obteniéndose una máxima conductividad de 266 S/cm. El investigador Ishihara [23], también ha examinado la eficiencia de los óxidos PrMnO_3 como materiales catódicos. Su trabajo estableció que este material dopado con Sr, es muy superior a los óxidos LSM en relación a la compatibilidad con la expansión térmica de electrolitos tipo YSZ. También reportó que el material PrMnO_3 muestra un bajo sobrepotencial (Fig. 6) catódico alrededor de los 700°C , lo cual es posible, debido a la elevada actividad en la disociación de las moléculas de oxígeno, e indica que el material PrMnO_3 dopado con Sr, puede ser un atractivo candidato para cátodos en celdas SOFC-IT. Cabe mencionar que, se pueden lograr importantes mejorías en el rendimiento del material catódico a través del dopado en los sitios A y B de la perovskita. Por ejemplo, el investigador Philipps [179], encontró que el dopado en el sitio B con cobalto, aumenta significativamente la conductividad del material $\text{Ga}_{1-x}(\text{SrCa})_x\text{MnO}_3$ en un orden de magnitud, obteniéndose un valor máximo de 250 S/cm a 900°C con un valor de $y = 0$ para el sitio B. Adicionalmente, se reportó que los materiales base Gd, presentan mejor compatibilidad en relación al coeficiente de expansión térmica (α) comparado con el material LSM, aunque la mayoría de las composiciones, en términos de α , presentaron baja conductividad, posiblemente debido al contenido de Mn. Sin embargo, el mejor nivel de conductividad registrado, lo obtuvieron las composiciones $\text{Ga}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($y = 0.5 - 0.7$) y $\text{Ga}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.5 - 0.9$), concluyendo que estos materiales pueden ser adecuados como materiales catódicos.

Es importante resaltar que si los materiales desarrollados son de importancia considerable, los avances tecnológicos son igualmente importantes. El autor Hibino [24], ha abordado los problemas asociados al dispositivo convencional de celdas SOFC y ha desarrollado un nuevo diseño (celda de una cámara), con el cual se evita la necesidad de materiales sellantes para separar el compartimiento del ánodo y el cátodo.

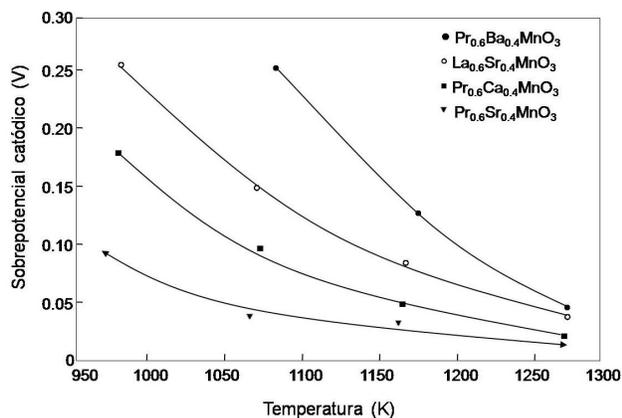


FIGURA 6. Sobrepotencial catódico de algunas perovskitas base Mn, en función de la temperatura de operación.

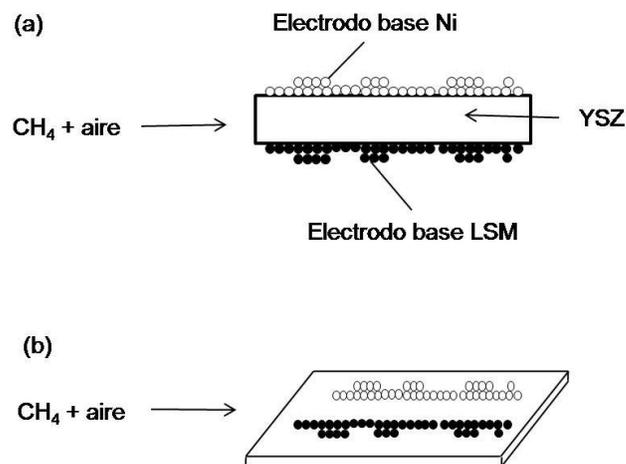


FIGURA 7. Diseño de una celda SOFC de una sola cámara.

En este diseño, tanto el ánodo como el cátodo se exponen a la misma mezcla de gas de combustible y aire (Fig. 7). Si bien, esta no es una idea nueva, los autores han intentado emplear al material LSM como cátodo, YSZ como electrolito y un ánodo base Ni, lo cual es un avance importante, considerando que anteriormente se ha requerido de electrodos mucho más costosos elaborados a partir de Pt y Au. Algunos otros desarrollos de cátodos tipo perovskita, incluyen materiales que ayudan a resolver los problemas de reactividad y expansión térmica. El investigador Hatchwell [25], ha examinado dos diseños de celdas de combustible tubulares, basados en electrolitos de zirconia estabilizada con itrio (YSZ) y gadolinio/cerio (CGO). En el primer diseño, se colocan capas de cátodo de los materiales LSM y LSM/YSZ, en el electrolito de YSZ, y entonces un colector de corriente se coloca en la superficie del cátodo. Con el diseño tipo gadolinio/cerio (CGO), una capa de LSC y dos capas de LSC/CGO, se depositan sobre el electrolito, y con otras capas adicionales se conforma el colector de corriente. El autor indica que este tipo de capas en la celda de combustible, representa un rendimiento superior de 40 mA/cm^2 , en comparación con los 16 mA/cm^2 de la celda convencional. Si bien en artículos previos, se discute sobre la observación experimental de las propiedades en diversas composiciones del material LSM, el modelado de los materiales se ha incrementado al utilizarse como una herramienta para predecir las propiedades de óxidos y determinar las composiciones adecuadas para la experimentación. Este enfoque se ha empleado recientemente en estudios para detectar defectos químicos del material LSM [26]. En este trabajo, se idearon dos algoritmos para calcular la concentración de los defectos en la parte receptora del dopado de perovskitas. Este modelo, describe la estequiometría del oxígeno y la dependencia de la conductividad en relación a P_{O_2} en límites extremos, por ejemplo $P_{\text{O}_2} < 10^{-10} \text{ atm/Pa}$ y $P_{\text{O}_2} > 10^{-2} \text{ atm/Pa}$. La herramienta del modelado presenta ventajas significativas para aquellos que trabajan sobre materiales catódicos, ya que permite al investigador destacar propiedades específicas del material.

2.2. Otras perovskitas tipo ABO_3 , donde A = lantánido y B = catión 2^+ , 3^+ , 4^+ o 5^+

Como ya se ha expuesto, la mayoría de los materiales de estructura perovskita usados como cátodos en celdas SOFC, se basan ya sea en el material LSC o en el compuesto LSM. Sin embargo, existen otros estudios sobre regímenes de dopaje alternativo además de las tierras alcalinas como iones sustitutos lantánidos, utilizando una amplia variedad de cationes como sustituto del sitio B. En este sentido, los autores Maffei y Kuriakose [27] han propuesto un material catódico tipo $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Co_yO_3$ (LCFC) aplicado sobre el electrolito LSGM. Observaron que el material LCFC ya había sido previamente estudiado con electrolitos base cerio [28,29], pero no con el material LSGM. En este caso, el compuesto LCFC fue seleccionado como cátodo debido a los reportes publicados en relación al intercambio en la densidad de corriente así como a los coeficientes de intercambio superficial [30]. Se realizó un estudio respecto al rendimiento en una celda planar, donde la celda NiO-CeO₂/LSGM/LCFC se analizó y comparó en sistemas donde el cátodo empleado fue LSC o Pt. Los resultados indicaron que mientras el material LCFC superó al cátodo de Pt en términos de densidad de potencia, el cátodo LSC demostró ser consistentemente mejor, alcanzando densidades de potencia mayores que la celda LCFC. Esto sugiere que el material LSC puede ser un cátodo viable para celdas SOFC cuando se utiliza como electrolito el material LSGM. Por otro lado, el autor Lane [28], ha realizado mediciones de conductividad eléctrica y difusión iónica, reportando que el material LCFC puede operar correctamente de acuerdo a los criterios para cátodos en celdas SOFC. La elevada conductividad iónica del compuesto LSGM ha llevado a varios investigadores a enfocarse en materiales tipo perovskita estrechamente relacionados a esta composición. Por ejemplo, en una comparación de los materiales $La_{0.9}Sr_{0.1}M_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.9}$ (donde M = Al, Ga, Sc, In) [31], se encontró que mientras el material LSGM es un conductor puramente iónico ($\sigma = 95$ S/cm a 800°C), las composiciones dopadas con Al y Sc exhibieron un comportamiento mixto de conductividad iónica-electrónica ($\sigma = 0.5 - 1.3$ S/cm a 800°C). Este comportamiento, también se observó en los materiales dopados con In, sin embargo se encontró inestabilidad en atmósferas reductoras y por lo tanto de poca relevancia para cátodos de celdas SOFC.

Otras investigaciones realizadas sobre aluminatos de lantano [32], han determinado que el dopaje en el sitio B con Co previene en gran medida la reacción interfacial entre el cátodo y el electrolito tipo YSZ. Desafortunadamente, la resistividad eléctrica en temperaturas de operación es muy alta, y por lo tanto, su uso como material catódico en celdas SOFC es limitado. El investigador Anderson [33], ha realizado mediciones de conductividad sobre los compuestos $La_{0.95}Sr_{0.05}AlO_3$ (LSA), $La_{0.95}Sr_{0.05}GaO_3$ (LSG) y el material $Y_{0.95}Sr_{0.05}AlO_3$ (YSA), encontrando resultados prácticamente iguales a los obtenidos por el autor Hrovat [32], en relación a que el material LSA es un conductor limitado. Este

TABLA II. Comparación de la resistencia en la interface de distintos compósitos de multicapas en dos temperaturas [10].

Cermet	R, Ω cm ²	
	800°C	900°C
LSC/CGO	0.2	0.066
LSC/YDC/YSZ	0.038	0.015
LSC/CGO/YSZ	0.017	0.0036

estudio, también indica que la composición en el compuesto YSA presenta conductividad cerca de un orden de magnitud menor que el material LSA. Por lo tanto, mientras la estabilidad de estos materiales con YSZ inicialmente parece atractiva, el rendimiento de los aluminatos y galatos es bastante bajo como para ser considerados materiales catódicos en celdas SOFC. Sin embargo, la investigación con galatos [34] ha producido algunos materiales que son buenos conductores iónicos para utilizarse como electrolitos, por lo tanto vale la pena explorar estos materiales con diversas estrategias de dopado. Cabe mencionar que el electrolito con estructura perovskita más utilizado es el material $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$ o bien $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ y que presenta valores de conductividad más elevados que la YSZ. Sus principales problemas, las altas temperaturas necesarias para obtener compuestos monofásicos y la reacción con el NiO usado comúnmente en el ánodo.

Extensivas investigaciones realizadas sobre un amplio rango de óxidos tipo perovskita en base lantano (La), han llevado a la identificación del material $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$, el cual cumple eficazmente con los principales criterios para un cátodo de celda SOFC [35-37]. En este caso, se obtuvo una conductividad electrónica aproximadamente dos veces mayor comparada con el material $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (Tabla III), pero la expansión térmica fue relativamente baja en comparación con otros materiales catódicos comunes. En estas investigaciones también se han realizado estudios respecto al efecto de la porosidad sobre la conductividad electrónica. Si bien, se han obtenido óptimos valores de conductividad en un material denso (97%), en la práctica es necesario tener un cátodo poroso que permita el correcto flujo de gas. Se considera que un valor del 30% en porosidad es suficiente (Tabla IV), debido a que la conductividad electrónica puede reducirse hasta un 50% ($LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$). Sin embargo, este valor es todavía significativamente más alto que los 180 S/cm encontrados en el material LSM. Cabe resaltar que dopando el material $LaNiO_3$ con Al, Mn, Ga y Cr ($x = 0.4$), se obtienen valores de conductividad hasta dos órdenes de magnitud menor que el dopado en el caso del Fe (Fig. 8). En otros estudios relacionados con el dopado, se ha investigado la posibilidad de hacer un triple dopado en el sitio B con Co, Fe y Ni. En un estudio del sistema $LaCo_{1-x-y}Fe_xNi_yO_3$, se observó que el incremento de Ni evita la pérdida de oxígeno y la conductividad eléctrica, resultando un aumento de ambas propiedades, mientras que el aumento del Fe mostró el efecto opuesto.

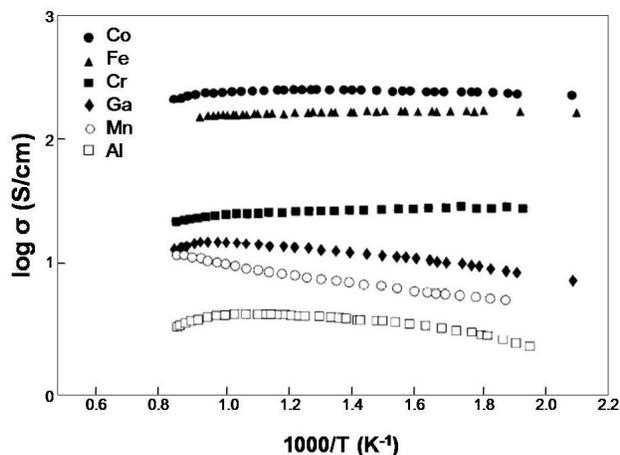


FIGURA 8. Variación de la conductividad según el dopante para el compuesto LaNiO_3 .

También se han reportado trabajos en relación al efecto del dopado con aluminio en ferritas de estroncio-lantano y manganitas sobre la resistividad del material. Se encontró que la resistividad del material $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ fue menor en varios órdenes de magnitud en comparación al compuesto LaFeO_3 . Al introducir el aluminio al sistema, resultó un aumento de la resistividad del material dopado con Sr. También se encontró por encima de los 400°C , la resistividad de estos materiales es independiente de la temperatura y se consideró que esto combinado con la resistencia eléctrica total, hace de estos materiales buenos candidatos para componentes en celdas SOFC-IT [39]. Un comportamiento similar se reportó para las manganitas. En el mismo estudio, los autores investigaron la reactividad entre el material del cátodo y el electrolito YSZ, encontrando que existe un cierto grado de intercambio entre las especies catiónicas, esto debido a la difusión del lantano hacia la superficie del electrodo y formación de la fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

2.3. Cátodos de estructura perovskita libres de cobalto

Hoy en día es reconocido que el cátodo es un componente de vital importancia en relación al rendimiento de una celda SOFC [40,41]. Un buen material catódico debe tener alta actividad catalítica, elevada conductividad y aceptable compatibilidad con el electrolito. Para incrementar la actividad catalítica, usualmente se dopa con cobalto en los materiales catódicos, tal es el caso de los conductores mixtos iónico-electrónicos (MIEC's) [42]. Los sitios de reacción de los MIECs pueden ampliar el área electroquímicamente activa debido a la reacción del intercambio de oxígeno, la cual ocurre no solo en la triple frontera de fase (TPB) entre electrolito, cátodo y la fase gas, sino también en la frontera de fase entre el electrodo y la fase gas [43]. En particular los materiales que contienen cobalto, se han propuesto como potenciales cátodos, tal es el caso de los compuestos $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [44], $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ [45], $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [46], $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ [47], $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [48],

$\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [49], $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [50], $\text{SrCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ [51], $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ [52] y $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [53,54], los cuales poseen baja resistencia a la polarización, alta conductividad eléctrica y excelente actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, estos materiales catódicos que contienen cobalto, presentan algunas desventajas, por ejemplo, su alto costo, evaporación del elemento cobalto, alto coeficiente de expansión térmica [55]. Además la estabilidad del cobalto en el cátodo, es relativamente baja sobre todo cuando se utiliza en atmósferas que contienen CO_2 [56].

Claramente, es imperativo desarrollar materiales catódicos libres de cobalto, con suficiente actividad catalítica en celdas SOFC de temperaturas cátodos con estructura perovskita como aquellos que están basados en ferrita de lantano dopado con Sr [57]. Un ejemplo de ello es el material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.00 - 0.60$) destacando la composición de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ con el que se obtuvo el mayor valor de conductividad en aire [58]. Otra composición de este material es el cátodo $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$, donde se encontró que la deposición electroforética proporciona una capa uniforme de espesor constante. Es importante señalar que la reducción en el tamaño de partícula de este cátodo, dio como resultado la disminución del sobrepotencial. También se reportó que la densidad de potencia dependió del espesor del cátodo, en este sentido se concluyó que la muestra de $13 \mu\text{m}$ de espesor demostró el mejor rendimiento electroquímico a 773 K [59]. Algunos autores, han investigado este material con adiciones de cobre, tal es el caso de la perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFCu) como cátodo en celdas SOFC de temperatura intermedia (SOFC-IT), sobre un electrolito tipo SDC. No se reportaron reacciones entre el cátodo y electrolito por arriba de los 1100°C en 10 h, lo cual indica una aceptable compatibilidad química, el valor del coeficiente de expansión térmica del material LSFCu fue cercano al electrolito SDC, y la conductividad eléctrica varió en el rango de $238\text{-}190 \text{ Scm}^{-1}$ en temperaturas comúnmente utilizadas ($600\text{-}800^\circ\text{C}$). Además, las resistencias a la polarización fueron de 0.070 , 0.138 , 0.306 y $0.784 \Omega\text{cm}^2$ a temperaturas de 800 , 750 , 700 y 650°C respectivamente en aire. Estos resultados indican que el cátodo LSFCu tiene potencial para aplicarse en las celdas SOFC-IT [60]. Actualmente, se aplican diversas técnicas de deposición y sinterización para óxidos nanométricos catódicos de estructura perovskita en conjunto con óxidos de estructura fluorita. Una de estas técnicas es la dispersión por ultrasonido con el uso de isopropanol y la adición de butiral de polivinilo en materiales perovskita como $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1 - 0.4$) (LSFN) y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) y en materiales tipo fluorita como $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC), que han demostrado mejorar la movilidad de oxígeno debido a la rápida transferencia a lo largo de la interface perovskita-fluorita [61]. Recientemente se ha reportado que la perovskita $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ dopada con Nb utilizada como cátodo, presenta un excelente rendimiento en la celda debido a su alta

TABLA III. Materiales-óxido de estructura perovskita: coeficiente de expansión térmica (TEC), conductividad electrónica (σ_e) y conductividad iónica en aire (σ_i).

Composición	TEC ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	T($^{\circ}\text{C}$)	$\sigma_e(\text{Scm}^{-1})$	$\sigma_i(\text{Scm}^{-1})$
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	11.8	900	300	5.93×10^{-7}
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	11.7	800	240	-
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	13	800	130	-
Pr _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	12	950	220	-
La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	19.1	800	1220	-
La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	20.5	800	1600	0.22
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO ₃	12.2	750	155	-
La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	-	550	352	-
	-	800	369	0.205
La _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃	16.3	800	129	5.6×10^{-3}
Pr _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	13.2	550	300	-
Pr _{0.8} Sr _{0.2} FeO ₃	12.1	800	78	-
La _{0.7} Sr _{0.3} Fe _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	13.7	750	290	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	20.1	600	1050	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	15.4	600	125	-
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Mn _{0.2} O ₃	18.1	500	1400	-
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	21.4	800	269	0.058
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	15.3	600	330	8×10^{-3}
La _{0.4} Sr _{0.6} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	16.8	600	-	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	14.8	800	87	2.2×10^{-3}
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	19.3	800	1000	4×10^{-2}
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	19.2	700	1400	-
Pr _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	12.8	800	76	1.5×10^{-3}
Pr _{0.7} Sr _{0.3} Co _{0.2} Mn _{0.8} O ₃	11.1	800	200	4.4×10^{-5}
Pr _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	19.69	550	950	-
Pr _{0.4} Sr _{0.6} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	21.33	550	600	-
Pr _{0.7} Sr _{0.3} Co _{0.9} Cu _{0.2} O ₃	-	700	1236	-
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	20	500	30	-
Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	20.5	700-900	> 1000	-
LaNi _{0.6} Fe _{0.4} O ₃	11.4	800	580	-
Sr _{0.9} Ce _{0.1} Fe _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	18.9	800	87	0.04
Sr _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃	21.5	800	295	0.133
Sr _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃	20.2	800	29	0.064
Sr _{0.85} Ce _{0.15} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	18.5	800	39	0.016
Sr _{0.9} Ce _{0.1} Fe _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	18.9	800	87	0.04
La _{0.3} Sr _{0.7} CoO ₃	25.0	800	912	0.76
La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	22.3	800	1349	0.093
La _{0.65} Sr _{0.35} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	14.9	800	158	4×10^{-3}
La _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃	16.3	800	129	5.6×10^{-3}
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	17.5	800	302	8×10^{-3}
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.5} Co _{0.5} O ₃	20.3	800	490	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.9} Co _{0.1} O ₃	13.9	800	32	2.2×10^{-3}
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.5} Co _{0.5} O ₃	17.6	800	350	-

$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	10.9	800	83	3×10^{-3}
$\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	11.6	800	209	3.4×10^{-4}
$\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	10.8	800	95	1.1×10^{-4}
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	12.3	800	102	1.7×10^{-4}
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	9.5	800	79	3.1×10^{-5}
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	11.6	800	0.1	0.1
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	13.0	800	0.09	0.095
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	11.4	800	0.1	0.1

conductividad eléctrica y elevada concentración de vacancias de oxígeno [62]. Estos resultados, sugieren que el dopado con Nb en el sitio del Fe en la perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ puede mejorar la conductividad eléctrica del material, y en este sentido se ha estudiado el compuesto libre de cobalto $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) exhibiendo un comportamiento semiconductor que en todas las muestras en el rango de 300-800°C en aire, además, se obtuvo una densidad de potencia de 530 mW cm⁻² y un valor de 0.17 Ωcm² a 700°C en relación a la resistencia a la polarización interfacial, debido a lo anterior, se considera que esta perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ es un potencial cátodo para celdas IT-SOFC [63]. Otros materiales destacados son $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$ [64], $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ [65], $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ [66], y $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ [67]. Cabe mencionar la perovskita $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ reportada como buen candidato y que ha demostrado tener alta permeabilidad de oxígeno en temperaturas aproximadas de 900°C [68,69]. Este material también se ha utilizado sobre un electrolito tipo $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) obteniéndose una densidad de potencia de 325 mW cm⁻² a 700°C [70]. Otra perovskita libre de cobalto obtenida a través del método nitrato-ácido cítrico, es el compuesto $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, (LSFC), que ha demostrado buena compatibilidad química con el electrolito $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY). Se obtuvo un valor máximo de conductividad de 138 S/cm en oxígeno, 122 S/cm en aire y 96 S/cm en argón a 550°C [71].

Por otra parte, se ha comprobado que el orden en el sitio A de la perovskita puede mejorar en gran medida la difusión de los iones oxígeno en el bulk del material y en consecuencia aumentar el rendimiento del cátodo [72-74]. En este sentido, un candidato para utilizarse como cátodo en una celda SOFC de temperatura intermedia es el material $\text{GdBaFeNiO}_{5+\delta}$ (GBFN). En este estudio se consideró un electrolito BZCY y la máxima conductividad fue de 112 S/cm en argón, 161 S/cm en aire y de 185 S/cm en oxígeno a 375°C. Se observó baja resistencia a la polarización interfacial de 0.15 Ωcm² a 700°C [75]. En un estudio semejante, se han reportado diversos valores de resistencia a la polarización de 0.57, 0.22, 0.13 y 0.08 Ωcm² a 550, 600, 650 y 700°C respectivamente, además se ha obtenido una densidad de potencia máxima de 861 mW cm⁻², adicionalmente se observó un valor de la resistencia específica de área de 0.15 Ωcm² a 700°C; los resultados experimentales indican que este cátodo es un prometedor candidato para celdas

SOFC. Otro nuevo óxido fabricado recientemente es la perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. En este caso, la parcial sustitución de Mo por Fe ha mejorado la conductividad del material, obteniéndose un valor máximo de 159 S/cm a partir de 300 - 800°C en aire. Cabe resaltar que la conductividad aumento con el incremento en la presión parcial de oxígeno en atmósferas de prueba de N₂, aire y oxígeno. Recientemente, se ha reportado el cátodo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSFC) fabricado a partir de la síntesis de nanofibras de 50 - 250 nm de diámetro. Como principales ventajas, se considera un material rentable, de simple preparación, de porosidad aceptable (35 - 42 %), y una conductividad eléctrica de 69.54 S/cm. Es interesante observar que los valores de conductividad varían de acuerdo al material semiconductor y condiciones de operación, por ejemplo, un material de composición semejante pero de conductividad electrónica menor es el cátodo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ donde el valor es de aproximadamente 14.1 S/cm, pero con un aceptable coeficiente de expansión térmica (TEC) de $19.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ambos obtenidos desde temperatura ambiente hasta 1000°C [78]. Algunos estudios se han enfocado en la reducción de la temperatura de operación del material, tal es el caso del compuesto $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BSFMo) como cátodo en una celda SOFC de temperatura intermedia-baja, (SOFC-IL), en el cual se ha reportado que el dopaje con Mo ha mejorado la conductividad eléctrica obteniéndose un valor máximo de 174 S/cm a 400°C, además, los resultados con difracción de rayos X, mostraron que el material BSFMo es químicamente compatible con el electrolito $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) siempre y cuando se utilice a temperaturas por debajo de 1000°C [79].

En comparación con los materiales mencionados, se distingue el compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (PSFC), en el cual se ha obtenido una máxima conductividad de 264.1 S/cm a 475°C utilizándose en una celda simétrica de configuración PSFC/SDC/PSFC, además el estudio de impedancia reveló que la resistencia a la polarización fue significativamente baja de 0.05 Ω cm² a 700°C [80]. Por otra parte, dentro de los materiales que han destacado por presentar aceptable conductividad iónica y electrónica, es el óxido tipo perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ con potencial aplicación el celdas SOFC de temperatura intermedia. Sin embargo, este material puede cristalizar en diversas estructuras y afectar la concentración de vacancias de oxígeno (δ) cuando se altera la distribución de estas vacancias en la red cristalina [81]. Por ejemplo, puede

TABLA V. Conductividad electrónica (σ_e), coeficiente de expansión térmica (TEC) y reactividad con electrolitos base zirconia-itria de varios cátodos de estructura perovskita para celdas SOFC.

Composición	σ_e (Scm ⁻¹)*	TEC [$\times 10^{-6}$ K ⁻¹]**	
Ga _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	-	-	alta
Ga _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	-	-	baja
La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	300(947)	-	-
La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	115(827)	10.4 (327-827)	-
La _{0.75} Sr _{0.25} FeO ₃	-	-	cero
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	265 (947)	12.8 (25-1100)	-
La _{0.85} Sr _{0.15} MnO ₃	175 (947)	-	-
La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃	115 (847)	10.6 (327-827)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	1000 (1000)	19.7 (100-900)	alta
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.2} Co _{0.8} O ₃	890 (1000)	20.7 (100-900)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.4} Co _{0.6} O ₃	435 (1000)	20 (100-900)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.6} Co _{0.4} O ₃	305 (1000)	17.6 (100-900)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	150 (1000)	15.4 (100-800)	baja
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO ₃	80 (1000)	12.6 (300-900)	cero
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.4} Co _{0.6} O ₃	255(1000)	17.2 (200-800)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.6} Co _{0.4} O ₃	125 (1000)	16.1 (200-800)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Co _{0.2} O ₃	130 (1000)	13.9 (200-800)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	-	12.4 (25-1100)	baja
La _{0.94} Sr _{0.06} MnO ₃	-	11.7 (25-1100)	-
La _{0.9} Ca _{0.1} MnO ₃	290 (827)	11 (327-827)	-
La _{0.9} Sr _{0.1} MnO ₃	-	12 (25-1100)	-
LaMnO ₃	115 (947)	11.2 (25-1100)	-
Nd _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	-	-	media
Pr _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	-	-	media
Sm _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	-	-	media
Sr _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃	-	-	alta
Sr _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃	-	-	media

*El número entre paréntesis indica la temperatura.

**Los números entre paréntesis indican el rango de temperatura.

haber una transición de fase de una estructura cúbica a una estructura de ortorrómbica (browmillerita) acompañado por un marcado cambio en volumen y de conductividad a temperaturas aproximadas a 870°C [82]. En este sentido, se han investigado nuevas sustituciones parciales de Fe con otros elementos como Mo, W, Ga, Sc, Al y Nb [83-86]. Un ejemplo de ello es el estudio del óxido tipo perovskita cúbica de SrFe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3- δ} demostrando un buen rendimiento electroquímico como cátodo en celdas SOFC-IT [87]. Cabe resaltar una investigación reciente, donde se ha propuesto al material Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6- δ} (en este caso una doble perovskita) para una celda simétrica con electrolitos ion-conductores tipo BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3- δ} (BZCY), obteniendo máximas densidades de potencia de 383, 396 y 303 mW cm⁻² a 800°C y un valor de la ASR

de 0.088, 0.1234 y 0.1849 Ω cm² a la misma temperatura [88]. Recientemente, se ha demostrado que los materiales de composición como Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3- δ} , SrFe_{0.9}Sb_{0.1}O_{3- δ} , SrFe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3- δ} y compuestos de estructura cúbica como SrFeO_{3- δ} ; presentan rendimientos electroquímicos aceptables para utilizarse como cátodos en celdas SOFC-IT [89-93]. Cabe resaltar, el trabajo desarrollado por los investigadores Jung y Tuller, respecto a películas catódicas tipo SrTi_{1-x}Fe_xO_{3- δ} ($x = 0.35$, y de 0.5 - 0.8), confirmando la idoneidad como material catódico [94,95]. En base a estos resultados, otros autores han estudiado el efecto de la sustitución de Ti en el compuesto SrFe_{1-x}Ti_xO_{3- δ} ($x = 0.00 - 0.15$), obteniendo el mejor candidato con la concentración de $x = 0.05$ [96]. Otro tipo de compuestos de tierras raras que se ha investigado recientemente son lo

de estructura $AMO_{3-\delta}$ ($A = La, Ba, Sr; M = Mn, Fe, Co$ y Ni) así como los compuestos tipo A_2MO_4 ($A = La, Nd, Pr$ o $Sr; M = Ni$) [97]. En este caso, se confirma por análisis térmico gravimétrico (TGA) y por conductividad eléctrica que todos los óxidos son estables durante un largo tiempo de operación, sin embargo se considera que los mejores candidatos son los que presentaron conductividad electrónica entre $40 - 550 \text{ Scm}^{-1}$ en un rango de temperatura de $700 - 800 \text{ K}$. De acuerdo a los valores obtenidos de la ASR, se encontró que la perovskita BSCF y el material $Pr_2NiO_{4+\delta}$ muestran los mejores rendimientos y por lo tanto cátodos potenciales para aplicarse en celdas SOFC.

2.4. Cátodos de estructura perovskita tipo $Ln_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3\pm\delta}$ ($Ln = La, Sm, Nd, Gd, Dy$)

El uso de materiales base cobalto-lantano como posibles cátodos, ha sido ampliamente investigado [98,99]. Inicialmente, las perovskitas más interesantes fueron las del tipo $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC) [100], con las cuales se encontró que estos óxidos poseían una considerable conductividad iónica y suficiente conductividad electrónica para hacerlas de interés como conductores mixtos iónicos-electrónicos. Es de resaltar el uso del material LSC como cátodo, aunque solo es atractivo cuando se considera su conductividad [98]. Se ha observado por varios investigadores como Godickemeier [99], que la selección del electrolito es importante, en este sentido el material LSC, se ha seleccionado para usarse en electrolitos basados en el óxido de cerio, aunque reacciona con la zirconia y por lo tanto, tiene un uso limitado con electrolitos base YSZ. Este trabajo, indicó un rendimiento superior del material LSC cuando se examinó con los electrolitos $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (CSO) y $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (CGO) en comparación con el compuesto $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$. Cabe resaltar que, a pesar del uso limitado con los electrolitos YSZ, el material LSC continua recibiendo bastante atención debido a su atractivo rendimiento con electrolitos base cerio. Se ha encontrado particularmente útil en relación al conocimiento de la cinética en electrodos para celdas SOFC.

El investigador Adler [101], utilizó la técnica llamada impedancia AC para estudiar el comportamiento de la porosidad en el electrodo LSC, encontró que la reacción de reducción de O_2 está limitada por la superficie de intercambio químico y la difusión en estado sólido. Esta situación es contraria a lo comúnmente aceptado, considerando que las reacciones del electrodo están limitadas por la transferencia de carga. Por lo tanto, es evidente que la reacción de reducción se extienda a varios micrones y bajo ciertas condiciones puede aproximarse a todo el espesor del electrodo. Adler [101], también mostró que la cinética en el electrodo, es dependiente del electrolito utilizado así como de las condiciones de operación. En este sentido, es conocida la reacción entre el cátodo LSC y el electrolito YSZ, formando fases secundarias tales como $SrZrO_3$ y $La_2Zr_2O_7$ las cuales presentan baja conductividad, esto sugiere que cantidades muy pequeñas de dopante que se

presentan como producto de reacción en los electrolitos tipo CGO, puedan también causar esos efectos. Lo importante no solo radica en la necesidad del cuidado en la selección del electrodo/electrolito, sino también en la identificación de impurezas, las cuales pueden presentarse y ser detectados en bajos niveles por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (XRD/SEM). Por lo tanto, el alto rendimiento obtenido por el autor Godickemeier [99], puede ser relativamente incierto considerando la pureza de los materiales del electrolito. Recientemente, se ha realizado un estudio sobre el rendimiento del electrodo LSC, unido al material $Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{1.9}$ como electrolito. Este trabajo se concentra en la comparación entre la difusión y los coeficientes superficiales de intercambio, determinados a partir de las mediciones del intercambio de isótopos, con resultados previamente determinados a partir de mediciones electroquímicas. Se estableció que la velocidad de intercambio isotópico, estaba relacionada con un proceso superficial de acuerdo con los resultados electroquímicos previamente obtenidos. Por otro lado, la presión parcial de oxígeno (P_{O_2}) y la dependencia de temperatura de los coeficientes de intercambio superficial k^* , fueron similares a aquellos identificados por la conductividad en la interface electroquímica σ_E , pero se observó que los valores obtenidos de k^* fueron mayores a los valores de σ_E por al menos un factor de dos. Una posible explicación de este comportamiento, es la presencia de una reacción local de intercambio (Fig. 3) que se encuentra en equilibrio. Se ha realizado un interesante estudio sobre el material LSC, en el cual se ha investigado el efecto del contenido del Sr, temperatura y P_{O_2} respecto a la transición metal-aislante de este compuesto [102]. Se determinó que la transición metal-aislante se presenta en una composición $x = 0.25$, y así para investigar el efecto de la P_{O_2} sobre esta transición, se estudió una composición de $x = 0.3$. Los autores establecieron que con un valor de $P_{O_2} = 1 \times 10^{-3} \text{ atm}$, el compuesto LSC presenta un carácter de aislante; mientras que con $P_{O_2} = 2 \times 10^{-3} \text{ atm}$, tuvo un comportamiento metálico en todo el rango de temperatura (Fig. 4). Esto es claramente de importancia, puesto que la presión parcial de oxígeno en el electrodo de una SOFC, puede estar sujeta a pequeños cambios, y por lo tanto, se puede presentar un dramático deterioro en el rendimiento final de la celda. Un estudio reciente se ha enfocado en la conductividad iónica del material LSC respecto a su cambio simétrico. Se estudiaron diversas composiciones a partir de $0 < x < 0.8$, y el resultado reveló la existencia de vacancias de oxígeno con un valor de $x > 0.5$. Con esta composición, el compuesto LSC adquiere una estructura cúbica, sin embargo, con un valor de $x < 0.5$ se obtiene una fase romboédrica. Cuando la composición alcanzó un valor de $x = 0.7$, se observó la presencia de un ordenamiento del tipo de superestructura, la cual se confirmó por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y con mediciones por difracción de electrones en área seleccionada (SAED). Se propuso que en composiciones donde se observara el ordenamiento de superestructura, la conductividad iónica podría ser menor en regiones desordenadas. La base de esta conclusión,

fue un análisis de las longitudes del trayecto de la difusión atómica en la superestructura propuesta, el cual indica que planos como (001), son desfavorables energéticamente. Lo mismo fue obtenido en secciones transversales con $x = 0.5$, $y = 0.5$. Evidentemente, esto presenta grandes implicaciones en el momento de seleccionar la correcta composición del material LSC, para la optimización del rendimiento respecto a la conductividad en el material catódico. Un factor adicional y de gran importancia en el desarrollo de cátodos con estructura perovskita, es la correcta fabricación de los dispositivos. Se ha comprobado que para producir dispositivos de una celda SOFC, se deben depositar finas películas del material electrodico sobre el electrolito. Uno de los métodos particularmente utilizado con el material LSC, es la deposición de vapor con flama asistida [103]. Esta técnica, permite la superposición de varias capas, mejorando totalmente el rendimiento de la celda. En trabajos recientes [103], se ha comparado una celda estándar LSC/CGO con dispositivos fabricados en multi capas compuestas de mezclas de LSC, ceria dopada con itria (CYO), CGO y YSZ. Se encontró que mediante la construcción de dispositivos multicapa, la resistencia en la interface electrodo/electrolito se reduce considerablemente (Tabla II), resultando un rendimiento superior. Esto, nuevamente resalta la importancia en la correcta selección de los componentes electrolito/cátodo, lo cual es proporcional al rendimiento final de la celda SOFC. En un intento por reducir las deficiencias asociadas a los cátodos compuestos del material LSC, se han considerado varias alternativas. Una de ellas es remplazar al lantano por gadolinio, samario o disprosio, con los cuales pudieran producirse materiales con mayor estabilidad que el compuesto LSC [98,104]. En relación a la conductividad, el autor Takeda [104], investigó el compuesto $Ga_{1-x}Sr_xCoO_3$, y encontró que su rendimiento era más bajo comparado con el material LSC, pero aceptable para utilizarse como material catódico. Desafortunadamente, este material reaccionó de forma negativa con el electrolito YSZ, formándose el óxido $SrZrO_3$, lo cual representa una importante desventaja al considerar este material como cátodo. Sin embargo, se encontró que al utilizar el material $GdCoO_3$ (no dopado), como cátodo a diversas temperaturas, no reaccionó en la interface electrolito/electrodo, y por lo tanto es un atractivo candidato para aplicarse en celdas SOFC de temperaturas intermedias (SOFC-IT).

Otro interesante compuesto conformado por $Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$, se ha analizado en contacto con polvo de YSZ en un amplio rango de composiciones, y se observó que en concentraciones bajas de Sr, no hay productos de reacción en todas las temperaturas de prueba. Se determinó que debido al aumento de la cantidad de Sr y al aumentar la temperatura por arriba de $900^\circ C$, se obtiene la formación de la fase $SrZrO_3$. Recientemente, se ha continuado la investigación del material $Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$ utilizándose como cátodo en celdas SOFC-IT que funcionan a $500^\circ C$, lo cual es un significativo avance sobre las tecnologías existentes [105]. Recientemente, varios trabajos han enfocado su atención especialmente sobre las propiedades de los óxidos

con estructura de doble perovskita. Por ejemplo el material $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$ y Y), que se ha investigado para cátodos en celdas SOFCs. Recientemente, algunos investigadores han reportado que ciertos cátodos de estructura perovskita en capas como los materiales $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ y $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ son buenos candidatos para el funcionamiento de celdas SOFC por debajo de $700^\circ C$ debido a sus altas densidades de potencia y baja resistencia a la polarización [107,108]. Desafortunadamente, estos materiales base cobalto frecuentemente sufren algunos problemas como coeficientes de expansión térmica elevados, además, el cobalto es costoso y puede evaporarse y reducirse fácilmente [109,110]. Por lo tanto, se debe prestar más atención a iones del sitio B. Considerando lo anterior, se han investigado materiales como $SmBaCuCoO_{5+\delta}$ (SBCC) y $SmBaCuFeO_{5+\delta}$ (SBCF) como nuevos cátodos en celdas SOFC, utilizando un electrolito tipo $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCS). De acuerdo a las pruebas realizadas, se demostró que estos materiales son prometedores candidatos considerando por ejemplo que los coeficientes de expansión térmica (TEC) son compatibles con el electrolito BCS, la conductividad eléctrica del cátodo SBCC fue más alta que la del material SBCF, la máxima densidad de potencia fue de 449 mWcm^{-2} (SBCC) y de 333 mWcm^{-2} (SBCF) a $700^\circ C$ y que la resistencia a la polarización de interface para los cátodos SBCC y SBCF fue relativamente baja, considerando un valor de $0.137 \Omega \text{cm}^2$ y de $0.196 \Omega \text{cm}^2$ a $700^\circ C$ respectivamente [111].

2.5. Cátodos de estructura doble perovskita tipo $AA'B_2O_{5+\delta}$

Varios estudios han demostrado que la velocidad en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en cátodos de una SOFC tradicional, es altamente dependiente de la química superficial, especialmente de la triple frontera de fase (TPB), o del área interfacial delimitada por el electrolito, cátodo y el oxidante [112]. A fin de superar esta dependencia, diversas investigaciones se han enfocado en materiales catódicos que sean conductores iónico-electrónicos (MIECS), es decir cátodos que puedan conducir iones O^{2-} y electrones, permitiendo que la ORR se produzca en la totalidad de la área superficial catódica en contacto con el oxidante [113]. Existen diversos compuestos catódicos tipo MIEC de estructura perovskita simple, tal es el caso de los materiales $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{3-\delta}$ [47], $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [114,115,44] y $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ [116]. Recientemente, ciertos materiales con estructura de doble perovskita han despertado gran interés debido a su inusual conductividad eléctrica, comparada con las perovskitas simples [117]. Estos materiales poseen una estructura tipo $AA'B_2O_{5+\delta}$, siendo generalmente de estructura $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ o $LnBaCuFeO_{5+\delta}$, donde $Ln = La, Pr, Nd, Y, Sm$ y Gd . El sitio A pertenece a las tierras raras, A' a elementos alcalinos y el sitio B corresponde a los elementos de transición. Los óxidos perovskita consisten en capas consecutivas de conformación $[BO_2]-[AO]-[BO_2]-[A'O]$ ordenados

a lo largo del eje c [118]. Tal estructura de capas reduce la resistencia de la unión de oxígeno con la capa [AO] y proporciona un canal libre para el movimiento de los iones lo cual mejora la difusividad del oxígeno [119]. Algunos investigadores, han estudiado el coeficiente de difusión químico, así como el coeficiente de intercambio superficial en óxidos con estructura perovskita y han encontrado que son mucho más altos que los de la perovskita de estructura ABO_3 [120].

Generalmente, los materiales $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ y $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$, son de aceptable conducción termoiónica y velocidad de transferencia de oxígeno. De acuerdo a ciertas investigaciones, los óxidos de conformación $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ muestran cierta reducción en el rendimiento del cátodo así como en el coeficiente de expansión térmica (TEC) a medida que disminuye el tamaño de los iones Ln^{+3} desde el lantano (La) hasta el itrio (Y) [121]. Un ejemplo de estos compuestos es el material catódico $\text{LaBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (LBSCO) que se ha investigado como un potencial cátodo para celdas SOFC de temperatura intermedia. Los resultados muestran un rendimiento de 1.254 W cm^{-2} a 600°C sobre un electrolito tipo GDC. Sin embargo, la conductividad eléctrica en aire disminuye con el aumento de la temperatura mostrando un comportamiento metálico. Cabe resaltar que, la conductividad eléctrica del material LBSCO es mucho más alta que la del compuesto LBCO que es libre de Sr, y es debido, al incremento en la concentración de los portadores de carga con el dopado de Sr [122]. Un material recientemente estudiado [123] donde también se ha analizado el efecto de la sustitución de estroncio en capas de perovskita es el compuesto $\text{Ln}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_2\text{O}_{5-\delta}$, donde el catión Ln es sustituido por neodimio (Nd), y el Ba es remplazado por estroncio en un % molar de 0 y 0.5. El propósito de esta investigación fue estudiar las propiedades estructurales, térmicas y electroquímicas del material catódico $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5-\delta}$ (NBSCO y NBCO; $x = 0$ y 0.5) para determinar su estabilidad al utilizarse como cátodo en celdas IT-SOFC. Los resultados obtenidos mostraron que el material NBSCO mantiene una geometría tetragonal al aumentar el contenido de Sr, lo cual indica que la sustitución de Sr en un nivel de hasta 50 % molar, no afecta a la estructura. Los coeficientes de expansión térmicos (TECs) de los materiales NBSCO y NBSC fueron 24.0 y $22.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ respectivamente a 700°C . Cabe resaltar que por debajo de 530°C y debido al número de vacancias de oxígeno y del estado de carga del Co, los valores del TEC del material NBCO fueron más altos que los del compuesto NBSCO. A 500°C los TECs de cátodo NBSCO:50 y de NBCO:50 fueron respectivamente $12.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $13.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Una investigación adicional respecto al mismo material (NBSCO), se ha realizado considerando no solo las composiciones donde $x = 0$ y 0.5, sino también el valor de $x = 0, 0.025, 0.5, 0.75$ y 1.0. Los resultados mostraron que los valores de $x = 0.5$ y 0.75 son las composiciones más deseables. Se obtuvo un rendimiento aproximado de 1.0 W cm^{-2} para ambas composiciones, lo cual es una clara evidencia del efecto positivo del Sr en los óxidos tipo $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5-\delta}$ y también se asocia

con los resultados en conductividad eléctrica alta, transporte de oxígeno superficial y elevada actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno [124]. Generalmente la velocidad de intercambio de oxígeno se mide a través de la técnica de impedancia espectroscópica o por experimentos de relajación de conductividad eléctrica (ECR), sin embargo, algunos autores han medido directamente la velocidad del intercambio superficial de oxígeno a través de una técnica de pulso isotópica en materiales antes mencionados como $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$ (NBCO), $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$ (PBCO) y $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$ (GBCO) entre 573 k y 973 k, reportando que el material NBCO es el material más activo. Para los materiales PBCO y GBCO se obtuvieron valores de velocidad de intercambio prácticamente iguales pero menores al compuesto NBCO [125]. Cabe mencionar que en investigaciones recientes se ha estudiado al material PBCO en combinación con la perovskita $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (BiSFO) reduciendo la expansión térmica y aumentando la conductividad electrónica al realizar el experimento a 700°C por 100 h sin la formación de fases secundarias, además, se determinó una aceptable velocidad en la reducción de oxígeno [126].

Actualmente, varios autores están estudiando la posible aplicación de materiales catódicos para micro SOFC [127] que posean extraordinaria sensibilidad en ambientes oxidoreductores y excelente intercambio superficial como es el caso del compuesto $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (LBCO). De acuerdo a varios estudios, este compuesto no reacciona con el electrolito GDC a temperaturas por arriba de 1000°C en aire. La conductividad electrónica disminuye a partir de 250°C debido a la liberación del oxígeno en la red y a la reducción del ion Co^{4+} . El rango de conductividad varía de 470 Sm cm^{-1} en 250°C a 200 Sm cm^{-1} en 850°C , lo cual cumple los requisitos para un cátodo en celdas SOFC. Este material mostró una resistencia específica de área (ASR) en el rango de $0.15 \Omega \text{ cm}^2$ a una temperatura de 650°C y de $0.0086 \Omega \text{ cm}^2$ a 800°C , los cuales son mucho menores a los obtenidos en otros cátodos de estructura perovskita tipo $\text{ReBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Re} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd}$) [160], así como de su contraparte $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5-\delta}$ [128]. Otros estudios relacionados al material LBCO que se han enfocado en el análisis de la estructura de fase, estabilidad estructural y actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno a través de capas de óxidos perovskita tipo $\text{LaBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.00 - 0.15$), han reportado que es posible una transición de fase de estructura tetragonal a cúbica a una temperatura de calcinación de 1050°C y que su conductividad eléctrica disminuye a medida que aumenta la deficiencia de Ba, sugiriendo un dominante mecanismo de compensación de carga debido a la formación de vacancias de oxígeno, lo cual por otro lado, puede mejorar el rendimiento electroquímico del este material ($x = 0.10$) [129]. Los cátodos tipo $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ que poseen un ion lantánido intermedio como el Sm^{3+} , mantienen un balance entre la actividad catalítica y el TEC [130]. Cabe mencionar que las resistencias a la polarización del cátodo $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBCO) sobre los electrolitos $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) y $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

(LSGM) son de 0.098 y 0.054 $\Omega \text{ cm}^2$ respectivamente a 750°C [130]. El TEC del material SBCO es de 19.7 y de $20.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 600 y 700°C [130], el cual es todavía mucho más alto que el del electrolito SDC $12.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. En estudios recientes, se ha reportado que el TEC de óxido $\text{SmBaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$ es de $14.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ en el rango de temperatura de 50 - 800°C, en este caso la resistencia a la polarización fue de 0.13 $\Omega \text{ cm}^2$ a 750°C. El TEC de este material es más bajo que el del cátodo $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Existen otros estudios relacionados a este material donde se ha buscado mejorar diversas propiedades como la conductividad eléctrica a partir de la experimentación con varias deficiencias en el sitio del Sm^{3+} del cátodo $\text{Sm}_{1-x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Sm}_{1-x}\text{BCO}$) donde x varía de 0.00 a 0.08. En este caso con un valor de x mayor a 0.05, se encontraron formaciones de impurezas. Estos óxidos, fueron químicamente estables con el electrolito GDC hasta una temperatura de 1050°C. La introducción de la deficiencia de Sm^{3+} causó la reducción del contenido de oxígeno e incrementó la concentración de vacancias de oxígeno. En este estudio se encontró que la conductividad eléctrica disminuye gradualmente al aumentar la temperatura de 200 a 800°C en atmósfera de aire, y también cambió con el contenido en la deficiencia de Sm^{3+} . Se reportó el rendimiento electroquímico considerando un valor de $x = 0.05$ a diferentes temperaturas, obteniendo un valor de la resistencia específica de área (ASR) igual a 0.316 $\Omega \text{ cm}^2$ a 600°C, 0.137 $\Omega \text{ cm}^2$ a 650°C, 0.068 $\Omega \text{ cm}^2$ a 700°C y un valor de 0.038 $\Omega \text{ cm}^2$ a 750°C respectivamente [132].

Otro óxido muy conocido para uso en celdas SOFC-IT de estructura doble perovskita es el material $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (LBCF) y su resistencia a la polarización sobre el electrolito SDC es de 0.21 $\Omega \text{ cm}^2$ a 700°C [133]. Con el objetivo de mejorar el rendimiento electroquímico en temperaturas relativamente bajas, se han realizado importantes esfuerzos para optimizar la actividad catalítica de este tipo de óxidos a través de diversas sustituciones. En este sentido, los materiales LBCF y $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ (LBCC), se han sintetizado por el método pechini y examinado como potenciales cátodos para celdas SOFC. Al realizar este estudio, se han obtenido densidades de potencias de 327 mW cm^{-2} a 700°C y de 105 mW cm^{-2} a 550°C para el cátodo LBCF, mientras que para el cátodo LBCC se ha obtenido un valor de 432 y 171 mW cm^{-2} a 700 y 550°C respectivamente. Adicionalmente, se obtuvieron las resistencias a la polarización de los electrodos, mostrando un valor de 0.15 $\Omega \text{ cm}^2$ a 700°C para el material LBCC el cual es mucho menor que el obtenido para el cátodo LBCF de 0.27 $\Omega \text{ cm}^2$ en las mismas condiciones. De acuerdo a varios autores, esto se debe a la elevada actividad catalítica de las cobaltitas lo cual concuerda con las mediciones de impedancia realizadas [134].

Por otro lado, cuando el sitio A' es parcialmente sustituido por Sr, se puede mejorar potencialmente la conductividad del óxido. Esta hipótesis se ha confirmado por estudios recientes en el material $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ donde $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{ y Gd}$ [135]. En este sentido se han investigado nuevos materiales a partir de la sustitución de estroncio,

por ejemplo los compuestos $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBS-CuO) y $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (SBSCFO) sobre un electrolito $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC). Los resultados mostraron que el material con Cu, presenta mayor compatibilidad térmica con el electrolito SDC. El TEC de los cátodos SBSCuO y SBSCFO son $14.1 \times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$ y $14.9 \times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$ con una temperatura de 50 a 800°C. La conductividad eléctrica de las muestras se incrementa cuando el sitio A' es reemplazado parcialmente por los cationes de Sr^{2+} . El mejoramiento de la conductividad eléctrica se debe al valor de la valencia en los cationes del sitio B, lo cual genera huecos electrónicos. La resistencia a la polarización de ambos cátodos, disminuye con la sustitución de Sr^{2+} , lo cual se atribuye al aumento en la adsorción/desorción del oxígeno, así como al proceso de difusión de los iones de oxígeno. La resistencia a la polarización del cátodo SBSCuO fue de 0.25 $\Omega \text{ cm}^2$ a 650°C, que es dos veces menor que la del material $\text{SmBaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBCuO), lo que sugiere que el material SBSCO es un buen candidato para utilizarse en celdas SOFC-IT como cátodo [136]. La sustitución parcial de diversos metales de transición (Mn, Fe, Ni y Cu) por Co, se considera posible para abordar los problemas ya mencionados con el Co, a medida que se mantiene una adecuada actividad electroquímica [137]. Por ejemplo, se ha estudiado el efecto del dopado con Ni sobre el sitio del Co para el cátodo $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ en relación a las características estructurales, propiedades eléctricas y rendimiento electroquímico del material $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2 \text{ y } 0.3$) como cátodo en celdas SOFC. Los resultados mostraron que la conductividad eléctrica disminuye al aumentar el contenido de Ni, esto es debido principalmente a la reducción del enlace (Co-Ni)-O. Los valores de la ASR del material $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ en contacto con un electrolito tipo GDC fueron de 0.152, 0.125 y 0.146 $\Omega \text{ cm}^2$ con $x = 0, 0.1 \text{ y } 0.2$ respectivamente a 600°C. Las máximas densidades de potencia de cada composición (SBSCO, SBSCN10, y SBSCN20) fueron de 1.37, 1.78 y 1.57 Wcm^{-2} respectivamente a 600°C. Cabe resaltar que la máxima densidad de potencia perteneciente a la muestra SBSCN10 que también posee el valor de la ASR más baja, con lo cual se demuestra que se podría mejorar el rendimiento electroquímico con este tipo de perovskita [138].

En relación a la sustitución de Sr, otros investigadores han reportado que tal sustitución por Ba en materiales de conformación LnBCO, pueden mejorar su conductividad y actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en óxidos tipo perovskita [139,140]. En el caso del material catódico $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBCO) la sustitución de estroncio por Ba mejoró la estabilidad química entre el electrodo y electrolito así como el transporte de oxígeno [141,142]. En otras investigaciones, se ha reportado que el material GBCO, exhibe un coeficiente de intercambio de oxígeno superficial aceptable, así como buena difusividad iónica en el rango de temperatura de 500-700°C [143-145]. No obstante, estos materiales frecuentemente sufren de problemas como pobre estabilidad química en contacto con el CO_2 , altos coeficientes de expansión térmica, etc [146].

En estos materiales, la sustitución parcial del elemento cobalto con otros elementos, puede reducir los problemas mencionados manteniendo una adecuada actividad electroquímica. En este sentido, se ha desarrollado una perovskita tipo $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$, donde se tiene la sustitución parcial de Fe en el sitio B. Los resultados mostraron un potencial de circuito abierto de 1.002 V y una máxima densidad de potencia de 482 mW cm^{-2} a 700°C , además, la resistencia a la polarización del electrodo fue de $0.11 \Omega\text{cm}^2$ a 700°C , estos resultados demuestran que el cátodo $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$ es un prometedor candidato de material catódico [147]. Otro cátodo desarrollado recientemente, es el compuesto $\text{GdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5-\delta}$ aplicado sobre un electrolito tipo $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ y a una temperatura de $550 - 700^\circ\text{C}$. El resultado muestra un potencial de circuito abierto de 1.015 V y una máxima densidad de potencia de 450 mW cm^{-2} a 700°C . También se reportó que al aumentar la temperatura, la resistencia total de la celda disminuyó [148]. Una de las alternativas al material $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBCO) es el compuesto catódico $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCO) el cual en las mismas condiciones de trabajo, exhibe alta difusión de oxígeno y elevada cinética de intercambio superficial de dos a tres órdenes de magnitud mayor [149]. Esto nos indica que el cátodo PBCO posee un rendimiento más alto que el compuesto GBCO. Esta deducción se ha verificado experimentalmente [106], obteniendo óptimos resultados. La resistencia a la polarización de este cátodo sobre el electrolito $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) es de $0.213 \Omega\text{cm}^2$ a 600°C . Además, se ha reportado [150] que al introducir la valencia Pr^{3+} , se obtiene mayor conductividad eléctrica y menor sobrepotencial debido a la relación de valencia $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$. Recientemente se ha reportado que al utilizar como película delgada al electrolito SDC en una celda de combustible con un cátodo PBCO, se ha obtenido una baja resistencia a la polarización y una elevada densidad de potencia de $0.4 \Omega\text{cm}^2$ y 620 mW cm^2 a 600°C respectivamente. Estos valores indican que el material PBCO es un buen material catódico para celdas SOFC-IT [118]. Otro material catódico donde se ha aplicado el elemento Pr, es el material $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBSC) usando un óxido conductor protónico base $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) como electrolito, obteniendo densidades de potencia máximas de 0.179, 0.274, 0.395 y 0.522 Wcm^{-2} a 550, 600, 650 y 700°C respectivamente, además se calculó las resistencia a la polarización en la interface de $0.132 \Omega\text{cm}^2$ a 700°C [151]. Cabe resaltar que este valor es más bajo que el obtenido en otros materiales como $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ y $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ considerando la misma temperatura. Sin embargo existen otros materiales con adiciones de cobre como la perovskita $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoCuO}_{5+\delta}$ (PrBSCCu), con la cual se ha obtenido una resistencia a la polarización bastante baja con un valor de $0.06 \Omega\text{cm}^2$ a 800°C , además ha demostrado aceptable compatibilidad química con el electrolito GDC por debajo de los 950°C . El TEC del cátodo PrBSCCu fue de $17.58 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ entre 30 y 900°C y su máxima conductividad eléctrica fue de 483 Sm cm^{-1} .

Sin embargo, a una temperatura de 325°C , mostró un comportamiento metálico [155]. El material PBSC, también se ha evaluado en una celda simétrica de acuerdo al sistema PBSC/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (SDC)/PBSC, exhibiendo un excelente rendimiento en un rango de temperatura entre $500 - 700^\circ\text{C}$, se obtuvieron además, otros parámetros importantes como un valor de la ASR de $0.23 \Omega\text{cm}^2$ a 650°C para la polarización catódica, una energía de activación de 124 KJ mol^{-1} que es comparable al material $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$, y una densidad de potencia de 1045 mW cm^{-2} a 700°C . Su resistencia a la polarización en la interface fue de 0.285, 0.145, 0.09 y $0.05 \Omega\text{cm}^2$ a 550, 600, 650 y 700°C respectivamente [155]. El material PBSC, también ha tenido aplicaciones como cátodo en celdas de combustible SOFC compuestas por una membrana cerámica protónica como electrolito tipo $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY). En este caso, se ha analizado y caracterizado en un rango de temperatura de $600 - 700^\circ\text{C}$. Se obtuvo un potencial de circuito abierto de 1.005 V a 700°C , 1.018 V a 650°C y 1.03 V a 600°C , lo cual indica que la membrana del electrolito es suficientemente densa y la fuga de corriente despreciable. Adicionalmente, se obtuvo una máxima densidad de potencia de 520 mW cm^{-2} a 700°C , y se detectó que cuando la temperatura aumenta, la resistencia total de la celda disminuye. Lo anterior nos indica que el cátodo tipo perovskita PBSC, es un buen candidato para celdas SOFC [157]. Dentro de estos materiales, también se debe resaltar el análisis de la perovskita $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ (PBCCO) sobre el electrolito SDC, con un valor de la resistencia específica de área (ASR) de $0.047 \Omega\text{cm}^2$ a 700°C demostrando un rendimiento elevado; en este caso su máxima densidad de potencia fue de 791 mW cm^2 a 700°C [158]. Sin embargo, como ya se ha comentado, la aplicación generalizada del cobalto en perovskitas, es cuestionada por su alto coeficiente de expansión térmica (TEC), el cobalto es de costo elevado, así como su baja estabilidad química. Estos factores están relacionados, entre otros, con el estado de transición del spin en los iones del sitio octaédrico Co^{3+} , la formación de las vacancias de oxígeno y la energía de enlace en la unión Co-O [159]. Por ejemplo, el TEC del cátodo PBCO es de $21.5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ entre 30 y 1000°C [160], que es mucho mayor que otros electrolitos comunes. Sin embargo, desde la perspectiva de compatibilidad en expansión térmica, el TEC limita su aplicación en altas temperaturas. Por lo tanto, es necesario aplicar materiales donde el TEC del cátodo sea compatible con los componentes de la celda. Estudios previos indican que la sustitución del cobalto por otro metal de transición, cambia significativamente el valor de su expansión térmica y el rendimiento electroquímico en los cátodos. Por ejemplo, se ha informado que el TEC del material $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ disminuye cuando el contenido de Fe aumenta [161]. Otros autores han reportado que la sustitución de Fe o Cu en materiales como $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$ mejora el rendimiento del cátodo y disminuye el TEC [162,163]. En este sentido, ciertas investigaciones han confirmado efectivamente que el dopado con Fe y/o Cu por ejemplo en el material $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, presenta menor TEC de $14.5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ entre 30 y 900°C así como una ba-

ja resistencia a la polarización de $0.048 \Omega\text{cm}^2$ a 750°C sobre un electrolito de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) [164]. En otro estudio, se ha mostrado que el dopado de Fe y Cu ha reducido el TEC del material $\text{GdBaCuCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (GBCCF), así como del compuesto $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$ (GBCF) [165] comparado con el cátodo GBCO. La principal razón, es que la parcial sustitución del Fe y Cu puede reducir el contenido de Co, así como la relativa cantidad de iones Co^{+3} . Además, las sustituciones de iones de metales de transición en cátodos base cobalto, puede reducir el costo en la aplicación de celdas SOFC. Un trabajo reciente en este tipo de materiales, es la doble perovskita $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (PBCFC) sintetizados por el método EDTA (ácido etildiaminotetraacético), donde se evaluó la compatibilidad química con los electrolitos SDC y GDC a temperaturas diferentes. Se investigó el efecto que tienen el Fe y Cu en la estructura y propiedades del cátodo PBCFC, además se examinó el rendimiento electroquímico. Los resultados muestran que la sustitución de Fe y Cu, reduce significativamente el TEC a $16.6 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ entre 30 y 850°C en aire. La conductividad eléctrica de las muestras examinadas varía entre 144 y 113Sm cm^{-1} de 600 a 800°C . El material PBCFC, exhibe aceptable compatibilidad química con los electrolitos: GDC a 950°C por 10 h y con el material SDC a 900°C por 10 h. No obstante, la resistencia a la polarización sobre el electrolito GDC fue de solo 0.071 y $0.144 \Omega\text{cm}^2$ a 750 y 700°C respectivamente. La máxima densidad de potencia sobre el mismo electrolito fue de 659 y 512mW cm^{-2} a 800 y 750°C respectivamente [166]. Estudios recientes, donde también se ha utilizado el Cu, es el sistema $\text{LnBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoCuO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ y Gd) con $0 \leq x \leq 1$. En este caso, la selección 1:1 de Co:Cu, fue seleccionada en base a estudios previos que han demostrado un rendimiento óptimo para el sistema $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ y Gd) [167]. Los resultados mostraron que no hay evidencia de cambio simétrico. Se reportó que la composición de $x = 0.75$ presenta el mayor rendimiento electroquímico sin que aumentara el valor de su expansión térmica, concluyendo que el material $\text{LnBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoCuO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ y Gd) es un buen candidato para utilizarse en celdas SOFC [168].

En otras investigaciones se ha demostrado que la perovskita $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ posee propiedades electroquímicas avanzadas y puede ser potencialmente utilizada como material catódico para aplicaciones en celdas SOFC-IT, sin embargo, sus estudios en el material $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, solo se enfocaron a una composición, $x = 0.5$; y no se proporciona un análisis sistemático del efecto del Sr [169]. Cabe mencionar que en algunos estudios se han presentado cambios de fase, tal es el caso del material $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ donde la sustitución de Sr, causó el cambio estructural de ortorrómbico a tetragonal [170]. En este sentido, se han investigado los efectos del dopado con Sr en relación a las características cristalinas, propiedades eléctricas y rendimiento electroquímico del compuesto $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBSCO, donde $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1) como cátodo para celdas SOFC-IT. Los resultados mostraron que la conductivi-

dad eléctrica mejora al aumentar el contenido de Sr, así como a la concentración del oxígeno en los intersticios y a los huecos electrónicos. La resistencia específica de área (ASR) de este material disminuye con un valor de $x = 0.75$, sin embargo se incrementa rápidamente cuando el valor de x es igual a 1 . Se concluyó que la composición donde $x = 0.75$ (SBSCO75) muestra la menor resistencia de $0.138 \Omega\text{cm}^2$ a 600°C . El rendimiento electroquímico del material SBSCO fue evaluado usando una celda de ánodo como soporte sobre un electrolito de GDC con hidrógeno humidificado ($3\% \text{H}_2\text{O}$). La máxima densidad de potencia de la composición SBSCO75 fue de 1.039Wcm^{-2} a 600°C , lo cual es clara evidencia del efecto positivo del estroncio en la perovskita [171]. Se han realizado estudios semejantes con dobles perovskitas como $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBSCO) y $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{FeO}_{5+\delta}$ (SBSCFO) para cátodos en celdas SOFC de temperatura intermedia. En este caso, se obtuvo un valor del TEC igual a $14.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ (SBSCO) y de $14.9 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ (SBSCFO) en un rango de temperatura de 50 - 800°C . Cabe resaltar que, desde el descubrimiento de la perovskita YBaCuMO_5 ($M = \text{Fe}$ y Co), ha existido un interés considerable en esta clase de materiales con cobre, lo cual favorece en gran medida la catálisis en los procesos de oxidación parcial, además, estos materiales representan un potencial atractivo para sensores de gas. Sin embargo, la perovskita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ reacciona con el electrolito sólido $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, y no es estable en atmósferas reductoras en contacto con el ánodo $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoMoO}_{6-\delta}$ [173]. Recientemente, se ha reportado otro material de interés donde se incluye la itria y cobre. Este compuesto está conformado por $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$ (YBSCCu) como nuevo cátodo para celdas SOFC-IT y se ha sintetizado principalmente para reducir el TEC y aumentar el rendimiento a partir del uso del Cu. Este material se analizó con el electrolito $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) y no se reportaron reacciones de importancia entre cátodo y electrolito, a excepción de un pico ligeramente mostrado en difracción de rayos X ($32 \leq 2\theta \leq 34$), el cual indica la expansión del parámetro de red. Los resultados de conductividad eléctrica mostraron un valor máximo de 174Sm cm^{-1} a 350°C en aire. El valor promedio del TEC en el cátodo YBSCCu fue de $16.4 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ entre 30 y 850°C en aire. La resistencia a la polarización del cátodo sobre el electrolito fue de $0.057 \Omega\text{cm}^2$ a 800°C . Adicionalmente, se obtuvieron valores de densidad de potencia de 398mW cm^{-2} , 272mW cm^{-2} y 235mW cm^{-2} a 850 , 800 y 750°C respectivamente [174]. Sin embargo, los materiales catódicos formados a partir de capas de cobre son raramente reportados. En este sentido, se ha estudiado al material $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$, obteniendo resultados favorables en conductividad electrónica e intercambio de oxígeno. La máxima densidad de potencia fue de 355mW cm^{-2} a 700°C , 240mW cm^{-2} a 650°C , 152mW cm^{-2} a 600°C y de 86mW cm^{-2} a 550°C . Además, se ha obtenido un valor de resistencia a la polarización de $0.22 \Omega\text{cm}^2$ a 700°C , $0.51 \Omega\text{cm}^2$ a 650°C , $1.3 \Omega\text{cm}^2$ a 600°C y $3.1 \Omega\text{cm}^2$ a 550°C la cual es menor respecto a otros materiales [175].

Con el objetivo de desarrollar un rendimiento electroquímico favorable y un TEC compatible con el electrolito SDC, se ha desarrollado un nuevo material base cobre de composición $\text{SmBaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$, que puede proporcionar un TEC más bajo que los óxidos base cobalto como $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. El valor promedio del TEC fue de $14.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ en el rango de temperatura de 50 - 800°C el cual es mucho menor que el del material $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. La resistencia a la polarización del electrodo fue de $0.469 \Omega\text{cm}^2$ a 700°C [176].

Es bien conocido el dopado del sitio A con Sr en dobles perovskitas, tal es el caso del material catódico $\text{La}_{2-x}\text{S}_x\text{NiTiO}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), que es un caso particular con fórmula general $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$. Este tipo de estructuras es conocida por la capacidad de acomodar diferentes cationes de metales de transición B y B' de diversos tamaños y estructuras electrónicas [177]. El análisis de este material por difracción de rayos x y neutrones, indica alta estabilidad en condiciones de oxidación y reducción. Además, se obtuvo un valor del TEC isotrópico $\alpha_L = 10.0(3) \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, que es similar al reportado en otros materiales tipo perovskita usados en una SOFC. La evaluación preliminar del rendimiento del electrodo, revela una modesta resistencia a la polarización de $1.5 \Omega\text{cm}^2$ en oxígeno a 800°C [178]. Otro caso de dopado con Sr, es el compuesto $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln = Sm, Dy), donde la formación de soluciones sólidas del material $\text{Dy}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ fue limitada, comparado con el material $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Las conductividades eléctricas de las muestras sinterizadas se midieron en función de x en el rango de temperatura de 30 a 1000°C. En este caso, la mayor conductividad fue de aproximadamente 500 S/cm a 1000°C para la composición $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$. Adicionalmente, se examinó la reactividad con YSZ en todas las muestras entre 800-1000°C por 96 h, encontrando que los óxidos dopados con Sr producen la fase SrZrO_3 a 900°C después de 96 h. Sin embargo no se observaron productos de reacción entre el compuesto SmCoO_3 -YSZ hasta 1000°C y por 96 h. Cabe mencionar que el cátodo SmCoO_3 no mostró una degradación considerable de su rendimiento en altas temperaturas [98]. Es bien conocido que la expansión térmica es de gran importancia en los materiales catódicos, y para estos materiales, se obtuvieron valores en un rango de $16 - 24 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{-1}$ en temperaturas desde 25°C hasta 1000°C. Generalmente, los valores más altos se determinaron para los materiales tipo CGO (ceria dopada con Gd), pero debe tenerse en cuenta que estos valores están considerablemente por encima de electrolito YSZ ($\sim 9.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{-1}$) [179]. En el compuesto SSC, se observó que el comportamiento de expansión térmica fue independiente del contenido de Sr, lo cual no es el caso en el material DSC.

Por otra parte, para superar los problemas tecnológicos asociados con la operación de materiales tipo LSC en temperaturas elevadas, se han desarrollado estrategias de dopaje, y si bien las sustituciones del sitio A ya se han intentado, son más frecuentes las sustituciones en el sitio B, que es de mayor importancia. Hasta la fecha, uno de los sistemas más prometedores en el dopaje del sitio B, se ha producido a partir de Fe

por Co [180-182]. Un ejemplo de ello es en relación al material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, donde se han realizado importantes estudios, como es el caso del investigador Tai [14,15]. Este es un trabajo relativamente reciente en la caracterización estructural de este material, identificando la transición romboédrica/ortorrómbica en $y = 0.8$, $x = 0.2$. Paralelamente se ha estudiado el efecto de expansión térmica. Particularmente, este trabajo es importante en relación a las propiedades eléctricas. Se observaron varios aspectos de interés en los gráficos de conductividad/temperatura, se encontró que la conductividad disminuye en relación al contenido de Fe, y esta conductividad cambia de 200°C a 920°C al aumentar el contenido de Fe. Se determinó que la relación La:Sr, presenta un marcado efecto sobre el rendimiento de estos materiales, alcanzándose una conductividad máxima aproximada de 350 S/cm en la composición donde $x = 0.4$ que es mayor a la obtenida con la muestra $x = 0.2$ donde se obtuvo una conductividad de 160 S/cm. La mayor conductividad se encontró a 550°C. Estos resultados sugieren que la composición $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ es un aceptable candidato a material catódico [181]. Se ha estudiado la variación de la relación Co:Fe en la composición $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ y su efecto cuando se ha utilizado como cátodo, sobre el material compuesto CGO [183]. Se reportó que la composición óptima en la relación Co:Fe fue de 0.7:0.3, observándose una conductividad de 643 S/cm a 800°C, aumentando en forma constante en el intervalo de 200-800°C. Como se menciona anteriormente, estos resultados entran en conflicto con los obtenidos por el autor Tai [180,181]. Sin embargo, el investigador Maguire [183], solo investigó un limitado número de materiales, pero los estudios fueron realizados en contacto con el electrolito CGO. En otra investigación [184], ha realizado un análisis del material LSCF como cátodo sobre el electrolito CGO, estudiándose el efecto del tratamiento térmico y su rendimiento. En este sentido, se observó una mejoría significativa con el aumento en la deficiencia del sitio A, lo cual resultó de las condiciones de proceso. Se ha concluido que la historia térmica de las muestras del material LSCF, es de una importancia crítica, observándose un diferencial y sustancial rendimiento cuando se realizaron las pruebas sobre el compuesto LSCF/CGO. Una investigación adicional en relación a la deficiencia del sitio A en el material compuesto LSCF, ha confirmado las ventajas de aumentar tal deficiencia al analizar el rendimiento final. Aunque se encontró que la conductividad eléctrica disminuye ligeramente a medida que el contenido de Sr también lo hace, se reportó que los coeficientes de expansión térmica son mucho más bajos en composiciones con la mayor deficiencia en el sitio A, en este caso, por ejemplo, se obtuvo un valor de $13.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{-1}$ para el compuesto $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ a 700°C. Este valor es relativamente aproximado a los electrolitos más comunes, así como adecuado para un cátodo en celdas SOFC. El autor Tu, ha realizado un estudio preliminar de varias series del material $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd), en el cual se mantuvo la relación Co:Fe, pero el tipo de ion lantánido tuvo variaciones. Sus resultados indicaron

que todas las composiciones presentan elevada conductividad eléctrica, sobre todo el material $\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, obteniéndose una máxima conductividad de 600 S/cm a 400°C, así como alta actividad catalítica en la reducción de oxígeno. Se observó que en temperatura cerca a los 800°C, se presenta una reacción con el electrolito, produciendo la fase SrZrO_3 . Una variante del compuesto LSCF con adiciones de cobre es el material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCCu). Esta perovskita exhibe excelente conductividad iónica y electrónica en el rango de temperatura entre 400-800°C utilizando un electrolito de estructura $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ y como ánodo el material $\text{NiO-Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, obteniendo densidades de potencia de 583.2 mW cm^{-2} a 650°C y 309.4 mW cm^{-2} a 550°C [186].

Por otra parte, los coeficientes de expansión térmica, todavía son relativamente altos, pero a pesar de ello, estos materiales son ciertamente óptimos candidatos para investigarse a mayor profundidad con electrolitos alternativos. Un aspecto importante que se ha considerado por varios autores es el estado de envenenamiento de los materiales que conforman una celda SOFC. En contraste al envenenamiento por cromo, existe gran desconocimiento del mecanismo de daño a través de envenenamiento por sílica. Los sellos de vidrio, que son un requerimiento necesario en las celdas SOFC tipo planar y otros componentes del sistema, pueden formar silicio volátil (fase gas) especialmente en la presencia de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ [187]. En estudios recientes de conductividad por relajación, se ha demostrado que la reacción entre el silicio y la superficie de los cátodos $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ y $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ permite una importante reducción del coeficiente químico de intercambio superficial, incluso en temperaturas por debajo de 600°C [188]. En este sentido se ha realizado un estudio del material $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) identificando diversos efectos a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM), por ejemplo, una impureza en forma de capa continua de silicio con un espesor de 20 nm en la superficie del cátodo, una descomposición local de material LSCF en la superficie formando fases tipo Sr-La-O y Co-Fe-O, además de la identificación de cristales de SrSO_4 con diámetros de 200 - 500 nm en la superficie. De acuerdo a estos resultados, se considera que la capa formada con silicio, es la principal causa de degradación después de 1000 h de funcionamiento. Sin embargo, es probable que la descomposición de la fase perovskita y la formación de cristales de SrSO_4 contribuyan a la degradación en la cinética del intercambio de oxígeno. Esto último pudiera ser más importante aun que el envenenamiento por silicio durante un tiempo de operación aproximado de 10,000 h [189].

3. Conclusión

En los últimos años se ha hecho un gran progreso en la búsqueda de materiales catódicos para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) más eficientes que el tradicionalmente usado LSM o $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ así como del compuesto $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ y dobles perovskitas

$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Además, los nuevos métodos de preparación de materiales nanoestructurados por métodos de precursores o capas delgadas han permitido mejorar substancialmente la eficiencia de muchos materiales tradicionalmente usados como cátodos por ejemplo el material LSM. Hoy en día, se han producido importantes avances en la tecnología asociada con materiales catódicos para las celdas SOFC a partir de la realización de diversos análisis con diversas técnicas, como la conductividad electrónica, el coeficiente de expansión térmica (TEC), la resistencia a la polarización, la impedancia, etc. Se han investigado una amplia variedad de perovskitas capaces de adaptarse a las características particulares en la operación del cátodo en una SOFC de temperatura intermedia y baja. Se aborda la estructura simple (ABO_3) y doble ($\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$) de la perovskita. Dependiendo de esta estructura, electrolito y ánodo utilizado, se muestran algunos materiales catódicos que presentan distintivas características, por ejemplo, el marcado efecto del Fe en el compuesto tipo $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ que es un aceptable candidato o como en el material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ que exhibe excelente conductividad iónica y electrónica. otros poseen extraordinaria sensibilidad en ambientes oxidoreductores y excelente intercambio superficial como es el caso de los compuestos $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ y Gd) que presentan óptimo rendimiento en un rango de temperatura entre 500 - 800°C, así como conductividad iónica favorable. En este estudio, también se consideran algunos productos de reacción resultantes del efecto entre cátodo-electrolito-gas de diversas composiciones, tal es el caso de la reacción de la zirconia estabilizada con itria (YSZ) que reacciona por ejemplo con el cátodo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, formando fases secundarias como SrZrO_3 y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ las cuales presentan baja conductividad; o también la reacción con el cátodo $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}$, Sr) formándose el producto CaZrO_3 , sin embargo, al utilizar Sr, no se detectó alguna reacción. Un aspecto novedoso considerado en este escrito y estudiado por varios autores, es el mecanismo de daño a través de envenenamiento por silicón debido silicio volátil (fase gas) especialmente en la presencia de H_2O en los sellos de vidrio, que son un requerimiento necesario en las celdas SOFC tipo planar y otros componentes del sistema, pueden formar. Es evidente que no solo existe la necesidad de mejorar el rendimiento de los materiales candidatos, sino también optimizar las rutas de fabricación de estos materiales, utilizando métodos de síntesis a temperaturas más bajas. Es notable, que a partir de la discusión precedente respecto a los materiales catódicos para celdas SOFC, existe bastante investigación dirigida hacia este componente. Sin embargo, se debe ser consciente de algunas de las cuestiones relacionadas con los otros componentes, tales como el electrolito y su compatibilidad con los otros materiales que conforman la celda. Por otra parte, sería de interés evaluar el rendimiento de las celdas SOFC en comparación con los otros tipos de celdas de combustible, como la celda de membrana de intercambio protónico (PEM). Estas cuestiones no se consideran en este artículo, sin embargo se pueden consul-

tar en otros artículos de revisión que destacan los problemas actuales en torno al desarrollo de las celdas de combustible [190].

1. A. Casonova. A consortium approach to commercialized Westinghouse solid oxide fuel cell technology. *Journal of Power Sources* **71** (1998) 65-70.
2. K. Kordes y G. Simader. *Fuel cells y their applications*. (VCH, Germany 1996).
3. B. Boukamp. Fuel cells: The amazing perovskite anode. *Nature Materials* **2** (2003) 294-296.
4. Han P. Novel oxide fuel cells operating at 600-800°C, An EPRI/GRI *Fuel Cell Workshop on Fuel Cell Technology Research and Development*, (New Orleans, LA. 1993).
5. R. DeSouza. *Ionic transport in acceptor doped perovskites*. Thesis, (University of London 1996).
6. J. Piao, K. Sun, N. Zhang y S. Xu. A study of process parameters of LSM and LSM-YSZ composite cathode films prepared by screen-printing. *Journal of Power Sources* **175** (2008) 288-295.
7. W. Wang y S. Jiang, A mechanistic study on the activation process of (La,Sr)MnO₃ electrodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **177** (2006) 1361-1369.
8. T. Tsai y S.A. Barnetr, *Proceedings of 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Aachen, Germany* **18** (1997) 368.
9. Y. Kim y A Manthiram. Layered LnBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+δ} (0 ≤ x ≤ 1.0) perovskite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemistry Society* **158** (2011) B276-82.
10. X. Meng, S. Lü, Y. Ji, T. Wei y Y. Zhang. Characterization of Pr_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (0.2 ≤ x ≤ 0.6) cathode materials for intermediate- temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **183** (2008) 581-585.
11. J. Zhao, L. Chen y M. Yongchang. Synthesis and characterization of calcium and manganese-doped rare earth oxide. *Journal of Rare Earths* **29** (2011) 1066-1069.
12. Y. Takeda, Y. Sakaki, T. Ichikawa, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Mori, N. Mori y T. Abe: *Solid State Ionics* **72** (1994) 257-264.
13. R. De Souza, M. Islam y E. Ivers. Formation and migration of cation defects in the perovskite oxide LaMnO₃. *Journal of Materials Chemistry* **9** (1999) 1621-1627.
14. C. Brugnoli, U. Ducari y M. Scagliotti. SOFC cathode/electrolyte interface. Part I: Reactivity between La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ and ZrO₂-Y₂O₃. *Solid State Ionics* **76** (1995) 177-182.
15. Y. Jiang, S. Wang, Y. Zhang, J. Yan y W. Li. Electrochemical reduction of oxygen on a strontium doped lanthanum manganite electrode. *Solid State Ionics* **110** (1998) 111-119.
16. J. Herie, A. McEvoy y K. Thampi. A study on the La_{1-x}Sr_xMnO₃ oxygen cathode. *Electrochemical Acta* **41** (1996) 1447-1454.
17. Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio y Y. Esaki. Ln_{1-x}Sr_xMnO₃ (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **118** (1999) 187-194.
18. S. Aruna, M. Muthuraman y K. Patil. Studies on strontium substituted rare earth manganites. *Solid State Ionics* **120** (1999) 275-280.
19. T. Wen, H. Tu, Z. Xu y O. Yamamoto. A study of (Pr, Nd, Sm)_{1-x}Sr_xMnO₃ cathode materials for solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics* **121** (1999) 25-30.
20. G. Kostogloudis y C. Ftikos. Characterization of Nd_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} SOFC cathode materials. *Journal of the European Ceramic Society* **19** (1999) 497-505.
21. G. Kostogloudis, N. Vasihkos y C. Ftiko. Preparation and characterization of Pr_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} (x = 0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5) as a potential SOFC cathode material operating at intermediate temperatures (500-700°C). *Journal of the European Ceramic Society* **17** (1997) 1513-1521.
22. H. Rim, S. Jeung, E. Jung y J. Lee. Characteristics of Pr_{1-x}M_xMnO₃ (M = Ca, Sr) as cathode material in solid oxide fuel cells *Materials Chemistry & Physics* **52** (1998) 54-59.
23. T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda y Y. Takita. Doped PrMnO₃ Perovskite Oxide as a New Cathode of Solid Oxide Fuel Cells for Low Temperature Operation. *Journal of The Electrochemical Society* **142** (1995) 1519-1524.
24. T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto y M. Sano. One-chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode. *Solid State Ionics* **127** (2000) 89-98.
25. C. Hatchwell, N. Sammes, I. Brown y K. Kendall. Current collectors for a novel tubular design of solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* **77** (1999) 64-68.
26. F.W. Poulsen. Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of (La_{1-x}Sr_x)_yMnO_{3±δ}. *Solid State Ionics* **129** (2000) 145-162.
27. N. Maffei y A. Kuriakose. Performance of planar single cell lanthanum gallate based solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **75** (1998) 162-166.
28. J. Lane, H. Fox, B. Steele y J.A. Kilner: *British Ceramic Proceedings* **52** (Electroceramics) (1994) 263-271.
29. B. Steele. Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes *Solid State Ionics* **86** (1996) 1223-1234.
30. B. Steele. Interfacial reactions associated with ceramic ion transport membranes. *Solid State Ionics* **75** (1995) 157-165.
31. D. Lybye, F. Poulsen y M. Mogensen. Conductivity of A- and B-site doped LaAlO₃, LaGaO₃, LaScO₃ and LaInO₃ perovskites. *Solid State Ionics* **128** (2000) 91-103.

32. M. Hrovat, S. Bernik, D. Kuscer, J. Hole y D. Kolar. Evaluation of the characteristics of La (Co_{1-x}Al_x)O₃ as possible SOFC cathodes. *Journal of Materials Science Letters* **17** (1998) 1957-1959.
33. P. Anderson, F. Marques, D. Sinclair y A. West: *British Ceramic Proceedings* **60** (1999) 59-60.
34. T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayama, H. Minami, H. Nishiguchi y Y. Takita. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using a New LaGaO₃ Based Oxide Ion Conductor. *Journal of the Electrochemical Society* **145** (1998) 3177-3183.
35. R. Chiba, F. Yoshimura y Y. Sakurai. An investigation of LaNi_{1-x}Fe_xO₃ as a cathode material for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **124** (1999) 281-288.
36. I. Kaus y H. Anderson. Electrical and thermal properties of La_{0.2}Sr_{0.8}Cu_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-δ} and La_{0.2}Sr_{0.8}Cu_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}. *Solid State Ionics* **129** (2000) 189-200.
37. V. Kharton, A. Kovalevsky, V. Tikhonovich, E. Naumovich y A. Viskup. Mixed electronic and ionic conductivity of LaCo(M)O₃ (M=Ga, Cr, Fe or Ni): II. Oxygen permeation through Cr- and Ni-substituted LaCoO₃. *Solid State Ionics* **110** (1998) 53-60.
38. V. Kharton, A. Viskup, D. Bochkov, E. Naumovich y O. Reut. Mixed electronic and ionic conductivity of LaCo(M)O₃ (M=Ga, Cr, Fe or Ni): III. Diffusion of oxygen through LaCo_{1-x-y}Fe_xNi_yO_{3±δ} ceramics. *Solid State Ionics* **110** (1998) 61-68.
39. J. Holc, D. Kuscer, M. Hrovat, S. Bernik y D. Kolar. Electrical and microstructural characterisation of (La_{0.8}Sr_{0.2})(Fe_{1-x}Al_x)O₃ and (La_{0.8}Sr_{0.2})(Mn_{1-x}Al_x)O₃ as possible SOFC cathode materials. *Solid State Ionics* **95** (1997) 259-268.
40. W. Sun, Z. Shi, S. Fang, L. Yan, Z. Zhu y W. Liu. A high performance BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}-based solid oxide fuel cell with a cobalt-free Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} composite cathode. *International Journal of Hydrogen Energy* **15** (2010) 7925-7929.
41. W. Sun, L. Yan, B. Lin, S. Zhang y W. Liu. High performance proton-conducting solid oxide fuel cells with a stable Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} composite cathode. *Journal of Power Sources* **195** (2010) 3155-3158.
42. A. Petric, P Huang y F Tietz. Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. *Solid State Ionics* **135** (2000) 719-725.
43. P. Ried, P. Holtappels, A. Wichser, A. Ulrich y T. Graule. Synthesis and characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} and Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}. *Journal of Electrochemical Society* **155** (2008) B1029-B1035.
44. Z. Shao y S. Haile. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature* **431** (2004) 170-173.
45. L. Tai, M. Nasrallah, H. Anderson, D. Sparlin y S. Sehlin. Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 2. The system La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃. *Solid State Ionics* **76** (1995) 273-283.
46. S. Park, S. Choi, J. Shin y G. Kim. Electrochemical investigation of strontium doping effect on high performance Pr_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} (x = 0.1, 0.3, 0.5, and 0.7) cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **210** (2012) 172-177.
47. C. Xia, W. Rauch, F. Chen y M. Liu. Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathodes for low-temperature SOFCs. *Solid State Ionics* **149** (2002) 11-19.
48. J. Zou, J. Park, H. Yoon, N. Sammers y J. Chung. Effects of transition metal ion dopants on the performance of Ca_{2.9}Bi_{0.1}Co₄O_{9-δ} cathode. *Journal of Alloys and Compounds* **558** (2013) 188-194.
49. Z. Liu, L. Cheng y M. Han. A-site deficient Ba_{1-x}Co_{0.7}Fe_{0.2}Ni_{0.1}O_{3-δ} cathode for intermediate temperature SOFC. *Journal of Power Sources* **196** (2011) 868-871.
50. Q. Xu, D. Huang, F. Zhang, W. Chen, M. Chen y H. Liu. Structure, electrical conducting and thermal expansion properties of La_{0.6}Sr_{0.4}CO_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} composite cathodes. *Journal of Alloys and Compounds* **454** (2008) 460-465.
51. F. Wang, Q. Zhou, T. He, G. Li y H. Ding. Novel SrCo_{1-y}Nb_yO_{3-δ} cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. **195** (2010) 3772-3778.
52. H. Choi, A. Fuller, J. Davis, Ch. Wielgus, S. Ozkan. Ce-doped strontium cobalt ferrite perovskites as cathode catalysts for solid oxide fuel cells: Effect of dopant concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* **127** (2012) 336-341.
53. Q. Zhou, T. Wei, Y. Shi, S. Guo, Y. Li, J. Su, H. Ren y Y. Zhu. Evaluation and optimization of SrCo_{0.9}Ta_{0.1}O_{3-δ} perovskite as cathode for solid oxide fuel cells. *Current Applied Physics* **12** (2012) 1092-1095.
54. B. Qu, W. Long, F. Jin, S. Wang y T. He. SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{3-δ} perovskite as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **39** (2014) 12074-12082.
55. H. Ding, B. Lin, X. Liu y G. Meng. High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} perovskite cathode. *Electrochemistry Communicatiois* **10** (2008) 1388-1391.
56. C. Xia, W. Rauch, F. Chen y M. Liu. Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathodes for low-temperature SOFCs. *Solid State Ionics*. **149** (2002) 11-19.
57. S. Simner, J. Bonnett, N. Canfield, K. Meinhardt, J. Shelton, V. Sprenkle y J. Stevenson. Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes. *Journal of Power Sources* **113** (2003) 1-10.
58. Y. Chen, Y. Wei, X. Liu, G. Meng. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **22** (2006) 31-36.
59. M. Asamoto, H. Yamaura y H. Yahiro. Influence of microstructure of perovskite-type oxide cathodes on electrochemical performances of proton-conducting solid oxide fuel cells operated at low temperature. *Journal of Power Sources* **196** (2011) 1136-1140.

60. Q. Zhou, L. Xu, Y. Guo, D. Jia, Y. Li y W. Wei. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide as cathode for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) 11963-11968.
61. V. Sadykov, P. Kalinin y A. Arzhannikov. Solid oxide fuel cell composite cathodes based on perovskite and fluorite structures. *Journal of Power Sources* **196** (2011) 7104-7109.
62. W. Zhou, Z. Shao, R. Ran, W. Jin y N. Xu. A novel efficient oxide electrode for electrocatalytic oxygen reduction at 400-600°C. *Chemical Communications* **44** (2008) 5791-5793.
63. T. Yu, X. Mao y G. Ma. Performance of cobalt-free perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathode materials for proton-conducting IT-SOFC. *Journal of Alloys and Compounds* **608** (2014) 30-34.
64. S. Simner, J. Bonnett, N. Canfield, K. Meinhardt, V. Sprenkle y J. Stevenson. Optimized Lanthanum Ferrite Based Cathodes for Anode-Supported SOFCs. *Electrochemical Solid State Letters* **5** (2002) A173- A179.
65. H. Ding, B. Lin, X. Liu y G. Meng. High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite cathode. *Electrochemistry Communicatio* **10** (2008) 1388-1391.
66. H. Ding y X. Xue. $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte-based solid oxide fuel cells with cobalt-free $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite cathode. *Journal of Power Sources* **195** (2010) 7038-7041.
67. H. Ding y X. Xue. A novel cobalt-free layered $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for proton conducting solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **195** (2010) 4139-4142.
68. K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, Y. Teraoka, N. Yamazoe y K. Shimano. High-Performance Oxygen- Permeable Membranes with an Asymmetric Structure Using $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ Perovskite-Type Oxide. *Advanced Materials* **22** (2010) 2367-2370.
69. T. Kida, S. Ninomiya, K. Watanabe, N. Yamazoe y K. Shimano. High Oxygen Permeation in $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ Membranes with Surface Modification. *ACS Applied Materials Interfaces* **10** (2010) 2849-2853.
70. L. Yan, H. Ding, Z. Zhiwen y X. Xue. Investigation of cobalt-free perovskite $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **196** (2011) 9352-9355.
71. Z. Ding, Z. Yang, D. Zhao, X. Deng y G. Ma. A cobalt-free perovskite-type $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for proton-conducting intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* **550** (2013) 204-208.
72. A. Chang, S. Skinner y J. Kilner, Electrical properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ for ITSOFC applications. *Solid State Ionics* **177** (2006) 2009-2011.
73. G. Kim, S. Wang, A. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen y C. Mims. Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ with a perovskite related structure and ordered A cations. *Journal of Materials Chemistry* **17** (2007) 2500-2505.
74. A. Taskin, A. Lavrov y Y. Ando, Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering. *Applied Physics Letters* **86** (2005) 091910-091910-3.
75. Z. Yang, Z. Ding, J. Xiao, H. Zhang, G. Ma y Z. Zhou . A novel cobalt-free layered perovskite-type $\text{GdBaFeNiO}_{5+\delta}$ cathode material for proton-conducting intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **220** (2012) 15-19.
76. T. Yu, T. Yu, X. Mao y G. Ma. A novel cobalt-free perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International* **40** (2014) 13747-13751.
77. S. Shahgaldi, Z. Yaakob, D. Jafar, M. Ahmadrezaei y W. Wan. Synthesis and characterization of cobalt free $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide cathode nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds* **509** (2011) 9005-9009.
78. S. Huang, G. Wang, X. Sun, C. Lei y L. Chunchang. Cobalt-free perovskite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* **543** (2012) 26-30.
79. Y. Ling, X. Zhang, Z. Wang, S. Wang, L. Zhao, X. Liu y B. Lin. Potentiality of cobalt-free perovskite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as a single-phase cathode for intermediate-to-low-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **38** (2013) 14323-14328.
80. J. Lu, Y. Mei y Z. Feng. Preparation and characterization of new cobalt-free cathode $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for IT- SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy* **38** (2013) 10527-10533.
81. J. Hodges, S. Short, J. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. Mini y C. Kim-ball. Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 2, 4, 8$, and ∞), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties. *Journal of Solid State Chemistry* **151** (2000) 190-209.
82. O. Savinskaya, A. Nemudry y N. Lyakhov. Synthesis and properties of $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-z}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) perovskites. *Inorganic Materials* **43** (2007) 1350-1360.
83. J. Waerenborgh, D. Rojas, A. Shaula, G.Mather, M. Patrakeeve, V. Kharton y J. Frade. Phase formation and iron oxidation states in $\text{SrFe}(\text{Al})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. *Materials Letters* **59** (2005) 1644-1648.
84. M. Patrakeeve, V. Kharton, Yu Bakhteeva, A. Shaula, I. Leonidov, V. Kozhevnikov, E Naumovich, A. Yaremchenko, y F. Marques. Oxygen nonstoichiometry and mixed conductivity of $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M=\text{Al}, \text{Ga}$): Effects of B-site doping. *Solid State Science* **8** (2006) 476-487.
85. M. Patrakeeve, A. Markov, I. Leonidov, V. Kozhevnikov y V. Kharton. Ion and electron conduction in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ *Solid State Ionics* **177** (2006) 1757-1760.
86. P. Anikina, A. Markov, M. Patrakeeve, I. Leonidov y V. Kozhevnikov, High-temperature transport and stability of $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Science*. **11** (2009) 1156-1162.
87. Q. Zhou, L. Zhang y T. He. Cobalt-free cathode material $\text{SrFe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* **12** (2010) 285-287.

88. M. Li, M. Ni, F. Su y Ch. Xia. Proton conducting intermediate-temperature solid oxide fuel cells using new perovskite type cathodes. *Journal of Power Sources* **260** (2014) 197-204.
89. Y. Niu, W. Zhou, J. Sunarso, L. Ge, Z. Zhu y Z. Shao. High performance cobalt-free perovskite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*. **20** (2010) 9619-9622.
90. Y. Ling, X. Zhang, S. Wang y X. Liu. A cobalt-free $\text{SrFe}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material for proton-conducting solid oxide fuel cells with stable $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte. *Journal of Power Sources* **195** (2010) 7042-7045.
91. Y. Niu, J. Sunarso, F. Liang, W. Zhou, Z. Zhu, Z. Shao, A Comparative Study of Oxygen Reduction Reaction on Bi and La Doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ Perovskite Cathodes. *Journal of the Electrochemical Society* **158** (2011) B132-B138.
92. G. Xiao, Q. Liu, S. Wang, V. Komvokis, M. Amiridis, A. Heyden, S. Ma y F. Chen. Synthesis and characterization of Mo-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ as cathode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **202** (2012) 63-69.
93. S. Jiang, W. Zhou, Y. Niu, Z. Zhu, Z. Sha. *ChemSusChem*. **5** (2012) 2013-2023.
94. W. Jung y H. Tuller. Investigation of Cathode Behavior of Model Thin-Film $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.35$ and 0.5) Mixed Ionic-Electronic Conducting Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **155** (2008) B1194-B1201.
95. W. Jung y H.L. Tuller. Impedance study of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.05$ to 0.80) mixed ionic-electronic conducting model cathode. *Solid State Ionics* **180** (2009) 843-847.
96. X. Yu, W. Long, F. Jin y T. He. Cobalt-free perovskite cathode materials $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ and performance optimization for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* **123** (2014) 426-434.
97. J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J. Grenier y M. Marrony. Perovskite and A2MO4 type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* **55** (2010) 5847-5853.
98. H. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi y O. Yamamoto, $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}$) for the electrode of solid oxide fuel cells *Solid State Ionics* **100** (1997) 283-288.
99. M. Godickemeier, K. Sasaki, L. Gauckler y I. Reiss, Perovskite cathodes for solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes. *Solid State Ionics* **86** (1996) 691-701.
100. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura y N. Yamazoe. Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO_3 on mixed conductivity and oxygen permeability. *Solid State Ionics* **48** (1991) 207-212.
101. S. Adler. Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes. *Solid State Ionics* **111** (1998) 125-134.
102. A. Mineshige, M. Kobune, S. Fujii, Z. Ogumi, M. Inaba, T. Yao y K. Kikuchi. Metal-Insulator Transition and Crystal Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ as Functions of Sr-Content, Temperature, and Oxygen Partial Pressure. *Journal of Solid State Chemistry* **142** (1999) 374-388.
103. S. Charojrochkul, K. Choy y B. Steele, Cathode/electrolyte systems for solid oxide fuel cells fabricated using flame assisted vapour deposition technique. *Solid State Ionics* **121** (1999) 107-113.
104. Y. Takeda, H. Ueno, N. Imanishi, O. Yamamoto, N. Sammes y M. Phillippis. $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ for the electrode of solid oxide fuel cells *Solid State Ionics* **86** (1996) 1187-1190.
105. T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida y M. Sano, A Low-Operating-Temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-Air Mixtures. *Science* **288** (2000) 2031-2033.
106. K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao y S.M. Liu. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs. *Acta Materialia* **56** (2008) 4876-4889.
107. B. Lin, Y. Dong, R. Yan, S. Zhang, M. Hu, Y. Zhou y G. Meng. In situ screen-printed $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte based protonic ceramic membrane fuel cells with layered $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ cathode. *Journal of Power Sources* **186** (2009) 446-449.
108. B. Lin, S. Zhang, L. Zhang, L. Bi, H. Ding, X. Liu, J. Gao y G. Meng. Protonic ceramic membrane fuel cells with layered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ cathode prepared by gel-casting and suspension spray. *Journal of Power Sources* **177** (2008) 330-333.
109. B. Wei, Z. Lu, X. Huang, M. Liu, N. Li y W. Su. Synthesis, electrical and electrochemical properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide for IT-SOFC cathode. *Journal of Power Sources* **176** (2008) 1-8.
110. H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff y J. Caro. A Cobalt-Free Oxygen-Permeable Membrane Based on the Perovskite Type Oxide $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. *Advances Materials* **17** (2005) 1785-788.
111. Q. Nian, L. Zhao, B. He, B. Lin, R. Peng, G. Meng y X. Liu, Layered $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ and $\text{SmBaCuFeO}_{5+\delta}$ perovskite oxides as cathode materials for proton-conducting SOFCs. *Journal of Alloys and Compounds* **492** (2010) 291-294.
112. R. O'Hayre, D. Barnett y F. Prinz, The triple phase boundary. *Journal of the Electrochemical Society* **152** (2005) A439-A444.
113. S. Adler. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chemical Reviews* **104** (2004) 4791-4843.
114. Nguyen Trung Hieu, Junseo Park, Beomseok Tae. Synthesis and characterization of nanofiber-structured $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide used as a cathode material for low-temperature solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering B* **177** (2012) 205- 209.
115. K. Song y K. Lee. Characterization of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}$ and Cu) perovskite oxide cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International* **38** (2012) 5123-5131
116. A. Esquirol, N.P. Brandon, J.A. Kilner y M. Mogensen, Electrochemical Characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Cathodes for Intermediate Temperature SOFCs. *Journal of the Electrochemical Society* **151** (2004) A1847-A1855.
117. S. Yoo, J. Shin y G. Kim. Thermodynamic and electrical characteristics of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ at various oxidation and reduction states. *Journal of Materials Chemistry* **21** (2011) 439-443.

118. D. Chen, R. Ran, K. Zhang, J. Wang y Z. Shao. Intermediate temperature electrochemical performance of a polycrystalline $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode on samarium-doped ceria electrolyte. *Journal of Power Sources* **188** (2009) 96-105.
119. A. Taskin, A. Lavrov y Y. Ando. Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites. *Journal of Solid State Chemistry* **35** (2007) 481-90.
120. A. Taskin, A. Lavrov y Y. Ando. Achieving fast oxygen diffusion in perovskite by cation ordering. *Applied Physical Letter* **86** (2005) 091910-091910-3.
121. H. Kim y A. Manthiram. $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Electrochemical Society* **155** (2008) 385-390.
122. S. Choi, S. Park, J. Kim, T. Hyoungh Lim, J. Shin y G. Kim. Electrochemical properties of an ordered perovskite $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathode with strontium doping for intermediate-temperature solid oxide fuel cells *Electrochemistry Communications* **34** (2013) 5-8.
123. J. Kim y J. Irvine. Characterization of layered perovskite oxides $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0$ and 0.5) as cathode materials for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) 5920-5929.
124. S. Yoo, S. Choi, J. Kim, J. Shin y G. Kim. Investigation of layered perovskite type $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75,$ and 1.0) cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* **100** (2013) 44-50.
125. A. Tomkiewicz, M. Meloni y S. McIntosh. On the link between bulk structure and surface activity of double perovskite based SOFC cathodes. *Solid State Ionics* **260** (2014) 55-59.
126. D. Baek, A. Kamegawa y H. Takamura. Preparation and electrode properties of composite cathodes based on $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ -? with Perovskite-type structure. *Solid State Ionics* **262** (2014) 691-695.
127. S. Pang, X. Jiang, X. Li, Z. Su, H. Xu, Q. Xu y C. Chen. Characterization of cation-ordered perovskite oxide $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode of intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) 6836-6843.
128. R. Amin y K. Karan. Characterization of $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ as a SOFC cathode material. *Journal of the Electrochemical Society* **157** (2010) B285-B291.
129. S. Pang, X. Jiang, X. Li, H. Xu, L. Jiang, Q. Xu, Y. Shi y Q. Zhang. Structure and properties of layered perovskite $\text{LaBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0 - 0.15$) as intermediate-temperature cathode material. *Journal of Power Sources* **240** (2013) 54-59.
130. H. Jung, Y. Kim, P. Connor, J. Irvine, J. Bae y W. Zhou. Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **194** (2009) 704-711.
131. Q. Zhou, T. He y Y. Ji. $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ double-perovskite structure cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **185** (2008) 754-758.
132. X. Jiang, Q. Xu, Y. Shi, X. Li, W. Zhou, H. Xu y Q. Zhang. Synthesis and properties of Sm^{3+} -deficient $\text{Sm}_{1-x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite oxides as cathode materials. *International Journal of Hydrogen Energy* **39** (2014) 10817-10823.
133. Q. Zhou, T. He, Q. He y Y. Ji. Electrochemical performances of $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ and $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ as potential cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemical Community* **11** (2008) 80-83.
134. Y. Ling, B. Lin, L. Zhao, X. Zhang, J. Yu, R. Peng, G. Meng y X. Liu. Layered perovskite LaBaCuMO_{5+x} ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) cathodes for intermediate-temperature protonic ceramic membrane fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* **493** (2010) 252-255.
135. K. Jung, C. Mark, J. Irvine y B. Joongmyeon. Advanced electrochemical properties of $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$ and Gd) as cathode materials for IT-SOFC. *Journal of the Electrochemical Society* **156** (2009) 682-689.
136. X. Ding, X. Kong, H. Wu, Y. Zhu, J. Tang y Y. Zhong. $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ layered perovskite oxides as cathodes for IT-SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) 2546-2551.
137. J. Kim, S. Choi, S. Park, C. Kim, J. Shin y G. Kim. Effect of Mn on the electrochemical properties of a layered perovskite $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.25,$ and 0.5) for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* **112** (2013) 712-718.
138. A. Jun, T. Lim, J. Shin, y G. Kim. Electrochemical properties of B-site Ni doped layered perovskite cathodes for ITSOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.136>.
139. A. Azad, J. Kim y J. Irvine. Structure-property relationship in layered perovskite cathode $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **196** (2011) 7333-7337.
140. J. Kim, M. Cassidy, J. Irvine y J. Bae. Advanced electrochemical properties of $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm},$ and Gd) as cathode materials for IT-SOFC. *Journal of Electrochemical Society* **156** (2009) B682-B689.
141. J. Kim, F. Prado y A. Manthiram. Characterization of $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) double perovskites as cathodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Electrochemical Society* **155** (2008) B1023-B1028.
142. B. Wei, Z. Lü, W. Jiang, X. Zhu, W. Su. Functionally graded cathodes based on double perovskite type $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxide. *Electrochimica Acta* **134** (2014) 136-142.
143. A. Tarancón, S. Skinner, R. Chater, F. Ramírez y J. Kilner. Layered perovskite as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal Materials Chemistry* **17** (2007) 3175-3181.
144. K. Lee, A. Manthiram. Comparison of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm},$ and Gd) as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* **153** (2006) A794-A798.
145. K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao y S. Liu. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs. *Acta Materialia* **56** (2008) 4876-4789.
146. B. Wei, Z. Lu, X. Huang, Z. Liu, J. Miao y N. Li. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide as a novel cathode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *Journal American Ceramic Society* **90** (2007) 3364-3366.

147. H. Ding y X. Xue. Novel layered perovskite $\text{GdBaCoFeO}_{5-\delta}$ as a potential cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010) 4311-4315.
148. H. Ding y X. Xue. $\text{GdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite as promising cathode for proton conducting solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* **496** (2010) 683-686.
149. G. Kim, S. Wang, A.J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen y C. Mims. Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ with a perovskite related structure and ordered A cations. *Journal of Materials Chemistry* **17** (2007) 2500-2505.
150. T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, y Y. Takita. Doped PrMnO_3 Perovskite Oxide as a New Cathode of Solid Oxide Fuel Cells for Low Temperature Operation. *Journal of Electrochemical Society* **142** (1995) 1519-1524.
151. F. Zhao, S. Wang, K. Brinkman y F. Chena. Layered perovskite $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as high performance cathode for solid oxide fuel cells using oxide proton-conducting electrolyte. *Journal of Power Sources* **195** (2010) 5468-5473.
152. L. Zhao, B. He, Q. Nian, Z. Xun, R. Peng, G. Meng y X. Liu. Layered SmBaCuCoO_5 and $\text{SmBaCuFeO}_{5+\delta}$ perovskite oxide as cathode materials for proton-conducting SOFCs. *Journal of Power Sources* **194** (2009) 291-294.
153. B. Lin, S. Zhang, L. Zhang, L. Bi, H. Ding, X. Liu y G. Meng. Protonic ceramic membrane fuel cells with layered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode prepared by gel-casting and suspension spray. *Journal of Power Sources* **177** (2008) 330-333.
154. B. Lin, Y. Dong, R. Yan, S. Zhang, M. Hu, Y. Zhou y G. Meng. In situ screen-printed $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode. *Journal of Power Sources* **186** (2009) 446-449.
155. B. Wang, G. Long, Y. Ji, M. Pang y X. Meng. Layered perovskite $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoCuO}_{5+\delta}$ as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* **606** (2014) 92-96.
156. H. Ding y X. Xue. $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* **55** (2010) 3812-3816.
157. H. Ding, X. Xue. Proton conducting solid oxide fuel cells with layered $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite cathode. *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010) 2486-2490.
158. L. Zhao, Q. Nian, B. He, B. Lin, H. Ding, S. Wang, R. Peng, G. Meng y X. Liu. Novel layered perovskite oxide $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ as a potential cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **195** (2010) 453-456.
159. J.C. Burley, J.F. Mitchell, S. Short, D. Miller, Y. Tang. Structural and Magnetic Chemistry of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. *Journal of Solid State Chemistry* **170** (2003) 339-350.
160. Q.J. Zhou, F. Wang, Y. Shen, T.M. He. Performances of $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+x}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal Power Sources* **195** (2010) 2174-2181.
161. L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Gd}$; $x = 0.2, 0.3$) for the electrodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **158** (2003) 55-65.
162. L. Zhao, J. Shen, B. He, F. Chen y C. Xia. Synthesis, characterization and evaluation of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5-\delta}$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **36** (2011) 3658-3665.
163. Q. Zhou, Y. Zhang, Y. Shen y T. He. Layered Perovskite $\text{GdBaCuCoO}_{5-\delta}$ Cathode Material for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal Electrochemical Society* **157** (2010) B628-B632.
164. S. Jo, P. Muralidharan y D. Kim. Enhancement of electrochemical performance and thermal compatibility of $\text{GdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5-\delta}$ cathode on $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ electrolyte for IT-SOFCs. *Electrochemistry Communications* **11** (2009) 2085-2088.
165. H. Ding y X. Xue. Layered perovskite $\text{GdBaCoFeO}_{5-\delta}$ as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010) 4316-4319.
166. F. Jin, Y. Shen, R. Wang y T. He. Double-perovskite $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **234** (2013) 244-251.
167. Y. Kim y A. Manthiram. Layered $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) perovskite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* **158** (2011) B276-282.
168. M. West y A. Manthiram, Layered $\text{LnBa}_{1-x}\text{4Sr}_x\text{CoCuO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} [\text{Nd and Gd}]$) perovskite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **38** (2013) 3364-3372.
169. J. Kim, M. Cassidy, J. Irvine y J. Bae. Electrochemical investigation of composite cathode with $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell. *Chemistry of Materials* **22** (2010) 883-892.
170. A. Mckinlay, P. Connor, J. Irvine y W. Zhou. Structural chemistry and conductivity of a solid solution of $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$. *Journal of Physics Chemistry C* **111** (2007) 19120-19125.
171. J. Areum, K. Junyoung, S. Jeeyoung y K. Guntae. Optimization of Sr content in layered $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5-\delta}$ perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) 18381-18388.
172. L. Barbey, N. Nguyen, V. Caignaert, M. Hcrvieu y B. Raveau. Mixed oxides of cobalt and copper with a double pyramidal layer structure. *Materials Research Bulletin* **27** (1992) 295-301.
173. K. Zheng, K. Świerczek, J. Bratek y A. Klimkowicz. Cation-ordered perovskite-type anode and cathode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **262** (2014) 354-358.
174. S. Lü, B. Yu, X. Meng, Y. Zhang, Y. Ji, Ch. Fu, L. Yang, X. Li, Y. Suia y J. Yang. Performance of double-perovskite $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International* **40** (2014) 14919-14925.

175. Z. Zhu, Z. Tao, L. Bi y W. Liu, Investigation of $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ double-perovskite as cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Materials Research Bulletin* **45** (2010) 1771-1774.
176. X. Kong y X. Ding. Novel layered perovskite $\text{SmBaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$ as a potential cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **36** (2011) 15715-15721.
177. S. Jiang, Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Materials Science* **43** (2008) 6799-6833.
178. J. Pérez, C. Ritter, D. Coll, G. Mather, J. Canales, M. Gálvez, F. Alvarado y U. Amador, Structural and electrochemical characterization of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiTiO}_{6-\delta}$. *International Journal of Hydrogen Energy*. **37** (2012) 7242-7251.
179. M. Phillipps, N. Sammes y O. Yamamoto, $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ (A=Sr, Ca) as a cathode for the SOFC. *Solid State Ionics* **123** (1999) 131-138.
180. L. Tai, M. Nasrallah, H. Anderson, D. Sparlin y S. Sehlin, Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. II: The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$. *Solid State Ionics* **76** (1995) 273-283.
181. L. Tai, M. Nasrallah, H. Anderson, D. Sparlin y S. Sehlin, Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. I: The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Solid State Ionics* **76** (1995) 259-271.
182. S. Li, W. Jin, N. Xu y J. Shi, Synthesis and oxygen permeation properties of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes. *Solid State Ionics* **124** (1999) 161-170.
183. E. Maguire, B. Gharbage, F. Marques y J. Labrincha, Cathode materials for intermediate temperature SOFCs. *Solid State Ionics* **127** (2000) 329-335.
184. D. Wailer, J. Lane, J. Kilner y B. Steele, The effect of thermal treatment on the resistance of LSCF electrodes on gadolinia doped ceria electrolytes. *Solid State Ionics* **86** (1996) 767-772.
185. H. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi y O. Yamamoto, $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **117** (1999) 277-281.
186. B. Lin, J. Chen, Y. Ling, X. Zhang, Y. Jiang, L. Zhao, X. Liu y G. Meng, Low-temperature solid oxide fuel cells with novel $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite cathode and functional graded anode. *Journal of Power Sources* **195** (2010) 1624-1629.
187. E. Bucher, W. Sitte, F. Klauser y E. Bertel, Impact of humid atmospheres on oxygen exchange properties, surface near elemental composition, and surface morphology of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3 - \delta$. *Solid State Ionics* **208** (2012) 43-51.
188. E. Bucher, W. Sitte, F. Klauser y E. Bertel, Oxygen exchange kinetics of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ at 600°C in dry and humid atmospheres. *Solid State Ionics* **191** (2011) 61-67.
189. E. Bucher, Ch. Gspan, F. Hofer y W. Sitte, Post-test analysis of silicon poisoning and phase decomposition in the SOFC cathode material $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ by transmission electron microscopy. *Solid State Ionics* **230** (2013) 7-11.
190. J. Alvarado-Flores, Estudio comparativo de las diferentes tecnologías de celdas de combustible. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* **52** (2103) 105-117.