



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas - Programa de Doctorado en Ciencias
con Mención en Química

**DESARROLLO DE UN PROTOTIPO ESCALABLE DE CELDA DE
COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO MICROTUBULAR AUTOSOPORTADA
SOBRE ÁNODOS BASADOS EN
NiO Y CGO**



Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia con mención en Química

JORGE MARIO DURANGO PETRO
CONCEPCIÓN-CHILE
2019

Profesor Guía: Dr. MANGALARAJA RAMALINGA VISWANATHAN
Departamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Al comienzo todo fue brillante y la luz irradiaba cada paso
No había espacio a la duda, las virtudes afloraban sin esfuerzo
De repente el camino se tornó gris y la oscuridad hizo presencia
Los miedos y debilidades se apoderaron del momento, todo parecía estar perdido.
Sin embargo, nunca soltaron la mano y las cosas más simples de la vida
Hicieron posible que la luz regresara más brillante que nunca.



Dedicado a:

A la memoria de mi Madre, quién en su silencio me enseñó a resistir y ser fuerte
Su partida me impulsó a tomar este camino
A mi Padre, quién a pesar de la distancia fue un apoyó en los días grises
A mi amada esposa, quién nunca soltó mi mano
Y a mi hija, cuya llegada hizo posible regresar la valentía y orgullo que había perdido.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente al profesor Dr. Mangalaraja Ramalinga Viswanathan, por permitirme trabajar en su grupo, guiarme y entregarme una nueva oportunidad, así como sus valiosos consejos a lo largo del desarrollo de esta investigación.

A los profesores: Dr. Nestor Novoa, Dr. Ricardo Chimenton de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción y al Dr. Ricardo Salazar de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Santiago de Chile, por aceptar formar parte de esta comisión y dedicar parte de su tiempo a la lectura, corrección y evaluación de este trabajo de tesis.

Al profesor Dr. Rafael García, director de postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, por toda su buena disposición y ayuda ofrecida para continuar en el programa.

A mis compañeros del Laboratorio de Cerámicos Avanzados y Nanomateriales del Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Concepción, por su colaboración, apoyo y momentos de tertulia.

A mis hermanos y a mi familia en Colombia y mi nueva familia en Chile, quienes siempre tuvieron un palabra de aliento y comprensión, gracias por su compañía.

Y finalmente, agradezco sinceramente a todas las personas que participaron directa o indirectamente en mi formación y en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Esta investigación se llevó a cabo gracias al financiamiento de CONICYT Beca doctoral N° 63100044 y proyecto FONDEF ID14I20452 del Gobierno de Chile.

ÍNDICE

INDICE DE FIGURAS	vii
INDICE DE TABLAS	xiii
RESUMEN	13
ABSTRACT	15
Abreviaciones	17
1. INTRODUCCIÓN	19
1.1 Generalidades sobre celdas de combustible	19
1.2. Tipos de Celdas de Combustible	26
1.2.1 Celdas de combustible de óxido sólido.....	28
1.2.1.1 Materiales usados en celdas de combustible SOFC.....	33
2. HIPÓTESIS.....	53
3. OBJETIVOS DE TRABAJO.....	54
4. METODOLOGÍA	55

4.1 Síntesis de polvos cerámicos por solución combustión.....	56
4.2 Síntesis de polvos cerámicos por mezclado físico	59
4.3 Fabricación de Pastillas mediante sinterización	60
4.4 Fabricación de Prototipo de celda microtubular SOFC	60
4.4.1 Preparación de pastas cerámicas de compositos de NiO y CGO	60
4.4.2 Conformado de ánodos microtubulares mediante extrusión.....	62
4.4.3 Recubrimiento cerámico de CGO y LSFC-CGO y tratamiento térmico	63
4.5 Procesos de reducción y oxidación de pastillas y ánodos microtubulares.....	64
4.6 Técnicas de caracterización de polvos cerámicos y monolitos	66
4.6.1 Fluorescencia de rayos X	66
4.6.2 Difracción de rayos X.....	67
4.6.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM y STEM)	68
4.6.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	69
4.6.5 Propiedades Mecánicas	69

4.6.6 Propiedades eléctricas	71
4.6.7 Caracterización eléctrica de celda de combustible SOFC	72
5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO) Y ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON GADOLINIO (Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95})	74
6. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE ÓXIDO DE LANTANO Y HIERRO DOPADO CON ESTRONCIO Y COBALTO La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃Y ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON GADOLINIO Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}	102
7. DESARROLLO DE PROTOTIPO DE CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO MICROTUBULAR.....	118
8. CONCLUSIONES	130
9. BIBLIOGRAFÍA	131



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comparación de la transformación de energía en sistemas convencionales y celdas de combustible. Fuente: Elaboración propia.	21
Figura 2 Celda de combustible de electrolito conductor de (a) protones, (b) iones óxido. Fuente: Elaboración propia.....	23
Figura 3. Tipos de celdas de combustible. Fuente: Extradia de referencia [15]. ¹⁵	27
Figura 4. Diagrama de una celda de combustible de óxido (SOFC). Feunte: Extraida de referencia [30].....	30
Figura 5. Diagrama de celdas SOFC a) planas, b) tubulares. Fuente: Elaboración propia.	30
Figura 6. Diferentes diseños de conFiguraciones. A: Ánodo, E: Electrolito, C: Cátodo. Fuente: Elaboración propia.....	31
Figura 7. Pérdidas de polarización en función de la densidad de corriente en una curva I-V típica de las celdas de combustible SOFC. Fuente: Elaboración propia.	33
Figura 9. Conductividad iónica del CeO ₂ a 1073K en función del radio de catión dopante. Extraida de referencia [52] ⁵²	38
Figura 10. Frontera de Triple Fase en un electrodo. Fuente: Extraida de referencia [56] ⁵⁶	39
Figura 11. Mecanismos de transporte de materia durante las etapas de sinterización. Fuente: Extraida de referencia [104] ¹⁰⁵	50
Figura 12. Síntesis de polvos cerámicos por solución combustión. a) NiO, b) CGO, c) LSFC. Fuente: Elaboración propia.....	58
Figura 13. Mezclado físico en molino de bolas (Wisemix Ball Mill®). Fuente: Elaboración propia.....	59

Figura 14. Proceso de fabricación de pasta cerámica. a) imagen de microscopía SEM del formador de poro, b) Proceso de mezclado de polvo cerámico y formador de poro, c) Proceso de mezclado de alto corte, d) Pasta cerámica. Fuente: Elaboración propia.....	61
Figura 15. Microtubos en verde para diferentes cantidades de formador de poros. Fuente: Elaboración propia.....	62
Figura 16. Muestras preparadas para caracterización por XRF. Fuente: Elaboración propia	67
Figura 17. Esquema del ensayo de flexión de 3 puntos. Fuente: Elaboración propia	70
Figura 18. Patrones de difracción de NiO, CGO y NiO-CGO 65/35 % en masa (3 y 4).	76
Figura 19. Ampliación de una parte de los patrones de difracción de NiO, CGO y NiO-CGO. Fuente: Elaboración propia.....	78
Figura 20. Ampliación de una parte de los patrones de difracción de CGO y CeO ₂ . Fuente: Elaboración propia.....	79
Figura 21. Micrografías TEM, STEM y Patron SAED para NiO calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.....	81
Figura 22. Micrografías HR-TEM con las fases indexadas para NiO calcinado a 700 ° C. Fuente: Elaboración propia.....	83
Figura 23. Micrografías TEM, STEM y Patron SAED para CGO calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.....	84
Figura 24. Micrografías HR-TEM con las fases indexadas para CGO calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.....	85
Figura 25. Micrografías TEM, STEM y Patron SAED para NiO-CGO (3) calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.....	87

Figura 26. Micrograffías HR-TEM, para NiO-CGO (3) calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.....	88
Figura 27. Micrograffías HR-TEM con las fases indexadas para NiO-CGO (3) calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.	88
Figura 28. Micrograffías TEM, STEM y Patron SAED para NiO-CGO (4) calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.....	89
Figura 29. Microscopía electronica de barrido de la zona de fractura de pastillass fabricados con compositos (a y b) NiO-CGO (3), (c y d) NiO-GCC (4). Fuente: Elaboración propia.	91
Figura 30. Distribución del tamaño de grano composito después de sinterización. Fuente: Elaboración propia.....	92
Figura 31. Distribución del tamaño de grano composito después de sinterización. Fuente: Elaboración propia.....	93
Figura 32. Ensayo de microdureza de compositos NiO-CGO (3 y 4) sinterizados. Fuente: Elaboración propia.....	94
Figura 33. Espectro de impedancia a 400 °C para NiO-CGO (3 y 4). Fuente: Elaboración propia.....	95
Figura 34. Gráfica tipo Arrhenius para la conductividad total de los compositos (3 y 4). Fuente: Elaboración propia.....	96
Figura 35. Pastillas después de 5 ciclos redox (a,b) NiO-CGO (3) (c,d) NiO-CGO (4). Fuente: Elaboración propia.....	98
Figura 36. Pastillas después de 5 ciclos redox (a,b) NiO-CGO (3) (c,d) NiO-CGO (4). Fuente: Elaboración propia.....	99
Figura 37. Microtubos sin reducir de (a,b) NiO-CGO (3) ; (c,d) NiO-CGO (4). Fuente: Elaboración propia.....	100

Figura 38. Microtubos con 5 ciclos redox de (a,b) NiO-CGO (3) ; (c,d) NiO-CGO (4) .	
Fuente: Elaboración propia.....	101
Figura 39. Microtubos con 10 ciclos redox de (a, b) NiO-CGO (3) ; (c,d) NiO-CGO (4).	
Fuente: Elaboración propia.....	101
Figura 40. Patrones de difracción de LSFC a temperaturas de calcinación de 800°C-1200°C.	
Fuente: Elaboración propia.....	104
Figura 41. Patrones de difracción de LSFC-CGO (6) a temperaturas de calcinación de 800°C-1200°C. Fuente: Elaboración propia	105
Figura 42. Patrones de difracción de LSFC, CGO y LSFC-CGO 57/44 % masa (6 y 7).	
Fuente: Elaboración propia.....	106
Figura 43. Ampliación de algunas partes de los patrones de difracción de LSFC, CGO y LSFC-CGO (6 y 7). Fuente: Elaboración propia.....	107
Figura 44. Micrografías TEM, STEM y Patron SAED para NiO-CGO (4) calcinado a 700°C.	
Fuente: Elaboración propia.....	110
Figura 45. Micrografías HR-TEM con las fases indexadas para LSFC calcinado a 700°C.	
Fuente: Elaboración propia.....	111
Figura 46. Micrografías TEM, STEM y Patron SAED para LSFC-CGO (6) calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.	112
Figura 47. Micrografías HR-TEM LSFC-CGO (6) calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.....	113
Figura 48. Catodo depositado sobre electrolito para formar una celda simétrica. Fuente: Elaboración propia.....	114

Figura 49. Micrografía SEM de compositos sinterizados de zona de fractura a) LSFC-CGO (6), b) LSFC-CGO (7) y de superficie expuesta al aire c) LSFC-CGO (6), d) LSFC-CGO (7). Fuente: Elaboración propia.....	115
Figura 50. Espectro de impedancia a 800°C de LSFC-CGO (6) y LSFC-CGO (7). Fuente: Elaboración propia.....	117
Figura 51. Gráfica tipo Arrhenius para ASR de compositos LSFC-CGO (6 y 7). Fuente: Elaboración propia.....	117
Figura 52. Comportamiento reológico de las pastas cerámicas obtenidas con formadores de poros variables. Fuente: Elaboración propia.	120
Figura 53. Variación del volumen de fase líquida (ml) respecto al porcentaje de formador de poro. b) Gráfico ternario para la formulación propuesta de nueva pasta (polvo cerámico: formador de poros: fase líquida). Fuente: Elaboración propia.	120
Figura 54. Análisis TGA para S1: polvo cerámico + fase líquida; S2: polvo cerámico + formador de poros; S3: pasta cerámica seca de microtubos. Fuente: Elaboración propia .	122
Figura 55. Prueba de flexión de tres puntos para microtubos verdes. Fuente: Elaboración propia.....	124
Figura 56. Propiedades mecánicas a) microtubos "verdes" b) microtubos sinterizados a 1450°C. Fuente: Elaboración propia.	124
Figura 57. (a y b) Imágenes SEM de microtubos sinterizados a 1450 ° C, (c) Imagen digital de microtubos reducidos e (d & e) Imágenes SEM de microtubos reducidos con cantidad variable de formadores de poros. (Columna 1: 0%; Columna 2: 15%; Columna 3: 30% y Columna. Fuente: Elaboración propia.....	126
Figura 58. a) y b) Imágenes SEM de capa de electrolito (CGO) recubierta con ánodo verde MT. c) Imagen SEM de la capa de cátodo LSFC-CGO. Fuente: Elaboración propia.....	127

Figura 59. a) Celda SOFC microtubular completa, b) Vista transversal del SOFC fabricado.
c) Variación de los estudios de densidad de corriente vs voltaje (I-V) y densidad de corriente vs densidad de potencia (I-P). Fuente: Elaboración propia. 129



INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características del prototipo de celda SOFC. Fuente: elaboración propia.....	55
Tabla 2. Polvos cerámicos sintetizados.Fuente: Elaboración propia.....	55
Tabla 3. Formulación de fase líquida para pasta cerámica. Fuente: Elaboración propia	61
Tabla 4. Formulación de suspensión cerámica. Fuente: Elaboración propia	63
Tabla 5. Resultados de XRF de polvos cerámicos de ánodo y electrolito calcinados a 700°C. Fuente: Elaboración propia.....	75
Tabla 6. Resultado del refinamiento mediante método Rietveld para NiO, CGO, NiO-CGO (3 y 4). Fuente: Elaboración propia.....	79
Tabla 7. Resultados de XRF de polvos cerámicos de cátodo calcinados a 1200°C. Fuente: Elaboración propia.....	103
Tabla 8. Resultado refinamiento Rietveld para LSFC, LSFC-CGO (6 y 7). Fuente: Elaboración propia.....	108



RESUMEN

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por siglas en inglés) se han posicionado como una atractiva alternativa para la generación de energía a futuro, debido a su elevada eficiencia de conversión energética y bajo impacto ambiental. El principal inconveniente de las celdas SOFC fabricadas actualmente a escala industrial en base a óxido de zirconio (IV) estabilizado con itrio $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 8 % mol. (YSZ, por sus siglas en inglés) se deben principalmente a la extremada alta temperatura de operación (alrededor de los $1000^\circ C$), generando problemas de degradación tanto en los electrodos como en los materiales accesorios de la celda. Para reducir estos problemas, la tendencia de investigación actual ha estado inclinada hacia el desarrollo de SOFCs para temperaturas de operación baja e intermedia entre los $500^\circ C$ y $700^\circ C$ (LT-SOFC; IT-SOFC). Sin embargo, disminuir la temperatura de operación trae consigo una mayor contribución a la resistencia por polarización, que se asocia con disminución en la cinética de los electrolitos y electrodos, problemas que deben ser resueltos para garantizar un buen rendimiento eléctrico comparable a los sistemas de alta temperatura. En este sentido, el óxido de cerio (IV) CeO_2 dopado con Gadolinio (III) ($Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$; CGO ó GDC) ha sido considerado como un material prometedor y de mucho uso en la actualidad para electrolito, debido a su mayor conductividad iónica respecto a YSZ a menores temperaturas de trabajo entre $400-700^\circ C$. En el caso de los materiales para electrodo, el compuesto entre óxido de níquel (NiO) y CGO para el ánodo, es considerado como el mejor candidato para ser empleado en las celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFCs) y en el caso del cátodo, óxidos conductores iónicos y electrónicos (Mixed ionic electronic conductors, MIEC) han

sido ampliamente utilizados, entre ellos la perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSFC ó LSCF) y composites de LSFC con CGO en diferentes proporciones. Sin embargo, al momento de fabricar las celdas, tanto las características intrínsecas del material de electrodo, como la microestructura final después de los procesos de fabricación son importante y especialmente esta última se ha establecido que depende en especial de la naturaleza de los polvos precursores y de la técnica de manufactura. A su vez, los materiales cerámicos nanoestructurados poseen características únicas que se manifiestan en un mejor rendimiento en comparación con los materiales cerámicos convencionales. Por lo tanto, en este trabajo se desarrolló un prototipo microtubular de celdas de combustible de óxido sólido para temperaturas intermedias basada en CGO como electrolito y los composites convencionalmente usados NiO-CGO y LSFC-CGO para ánodo y cátodo, respectivamente, partiendo de polvos precursores obtenidos por el método de solución combustión con citrato en un solo paso (mezclado a nivel molecular), con la que se logró obtener un densidad de potencia máxima de $0.6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ para un corriente y voltaje de aproximadamente $1.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y 0.5 V . Se estudió el efecto que tiene la síntesis de los materiales precursores de los electrodos en la microestructura de los monolitos sinterizados, así como en sus propiedades eléctricas. Los resultados obtenidos demuestran que los composites obtenidos mediante este método de síntesis, conducen a materiales cerámicos con mejores propiedades microestructurales, estabilidad y mejor percolación de las fases, reduciendo con ello la resistencia por polarización.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFC) have positioned themselves as an attractive alternative for future power generation, due to their high energy conversion efficiency and low environmental impact. The main drawback of SOFC cells is currently manufacturing an industrial scale based on zirconium(IV) oxide stabilized with yttrium $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 8 mol%. (YSZ) are mainly due to the extreme high operating temperature (around $1000^\circ C$), causing degradation problems in both the electrodes and the accessory materials of the cell. To reduce these problems, the current research trend has been inclined towards the development of SOFCs for low and intermediate operating temperatures between $500^\circ C$ and $700^\circ C$ (LT-SOFC; IT-SOFC). However, lowering the operating temperature brings a greater contribution to polarization resistance, which is associated with a decrease in the kinetics of electrolytes and electrodes, problems that must be solved to ensure good electrical performance comparable to high temperature systems. . In this sense, cerium(IV) CeO_2 oxide doped with Gadolinium(III) ($Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$; CGO or GDC) has been considered as a promising material and currently used for electrolyte, due to its greater ionic conductivity with respect to YSZ at lower working temperatures between $400-700^\circ C$. In the case of electrode materials, the compound between nickel oxide (NiO) and CGO for the anode is considered the best candidate for be used in the intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) and in the case of the cathode, ionic and electronic conductive oxides (MIEC) have been automatically used, including perovskite $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSFC or LSCF) and LSFC composites with CGO in different proportions. However, at the time of manufacturing the cells, both the intrinsic characteristics of the electrode material, and the final microstructure after the manufacturing processes are important and especially the latter

has been established that depends especially on the nature of the precursor powders and of manufacturing technique. In turn, nanostructured ceramic materials have unique characteristics that are manifested in better performance compared to conventional ceramic materials. Therefore, in this work a microtubular prototype of solid oxide fuel cells for intermediate temperatures based on CGO as an electrolyte was developed and the conventionally used NiO-CGO and LSFC-CGO composites for anode and cathode, respectively, starting from precursor powders obtained by the one-step citrate combustion solution method (mixed at the molecular level), with which a maximum power density of $0.6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ was achieved for a current and voltage of approximately $1.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ and 0.5 V . The effect of the synthesis of the precursor materials of the electrodes on the microstructure of the sintered monoliths, as well as their electrical properties, was studied. The results obtained demonstrate that the composites obtained by this method of synthesis, lead to ceramic materials with better microstructural properties, stability and better percolation of the phases, thereby reducing the resistance by polarization.

Abreviaciones

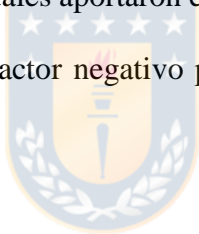
PAA	Ácido poliacrílico
PVA	Alcohol polivinílico
ASR	Área de resistencia específica
S_{BET}	Área superficial específica
BET	Brunauer-Emmett-Teller, (método para medición de área superficial)
AFC	Celda de combustible alcalina
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico
MCFC	Celda de combustible de carbonato fundido
DMFC	Celda de combustible directa de metanol
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido
HT-SOFC	Celda de combustible de óxido sólido de temperatura alta
IT-SOFC	Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia
PEMFC	Celda de combustible polimérica de intercambio protónico
CGO, GDC	Ceria dopado con gadolinio
Cermet	Cerámico-metal
NiO-CGO	Compuesto
$xNiO(1-x)CGO$	Compuesto estequiométrico
σ	Conductividad eléctrica
σ_i, σ_e y σ_h	Conductividad iónica, electrónica y de “huecos”
K	Constante de Boltzmann
k_1 y k_2	Constantes de equilibrio
F	Constante de Faraday
R	Constante universal de los gases
DC	Corriente directa
AC	Corriente alterna
XRD o (DRX)	Difracción de rayos X
d_0 y Δd	Distancia interplanar de un cristal ideal y la variación media de la distancia entre planos
H_V	Dureza Vickers
ϵ	Eficiencia (rendimiento)
e'	Electrones
BSE	Electrones retrodispersados
SE	Electrones secundarios
E_A	Energía de activación
Q_i, Q_e y Q_h	Energía de activación iónica, electrónica y de “huecos”
U	Energía interna
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
S	Entropía
NiO-CGO/CGO	Ensamble electrodo / electrolito
EDS	Espectrometría de energía dispersa
t	Espesor de la muestra
R_w, R_{exp}, R_p y GoF	Figuras de mérito: ajuste de la suma ponderada, el esperado de los mínimos cuadrado, el perfil residual y la bondad de ajuste
XRF o (FRX)	Fluorescencia de rayos X

TPB	Frontera de triple fase
h	“Hueco” con carga positiva
(h k l)	Índices de Miller
Z	Impedancia
Ce_{Ce}^X	Ion de cerio ubicado en el sitio de red con carga neutra
O_O^X	Ion óxido ubicado en el sitio de red con carga neutra
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (o patrones de difracción estándar de polvos)
kV	kilovoltios
d	Longitud
MIEC	Materiales de conducción mixta
SEM	Microscopía electrónica de barrido
STEM	Microscopía electrónica de barrido modo transmisión
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
HR-TEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
CeO_2	Óxido de cerio (Ceria)
Y_2O_3	Óxido de itrio (Itria)
Ln_2O_3	Óxido de lantano
NiO	Óxido de níquel
ZrO_2	Óxido de zirconio (Zirconia)
SAED	Patrón de difracción de electrones de área seleccionada
η_{act} , η_{ohm} y η_{conc}	Perdidas del potencial por activación, óhmicas y por concentración
LHV y HHV	Poder calorífico bajo y alto
PEG	Poli-etilenglicol
$CuK\alpha$	Radiación X del blanco de cobre (línea espectral $K\alpha$)
$R_{o,b}$ y $R_{o,gb}$	Resistencia iónica debido al volumen y a la frontera de grano
R_{el}	Resistencia electrónica del electro
ρ_{el}	Resistividad eléctrica
T	Temperatura
Toe	Toneladas de petróleo equivalente
W_E	Trabajo eléctrico
IFFT	Transformada inversa de Fourier
FTT	Transformada rápida de Fourier
$V_O^{\cdot\cdot}$	Vacancia de oxígeno con doble carga positiva
V	Volumen
V_M	Volumen de gas para la monocapa
OCV	Voltaje de circuito abierto
V-I	Voltaje vs Corriente
YSZ	Zirconia estabilizada con itrio

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades sobre celdas de combustible

En el transcurso del tiempo, el progreso siempre ha sido asociado con un crecimiento en la energía. Sin embargo, en las últimas décadas, el incremento de la población mundial, la urbanización y el auge de economías emergentes, ha llevado a que la demanda por suministro energético se haya incrementado de forma acelerada, siendo hoy 2.5 veces mayor el consumo que hace 40 años atrás, lo que ha provocado una crisis energética global e incremento en la emisión de dióxido de carbono, esto último, debido a que el sistema actual de generación está basado principalmente en la combustión de productos provenientes de fuentes de combustibles fósiles, los cuales aportaron el 81% de la matriz energética en 2017, convirtiéndose de esta forma en un factor negativo para el cambio climático y problemas ambientales actuales ¹⁻³.



Para la creación de un futuro sostenible, un elemento de la estrategia correctiva se centra en cambiar el mapa energético, incluyendo la generación, el aprovechamiento, el almacenamiento y la distribución, así como el uso y la eficiencia, lo que debe impactar en reducir sustancialmente las emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, a pesar de que existen varias fuentes de energía renovable disponible, los biocombustibles solo aportan el 10 % de la producción total, mientras que la energía proveniente de hidroeléctricas solo alcanza entre el 2 y 3 %, el resto de energías renovables suman igualmente entre el 2 y 3% restante³⁻⁵. Por otro lado, cabe destacar que las energías renovables vienen experimentando su crecimiento más rápido en la historia durante el período 2000-2017, dicho crecimiento viene impulsado especialmente por la generación de energía solar y eólica, lo

que representa un cambio hacia las técnicas de producción de energía bajas en carbono que son inherentemente de naturaleza intermitente, algo que de cierta forma no encaja del todo con nuestro consumo de electricidad, creando con ello, la necesidad de almacenar el exceso de energía generado ⁶.

A pesar de la dependencia energética que aún ofrecerá la economía de los combustibles fósiles en el corto y mediano plazo, se debe asumir el desafío de liderar una transición hacia el desarrollo de nuevos sistemas de generación de energía, de esta forma, las metas más cercanas se basan en incrementar la eficiencia energética y en la integración de las energías renovables a los recursos del mundo actual. Una forma en que esto se ha venido logrando, es a través de la utilización de celdas electroquímicas, los cuales convierten la energía química de los combustibles en energía eléctrica útil y calor como un subproducto que en algunos casos puede aprovecharse, sin la necesidad de hacer el proceso de combustión directa de los combustibles (Figura 1, ver abajo). Este tipo de dispositivos conocidos como celdas de combustible, crean un enlace para pasar de combustibles fósiles a generación de energía limpia y por otro lado, ofrecen una solución para almacenar la energía química generada con los excesos de energía eléctrica en sistema de generación energética renovable intermitentes ^{7,8}.

A diferencia de las celdas electroquímicas tipo baterías, las celdas de combustible son sistemas abiertos que pueden ser continuamente alimentados, esto las convierte en óptimas para aplicaciones de redes, ya que pueden ser provistas con combustibles para proveer electricidad sin necesidad de reemplazar el sistema ^{9,10}. Desde este punto de vista, tiene

similitudes con los sistemas de combustión convencional. En el caso específico de la combustión de hidrógeno.

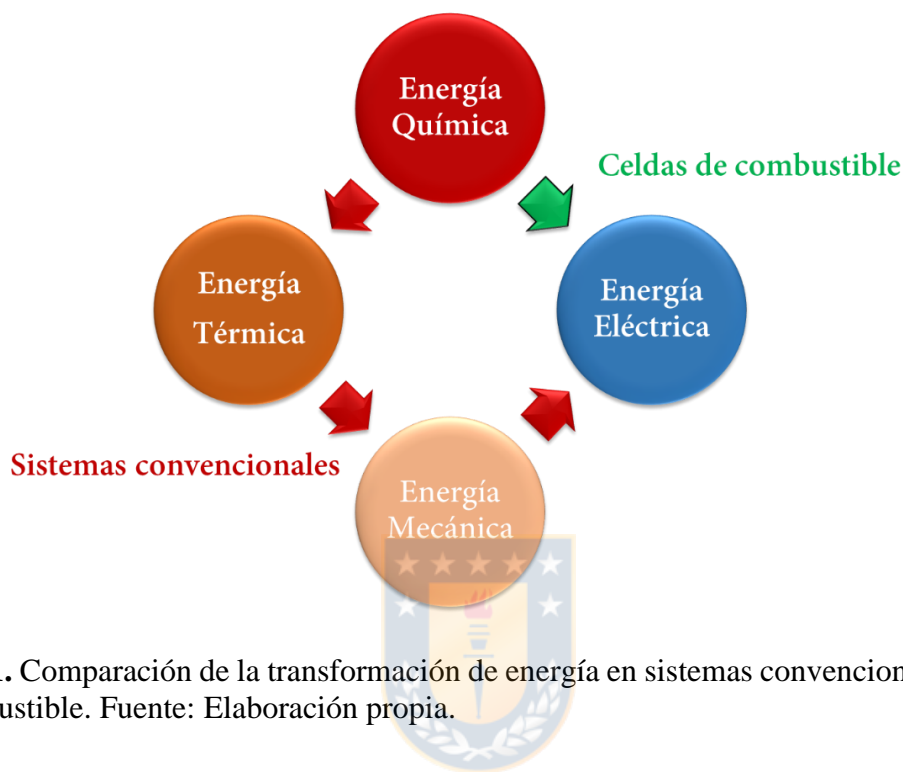
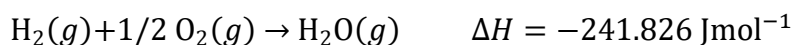
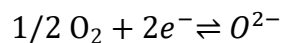
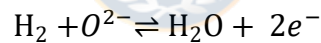


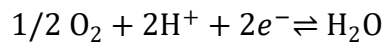
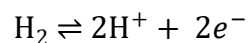
Figura 1. Comparación de la transformación de energía en sistemas convencionales y celdas de combustible. Fuente: Elaboración propia.

A escala molecular, las colisiones entre las moléculas de dihidrógeno y dióxígeno, resultan en una reacción química, donde las moléculas de dihidrógeno son oxidadas produciendo agua y liberando calor. Es decir, en el orden de los pico segundos, los enlaces hidrógeno-hidrógeno y oxígeno-oxígeno se rompen, mientras que los enlaces hidrógeno-oxígeno se forman, la energía de los enlaces formados en la molécula de agua, es menor a la energía en los enlaces de la moléculas de dihidrógeno y dióxígeno. Sin embargo, a pesar de que esta diferencia en energía entre el estado final e inicial es producto de una reconfiguración de los electrones y como se mueven estos en unos u otros enlaces, esta es solo recuperable en la forma de calor, debido a la rapidez a la que ocurre en la escala atómica¹¹. Para generar energía eléctrica, este calor debe transformarse en energía mecánica

y luego a energía eléctrica, lo que conlleva a un proceso que es complejo y debido a la cantidad de etapas se torna ineficiente. En el caso de las celdas de combustibles, se aprovecha de igual forma el movimiento de electrones desde enlaces de mayor energía en los reactantes hacia enlaces de menor energía en los productos. Sin embargo, en este caso, se separan los reactantes espacialmente (moléculas de dihidrógeno y dióxígeno), de esta forma la transferencia electrónica necesaria para completar la reconfiguración de los enlaces ocurre en una escala mayor, y los electrones que se mueven desde las especies oxidadas hacia las especies reducidas, generan una corriente eléctrica. En una celda de combustible, la reacción de combustión del gas hidrógeno, se divide en dos semireacciones electroquímicas, en la que cada una de estas reacciones se lleva a cabo en electrodos separados espacialmente por un electrolito, el cuál permite que los iones fluyan a través de él, pero no así los electrones, las reacciones que se llevan a cabo en cada electrodo, en caso de un electrolito conductor de iones óxido (O^{2-}), en:



Mientras que si el electrolito es conductor de protones (H^+)



El combustible (hidrógeno) es oxidado en uno de los electrodos correspondiente al ánodo, de tal forma que genera un exceso de electrones, estos electrones son forzados a través de un circuito externo producto de la aislación eléctrica que representa la capa de electrolito, generando una corriente eléctrica y se pueden utilizar para realizar un trabajo, antes de

completar la reacción al llegar al cátodo, donde ocurre el proceso de reducción del dióxígeno (Figura 2, ver abajo).

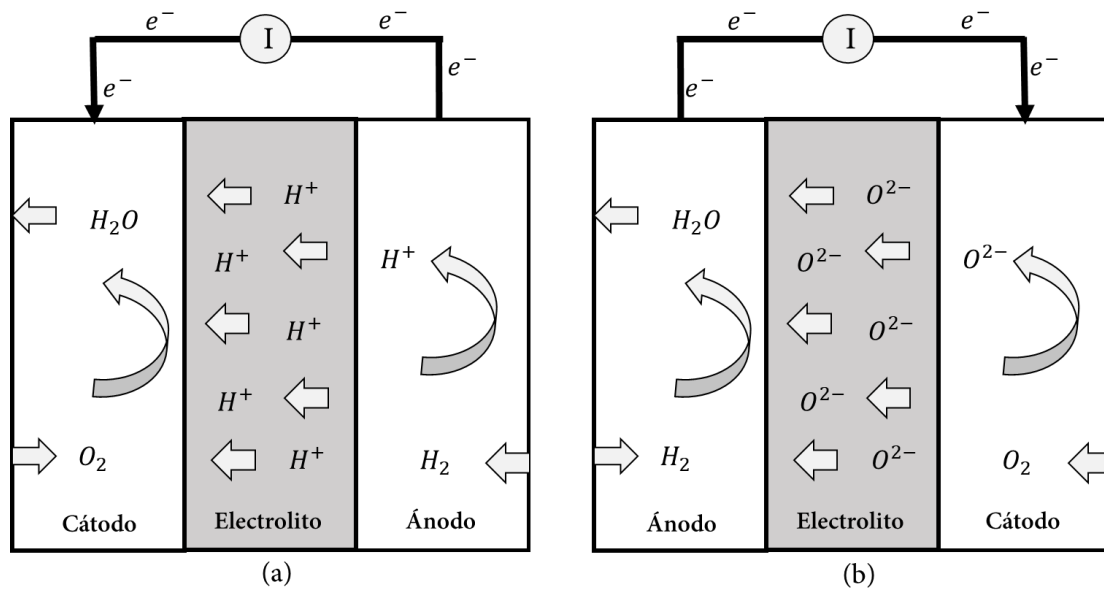


Figura 2 Celda de combustible de electrolito conductor de (a) protones, (b) iones óxido. Fuente: Elaboración propia.

Como las celdas de combustible producen electricidad directamente a partir de energía química, esto permite una mayor eficiencia de conversión, respecto a los métodos convencionales de conversión termomecánica, donde las eficiencias de los procesos de transformación de energía química en térmica y de mecánica a eléctrica están sujetas a la limitación de Carnot^{11,12}.

La eficiencia para cualquier proceso de conversión de energía de un sistema, está definido como:

$$\eta = \frac{\text{Energía útil obtenida}}{\text{Energía disponible para la conversión}}$$

La energía disponible de la combinación de un combustible y un oxidante, y la corriente que puede extraerse de los procesos redox involucrados, se puede explicar desde la termodinámica ^{11,12}. La primera ley de la termodinámica relaciona la energía interna U , con el calor transferido y trabajo realizado, de la segunda ley de la termodinámica para un proceso reversible, la cantidad de energía no disponible para realizar trabajo o entropía S de un sistema, es $dS = \frac{dq}{T}$, por tanto

$$dU = dq - w_E - pdV$$

$$dU = TdS - w_E - pdV$$

Si solo trabajo mecánico es realizado, los cambios en la energía interna, dependen en la variación de dos variables independientes, la entropía (S) y el volumen (V)

$$dU = TdS - pdV$$

Sin embargo, estas variables son difícil de medir en la mayoría de experimentos, por lo tanto se define un nuevo potencial termodinámico equivalente a la energía interna, conocido como energía libre de Gibbs, que es dependiente de cantidades más fáciles de medir tales como la temperatura. Así utilizando *transformaciones de Legendre*, se llega a:

$$G = U - \left(\frac{dU}{dS}\right)_V S - \left(\frac{dU}{dV}\right)_S V$$

$$G = U - TS + pV$$

La variación de G viene dada por

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

La cual se reduce a:

$$dG = SdT + Vdp$$

Si ahora se incluye además de trabajo mecánico, el trabajo eléctrico, entonces:

$$dG = -SdT + Vdp - dw_E$$

Que en el caso de un proceso a temperatura y presión constante,

$$dG = -dw_E$$

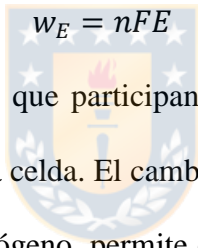
Así, el máximo trabajo eléctrico extraíble desde la celda de combustible en condiciones reversibles a presión y temperatura constante, se mide con el cambio de la energía de Gibbs del sistema.

$$w_{max} = \Delta G (T, P)$$

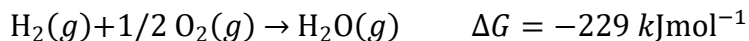
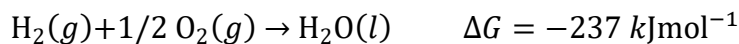
Por otro lado, el trabajo eléctrico se puede escribir como el producto de la carga (Q) que se mueve a través del potencial de un campo eléctrico E ,

$$w_E = QE$$

Así


$$w_E = nFE$$

Donde n es el número de electrones que participan en la reacción, F es la constante de Faraday y E es el potencial ideal de la celda. El cambio asociado a la energía libre de Gibbs en la reacción de combustión de hidrógeno, permite encontrar el potencial máximo teórico de la celda,



Lo que genera un potencial $E = +1.23 \text{ V}$, en el caso de producir agua líquida y de $E = +1.18 \text{ V}$ en el caso de producir vapor de agua. Bajo esta perspectiva, para una celda de combustible, al tratarse de un proceso que ocurre a temperatura y presión constante, la eficiencia teórica máxima^{11,12}, viene dada por:

$$\eta = \frac{w_{max}}{-\Delta H} = \frac{\Delta G (T, P)}{\Delta H(T, P)}$$

De esta forma la eficiencia teórica máxima de una celda de combustible en condiciones de temperatura y presión constantes, sin pérdidas irreversibles y con una transformación completa del combustible es de alrededor del 80%. Por su parte, la eficiencia termodinámica de máquinas térmicas de un sistema operado entre fuentes de calor a alta temperatura (T_H) y a baja temperatura (T_L), está dado por

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Adicionalmente, existe una cota superior de la temperatura para esta eficiencia debido a la resistencia química-mecánica de los materiales metálicos convencionales que son usados en tales procesos de transformación. Para obtener un alto valor de eficiencia, una T_H tan alta como una T_L muy baja son necesarias, sin embargo, en la práctica la restricciones de la eficiencia están en los altos límites T_H (estabilidad de los materiales) los bajos límites de T_L (temperatura ambiente). El análisis termodinámico de las celdas de combustible y de los ciclos térmicos muestra que los procesos que toman lugar a temperatura constante son más eficientes que los procesos que se dan a temperaturas variables ^{13,14}.

1.2. Tipos de Celdas de Combustible

Las celdas de combustible, generalmente están clasificadas por el tipo de electrolito y el material del que esté hecho, determina el rango de temperaturas en la cual la celda puede trabajar, por lo que se pueden dividir en dos categorías: celdas de alta y baja temperatura (Figura 3, ver abajo). En el caso de las celdas de baja temperatura, *Alkaline Fuel Cell (AFC)*, *Proton Exchange Fuel Cell (PEMFC)*, *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)* y *Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)*, el transporte de carga en el electrolito se produce a través de protones (H^+) o grupos hidroxilo (OH^-), mientras que en las celdas de alta temperatura *Molten*

Carbonate Fuel Cell, (MCFC) y Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), el transporte de carga lo realizan los iones carbonato (CO_3^{2-}) y óxido (O^{2-}) respectivamente ⁷.

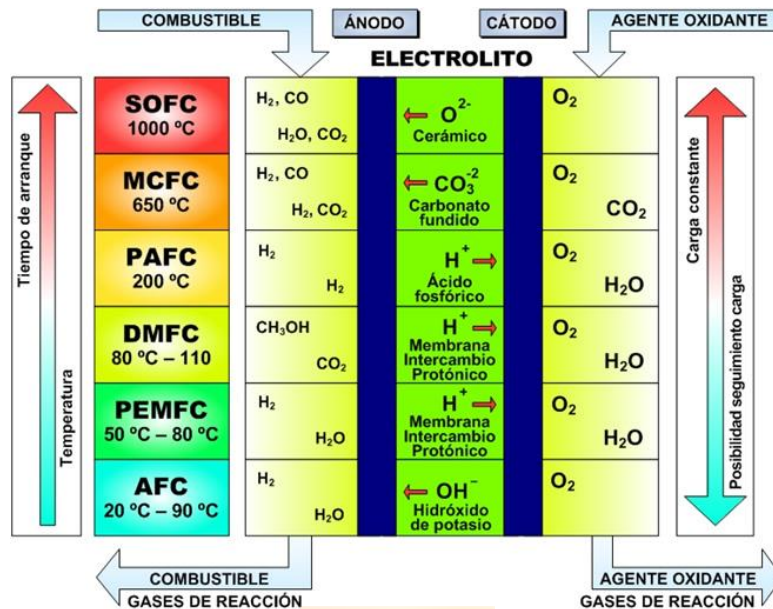


Figura 3. Tipos de celdas de combustible. Fuente: Extradia de referencia [15]. ¹⁵

La mayoría de las investigaciones sobre celdas de combustible se han enfocado en PEMFC y SOFC, las cuales parecen tener las mejores proyecciones para aplicaciones comerciales. En el caso de las celdas PEMFC, se utiliza un electrolito polimérico que permite una cinética rápida en el movimiento de protones y electrodos de platino para la reducción del dióxígeno y oxidación del gas hidrógeno, el producto que se forma es directamente agua, su baja temperatura de operación (80°C) la hacen idónea para aplicaciones móviles, automóviles y vehículos en general, por el rápido tiempo de arranque que poseen, atribuido al poco tiempo que requiere su puesta en marcha desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de operación ^{16,17}. Sin embargo, estas celdas sólo pueden trabajar con hidrogeno puro, ocasionando graves fallos cuando este gas posee pequeñas cantidades de impurezas, pudiendo incluso inhabilitar su funcionamiento, para que pueda funcionar con hidrocarburos

como combustible, un reactor externo de reformado y un sistemas purificador de gases deber ser utilizado, para convertir el hidrocarburo en hidrógeno de alta pureza, lo que incrementa la complejidad y los costos ^{18,19}. Por otro lado están, las celdas tipo SOFC, las cuales son dispositivos cerámicos de alta temperatura que utilizan sólidos como electrolito, siendo esto ventajoso ya que el electrolito cerámico es muy estable y ofrece una larga vida útil, mientras que los electrolitos de polímero pueden secarse o inundarse si no se hidratan en la cantidad precisa, en cuyo punto pierden eficiencia o dejan de funcionar por completo ²⁰. Las celdas de combustible tipo SOFC utilizadas a día de hoy operan a una temperatura comprendida entre los 800°C y 1000°C. Estas altas temperaturas promueven la rápida cinética de las reacciones y permite el refomado de hidrocarburo dentro de la celda, característica que depende del ánodo, también elimina la necesidad de un catalizador a base de platino tal como usan las celdas poliméricas, y se pasa al uso de materiales más estratégicos del tipo cerámicos, permitiendo ser operadas a temperaturas más altas que cualquier otra celda de combustible ^{8,21-26}. En el mediano plazo, la posibilidad de combustionar eficientemente combustibles como el etanol, metanol, gas natural e hidrocarburos más pesados, y los biocombustibles, reducirá el consumo de los combustibles fósiles en general, así como la carga contaminante en la atmósfera ²⁷. En este caso se puede utilizar el calor residual para reformar el combustible y almacenar agua caliente resultando atractivo económicamente.

1.2.1 Celdas de combustible de óxido sólido

Las celdas tipo SOFC comprenden tres partes principales. Estos componentes incluyen dos electrodos porosos (ánodo y cátodo) y un electrolito denso intercalado entre los electrodos (Figura 4, ver abajo). El principio de funcionamiento básico de las SOFC consiste en suministrar dióxígeno caliente al cátodo y combustible al ánodo de la siguiente manera:

- i. **Cátodo:** el dióxígeno (puro o proveniente del aire) caliente suministrado se disocia con el electrón transferido desde el ánodo a través de un circuito externo para generar iones de óxido (O^{2-}).
- ii. **Electrolito:** el ion óxido (O^{2-}) que se genera en el cátodo, permea a través del electrolito de óxido sólido denso, como resultado de un gradiente en el potencial químico del dióxígeno.
- iii. **Ánodo:** los iones óxido (O^{2-}) reaccionan con el dihidrógeno en el ánodo y forman vapor de agua ($H_2O(g)$) y electrones como producto, siendo estos último conducidos externamente hasta el cátodo a través de un conductor electrónico. De esta forma se cierra el circuito y genera un flujo de electrones e iones (corriente directa).

Respecto al diseño, existen dos tipos básicos de SOFC en términos de fabricación: planas y tubulares (Figura 5, ver abajo). Para las SOFCs planas, cada celda está elaborada en forma de disco, cuadrado o rectangular tipo sándwich entre electrodos y electrolito, donde el aire y el combustible fluyen a través de canales interconectores en el cátodo y ánodo, respectivamente. A su vez, los diseños tubulares están fabricados como un largo tubo hueco, donde el aire y combustible fluyen a través del exterior e interior del tubo, respectivamente. Los diseños de celdas planares tienen una serie de ventajas sobre los diseños tubulares, incluyendo procesos de fabricación más sencillos y una trayectoria de corriente relativamente corta que da como resultado una mayor densidad de potencia y eficiencia, sin embargo, hay muchos bordes que necesitan ser sellados a altas temperaturas. En el caso de la configuración tubular, al ser axialmente simétrica, es más resistente al ciclo térmico, esto permite un arranque mucho más rápido ya que la temperatura puede elevarse más rápidamente, además ofrece mejor facilidad en el sellado, fácil producción, alta resistencia mecánica y la densidad

de potencia en este caso es inversamente proporcional al diámetro del tubo ^{28,29}. Entonces, disminuir el diámetro de las celdas tubulares hasta unos pocos milímetros o submilímetros (Mini o Micro Tubular MT-SOFCs), incrementa la relación superficie a volumen de la celda, haciendo posible diseñar stacks con una alta densidad de potencia volumétrica, mejorar la estabilidad mecánica y resistencia al choque térmico, así como reducir el tiempo de arranque ^{30,31}.

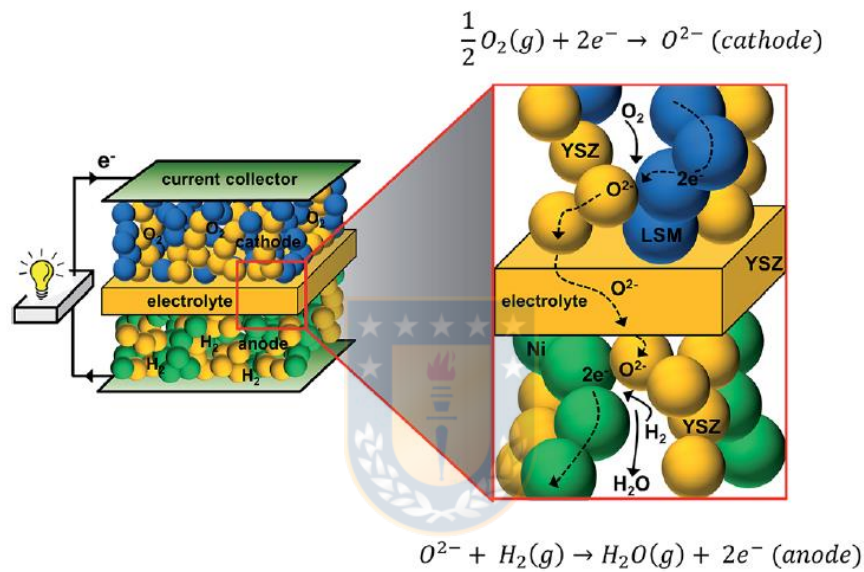


Figura 4. Diagrama de una celda de combustible de óxido (SOFC). Fuente: Extraída de referencia [30]

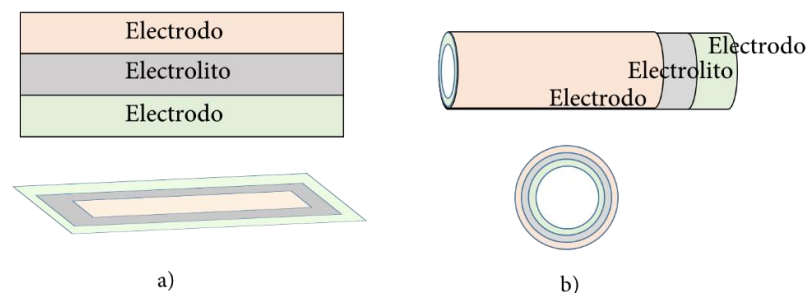


Figura 5. Diagrama de celdas SOFC a) planas, b) tubulares. Fuente: Elaboración propia.

En este mismo sentido, existen diferentes configuraciones para una SOFC, las cuales se pueden clasificar en dos principales categorías, las auto-soportadas y las que son soportadas por un apoyo externo. En la primera categoría, uno de los componentes de la celda proporciona la mayor resistencia mecánica (Figura 6, ver abajo); mientras que en la segunda categoría, los dos electrodos y el electrolito son fabricadas en capas muy delgadas, las cuales están soportadas mecánicamente en distintos componentes tales como interconectores o substratos porosos. El uso de SOFC con soporte de ánodo como una opción adecuada para la generación de energía tiene más ventajas en comparación con las SOFC con soporte de electrolito o cátodo por varias razones, entre ellas, menor costo, mayor resistencia mecánica y mayor densidad de energía, especialmente a temperaturas intermedias ³²⁻³⁶. En las celdas SOFCs autosoportadas sobre ánodo, el ánodo debe ser poroso y permeable al paso del gas de los reactantes, así como de los productos, sin embargo no se puede descuidar los requerimientos mecánicos, que son tan importantes como los eléctricos, porque de lo contrario la celda podría sufrir daños y deteriorarse. Por lo tanto, el proceso de fabricación es crucial en el desarrollo de MT-SOFCs y los requisitos de porosidad del ánodo variarían dependiendo del grosor de los ánodos sinterizados alrededor de los 1400°C ³⁷.

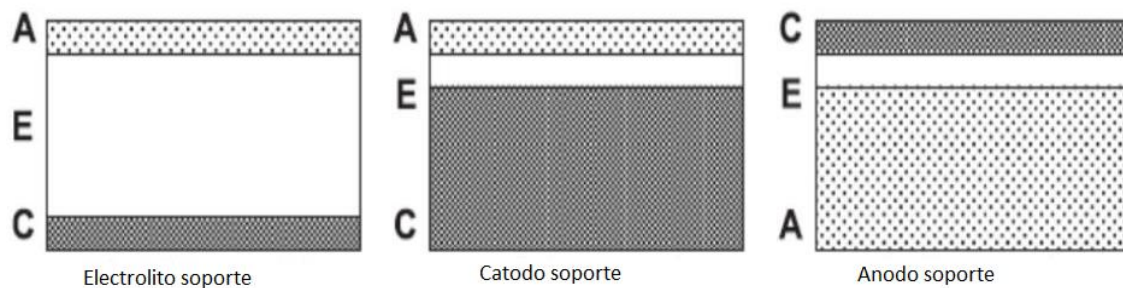


Figura 6. Diferentes diseños de conFiguraciones. A: Ánodo, E: Electrolito, C: Cátodo. Fuente: Elaboración propia.

Las características propias de los materiales y microestructura tanto de los electrodos como del electrolito, así como la configuración de celdas, la temperatura y atmosfera de trabajo, influyen en la eficiencia final de la celda SOFC. La variación de la energía libre de Gibbs en condiciones estándar de presión y temperatura, siendo f_i la fugacidad de las especies que toman parte en la reacción ^{11,12}, viene dado por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}$$

De esta ecuación se puede obtener la ecuación de Nernst, la cual entrega el potencial reversible de una celda.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod[\text{fugacidad de los productos}]}{\prod[\text{fugacidad de los reactivos}]}$$

Por lo general las celdas de combustible operan a presiones lo suficientemente bajas y los valores de fugacidad puedan sustituirse por valores de presión parcial. Este potencial establece el rendimiento máximo que puede alcanzar una celda de combustible, por ejemplo, para una celda que se alimenta de hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante para dar como producto de reacción agua. La ecuación de Nernst es:

$$E = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}$$

Sin embargo, el potencial real de las celdas de combustible en funcionamiento, es inferior al valor teórico calculado mediante la ecuación de Nernst, esto es consecuencia de los diferentes procesos que conllevan pérdidas irreversibles. La implicancia de cada uno de estos procesos en una celda, se puede determinar a partir de las curvas I-V o curva de polarización (Figura 7, ver abajo). Pérdidas por activación, las cuales son producto de la energía de activación necesaria para que ocurran las reacciones electroquímicas de los electrodos, estas dependen del tipo de reacción, del tipo de material utilizado, su

microestructura y de la densidad de corriente. Pérdidas óhmicas, es una de las más importantes causas, y es consecuencia de la resistencia interna de los electrodos y electrolito, colectores de corriente e interconectores y la resistencia de contacto entre los componentes de la celda. Estas pérdidas son proporcionales a la densidad de corriente y dependen de la temperatura, conductividad de los materiales y geometría del dispositivo. Pérdidas relacionadas con procesos de transporte, son causa de las limitaciones de los procesos de adsorción y desorción de los reactivos y productos. Estas pérdidas conllevan procesos como la difusión y transporte de gas, por lo cual están relacionadas directamente con la densidad de corriente y estructura de los electrodos ³⁸.

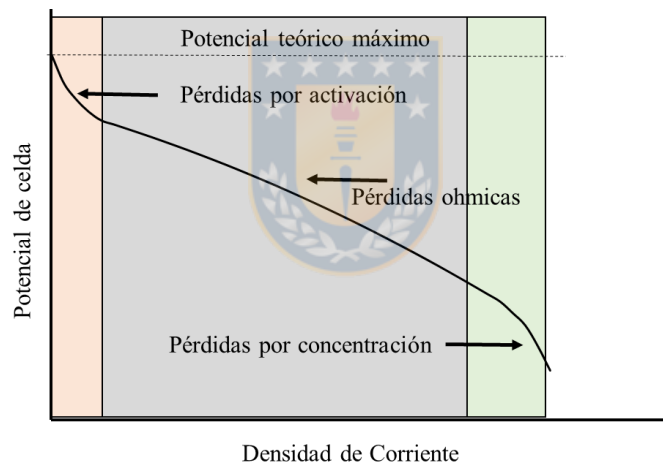
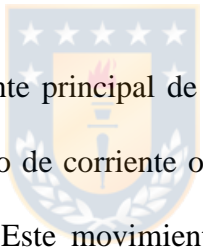


Figura 7. Pérdidas de polarización en función de la densidad de corriente en una curva I-V típica de las celdas de combustible SOFC. Fuente: Elaboración propia.

1.2.1.1 Materiales usados en celdas de combustible SOFC

Debido a que las SOFC operan a altas temperaturas, es necesario que en general todos los componentes de la celda cumplan una serie de requisitos comunes tales como: Los componentes no deben reaccionar entre sí, esto engloba las condiciones de fabricación y

operación, los materiales utilizados deben presentar coeficientes de expansión térmica similar, la microestructura de la celda no debería evolucionar con el tiempo, en lo posible, se desea que los componentes no tengan un alto precio y que su procesamiento sea sencillo con el fin de potenciar su producción a mayor escala ^{39,40}. En el caso específico de los electrodos, i) permitir la fácil entrada y salida de gases, ii) permitir el transporte de electrones e iones óxido en cada caso, iii) proveer sitios activos de catálisis. En el caso específico del electrolito, i) permitir la transferencia de iones óxido (O^{2-}), ii) no permitir la transferencia de electrones, ya que esto generaría un cortocircuito en la celda y por lo tanto, pérdidas de voltaje inherentes, iii) no permitir el paso de combustible y oxidante y ser inerte respecto a los mismos.



El electrolito como componente principal de las celdas SOFC es un conductor de iones óxido (O^{2-}), en el cual, el flujo de corriente ocurre por el movimiento de los iones óxido a través de la red cristalina. Este movimiento es el resultado del salto activado térmicamente del ion óxido, moviéndose desde un sitio de la red cristalina a su sitio vecino. Para lograr el movimiento, el cristal debe contener sitios desocupados equivalentes a los ocupados por los iones óxido en la red. En ciertas estructuras cristalinas, los defectos de oxígeno son predominantes, así los iones de oxígeno migran en presencia de un campo eléctrico. Solo se han desarrollado pocos materiales como electrolitos SOFC debido a numerosos requisitos que debe cumplir el componente electrolítico ^{41,42}. El rendimiento de una celda de combustible depende de la resistencia interna de la celda durante el periodo de operación. Esta resistencia interna depende en su mayoría del material del electrolito y la polarización en la interface electrodo-electrolito, así reducir el espesor del electrolito contribuye a disminuir la resistencia óhmica de la celda ^{41,43,44}.

Para las celdas SOFCs de alta temperatura (HT-SOFCs), el electrolito tradicionalmente utilizado ha sido el óxido de circonio estabilizado con itrio 8 mol%. El óxido de circonio(IV) ZrO_2 , presenta tres estructuras cristalinas diferentes: monoclinica por debajo de los $1200^\circ C$; tetraédrica entre $1200^\circ C$ y $2300^\circ C$ y cubica por encima de esta última temperatura, la fase cúbica del ZrO_2 no es estable a temperatura ambiente, debido a que los iones Zr^{4+} son demasiado pequeños para estabilizar y a su vez se observa la fase monoclinica. Al dopar este material con óxido de ytrio(III), esta pequeña cantidad del catión más voluminoso Y^{3+} , estabiliza la estructura cúbica y se obtiene desde bajas temperaturas, adoptando una estructura tipo fluorita, Este tipo de dopaje crea vacancias de oxígeno en la estructura, debido a la diferencia entre los estados de oxidación del catión aliovalente Y^{3+} y el ión Zr^{4+} , lo que permite el transporte de iones óxido (O^{2-}) y con ello se genera una alta conductividad iónica (0.1-0.18 S/cm a $1000^\circ C$ y 0.03-0.05 S/cm a $800^\circ C$)^{45,46}. Sin embargo, las altas temperaturas que necesita para su funcionamiento, están asociados con problemas de degradación durante una operación a largo plazo, incremento de tamaño en las partículas del material de ánodo, además de un costo de fabricación relativamente alto. Debido a estos problemas asociados, reducir las temperaturas de operación de las celdas SOFC ha sido objeto de estudio hasta la actualidad⁴⁷. Si la temperatura de operación es por debajo de los $700^\circ C$, los interconectores, los componentes estructurales y de intercambio de calor pueden ser fabricados con metales relativamente más baratos. Una importante reducción de la temperatura se traduce en un incremento en la eficiencia termodinámica, fiabilidad del sistema, rendimiento y durabilidad de la celda. Todo esto aumenta la posibilidad de utilizar las SOFCs para una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo residenciales y de locomoción. Una reducción en la temperatura resulta en un significativo aumento en la

resistividad tanto en el electrolito como en el electrodo que se evidencia en caídas en el potencial. Para compensar las pérdidas en el rendimiento, el espesor del electrolito debe ser reducido con el fin de disminuir la resistencia óhmica de la celda de combustible.

En este sentido, otros materiales cerámicos con estructura fluorita tales como el óxido de cerio(IV) CeO_2 , son materiales comunes como electrolito. El óxido de cerio puro intrínsecamente presenta vacancias en su estructura, producto de la presencia de cationes sustitucionales Ce^{3+} , sin embargo, no es buen conductor iónico. Pero, esa conductividad puede ser creada extrínsecamente dopando este óxido con iones aliovalente, ya que la estructura tipo fluorita que presenta tiene una alta tolerancia para adaptarse a una amplia variedad de cationes aliovalente e isovalentes ⁴⁸. Cuando el CeO_2 se reduce a CeO_{2-x} , sin cambios de fase especialmente a alta temperatura es inestable, defectos son formados en forma de Ce^{3+} lo que se traduce en una carga negativa comparada con la red normal. También, como el Ce^{4+} se reduce a Ce^{3+} , el parámetro de red se incrementa, mostrando una expansión de la red cubica centrada en las caras (fcc). Un aumento del 1.8% en el parámetro de red ha sido reportado después de un tratamiento de reducción a 600°C con respecto al CeO_2 estequiométrico. Adicionalmente, cuando el CeO_2 es reducido a temperaturas desde 800°C a 900°C , se forman óxidos de fase cubica de Ce_2O_3 los cuales expanden la estructura gradualmente. Una reducción más allá de 1000°C , cristaliza en una fase hexagonal. El CeO_2 difiere con el ampliamente conocido ZrO_2 en dos aspectos principales. Primero, existe en la estructura cubica fluorita incluso sin dopar; segundo el Ce^{4+} se puede reducir parcialmente a Ce^{3+} y en este proceso se generan vacancias extras y electrones que saltando (vía “hopping”) entre los estados de valencia de los átomos de cerio dan lugar a una conductividad electrónica en adición a la conductividad de los iones óxido ⁴⁹. Como resultado, el contenido de oxígeno

(2-x), depende no solamente de la sustitución, sino también de la temperatura y la actividad de oxígeno.

La significativa conducción electrónica a altas temperaturas y bajas presiones de oxígeno confina a los electrolitos basados en CeO₂ para aplicaciones de baja temperatura, es decir, por debajo de 700°C, donde la conductividad electrónica puede ser considerablemente suprimida a un nivel aceptable⁵⁰. Con el fin de formar vacantes adicionales es necesario tener algunos cationes de valencia variable en la estructura para aceptar los electrones de los oxígenos extraídos. La inclusión de dopantes divalentes o trivalentes además de estabilizar la estructura, dan lugar a la creación de vacancias responsables de la conducción iónica. En sistemas de óxido de cerio dopados, la conductividad depende de la clase de dopante y su concentración. Cationes aliovalentes con bajas valencias tales como el M₂O₃ generan vacancias por disolución en la fluorita CeO₂ que escrita como ecuación de defectos es,



por cada dos átomos metálicos se crea una vacancia de oxígeno. Los iones de óxido se pueden mover por la red mediante el mecanismo de vacancias. Sin embargo defectos asociados, es decir, $2M'_{Ce} - V_{O}''$ son formados los cuales atrapan las vacancias que migran y reducen la conductividad iónica. La energía de asociación de esta clase de defectos depende del grado de coincidencia entre el catión original de la red y el catión dopante el cual debería ser un mínimo para asegurar una óptima conducción iónica⁵¹. La conductividad iónica del óxido de cerio dopado con cationes trivalentes es mucho mayor que cuando se dopa con cationes bivalentes (Figura 9).

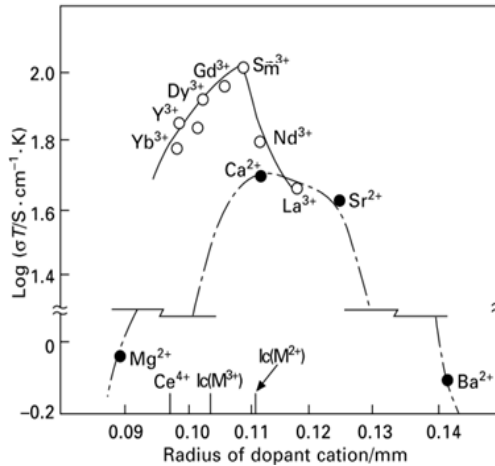


Figura 8. Conductividad iónica del CeO₂ a 1073K en función del radio de catión dopante. Extraída de referencia [52] ⁵².

Entre los dopantes de tierras raras, el óxido de cerio dopado con gadolinio CGO y dopado con samario CSO son ampliamente considerados como los mejores materiales para IT-SOFCs, debido a su alta conductividad y baja energía de activación. La concentración de vacancias es una función de la temperatura para la mayoría de los electrolitos de interés tecnológico y es difícil seleccionar una óptima concentración de dopante pero tendencias en la energía de activación dentro del volumen de la red para la conductividad iónica como función de la concentración de dopante indica un mínimo alrededor de 8-12% de óxidos de elementos de tierras raras, lo cual corresponde a una concentración de vacancias de 2-3%. De igual forma, se tiene que a concentraciones altas de dopante, se forman trampas más profundas que consisten en interacciones entre iones próximos y por tanto se incrementa la energía de activación ⁵³. De todo lo anterior, el Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (CGO) se convierte como la opción preferida para electrolito con los compromisos de alta estabilidad ante ambientes reductores y una buena conducción iónica a temperatura intermedia ⁵⁴.

El rendimiento electroquímico de una celda está limitado por la polarización por activación, óhmica y por concentración durante su operación, la cual hace que esta se vea disminuida. Una cinética de reacción lenta en el electrodo incrementa la polarización por activación, mientras que la resistencia eléctrica de los componentes induce la polarización óhmica, finalmente la polarización por concentración incrementa debido a la ineficiencia en el transporte másico en los electrodos. Por lo tanto, el electrodo en una celda tipo SOFC no solo funciona como sitio para la oxidación/reducción electroquímica del combustible/oxígeno, también es necesario para la conducción de cargas iónicas desde y hacia el electrolito y de electrones desde los sitios de generación hasta el circuito externo y zonas de reacción ⁵⁵. En el electrodo la reacción electroquímica ocurre en la región que se conoce como frontera de triple fase (TPB, de sus siglas en inglés *Triple Phase Boundary*), donde el gas (combustible/oxígeno), el conductor iónico y el catalizador se encuentran unidos uno al otro (Figura 10).

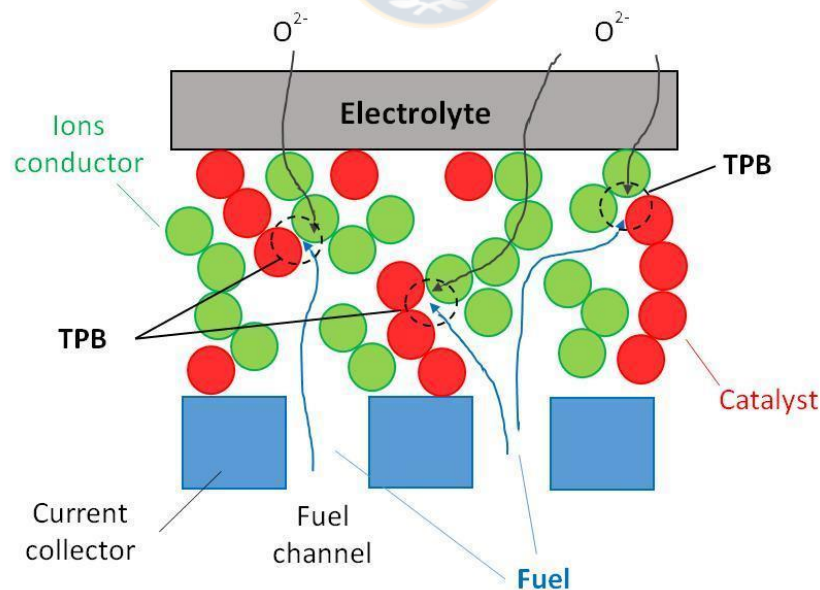


Figura 9. Frontera de Triple Fase en un electrodo. Fuente: Extraída de referencia [56] ⁵⁶

Si no existe una adecuada microestructura, en el ánodo se genera una acumulación de gases de escape (producto) en la región electroquímicamente activa y se diluye la concentración de combustible, reduciendo de esta forma su rendimiento eléctrico, mientras que en el caso del cátodo se genera un déficit de gases (reactantes) en la región electroquímicamente activa, disminuyendo de esta forma la concentración de oxígeno. De ahí que, el mejor rendimiento se ve representado por un balance entre la porosidad abierta para la difusión del gas, una buena percolación en la red para la conductividad iónica y eléctrica y las propiedades catalíticas ⁵⁷.

Debido a los bajos costos, buena estabilidad química y excelente actividad electrocatalítica, el níquel (Ni) ha sido ampliamente utilizado como material de ánodo durante muchos años. Ánodos basados en níquel son los más comúnmente usados, los cuales exhiben excelente actividad electro-catalítica para las reacciones electroquímicas anódicas, oxidación del combustible y reformado interno, como también suficiente conducción de corriente. Una amplia gama de electrodos con metales puros como Ni, Pt, Ru, y Co han sido estudiados dentro de los requerimientos de operación bajo condiciones reductoras y alta conductividad ³³. Entre ellos, el níquel ofrece la pérdida más baja en el potencial anódico. El Ni metálico tiene conductividades electrónicas de $1.4 \times 10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $2.6 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C y 1000°C , respectivamente; un coeficiente de expansión térmico de $13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, y un punto de fusión de 1726 K ⁵⁸.

A pesar que todo pareciera indicar que un electrodo de níquel puro por sus propiedades físico-químicas es la mejor opción para ser utilizado como ánodo, este es inadecuado por el simple hecho de tener en cuenta la disparidad de los coeficientes de expansión térmicos entre el

metal y el electrolito cerámico, lo que termina generando problemas mecánicos y debido a su despreciable conductividad iónica, genera polarización de tipo óhmica en la celda, ya que la región electroquímicamente activa en este caso, se reduce a la frontera con la capa de electrolito. Por otro lado, uno de los inconvenientes que presentan los metales de transición que muestran altas actividades para la oxidación del hidrógeno, es que tienden a cambiar su microestructura a altas temperaturas y bajo condiciones reductoras⁵⁹, por lo que la coalescencia de las partículas metálicas conduce a la densificación del ánodo. En el caso del níquel, su relativo bajo punto de fusión, resulta en una baja temperatura de sinterización (~700-1000°C). Por lo tanto, para eliminar estos inconvenientes, lo que se ha venido realizando es optar por un material tipo Cermet, es decir, una mezcla de la fase metálica y el electrolito para construir el ánodo, ya que en este caso la adición de una fase de electrolito en los materiales del ánodo reduce la enorme diferencia de expansión térmica con el electrolito, incrementa la TPB y la conductividad iónica, el ánodo tipo cermet debe contener al menos 40% en volumen del contenido de níquel metálico para lograr una buena conductividad electrónica⁵⁹⁻⁶¹, cuando el porcentaje de níquel es igual o por encima de este valor, la conductividad se incrementa en tres ordenes de magnitud, por lo que a este límite se le conoce como umbral de percolación, pasando de ser un compuesto con conductor iónico (producto de la fase electrolito) a conductor electrónico, con propiedades tipo metálico⁶². Sin embargo, si se aumenta demasiado la proporción de níquel aumenta la disparidad de los coeficientes de expansión térmicos entre el electrodo y electrolito y si es muy bajo se pierde la percolación y la polarización óhmica se incrementa drásticamente^{63,64}. El impacto del contenido variable de níquel en ánodos basados en NiO/YSZ en sus propiedades ha sido estudiado y se demostró que la resistencia total del material se minimiza cuando el contenido de Ni está entre 45 y 55% en volumen de sólidos y además se propuso que la mayor

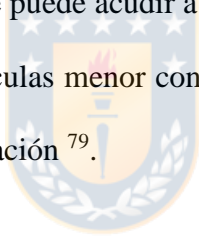
probabilidad de que se produzcan canales metálicos y cerámicos percolados con proporciones similares de los dos componentes se daría cuando sus tamaños de partículas son similares, además se demostró que el aumento de la carga de Ni aumenta la resistencia a la reacción del electrodo con el tiempo, producto de una tendencia creciente a la sinterización ⁶⁵.

A día de hoy es el material cerámico tradicional para la fabricación de ánodos para celdas tipo HT-SOFC e IT-SOFC ^{66,67}. A pesar de utilizar el material cermet para la fabricación de ánodos y sus ventajas, el rendimiento del electrodo puede ser drásticamente afectado por cambios en la microestructura, y esto incluye cambios en el tamaño de poros, tamaño de partículas, percolación de las fases, distribución del tamaño y porosidad ⁶⁸⁻⁷², En el caso del níquel una acumulación de producto conduce al deterioro del metal ^{59,72}, todos estos inconvenientes que se presentan con este tipo de material, hacen necesario optimizar la microestructura y estabilidad de la misma, la cual a su vez depende de factores tales como:

1. Composición y propiedades morfológicas del material cermet (Ni-electrolito) que a su vez está relacionado con las propiedades del material precursor (NiO-electrolito).
2. Tamaño y forma del material formador de poro, así como de su proceso de eliminación del tratamiento térmico, el cual a su vez puede ser influenciado por la cantidad y las propiedades térmicas y químicas del mismo ^{72,73}.
3. Condiciones del conformado, mientras más simple sea el proceso de manufactura aplicado, más control sobre la relación entre los componentes y la porosidad ⁷⁴.

Por otro lado, los ánodos tipo cermet presentan cambios volumétricos durante los ciclos de reducción-oxidación (NiO-Ni), los cuales resultan en una concentración de estrés en la celda y dando origen a posibles fallas mecánicas ⁵⁵. En este tipo de materiales, se ha

observado después de varios ciclos de trabajo, cambios en la morfología de la superficie y aumento en el tamaño de partícula del catalizador metálico, fenómenos impulsados por la tendencia del catalizador metálico a reducir su energía libre de superficie en las condiciones operativas de la SOFC ⁷⁵. Este mecanismo causa una reducción en el área de superficie disponible del catalizador metálico, reduciendo así el número de sitios catalíticos activos y en última aumentando la polarización por activación. En segundo lugar, el aumento del tamaño de las partículas provoca una desconexión entre las partículas del catalizador metálico, lo que disminuye la conductividad eléctrica, generando un aumento en la polarización óhmica ⁷⁶⁻⁷⁸. En búsqueda de mejorar estos inconveniente y en conocimiento de que la fase electrolítica ayuda a evitar que las partículas de Ni se autosintericen e incrementen su tamaño a temperaturas elevadas, se puede acudir a las técnicas de síntesis del composito, ya que un polvo con tamaño de partículas menor conduce a cermet más homogéneos y por lo tanto menor resistencia por polarización ⁷⁹.



En el caso del material de cátodo para las celdas SOFCs, un punto crítico es mantener las propiedades electroquímicas adecuadas al disminuir la temperatura de trabajo. A menores temperaturas de trabajo, la resistencia del cátodo es uno de los principales factores que afectan el rendimiento de la celda, debido a la polarización generadas principalmente por la reacción de reducción del oxígeno, la elección de los materiales del cátodo dependen en gran medida del electrolito, los materiales utilizados se deben escoger cuidadosamente para tener coeficientes de expansión térmica similares, así como evitar reacciones de interface indeseadas ^{80,81}. Al igual que en el caso del ánodo, la microestructura y rendimiento de cátodo se ha encontrado que dependen especialmente de la morfología (tamaño de partícula y forma), el cátodo debe tener una porosidad adecuada para permitir la difusión del oxígeno

gaseoso (O_2) hacia la región electrodo/electrolito de tal forma que se beneficie el proceso de reducción, así como una alta conductividad electrónica y iónica en atmósfera oxidante. El diseño de composición de los materiales de cátodo, puede ser empleado de tal forma que en una misma fase del electrodo tenga conductividad iónica y electrónica (Mixing Ionic Electronic Cathode ; MIEC), tales como algunas perovskitas $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ (LSFC), así la reducción electroquímica puede ocurrir en la superficie del electrodo, como en el *bulk* del electrodo; la otra forma de diseño está relacionada con generar un material de electrodo poroso que tenga buena conductividad eléctrica y se mezcla con una cantidad apropiada de electrolito, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM)-YSZ^{82,83}. La mayor parte de los materiales utilizados para el cátodo son óxidos mixtos con estructura tipo perovskitas, cuya fórmula general es ABO_3 , donde el catión A y B son cationes con carga total +6, el catión A puede ser una mezcla de metales de tierras alcalinotérreas y tierras raras (La, Sr, Ca, Ba), mientras que el catión B es un metal de transición (Mn, Fe, Co, Ni) que permite la catálisis de la reacción de óxido-reducción⁸³⁻⁸⁷. Por lo tanto, el dopaje de estos sitios catiónicos puede habilitar mejoras en las propiedades de conductividad eléctrica y electrocatalítica. Existen muchas variaciones de perovskitas basadas en lantano que exhiben buenas propiedades como cátodo y generalmente son dopadas en el sitio A con iones Sr^{2+} , generando un incremento en la concentración de huecos electrónicos y reduce al mismo tiempo posibles reacciones del ion La^{3+} con materiales del electrolito, este tipo de perovskitas son clasificadas de acuerdo al dopante del catión B, el cual es generalmente Mn, Fe o Co⁸⁸. Para SOFC de alta temperatura HT-SOFCs, el material de cátodo más utilizado es un compuesto de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) y YSZ, esta perovskita tiene una menor reactividad con el electrolito que su correspondiente $LaMnO_3$ (LM).

Perovskitas tipo lantano ferritas dopadas con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSF) han mostrado un buen rendimiento, respecto a la densidad de potencia y estabilidad a 750°C , además la reactividad con electrolitos del tipo YSZ y CGO es reducida y el coeficiente de expansión térmica es cercano al de los materiales de electrolitos mencionados ^{7,89,90}, de igual forma, la sustitución con cobalto en el sitio B mejora las propiedades de la LSF original, donde el incremento en la conductividad iónica es influenciado por la concentración de estroncio en el sitio A, mientras que la conductividad electrónica es más influenciada por la concentración de Fe y Co en el sitio B. A temperaturas de operación bajas, cátodos basados en LSFC tienen mejor rendimiento que los basados en LSM, debido a la mayor área específica activa para la reducción de oxígeno que presenta este tipo de material ⁹¹. Sin embargo, al igual que ocurre con el ánodo, se debe tener en cuenta la degradación (microestructural y eléctrica), producto de la interdifusión catiónica, densificación localizada y formación de compuestos, debido a interacciones gas-sólido y sólido-sólido ⁹². En el caso de utilizar electrolito del tipo CGO se puede eliminar el último inconveniente mencionado, ya que este material ha sido utilizado en trabajos anteriores para evitar la reacción entre las fases LSFC y YSZ ⁹³⁻⁹⁵. Por último, la adición de una segunda fase con alta conductividad iónica a la fase de LSFC, es otra estrategia que se ha utilizado para incrementar aún más el área TPB y consecuentemente el rendimiento, en este caso, la mezcla de LSFC-CGO debido a la alta compatibilidad de los materiales es una buena opción para desarrollar el material de cátodo. Todos los estudios han demostrado que el composito LSFC-CGO tiene menor resistencia por polarización, con una óptima proporción de CGO entre 40 y 60 % masa ^{12,35}.

La necesidad de materiales cerámicos para diferentes aplicaciones y con diferentes propiedades ha llevado al desarrollo de una variedad significativa de métodos para

prepararlos. Por lo tanto, el método que se debe elegir, depende no solo de la composición del material sino también de la forma en que se requiere para su uso. El primer método utilizado para preparar óxido cerámicos, es la reacción en estado sólido, la cual se usa ampliamente en síntesis de cerámicos, debido a su alta selectividad, altos rendimientos, ausencia de solventes y sencillez. Sin embargo, la síntesis en estado sólido requiere tiempos prolongados de calcinación a alta temperatura, superior a los 1000 °C y procesos de molienda repetida, que puede conducir a la contaminación por el reactivo u otras impurezas y dan como resultado la formación de impurezas en el límite del grano y con ello se lleva a generar bloqueo en la conducción iónica ⁴². Para superar estas desventajas, una serie de métodos químicos de síntesis han sido utilizados, estos métodos se caracterizan por la mezcla homogénea a escala atómica de materias primas, mejorando la difusión y garantiza una menor temperatura de síntesis. Además, el tamaño de partícula, la morfología de las partículas y el área de superficie puede hacerse controlable. Entre estos métodos están, el solución combustión, coprecipitación, sol-gel, complejación polimérica e hidrotermal, los cuales han despertado mucho interés debido a su simplicidad, versatilidad y facilidad de escalabilidad ⁹⁶. Como se ha mencionado anteriormente, el rendimiento de un SOFC depende en gran medida de la microestructura de los componentes de la celda y es un factor crítico para el desarrollo de los electrodos, debido a que la reacción electroquímica solo ocurre en la región del límite de la triple fase. Por lo tanto, aumentar la región de triple fase tanto como sea posible sería el punto clave para mejorar el rendimiento electroquímico a temperaturas de funcionamiento de celda más bajas. Un enfoque para lograrlo es optimizando la microestructura, disminuyendo el tamaño de partícula y mejorando la dispersión y homogenización para aumentar la superficie ⁹⁷.

En los últimos años, la síntesis por combustión se ha convertido en una técnica importante para la síntesis y procesamiento de materiales cerámicos avanzados, catalizadores, compuestos, aleaciones, intermetálicos y nanomateriales. Este método, debido a la alta liberación de energía en forma de calor durante la reacción química de oxidoreducción, se utiliza para producir materiales útiles. Dependiendo de la naturaleza de los reactivos: elementos o compuestos (sólidos, líquidos o gaseosos) y la exotermicidad (temperatura adiabática), la síntesis por combustión puede ser, una síntesis de autoropagación a alta temperatura; síntesis por combustión a baja temperatura, síntesis por solución combustión, gel combustión, sol-gel combustión, emulsión combustión, etc. los procesos de síntesis de combustión se caracterizan por altas temperaturas, rápidas velocidades de calentamiento y tiempos de reacción cortos, uso de equipos relativamente simples, formación de alta productos con alta pureza, estabilización de fases metaestables y formación de productos de prácticamente cualquier tamaño y forma son las otras ventajas de este método. Estas características hacen que la síntesis de combustión sea un método atractivo para la fabricación de materiales tecnológicamente útiles a menores costos en comparación con procesos cerámicos convencionales ⁹⁸.

El método de síntesis solución combustión se ha utilizado para preparar diferentes materiales para una variedad de aplicaciones tecnológicamente útiles con interesantes propiedades magnéticas, eléctricas, mecánicas, catalíticas, luminiscentes y ópticas con la deseada composición y estructura (espinelas, perovskitas, óxidos mixtos, etc.). Los pasos generales de este proceso comprenden en la preparación de un disolución acuosa de nitratos metálicos de alta pureza (> 99.9%) y combustibles orgánicos, para luego calentar a temperaturas superiores a 500 °C para la combustión. Las cantidades requeridas de combustibles orgánicos

para la combustión completa se calculan a partir de principio básico de balance de reacciones químicas. Las características del polvo cerámico obtenido, tales como el tamaño de cristalita, la superficie y la naturaleza de la aglomeración se rigen principalmente por la entalpía o la temperatura de la llama generada durante la combustión, que dependen de la naturaleza del combustible y la relación combustible-oxidante. La rápida generación de un gran volumen de productos gaseosos durante la combustión disipa el calor de la combustión y limitan el aumento de la temperatura, reduciendo así la posibilidad de sinterización parcial local prematura entre partículas primarias, la evolución del gas también ayuda a limitar el contacto entre partículas ⁹⁹. Para la síntesis por solución combustión se han utilizado diferentes combustibles orgánicos, urea, ácido cítrico, glicina y polietilenglicol, entre otros. Mangalaraja et al ¹⁰⁰⁻¹⁰³ han usado la síntesis por solución combustión durante muchos años para obtener óxidos de cerio dopados con tierras raras para aplicaciones de SOFCs y entre los diferentes combustibles orgánicos, encontraron que el ácido cítrico es un buen combustible para obtener materiales nanoestructurados de alta pureza, tamaño de partícula nanocristalino por este método.

A partir de la revisión y discusión bibliográfica, en este trabajo de tesis se propone diseñar y construir un prototipo de celdas tipo SOFC microtubular para temperaturas intermedias (500-600°C), autosportada sobre ánodo de óxido de níquel (NiO) y cerio dopado con gadolinio $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO), en una proporción del 65% de NiO y 35% de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) en porcentajes máxicos. Para la obtención de los tubos microtubulares se usará la técnica de conformado por extrusión directa con pistón, debido a sus ventajas, tales como fácil operación y simplicidad de los dispositivos ^{1,12,102,104}. Para realizar este método de conformado, se utilizará una formulación de pasta cerámica que se ha desarrollado en el

laboratorio de cerámicos avanzados y nanotecnología del departamento de ingeniería en materiales, de la Universidad de Concepción. Para generar ánodos con microestructura porosa, se utilizará α -celulosa como agente formador de poro que será ajustado, de tal forma que cumpla con los requerimientos mecánicos deseados y al mismo tiempo permita un adecuado flujo de gases. Para completar la fabricación de la celda SOFC, electrolitos densos de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) recubrirán el ánodo y este último se recubrirá con cátodo del composito de perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSFC) y $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, (CGO), en una proporción del 56% de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSFC) y 44% de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) en porcentajes máxicos.

Establecidos los materiales NiO–CGO, CGO, LSFC-CGO, el proceso de conformado y de recubrimiento para fabricar la celda SOFC, para consolidar sus microestructuras, se necesita realizar finalmente procesos de sinterización. La naturaleza de los materiales define sus propiedades intrínsecas, tales como el punto de fusión, el coeficiente de expansión térmica, propiedades magnéticas y eléctricas, entre otras, ya que están determinadas por su estructura a nivel atómico/molecular, producto de su composición y estructura interna, por lo tanto, son propiedades que no son susceptibles a cambios significativos por modificación de la microestructura. Por otro lado, la resistencia mecánica, la conductividad eléctrica y la porosidad, están ligadas a la microestructura, por lo tanto, el proceso de fabricación es fundamental para generar la microestructura adecuada con las propiedades esperadas.

La sinterización es un proceso ampliamente utilizado para la consolidación de polvos de materiales poli-cristalinos en la industria cerámica. Es un proceso activado térmicamente, que se lleva a cabo a temperaturas de entre 0.5 y 0.9 veces la temperatura de fusión del

material y cuya fuerza impulsora es la reducción de la energía superficial. La sinterización es una combinación de dos procesos: densificación y coalescencia, donde ambos mecanismos disminuyen la energía superficial pero de manera diferente. Mientras la densificación involucra mecanismos que tienen por objetivo eliminar la porosidad, es decir reducir la energía asociada a la superficie de las partículas; la coalescencia se relaciona con el crecimiento de grano, lo que involucra la reducción de energía superficial asociada a los límites de grano. Los diversos mecanismos de transporte de materia involucrado en el proceso de sinterización se clasifican de acuerdo a su capacidad de producir densificación, como se muestra en la (Figura 11). La difusión en los límites de grano y la difusión volumétrica desde los límites de grano hacia los poros (mecanismos 4 y 5 respectivamente) son los mecanismos de densificación más importantes en cerámicas policristalinas. Estos mecanismos no operan independientemente puesto que se genera una competencia entre los mecanismos de densificación y coalescencia, en la medida que avanza el proceso ¹⁰⁵.

1. Difusión superficial
2. Difusión volumétrica (desde superficie)
3. Transporte de vapor
4. Difusión de límite de grano
5. Difusión volumétrica (desde límite de grano)
6. Flujo plástico (movimiento de dislocaciones)

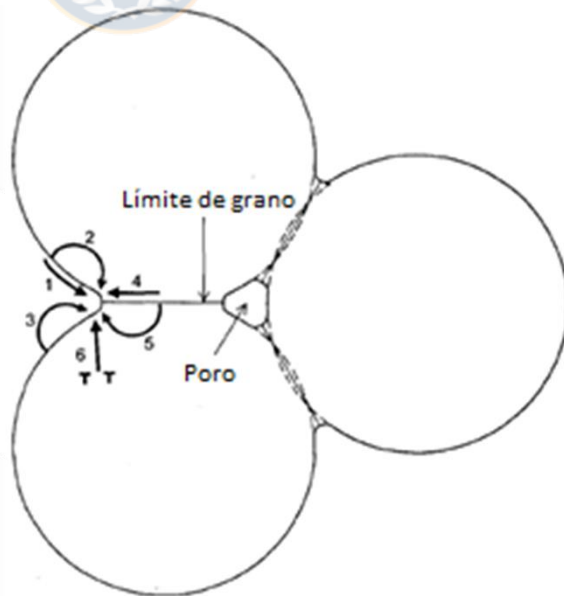


Figura 10. Mecanismos de transporte de materia durante las etapas de sinterización. Fuente: Extraída de referencia [104] ¹⁰⁵.

Debido a que el control de la composición y la microestructura de los composites son factores críticos para obtener mejor actividad catalítica y buen rendimiento en el electrodo. Una posible forma de incrementar dicho rendimiento, sería entonces incrementado el número de zonas de triple fase (TPB), la estabilidad de la microestructura y reduciendo las pérdidas del tipo óhmicas, lo cual se podría conseguir a partir de polvos precursores con menor tamaño de partículas, mejor homogenización y mejor dispersión, lo cual a su vez incidiría en las propiedades del material después del proceso de sinterización de los materiales. Para ello, además del procedimiento convencional que se utiliza para obtener los polvos precursores de electrodos, donde ambos componentes (conductor iónico y conductor electrónico), se mezclan en la forma de óxidos previamente sintetizados separadamente y luego sus mezclas requieren una gran cantidad de trabajo para igualar el tamaño de grano de ambas fases y mejorar la homogeneidad, para evitar la posible segregación de los constituyentes debido a distintas densidades, tamaño y forma de las partículas en el monolito. Se utilizará una ruta de síntesis basada en el método de solución combustión, capaz de generar polvos homogéneos de composites y microestructuras de electrodos adecuadas, se propone evaluar el efecto que tiene la forma de obtener los composites en las propiedades eléctricas y microestructurales de ánodo y cátodo, partiendo del método de solución combustión con ácido cítrico debido a su fácil escalabilidad industrial ^{106,107}:

- a. Síntesis en un solo paso (mezcla molecular), en la que proporciones estequiométricas de las sales precursoras (en el caso del ánodo para formar NiO-CGO, en el caso del cátodo para formar LSFC-CGO) y ácido cítrico [C₆H₈O₇] se utilizan para preparar directamente polvos cerámicos NiO-CGO y LSFC-CGO con el método de solución combustión.

- b. Síntesis en dos pasos, este es el método convencional, en la que proporciones estequiométricas de las sales precursoras (en el caso del ánodo para formar NiO, en el caso del cátodo para formar LSFC) y ácido cítrico [C₆H₈O₇] se utilizan para preparar directamente polvos cerámicos NiO y LSFC con el método de solución combustión, los cuales posteriormente se mezclan físicamente en las proporciones adecuadas con material de electrolito CGO, para formar el polvo cerámico NiO-CGO y LSFC-CGO.



2. HIPÓTESIS

Nanocompositos de NiO y CGO sintetizados a través del método de solución combustión en un solo paso, generarán polvo cerámico de ánodos para temperaturas intermedias entre 500°C y 600°C con mejores propiedades mecánicas y eléctricas comparadas respecto a las que se obtengan a partir de nanocompositos de NiO y CGO mezclados mecánicamente.

Nanocompositos de LSFC y CGO sintetizados a través del método de solución combustión en un solo paso, generarán polvo cerámico de cátodos para temperaturas intermedias entre 500°C y 600°C con mejores propiedades eléctricas comparadas con las celdas que se obtengan a partir de nanocompositos de LSFC y CGO mezclados mecánicamente.

Nanocompositos de NiO-CGO y LSFC-CGO obtenidos a través del método de solución combustión en un solo paso conducirán a celdas de combustible de óxido sólido microtubulares autosoportadas sobre ánodos para temperaturas intermedias entre 500-600°C con mejor comportamiento mecánico y mejor rendimiento eléctrico comparado con las celdas que se obtengan a partir de nanocompositos de NiO y CGO y LSFC y CGO mezclados mecánicamente.

3. OBJETIVOS DE TRABAJO

3.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un prototipo escalable de celdas de combustible de óxido sólido microtubulares autosoportadas sobre ánodo basados en NiO y CGO para temperaturas intermedias entre 500-600°C, con buen comportamiento mecánico y rendimiento eléctrico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudiar el efecto de las síntesis del nanocomposito precursor (NiO y CGO) en las propiedades microestructurales, mecánicas y eléctricas de ánodos basados en NiO-CGO (% masa 65:35) y NiO+CGO (% masa 65:35) para diferentes ciclos de reducción y oxidación.
2. Estudiar el efecto de las síntesis del nanocomposito precursor (LSFC y CGO) en las propiedades microestructurales y eléctricas de polvo cerámico de cátodo basado en LSFC-CGO (% masa 50:50) y LSFC+CGO (% masa 50:50).
3. Fabricar celdas microtubulares NiO-CGO (NiO+CGO)/CGO/LSFC-CGO (LSFC+CGO) mediante recubrimiento por spray para las capas de electrolito y cátodo.
4. Estudiar el rendimiento eléctrico de las celdas de combustible NiO-CGO (NiO+CGO)/CGO/LSFC-CGO (LSFC+CGO) mediante estudios de densidad de potencia para diferentes condiciones de flujo de combustible y ciclos de trabajo.

4. METODOLOGÍA

En este trabajo se fabricó un prototipo de celdas tipo SOFC microtubular para temperaturas intermedias entre 500 y 600°C, autosoportada sobre ánodo, basados en compositos para sus electrodos obtenidos mediante el método de solución combustión con citrato en un solo paso (mezclado a nivel molecular).

Componente	Material	Dimensión
Electrolito	$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$	< 50 μm
Cátodo	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3 - Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (50:50 % másico)	< 50 μm
Ánodo	$NiO - Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (65:35 % másico)	Espesor = 1.0 mm

Tabla 1. Características del prototipo de celda SOFC. Fuente: elaboración propia.

En aras de simplificar su nomenclatura, de ahora en adelante se utilizará el número identificador del polvo cerámico en algunos casos para diferenciar las rutas de síntesis. Los materiales que se sintetizaron son:

Identificador	Polvo cerámico	Método de síntesis
1	NiO	Solución combustión
2	$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (CGO)	Solución combustión
3	NiO-CGO (% másico 65:35)	Solución combustión
4	NiO-CGO (% másico 65:35)	Mezclado físico 1 y 2
5	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSFC)	Solución combustión
6	LSFC-CGO (% másico 56:44)	Solución combustión
7	LSFC-CGO (% másico 56:44)	Mezclado físico 5 y 2

Tabla 2. Polvos cerámicos sintetizados. Fuente: Elaboración propia.

Para el desarrollo de este prototipo, lo primero que se llevó a cabo fue la síntesis de los polvos cerámicos y su posterior caracterización. En el caso de los electrodos, al tratarse de materiales del tipo compuesto, se estudió el efecto que tiene la ruta de síntesis en la microestructura y propiedades eléctricas y mecánicas en monolitos, por lo tanto, para cada electrodo se prepararon dos materiales diferentes.

4.1 Síntesis de polvos cerámicos por solución combustión

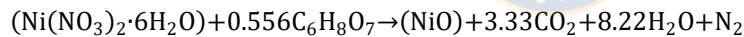
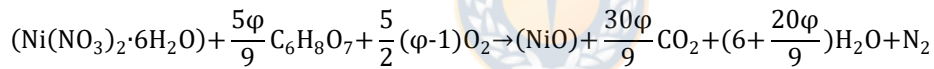
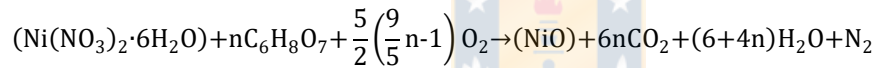
La síntesis por solución combustión es un método de bajo costo para la producción de numerosos de materiales a nivel industrial. Es un proceso versátil, simple y rápido, que permite la síntesis rápida de una variedad de materiales de tamaño nanométrico ¹⁰⁰⁻¹⁰³. El procedimiento experimental que se llevó a cabo fue el siguiente (Figura 12a-c, ver abajo):

1. Se masaron por separado las sales metálicas correspondientes a nitratos de iones metálicos necesarios, en las proporciones estequiométricas (reacciones se muestran debajo) de las sales precursoras y ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) y se disolvieron en agua bidestilada hasta formar una disolución completamente homogénea.
2. La disolución homogénea se transfirió a un crisol de alúmina y se colocó dentro de un horno (*Nabertherm, LT 40/12*) precalentado a $500^{\circ}C$ por 10 minutos hasta completar la reacción de combustión. La alta energía exotérmica que se genera durante la combustión, se manifiesta en una localizada temperatura alrededor de los $1100^{\circ}C$ ¹⁰⁸, con gran cantidad de gases liberados de N_2 , CO_2 y vapor de agua
3. La espuma cerámica que se obtuvo del proceso de combustión se llevo a un proceso de molienda suave en mortero ágata para formar el polvo cerámico.

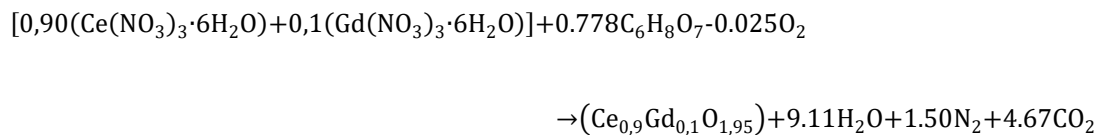
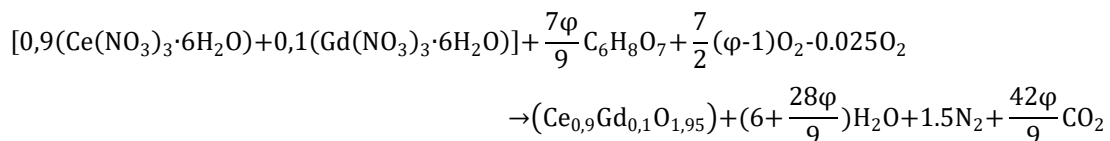
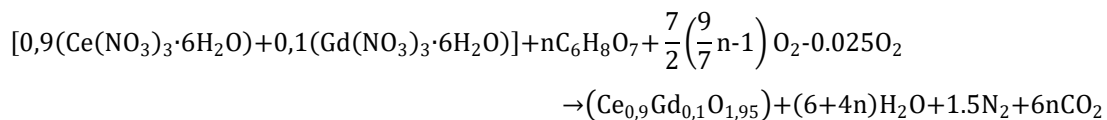
4. Finalmente, los polvos se calcinaron dentro de un horno (*Nabertherm, HT 16/16*) en atmosfera ambiente por 2 horas. Con la finalidad de obtener polvos cerámicos cristalinos.

En el caso del NiO, CGO y NiO-CGO, correspondientes al polvo cerámico 1, 2 y 3, respectivamente la temperatura de calcinación fue de 700°C. Mientras que en el caso del LSFC y LSFC-CGO correspondientes al polvo cerámico 5 y 6, respectivamente, se realizó una serie de calcinaciones a 800°C, 1000°C y 1200°C para diferentes muestras del mismo material.

Reacciones químicas para la síntesis de NiO



Reacciones químicas para la síntesis de CGO



Reacciones químicas para la síntesis de LSFC

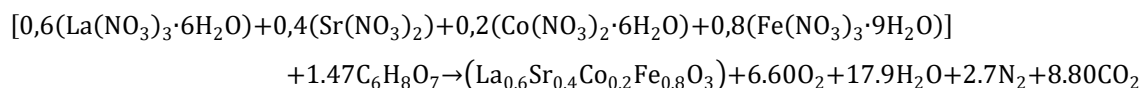
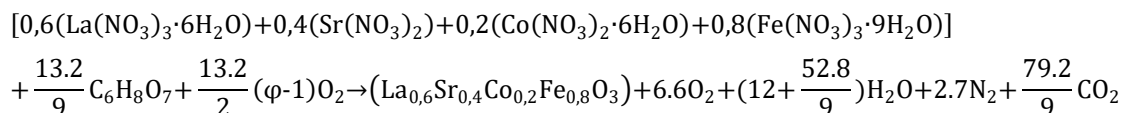
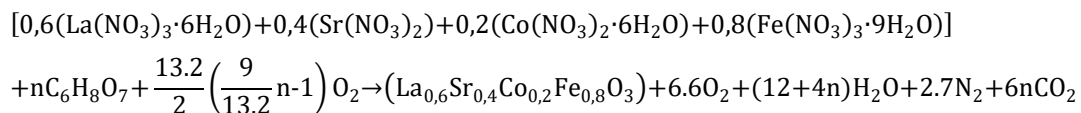


Figura 11. Síntesis de polvos cerámicos por solución combustión. a) NiO, b) CGO, c) LSFC.
Fuente: Elaboración propia

4.2 Síntesis de polvos cerámicos por mezclado físico

Los polvos cerámicos NiO-CGO y LSFC-CGO correspondiente a 4 y 7, respectivamente, se generaron mediante un mezclado físico, para este proceso los pasos correspondientes son:

1. En un recipiente de cerrado hermético se introdujeron los polvos cerámicos NiO y CGO, previamente sintetizados mediante método solución combustión, en las proporciones adecuadas y se adicionó etanol y bolas de ZrO_2 de 5 mm. Posteriormente esta mezcla, se llevó a un molino de bolas (*WiseMix® Ball Mill*) para ser mezclados por 12 horas bajo 250 rpm de rotación (Figura 13), finalmente se evaporó el etanol y con ello se obtuvo una mezcla de polvo cerámico NiO-CGO.
- D) En el caso del composito LSFC-CGO, se introdujeron los polvos cerámicos LSFC y CGO, previamente sintetizados mediante método solución combustión.



Figura 12. Mezclado físico en molino de bolas (*Wisemix Ball Mill®*). Fuente: Elaboración propia

4.3 Fabricación de Pastillas mediante sinterización

Para el estudio de las propiedades mecánicas, propiedades eléctricas y evolución de la microestructura después de 5 y 10 ciclos de óxido reducción, los polvos cerámicos NiO, CGO y NiO-CGO (3 y 4), calcinados a 700°C por 2 horas fueron presionados uniaxialmente en una matriz circular de 12 mm de diámetro, bajo una presión de 100 Mpa y sinterizadas a 1450°C por 12 horas en atmosfera ambiente en un horno (*Nabertherm, HT 16/16*).

4.4 Fabricación de Prototipo de celda microtubular SOFC

4.4.1 Preparación de pastas cerámicas de compositos de NiO y CGO

Para preparar la pasta cerámica, primero se mezcló polvo cerámico NiO-CGO 65/35 % en masa, con α -celulosa que es un agente formador de poros, en diferentes proporciones entre 0 y 40 % masa. Para garantizar un mejor proceso de mezclado, la mezcla de polvo cerámico y formador de poro a se llevó a un proceso de mezclado mediante molino de bolas, para lo cual se utilizó un molino de bolas (WiseMix® Ball Mill), con bolas de óxido de circonio de 5 mm de diámetro a 200 rpm por 12 horas, a la mezcla se le adicionó etanol para evitar la aglomeración de las partículas en las bolas de zirconio. Posteriormente el etanol se eliminó mediante calentamiento y la matriz de polvo precursor se conservó. En forma paralela se preparó una fase líquida de la pasta (Tabla 3), mezclando 1-octanol (solvente), N, N-dimetilformamida (DMF, solvente), dioctil phtalato (DOP, plastificante), ácido esteárico (dispersante) y etilcelulosa (aglutinante), mediante un agitador magnético con calentamineto a 70°C y 1200 rpm. A partir del polvo cerámico mezclado con formador de poro y la fase líquida se preparó la pasta cerámica, mezclando una cantidad adecuada de

polvo y el mínimo volumen de fase líquida necesario para humectarlo completamente y otorgarle las propiedades reológicas propias de un pseudoplástico, luego se llevó a un mezclado de alto corte a 50 rpm, temperatura ambiente y durante 15 minutos con un equipo Prep-Mixer® (marca Brabender®) provisto de “Roller blades”, lo cual contribuye a la homogenización de la pasta y elimina cualquier resto de material aglomerado (Figura 14).

Fase líquida		
Sustancia	Función	% masa
1-octanol	disolvente	73,63
N,N-dimetilformamida	disolvente	16,87
Diocil phtalato	plastificante	1,76
Ácido esteárico	surfactante	1,79
Etilcelulosa	aglutinante	5,96

Tabla 3. Formulación de fase líquida para pasta cerámica. Fuente: Elaboración propia

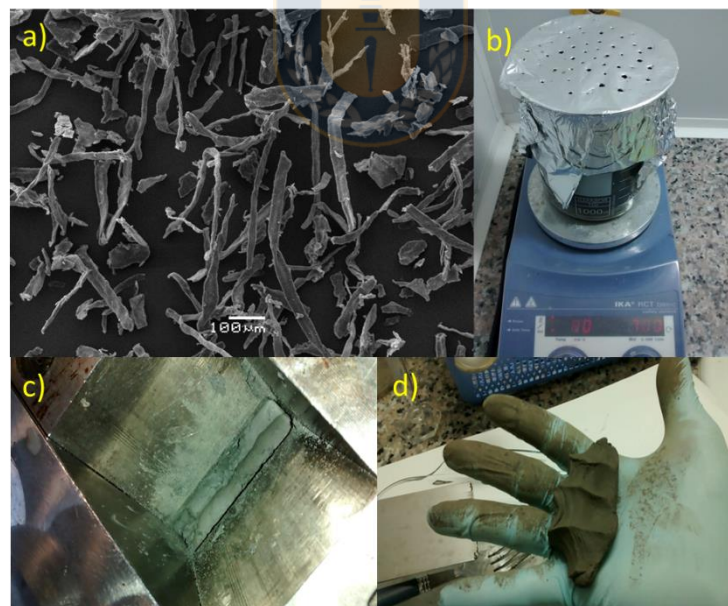


Figura 13. Proceso de fabricación de pasta cerámica. a) imagen de microscopía SEM del formador de poro, b) Proceso de mezclado de polvo cerámico y formador de poro, c) Proceso de mezclado de alto corte, d) Pasta cerámica. Fuente: Elaboración propia.

4.4.2 Conformado de ánodos microtubulares mediante extrusión.

El conformado por extrusión para la fabricación de los ánodos tubulares, se llevó a cabo en una extrusora de pistón constituida por un cañón (barril) de 20 mm de diámetro interno, dentro del cual se desliza el pistón por acción de un motor de corriente alterna (Siemens, 0.37 kW, 1380 rpm) ubicado en su extremo y el cual tiene un controlador de velocidad. La extrusora también consta de una boquilla (matriz) cónica de 40 mm de largo con un diámetro de entrada de 20 mm y uno de salida de 6 mm. La extrusión se llevó a cabo introduciendo en el cañón de la extrusora un volumen predefinido de pasta cerámica y manteniendo constante la velocidad del pistón a 3 cm/min. El tubo se recibió en una ranura semicilíndrica de un molde de teflón, que luego se cortaron consecutivamente cada 20 cm de longitud, después de detener y reiniciar la extrusión en cada corte. Los tubos extruidos y cortados se secaron en atmósfera de aire por 5 días a 50°C sobre el mismo molde de teflón, esto microtubos secos se les denominó (microtubos en verde) (Figura 15). Posteriormente para estudio de las propiedades mecánicas y evolución de la microestructura después de 5 y 10 ciclos de óxido reducción, los microtubos en verdes se llevaron a un proceso de sinterización a 1450°C por 12 horas en atmosfera ambiente en un horno (*Nabertherm, HT 16/16*).



Figura 14. Microtubos en verde para diferentes cantidades de formador de poros. Fuente: Elaboración propia

4.4.3 Recubrimiento cerámico de CGO y LSFC-CGO y tratamiento térmico

Las suspensiones cerámicas de electrolito y cátodo se prepararon mezclando el polvo cerámico CGO y LSFC-CGO, respectivamente con ácido poliacrílico (PAA) utilizado como dispersante y agua bidestilada ajustada a pH 10 con hidróxido de amonio (NH_4OH) como disolvente, posteriormente se adicionó disolución de alcohol polivinílico (PVA) como aglutinante, polietilenglicol (PEG, 200 g/mol) y glicerol como plastificante, 1-octanol como eliminador de burbujas, 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol etoxilato (TDE) como surfactante y agua bidestilada ajustada a pH 10 con hidróxido de amonio (NH_4OH) como disolvente (Tabla 4). El proceso de mezclado se realizó en un recipiente cilíndrico sellado en un molino de bolas (WiseMix® Ball Mill, con bolas de ZrO_2 de 5 mm de diámetro) a 200 rpm durante 12 horas. Las proporciones utilizadas de los anteriores componentes se optimizaron para garantizar que la viscosidad de la suspensión cerámica disminuya lo suficiente, parecida a la viscosidad del agua líquida para que no genere problemas en el sistema de recubrimiento por spray.

Sustancia	% masa
Polvo cerámico	35
Agua pH 10	35
Solución PVA	22
PEG 200	3
Glicerol	3
1-Octanol	0,2
TDE	0,1
Ácido poliacrílico	1

Tabla 4. Formulación de suspensión cerámica. Fuente: Elaboración propia

La suspensión cerámica de CGO se depositó sobre ánodos microtubulares usando un aerógrafo con diámetro de salida de 0.5 mm y un inyector con aire comprimido con una presión de aire a 50 psi. Para garantizar una mayor uniformidad y espesor de las capas de electrolito, se realizaron tres recubrimientos sobre microtubos en rotación a 200 rpm y durante 3 segundos. Los microtubos recubiertos se secaron en un horno a 40°C durante 12 horas. Finalmente, los ánodos microtubulares recubiertos fueron sinterizados a 1450°C por 12 horas, garantizando una buena adherencia y una capa densa de electrolito (> 95%). Posteriormente las semiceldas sinterizadas, se les realizó un proceso de recubrimiento con cátodo LSFC-CGO de la misma forma que se depositó la capa de electrolito. Finalmente los tubos fueron nuevamente llevados a un proceso de sinterización a 1200°C por 6 horas garantizando una buena adherencia de la capa de cátodo sobre el electrolito.

4.5 Procesos de reducción y oxidación de pastillas y ánodos microtubulares.

En una celda de combustible de óxido sólido, los procesos de reducción que se llevan a cabo en el ánodo permiten pasar desde el polvo cerámico precursor NiO a Ni metálico creando contracción en el material y aumentando la porosidad, el cual al volver a reoxidarse a NiO, genera una expansión en el material y con esto se generan zonas de estrés y fracturas. A medida que siguen ocurriendo posteriores ciclos de reducción y oxidación, se genera una evolución en la microestructura del cermet Ni-CGO, producto de la aglomeración (coarsening) del Ni metálico, debido a su baja temperatura de sinterización, generando con ello una mayor desconexión de la red y perdiendo de esta forma rendimiento, al generar mayor polarización y disminuir la zona TPB. Para simular este proceso de oxido reducción,

se sometieron tanto pastillas como microtubos de ánodos a 0, 5 y 10 procesos de reducción y oxidación. El procedimiento que se siguió fue el siguiente:

Dentro de un tubo de cuarzo se introdujo muestras de pastillas y microtubos de NiO-CGO 65/35 % masa (3 y 4), el cual a su vez se colocó dentro de un horno tubular y conectó a la red de gases, garantizando el control de la atmósfera. Posteriormente, se comenzó un proceso de calentamiento hasta 600°C que es la temperatura máxima propuesta para el prototipo SOFC, durante el proceso de calentamiento se hizo pasar un flujo de 100 mL /min N₂(g) desde los 100 °C para garantizar un proceso de purga en el sistema. Cuando la temperatura alcanzó los 600°C, se esperó 30 minutos para garantizar que la muestra alcanzara un equilibrio térmico y posterior a ello se hace un proceso de reducción, para ello se hace pasar a razón de 100 mL/min H₂(g) durante 12 horas de tal forma que se garantice la reducción completa de la muestra, inmediatamente después se hizo un proceso de purga con un flujo de 100 mL /min N₂(g) por 1 hora para eliminar cualquier residuo de vapor de agua. Pasada esta primera etapa, se comenzó con los ciclos de reducción-oxidación, los cuales consisten en hacer pasar a través del sistema:

- Flujo de 100 mL/min H₂(g) durante 5 horas,
- Posteriormente un flujo de 100 mL/min N₂(g) durante 1 hora.
- Luego un flujo de 200 mL/min de Aire durante 5 horas.
- Finalmente se cierra el ciclo un flujo de 100 mL/min N₂(g) durante 1 hora nuevamente.

Este proceso se llevó a cabo de forma seguida hasta completar 5 y 10 ciclos de reducción-oxidación. Como se busca estudiar la evolución de la microestructura y las propiedades eléctricas, respecto al sistema sin ciclos de reducción-oxidación (NiO-CGO, material de

partida), fue importante garantizar que la última parte del 5 y 10 ciclo siempre cerrara con el proceso de oxidación extra, que consistió en hacer pasar nuevamente un flujo de de 200 mL/min de Aire por 6 horas a 600°C y 6 horas más durante el proceso de enfriamiento de la muestra a temperatura ambiente.

4.6 Técnicas de caracterización de polvos cerámicos y monolitos

4.6.1 Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) se utilizó para cuantificar las fases y los elementos presentes en las muestras calcinadas de polvo cerámico, fue llevada a cabo con el espectrómetro ZSX PRIMUS II de Rigaku, para ello las muestras de polvo cerámico, aproximadamente 10 g cada una fue compactada aplicando presión uniaxial para formar un pastillass (Figura 16). El análisis semi-cantitativo se realizó con el software SQX. Este programa se basa en barridos de series espectrales, las cuales son optimizadas por resolución espectral (por elección del cristal colimador) más que por sensibilidad. Los picos de los elementos son identificados y las tasas de cuentas del fondo son sustraídas automáticamente. El programa aplica acercamientos teóricos de “parámetros fundamentales” usando la información desde la física de los rayos X, para calcular matrices (de corrección) individuales para cada elemento detectado en la muestra. El procedimiento sigue un iterativo proceso el cual finalmente produce la concentración del elemento. En la espectroscopía de FRX por dispersión de longitud de onda, la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones es una medida proporcional a la concentración de los elementos presentes.

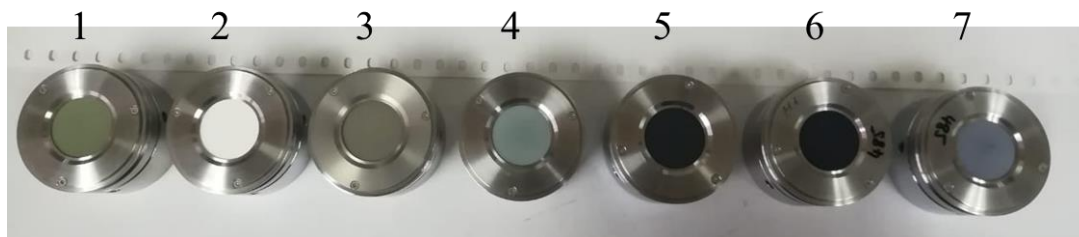


Figura 15. Muestras preparadas para caracterización por XRF. Fuente: Elaboración propia

4.6.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, XRD de sus siglas en inglés X-Ray diffraction es una técnica muy utilizada en la caracterización de materiales cristalinos, debido a que permite la identificación y cuantificación de las fases presentes, la determinación precisa de los parámetros de red, determinación de las propiedades microestructurales, determinación de las orientaciones cristalográficas. El análisis DRX fue usado para caracterizar la naturaleza cristalina y la pureza de las fases presentes en cada uno de los polvos cerámicos sintetizados y en los monolitos preparados mediante proceso de sinterización, así como su evolución después de aplicar 5 y 10 ciclos de oxido-reducción. Estas medidas se llevaron a cabo un difractor BRUKER, D4 ENDEAVOR model, 40kV, 20mA y 0.1542 nm Cu-K α como fuente de rayos X. Los datos DRX fueron recogidos en el rango de 20° hasta 80°, con pasos de 0.02° con un tiempo de conteo de 1 segundo por paso. La información microestructural fue obtenida del refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X usando el software Materials Analysis Using Diffraction (MAUD)¹⁰⁹⁻¹¹¹ y un estándar de referencia de Corindon A13-B73 provisto por Bruker como estándar externo para determinar los parámetros del instrumento¹¹². El método Rietveld de ajuste no lineal por mínimos cuadrados, tiene como objetivo el mejor ajuste entre el perfil experimental y uno calculado con base en las intensidades de los picos después de un integro refinamiento de parámetros dado por el

método ¹¹³. La calidad y confiabilidad del análisis Rietveld fue cuantificado con el ajuste de la suma ponderada de los mínimos cuadrados, Rwp y la bondad de ajuste (GoF por sus siglas en inglés y referida muchas veces como Chi-cuadrado) ¹¹⁴. De aquí $GoF = Rwp/R_{exp}$ un $GoF = 1$, significa un ajuste perfecto.

4.6.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM y STEM)

En la microscopía de transmisión haces de electrones de alta energía son dispersados elásticamente por el campo de potencial positivo de los núcleos atómicos de la muestra bajo estudio, del fenómeno de la dualidad onda-partícula resulta finalmente que los haces son difractados. La estructura, la morfología, el tamaño y los planos cristalinos fueron examinados bajo microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes y el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) se obtuvieron con los microscopios de transmisión JEOL 2010F y microscopio de alta resolución, FEI TITAN G2 80-300 a 300 keV, este último también se usó en el modo STEM usando campo oscuro anular de altos ángulos HAADF. Para llevar a cabo esta caracterización las muestras de polvo cerámico, fueron preparadas por dispersión en una mezcla etanol/agua 50/50 % volumen, usando ultrasonido para mejorar la dispersión, finalmente las muestras dispersadas se depositaron sobre una grilla de cobre cubierta con carbono. La información de las imágenes se obtuvo al realizar una Transformada Rápida de Fourier (FTT) sobre la imagen de transmisión de electrones de alta resolución (HR-TEM). Una máscara se aplicó al espectro resultante en orden de seleccionar una familia de planos en particular, así como su desplazamiento de campo asociado (correspondiente a una intensidad difusa alrededor de la región de Bragg). Mediante la herramienta de Transformada Inversa (IFTT), se consiguió una imagen donde se aisló una dirección cristalográfica en la partícula ¹¹⁵.

4.6.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microestructura de pastillas y microtubos sinterizados a formados a partir de polvos cerámicos (3,4) antes y después de 5 y 10 ciclos de óxido reducción, las láminas de polvos cerámicos (6 y 7), así como el prototipo de celdas SOFCs, fue caracterizada mediante microscopio de barrido electrónico, SEM de sus siglas en ingles Scanning Electron Microscopy y la identificación química elemental fue realizada mediante Dispersión de Energía de Rayos X, para ello se utilizó un microscopio JSM-6380LV y las muestras se cortaron en forma transversal. Se utilize el detector de back-scattering (BS) para visualizar las diferentes fases presentes en las muestras.

4.6.5 Propiedades Mecánicas

La dureza, H_v , es la resistencia a la formación de huellas localizadas en una superficie por un nanoindentador normalizado de una geometría determinada, (puntas de pirámides de diamante tipo Vickers), en unas condiciones también normalizadas. Los polvos cerámicos 1, 2 3 y 4 calcinados a 700°C por 2 horas fueron presionados uniaxialmente en pastillas con un espesor aproximado de 2 mm y con un diámetro de 12 mm y sinterizadas a 1500°C por 12 horas. Las muestras sinterizadas fueron cuidadosamente pulidas con pasta de diamante hasta producir un acabado tipo espejo. La dureza Vickers de las muestras pulidas fue medida a temperatura ambiente por el microdurómetro marca STRUERS. En los ensayos de indentación, se llevó a cabo para tres cargas diferentes 4.90, 9.80 y 19.61 N aplicados por un tiempo de 10 segundos. En este test, por cada carga se realizaron 10 identaciones a temperatura ambiente. La microdureza se determinó por la razón de la carga aplicada definida

geométricamente vía la impresión dejada por el contacto del indentador con la superficie de la muestra usando la relación

$$H_V = 1854.4 \left(\frac{P}{d^2} \right) \text{ en GPa}$$

Donde H_V es la dureza Vickers en (GPa) sin grietas, P es la carga en (N) y d es la longitud diagonal de la indentación en (mm). Se realizó este ensayo solamente sobre las muestras antes mencionada, porque se busca desarrollar un prototipo de celda microtubular SOFC soportada sobre material de ánodo, siendo las muestras 3 y 4 la correspondiente al material de ánodo. En el caso del ánodo microtubular la propiedad mecánica que se determinó fue la resistencia a la flexión. Para ello ánodos en verde con diferentes proporciones de agente porógeno, se llevaron a un proceso térmico de sinterización a 1450°C por 12 horas en atmosfera ambiente. Para ello se utilizó una maquina de ensayo universal Zwick/Roell MPMS S0303, Test Control II 2.5 kN. Las muestras fueron posicionadas en un soporte a una distancia de 20 mm y se utilizó una velocidad de carga de 1.0 mm/min hasta la fractura del material. El módulo de ruptura, de sus siglas en ingles Modulus of Rupture (MOR), se calculó por el método de los tres puntos (Figura 17).

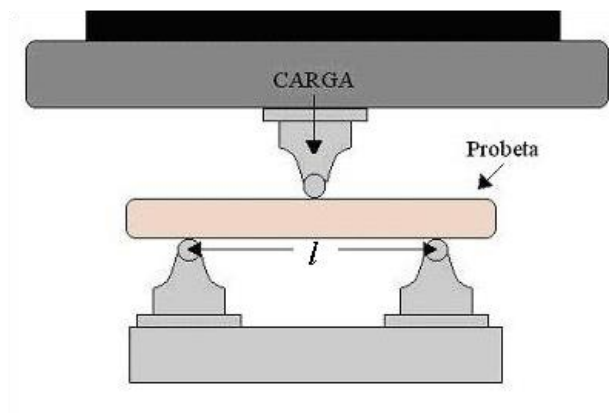


Figura 16. Esquema del ensayo de flexión de 3 puntos. Fuente: Elaboración propia

Se realizó este ensayo para microtubos con diferentes cantidades agente porógeno, etapas del proceso en verde y sinterizado. La resistencia a la flexión se calcula en base a la siguiente relación:

$$\sigma_F = \frac{8FLD_E}{\pi(D_E^4 - D_I^4)}$$

Donde F es la fuerza en (N) medida cuando se produce la fractura, L representa la distancia entre los apoyos (mm), D_I y D_E son el diámetro interno y diámetro externo respectivamente.

4.6.6 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de los compositos NiO-CGO 65:35 % masa (3 y 4), sintetizado a través de las dos rutas, se llevó a cabo mediante espectroscopía de impedancia electroquímica en aire, usando un la configuración de dos electrodos. Para esta caracterización, a cada uno de los pastillas sinterizadas a 1450°C, se les depositó pasta de plata en la superficie completa de ambos lados y posteriormente fueron llevados a un proceso de curado a 600°C, luego la pastilla recubierta con plata, se ubicó entre dos electrodos, garantizando una resistencia menor de 1 ohm a temperatura ambiente entre la cubierta con pasta de plata y los hilos conductores de plata. Para obtener los espectros de impedancia, se utilizó un equipo BP-300 bipotenciostato/bigalvanostato equipado con EIS y el espectro fue recolectado desde 1 Hz hasta 3 MHz con una amplitud de 0.5 V. Las temperaturas de trabajo fueron desde los 200°C hasta 700°C.

Las propiedades eléctricas de los compositos LSFC-CGO 56:44 % masa (6 y 7), sintetizado a través de las dos rutas, también se llevó a cabo mediante espectroscopía de impedancia electroquímica en aire, usando la configuración de dos electrodos en celdas simétricas del

tipo LSFC-CGO/CGO/LSFC-CGO. Para esta caracterización suspensiones cerámicas de LSFC-CGO preparadas por las dos rutas de síntesis, se depositaron sobre ambos lados de una pastilla de electrolito CGO sinterizado y densificado más del 95%. Posteriormente, las pastillas se llevaron nuevamente a sinterización a 1200°C durante 6 horas para sinterizar las capas depositadas de electrodo, posteriormente estas celdas simétricas, se ubicaron entre dos electrodos, garantizando una resistencia menor de 1 ohm a temperatura ambiente entre la superficie del electrodo LSFC-CGO y los hilos conductores de plata. Para obtener los espectros de impedancia, se utilizó un equipo BP-300 bipotenciostato/bigalvanostato equipado con EIS y el espectro fue recolectado desde 100 mHz hasta 1 MHz con una amplitud de 0.1 V. Las temperaturas de trabajo fueron desde los 500°C hasta 800°C.

4.6.7 Caracterización eléctrica de celda de combustible SOFC

Para evaluar el rendimiento eléctrico de la celda SOFC, se realizó un circuito adecuado para la medición de las curvas de corriente (I) vs Voltaje (V), corriente (I) vs Potencia (W). Para este propósito, se utilizaron cables de plata como colectores de corriente enrollados en forma de solenoides y pasta de plata para mejorar la conectividad con el cátodo y ánodo, después de la aplicación de la pasta de plata esta fue curada térmicamente para garantizar un curado del material. Posteriormente, la celda con hilos conductores se ubicó dentro del horno y se selló con ayuda de sellantes cerámicos a tubos de alúmina que sirven de soporte y ductos para el suministro de hidrógeno gaseoso $H_2(g)$ como combustible al interior de la celda (ánodo) y para la salida de los productos en este caso vapor de agua $H_2O(g)$. Terminado el proceso de sellado la celda, se redujeron in situ a 600°C siguiendo procedimiento previamente expuesto. Luego, se conectó las salidas de los electrodos de la celda, con los sistemas de recolección de datos eléctricos, para medir el voltaje de circuito abierto (OCV),

curvas de voltaje vs corriente bajo diferentes flujos de hidrógeno (H_2 , 20; 40 mL/min) a 500, 550 and 600°C, respectivamente.



5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO) Y ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON GADOLINIO ($Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$)

Convencionalmente, los monolitos para ánodo basados en cermets Ni/CGO se preparan por el método de mezcla mecánica de polvos precursores de NiO y de CGO y para posteriormente realizar el proceso de conformado y sinterizar el extruido, para finalmente ser reducido. A pesar de ser un método simple y que permite el control de la composición, este método depende en gran medida de las características de los materiales (polvo cerámico) de partida y de la ruta de procesamiento. Como resultado, la distribución no es uniforme, produciendo microestructuras no homogéneas que tienden a terminar en un ánodo de bajo rendimiento. El crecimiento de los granos (especialmente NiO), debido a la sinterización es un problema importante ya que conduce a la disminución de las regiones de TPBs, baja percolación entre las fases y finalmente a la pérdida del rendimiento. En general, luego de los procesos de sinterización y reducción, las partículas pequeñas tienden a aglomerarse alrededor de las partículas más grandes y formar una red continua entre ellas. Por lo tanto, se esperaría que partículas de NiO con tamaños menores a las del material de electrolito, conduzcan a materiales con una mayor conductividad, y viceversa, partículas muy pequeñas de electrolito tenderían a aglomerarse alrededor de partículas grandes de NiO, creando una aislación de estas últimas. Sin embargo, esto en realidad está determinado más que por el tamaño de las partículas primarias, está determinado por el tamaño de los aglomerados de las partículas y en el caso de partículas primarias muy pequeñas, estas tienden a formar aglomerados del orden de los micrómetros y son muy difíciles de separar en procesos de mezclado ⁴².

No obstante, este problema puede ser resuelto con el uso de materiales nanopulvos con una buena dispersión de las partículas de NiO dentro de una matriz cerámica de CGO. El método

de solución combustión, garantiza la calidad en la obtención de los nanopolvos con características importantes como forma, tamaño, extensión de la aglomeración, y pureza que conducen a una alta dispersión con uniformidad en la fabricación de las componentes SOFCs.

Uno de las primeras caracterizaciones que se realizó fue la correspondiente a la fluorescencia de rayos X, cuyos resultados se muestran en la tabla 5. Se observa que tanto en los polvos NiO, CGO como en los compositos NiO-CGO correspondientes al material 3 y 4, el contenido de las fases NiO y CGO es similar al valor nominal, lo que concuerda con lo que predice en la estequiometría de partida 65/35 % en masa. Por otro lado, se calculó la relación estequimétrica en moles entre Gd y Ce para el material 2, 3 y 4 y en cada uno de ellos, el valor encontrado estuvo muy cercano al valor nominal de 0.1 y 0.9 moles, respectivamente, demostrando de esta forma la eficiencia del método para obtener este tipo de materiales.

Identificador	Sistema	Fases	Elementos	% moles		% masa	
				Nominal	Experimental	Nominal	Experimental
1	NiO	NiO			100	99.9
2	CGO	CGO	Ce	0.9	0.906	100	99.7
			Gd	0.1	0.094		
3	NiO-CGO	NiO			65	64.6
		CGO	Ce	0.9	0.905	35	35.3
4	NiO+CGO	NiO			65	65.6
		CGO	Ce	0.9	0.910	35	34.4
			Gd	0.1	0.090		

Tabla 5. Resultados de XRF de polvos cerámicos de ánodo y electrolito calcinados a 700°C. Fuente: Elaboración propia.

Todos los resultados expuestos en la tabla fueron calculados, eliminando de la ecuación, algunas trazas de impurezas que había en el espectro de fluorescencia de rayos X, que puede

ser visto como el margen de error de la semi-cuantificación, debido a que no superaban en ninguno de los casos el 0.3 y en su mayoría siempre correspondían a óxidos de silicio y aluminio, materiales siempre presentes en la estructura de los hornos donde se llevó a cabo los procesos de calcinación y/o sinterización.

Las fases cristalinas presentes en las muestras se determinan por difracción de rayos X. Los patrones de difracción de rayos X de los polvos cerámicos NiO, CGO y compositos NiO-CGO (3 y 4) calcinados a 700°C se muestran en la Figure 18.

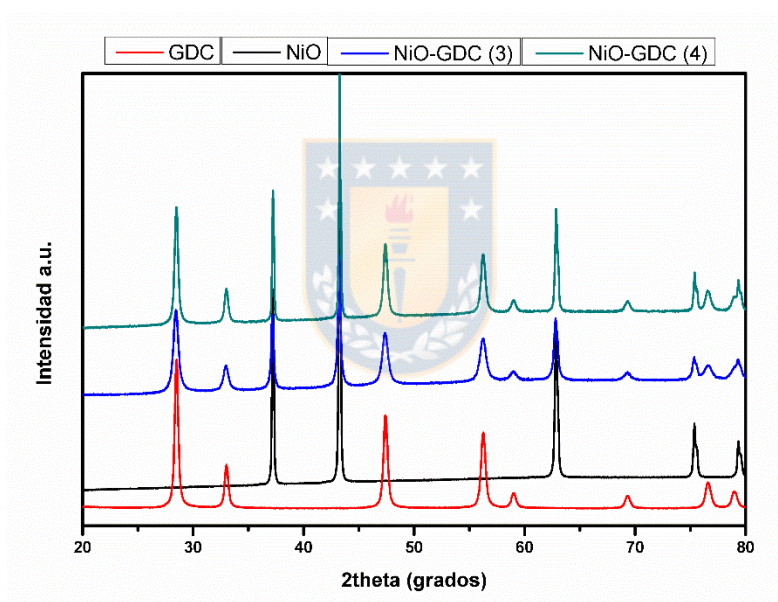


Figura 17. Patrones de difracción de NiO, CGO y NiO-CGO 65/35 % en masa (3 y 4).

Las fases presentes en estos patrones de difracción se identificaron por la técnica search-match usando la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Para todas las muestras, no se observan rastros de fases que contengan carbono, nitrógeno e hidrógeno, los cuales fueron eliminados completamente del proceso de síntesis y calcinación. Asimismo, las únicas fases presentes corresponden a fases con estructura cúbica para el NiO

(JCPDS No.:78-0643) y con estructura tipo fluorita para el CGO ($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ No.: 75-0161), pertenecientes ambas estructuras al grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, lo que indica inicialmente que durante el proceso de calcinación todo el níquel se encuentra en la forma de óxido de níquel NiO, por otro lado, no se observan picos de difracción para la fase de óxido de gadolinio(III) Gd_2O_3 , descartando con ello que se forme dicha fase, lo que inmediatamente nos muestra que el Gd^{3+} entra a la red del óxido de cerio(IV) para formar la fase CGO ($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$).

Debido a que la ruta de síntesis para el polvo NiO-CGO (3), consiste en colocar todos los cationes metálicos en una misma disolución y hacer combustión para garantizar un mezclado a nivel atómico, se usó esta técnica de caracterización para estudiar la posibilidad de dopaje no deseado, para ello se introdujo un patrón interno (en este caso se trató de silicio) en las muestras al momento de su preparación para la técnica XRD y posteriormente fue corregido cualquier desplazamiento producto de errores sistemático que se pudieran haber introducido al momento de preparar la muestra, sin embargo, luego se analizaron los nuevos patrones de difracción corregidos y compararlos con el correspondiente a NiO y CGO puros, no se observaron cambios apreciables en cuanto a la posición de los picos de difracción del NiO y tampoco del CGO, con lo que se puede asumir que el Ni^{2+} , no entraría a la red del CGO, ya que no existe un corrimiento hacia ángulos mayores en caso de que entrara a ocupar una posición del catión Ce^{4+} y tampoco existe un corrimiento hacia la izquierda en caso de entrar en los espacios tetraédricos de la estructura fluorita lo que aumentaría los parámetros de red del CGO ¹¹⁶⁻¹¹⁸ (Figura 19, ver abajo). Este efecto se puede apreciar claramente, al comparar los patrones de difracción del CGO, respecto al óxido de cerio (IV) CeO_2 , en el que la sustitución de los cationes Ce^{4+} por cationes Gd^{3+} , al ser de mayor radio iónico,

generan un incremento en el parámetro de red, la cual sigue manteniendo su estructura de fluorita (Figura 20, ver abajo).

Por otro lado, se puede apreciar en los patrones de difracción, a simple vista una mayor intensidad y menor anchura de los picos correspondientes a la fase NiO, respecto a la fase CGO, esto da una idea sobre el crecimiento de las fases en los polvos cerámicos, así un mayor tamaño de cristalita o mayor cristalinidad en la primera fase antes mencionada es predecible. Para corroborar esta información, calcular los parámetros de red y determinar la cuantificación de las fases, el refinamiento Rietveld fue el siguiente paso lógico para evaluar todas estas variables en las fases puras y en los composites. Este método ampliamente utilizado para análisis cuantitativo, donde los ajustes del perfil se realizan considerando modelos isotrópicos de deformación por tamaño y se supone que la forma del pico es una función pseudo-Voigt con asimetría implementados en el software MAUD¹⁰⁹⁻¹¹², en el que el Rwp y GOF son menores al 10 % y alrededor de 1, respectivamente.

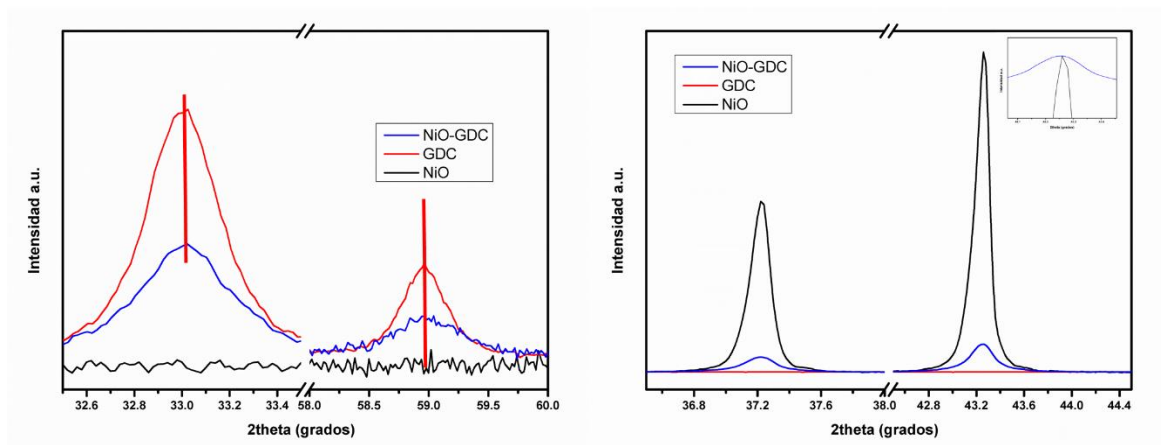


Figura 18. Ampliación de una parte de los patrones de difracción de NiO, CGO y NiO-CGO. Fuente: Elaboración propia.

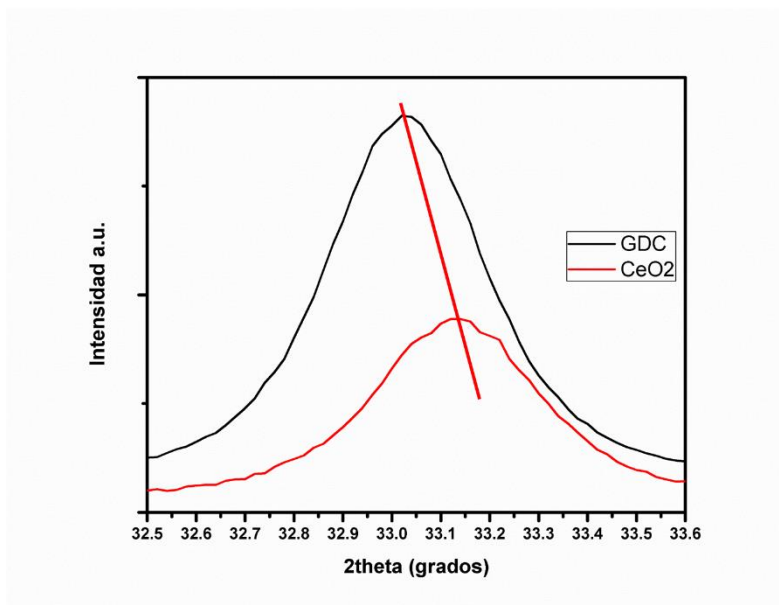


Figura 19. Ampliación de una parte de los patrones de difracción de CGO y CeO₂. Fuente: Elaboración propia.

Los resultados de este refinamiento para las cuatro muestras de polvos y sus fases previamente identificadas se resumen en Tabla 6.

Material	Parámetros						
	R _{wp}	GOF	Phase	wt. %	D (Å)	parametro red	Microdeformación
NiO	2.53	3.23	NiO	100	2039.78	4.1781	0.00055
CGO	5.00	2.55	CGO	100	386.70	5.4207	0.00118
NiO-CGO (3)	2.34	1.96	CGO	33.98	245.30	5.4169	0.00191
			NiO	66.01	609.50	4.1781	0.00000
NiO-CGO (4)	2.43	1.99	CGO	32.98	391.90	5.4203	0.00125
			NiO	67.02	2281.10	4.1780	0.00050

Tabla 6. Resultado del refinamiento mediante método Rietveld para NiO, CGO, NiO-CGO (3 y 4). Fuente: Elaboración propia.

Los valores del porcentaje de cuantificación de las fases para NiO-CGO (3 y 4) son consistentes con las proporciones iniciales en que fueron preparados (65% NiO-35%CGO) y el parámetro de red de las fases fue de 4.1781 Å para NiO en la muestra pura, 4.1781 Å y

4.1780 Å para la misma fase en el composito NiO-CGO 3 y 4 respectivamente, mientras que este parámetro de red fue de 5.4207 para CGO en la muestra pura, 5.4169 Å y 5.4203 Å para la misma fase en el composito NiO-CGO 3 y 4 respectivamente, los cuales al compararlos entre sí y con los parámetro de red JCPDS $a_{\text{NiO}} = 4.1790 \text{ Å}$, $a_{\text{CGO}} = 5.4180 \text{ Å}$, confirman lo que anteriormente se había postulado al no existir corrimiento en el espectro de difracción de rayos X, es decir, que no existe una disolución sólida entre las fases, o por lo menos esta no es apreciable con las técnicas de caracterización utilizadas, de igual forma se puede apreciar la microdeformación en la fase del CGO que en todas las fases es muy similar, correspondiente al efecto que tiene el catión Gd^{3+} sustitucional en la estructura tipo fluorita de CeO_2 . Por otro lado, es importante destacar, que los valores promedios de tamaño de cristalita calculados para ambas fases difieren entre ellas en un orden de magnitud, con alrededor de 200 nm y 40 nm para NiO y CGO respectivamente, algo que se ve claramente se conserva en el composito generado por mezclado físico NiO-CGO (4), que demuestra claramente que este método no tiene la energía suficiente para disminuir los tamaños de cristalitas (partículas), si ayuda a la homogenización de las dos fases y podría separar agregados en el mejor de los casos. A su vez, tal crecimiento de los tamaños de cristalita para ambas fases en el composito de NiO-CGO (3) obtenido desde la síntesis por combustión no se observan, siendo del orden de 60 nm y 20 nm para NiO y CGO respectivamente. Si bien, se generan fases cristalinas, el tamaño de las mismas no se incrementa en tanta magnitud, siendo en ambos muy inferior a las fases puras, por lo que es claro que en el proceso de formación de las fases, existen procesos que inhiben el crecimiento sin control de cada una de ella, especialmente de la fase NiO, por lo que se espera con ello mediante muestras de polvos cerámicos con una mejor dispersión de las mismas y por lo tanto una microestructura más homogénea, uno de los factores claves en este trabajo, y con ello el crecimiento de las

partículas de Ni se vería obstaculizado y se obtendría una distribución homogénea de las partículas metálicas dentro de la matriz cerámica ¹¹⁹.

El estudio de los polvos sintetizados por microscopía de transmisión electrónica TEM, HR-TEM y STEM, permitió visualizar la morfología, las fronteras de las cristalitas y las distancias interplanares, las cuales fueron calculadas usando el software Gatan Digital Micrograph (GDM) e indexadas con las referencias JCPDS de las fases respectivas. La Figura 21 (c-d) muestra las micrografías TEM de polvo NiO calcinado a 700°C, en ella se puede observar la morfología de este polvo, el cual está compuesto por partículas engrosadas y sinterizadas, del orden de los 0.5 micrometros en promedio, siendo cada una de ellas en algunos casos la unión de varias partículas de menor tamaño del orden de los 100 y 200 nm en promedio, que se funden y se encuentran unidas unas a otras formando un aglomerado, que difícilmente se puede romper aplicando el procedimiento de mezclado en molino de bolas.

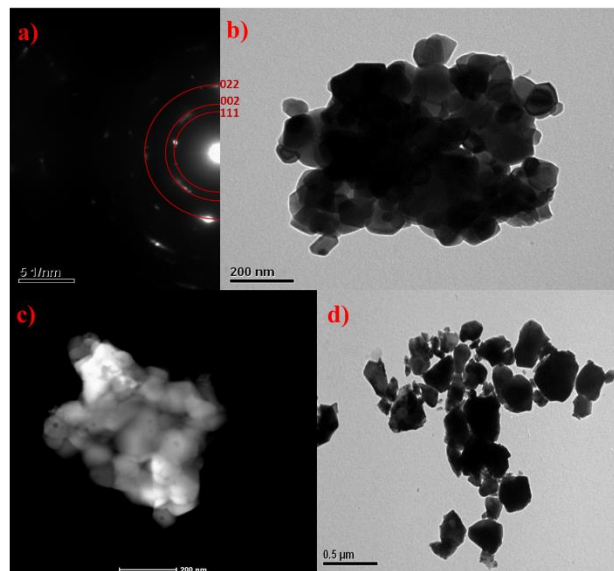


Figura 20. Micrografías TEM, STEM y Patron SAED para NiO calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.

De igual forma, se observa que las partículas no presentan porosidad a la vista y mas bien se tratan de cristales muy lisos y bien formados con un alto crecimiento, donde los pocos espacios se resumen a los vértices de unión entre partículas, de acá se puede constatar con los valores de área de superficial obtenido mediante isothermas de adsorción, donde el valor de área específica es del orden de $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$. De igual forma contrastando estos resultados con los valores de tamaño de cristalita obtenido por XRD se podría decir que cada partícula es una cristalita completamente y que efectivamente pueden ser del orden de los 200 nm en promedio. En la misma Figura, se pueden observar los patrones de difracción electrónica de área seleccionada (SAED) los cuales fueron obtenidos por la cámara con dispositivo de carga acoplada (CCD) usando el GDM. Este patrón de difracción es el típico patrón obtenido para partículas grandes y muy cristalinas, con cristales de gran tamaño, donde es tanto el ordenamiento de los cristales y la extensión de cada uno de ellos, que hay pocos puntos de difracción (prueba de cristalinidad). Se identificaron los planos cristalográficos del NiO (rojo), los cuales coinciden con los planos cristalográficos NiO (111), NiO (200) y NiO (220), cuyas distancias interplanares (d_h) se calcularon del espacio recíproco y correspondieron a 2.414, 2.110 y 1.478 respectivamente y que concuerdan exactamente con los valores indexados en la (JCPDS No.:78-0643). La Figura 22 corresponde a micrografías TEM de alta resolución HR-TEM del mismo material NiO. En ellas, se observan claramente las estructuras internas de los cristales a escala atómica lo que confirma la alta cristalinidad. Un aspecto importante es el examen de la superficie e irregularidades en la región límite que proporcionan información sobre las características de transformación de las fases. Las interfaces son de importancia fundamental en la tecnológica de materiales policristalinos debido a que sus propiedades tanto eléctrica como mecánica, dependen en gran medida de

las características interfaciales. Las imágenes fueron obtenidas aplicando la transformada rápida de Fourier (FFT) de la zona delimitada por el rectángulo.

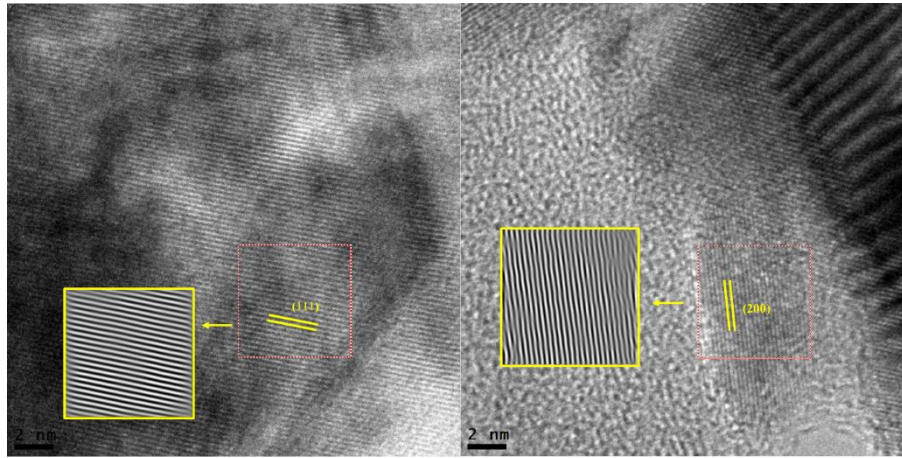


Figura 21. Micrografías HR-TEM con las fases indexadas para NiO calcinado a 700 ° C. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 23 (c-d) muestra la micrografías TEM de polvo CGO calcinado a 700°C, la morfología de este polvo, es totalmente diferente a la observada en el NiO, en esta se pueden observar que las partículas que forman este polvo, son más delgadas y en forma de hojuelas, con un tamaño promedio que varían desde los pocos nanómetros hasta alrededor de los 0.5 micrómetros, al mismo tiempo, se observan claramente que las partículas grandes son uniones de muchas cristalitas unidas, con un tamaño muy inferior al observado anteriormente, están en el orden de los 10 nm hasta los 30 nm, en su morfología se pueden observar la gran cantidad de porosidad presente en su estructura, la cual es mucho más evidente en la micrografía STEM, donde se puede apreciar la estructura porosa de estos polvos, que va acorde con los valores de área de superficial obtenido mediante isothermas de adsorción, donde el valor de área específica es del orden de $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, en este caso se observan cristalitas bien formadas, pero con un crecimiento bastante pequeño comparado con

los tamaños de cristalita obtenidas para el óxido de níquel NiO. Además, se puede intuir que debido a lo delgada que parece puedan ser estas partículas, se podría disminuir su tamaño mediante el procedimiento de mezclado en molino de bolas.

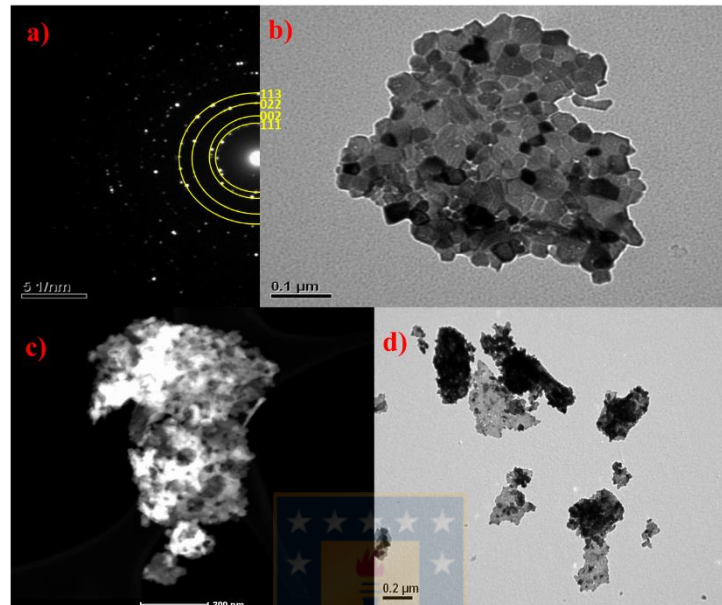


Figura 22. Micrografías TEM, STEM y Patron SAED para CGO calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.

De igual forma contrastando estos resultados con los valores de tamaño de cristalita obtenido por XRD se obtienen valores muy parecidos en el orden de los 40 nm en promedio. En la misma Figura, se observa el patrón de difracción electrónica SAED, es un patrón de difracción donde se observan una gran cantidad de puntos producto de la mayor cantidad de cristalitas que pueden estar cerca del sitio de incidencia del haz, producto de su reducido tamaño. Se identificaron los planos cristalográficos del CGO (amarillo), para los planos cristalinicos principales CGO (111), CGO (200), CGO (220) y CGO (311), cuyas distancias interplanares (d_A) se calcularon del inverso de la distancia y correspondieron a 3.160, 2.712, 1.916 y 1.625 respectivamente y que concuerdan exactamente con los valores indexados en

la (JCPDS No.: 75-0161). La Figura 24 corresponde a micrografías TEM de alta resolución HR-TEM del mismo material CGO. En ellas, se observan claramente el crecimiento de los planos cristalinos que son parte de la estructura fluorita de este material. Las imágenes fueron obtenidas aplicando la transformada rápida de Fourier (FFT) de la zona delimitada.

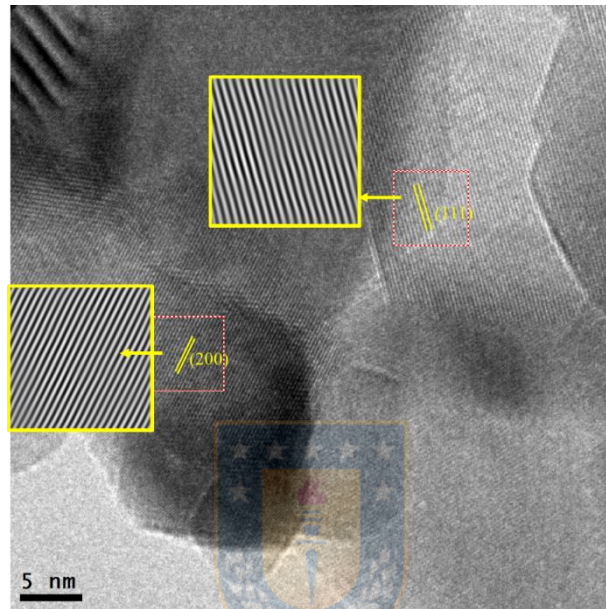


Figura 23. Micrografías HR-TEM con las fases indexadas para CGO calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia

La Figura 25 (c-d) muestra la micrografías TEM de polvo NiO-CGO (3) calcinado a 700°C, la morfología de este polvo, es totalmente diferente a la observada en el NiO y guarda mas parecido con la observada en el CGO, sin embargo se trata de partículas mas gruesas en este caso, el tamaño de las partículas no supera los 300 nm y no se observan las partículas grandes de NiO que se observaban en la fase pura, por lo tanto es claro la fase NiO está mejor dispersa en la fase de CGO, se observa claramente que las partículas grandes son uniones de muchas cristalitas unidas de las dos fases, con un tamaño muy inferior respecto a las fases puras, estando en el orden 30 nm aproximadamente en todas las fases, inclusive con cristalitas

mucho más mas pequeñas, al igual que en CGO en su morfología se puede observar porosidad presente en su estructura, aunque no tanto a la vista como en el caso del CGO, pero si claramente mucho más que en la fase NiO, la cual es mucho más evidente en la micrografía STEM, donde se puede apreciar los poros presentes en estos polvos, cuyo valor de área de superficial obtenido mediante isothermas de adsorción, es de $8.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Si bien, en este caso se observan cristales bien formados, con un crecimiento controlado en las dos fases y alta homogeneidad, también es necesario señalar que hay zonas donde aparecen pequeños dominios o cluster de NiO, creando con ellos partículas más grandes en esta fase y que pueden llegar hasta el orden de 100 nm aproximadamente, producto que este fase tiene pobres propiedades humectantes con el CGO debido a su alta energía interfacial, por consiguiente tienden a crecer y a aglomerarse (ver Figura 6.24). Efectivamente, las partículas de Ni son sólidos con elevadas áreas superficiales y termodinámicamente deben disminuir su energía libre, por tanto el crecimiento de aglomerados minimiza su área superficial. (Figura 26). De igual forma contrastando estos resultados con los valores de tamaño de cristalita obtenido por XRD se obtienen valores muy parecidos en el orden de los 20 nm en promedio. En la misma Figura 25, se observa el patrón de difracción electrónica SAED, es un patrón de difracción donde se puede apreciar una gran cantidad de anillos de difracción muy seguidos entre ellos, lo que nos indica claramente que tenemos dos fases en el patrón, y por otro lado la intensidad es más baja de los puntos, lo que nos confirma que estamos frente a una cantidad de cristalitas pequeñas que difractan en más direcciones y con menor intensidad producto de su reducido tamaño. Igualmente fue fácil identificar, los planos cristalográficos del CGO (amarillo) y NiO (rojo), para los planos cristalinos principales CGO (111), CGO (200), NiO (111), NiO (200), CGO (220) y CGO (311) y NiO (220), cuyas distancias interplanares (d_A) se calcularon del inverso de la distancia y correspondieron a 3.173, 2.773, 2.465, 2.119,

1.944, 1.653 y 1499 respectivamente y los cuales están muy acordes a los correspondientes a sus fases puras indexados en la (JCPDS No.: 75-0161) y (JCPDS No.:78-0643). La Figura 27 corresponde a micrografías TEM de alta resolución HR-TEM del mismo material NiO-CGO (3). En ellas, se observan claramente los arreglos a escala atómica de las fases implicada NiO y CGO, su cristalinidad, al igual se puede observar la dispersión existen entre las fases y el tamaño reducido de cristalita. En todas las muestras se pueden apreciar patrones de moiré producto de la superposición de redes cristalinas paralelas que se desfazan en el espaciado de la red y /o diferente orientación ¹²⁰. Las imágenes fueron obtenidas aplicando la transformada rápida de Fourier (FFT) de la zona delimitada por el rectángulo.

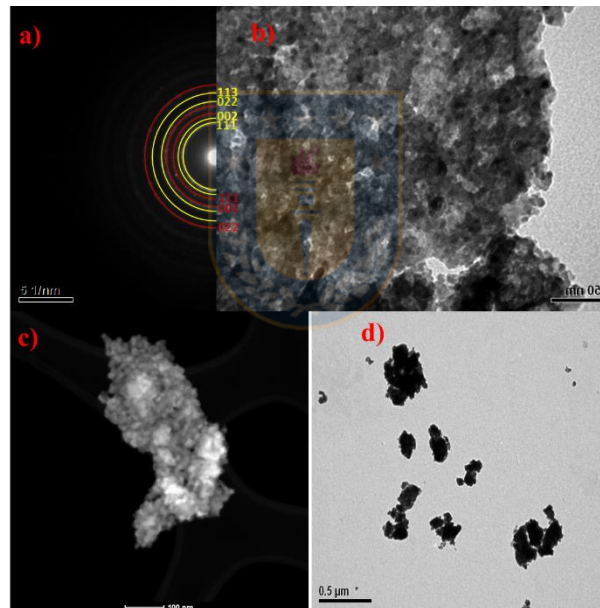


Figura 24. Micrografías TEM, STEM y Patron SAED para NiO-CGO (3) calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.

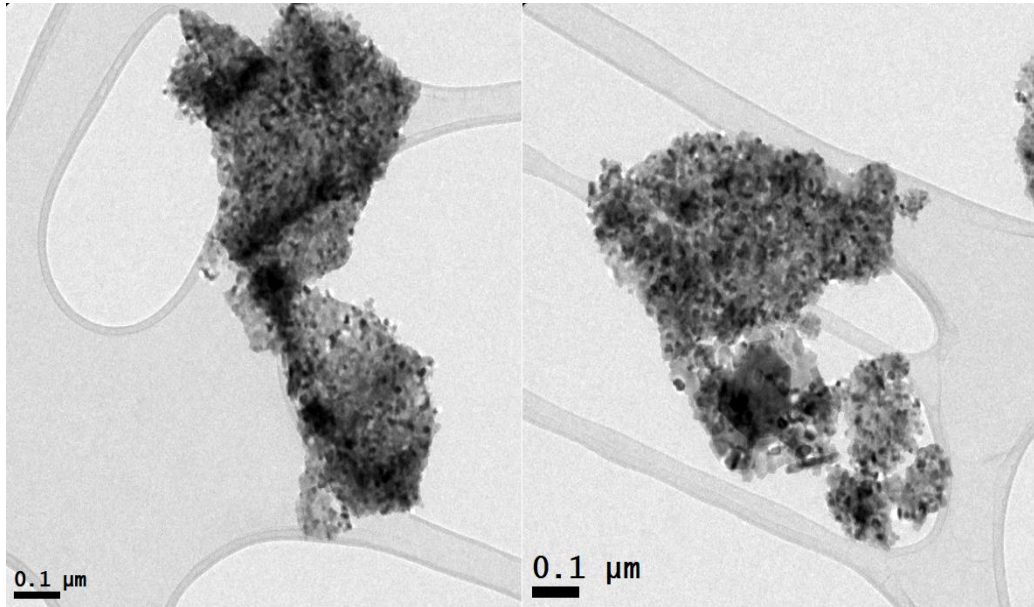


Figura 25. Micrografías HR-TEM, para NiO-CGO (3) calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia

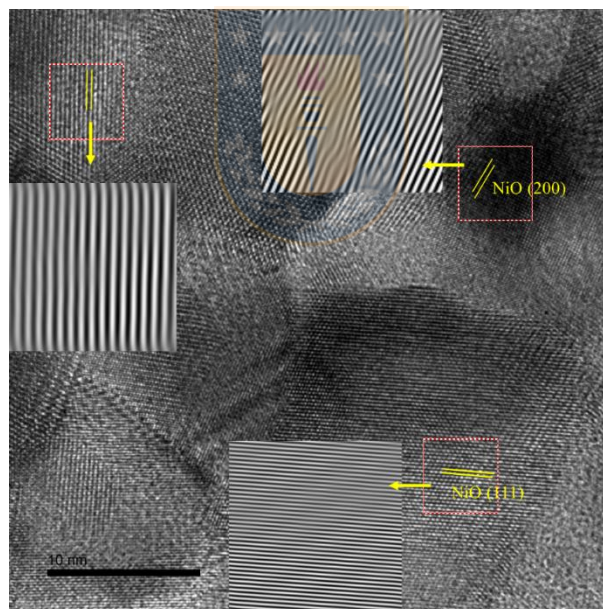


Figura 26. Micrografías HR-TEM con las fases indexadas para NiO-CGO (3) calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.

Las micrografías TEM de polvo NiO-CGO (4) obtenido mediante mezclado mecánico y calcinado a 700°C se puede observar en Figura 28 a-d. A diferencia del compuesto NiO-CGO (3) que se obtuvo desde la síntesis, la morfología de este polvo muestra claramente una baja

dispersión de las partículas de NiO en la fase CGO, que era algo previsto, ya que como se había mencionado anteriormente, era imposible que el proceso de molienda disminuyera los tamaños de las partículas gruesas de NiO y en el caso de las partículas de CGO al ser más delgadas, aparentemente se logra fracturar algunas partículas, pero a simple vista parece que el proceso de molienda no afecta los tamaños de las dos fases. Y por lo tanto cada fase en el composito NiO-CGO (4) mantiene las propiedades de su fase original, la cual es fácil de observar en la micrografía STEM. El área superficial obtenida mediante isothermas de adsorción, es de $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, claramente y como se observa en la micrografía STEM esta porosidad la aporta la fase CGO exclusivamente. En la misma Figura 28, se observa el patrón de difracción electrónica SAED para dos zonas de un agregado de partículas, donde se observa claramente que la fase con partículas gruesas corresponde a NiO y la fase delgada y con partículas formadas por cristalitas pequeñas corresponde a CGO.

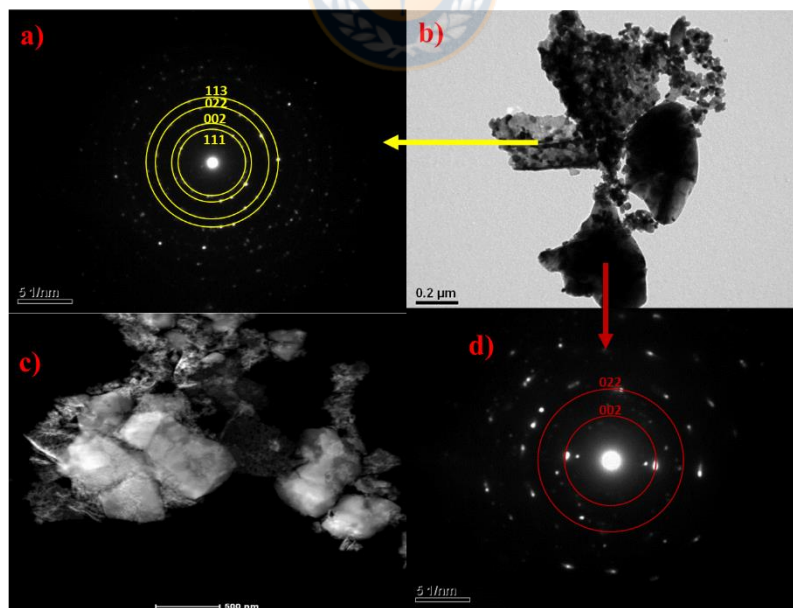


Figura 27. Micrografías TEM, STEM y Patron SAED para NiO-CGO (4) calcinado a 700°C . Fuente: Elaboración propia.

En resumen, a través de la difracción de rayos X se pudo determinar la presencia de las fases NiO y CGO y se descartó la presencia de cualquier fase intermedia. De igual forma mediante caracterización por microscopía electrónica se pudo observar la cristalinidad de las mismas y conocer de forma más íntima su morfología y dispersión. Demostrando la ventaja de la síntesis por solución combustión en un solo paso, para la obtención de compositos con mejor dispersión y con un proceso de mezclado más a nivel nanométrico entre los cristales de las diferentes fases. Por lo tanto, se considera que este método tendría una ventaja tanto desde el punto de vista de tiempo de síntesis, escalabilidad y en principio conduciría a mejores propiedades eléctricas y mecánicas y de estabilidad que son las propiedades más importantes para su utilización como material de precursor de ánodo para SOFCs. En este sentido para estudiar las propiedades de los compositos NiO-CGO (3 y 4) obtenidos por las rutas de síntesis se fabricaron y estudiaron las pastillas de estos materiales sinterizadas a 1450°C por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, ensayos de dureza a temperatura ambiente e impedancia electroquímica para el rango de temperatura de 300 – 700°C.

La imagen de la microestructura obtenida mediante microscopía de barrido SEM para los pastillas de los compositos NiO-CGO (3 y 4) después del proceso de sinterización se muestra en la Figura 29 (a, b). La fase gris oscuro y blanca corresponden a NiO y CGO, respectivamente, para ello se utilizó el detector BSE. Tal como se intuía desde el comienzo, a pesar del proceso a altas temperaturas y largos tiempo de sinterizado a las cuales fueron expuestas las muestras, la morfología y propiedades del material de partida conduce a diferentes microestructuras y no existe una normalización, la cuál acorde a las características del polvo de origen NiO-CGO (3), continua generando una microestructura altamente homogénea, con fases bien dispersa y a la vista con granos bien conectados,

generando una buena percolación de la fase conductora electrónica y de la fase conductora iónica, siendo por lejos la mejor condición de mezclado para generar mayor cantidad de zonas de triple fase TPB NiO-CGO, conducción electrónica NiO-NiO y conducción de iones óxido CGO-CGO. La distribución de granos de las dos fases es bastante estrecha con una desviación estándar de 0.5 micrómetros y tamaños de grano promedios de 1.4 and 1.5 μm , para las fases NiO y CGO respectivamente lo que se puede ver en la Figura 30 (a). A su vez, el composito obtenido por mezclado físico NiO-CGO (4), conduce a microestructuras muy heterogeneas, con tamaños de granos grandes tanto de NiO, como de CGO, lo cual a primera vista disminuye inmediatamente las zonas de triple fase NiO-CGO, pero también crea un aislamiento de las fases, donde se puede observar claramente la clusterización de la fase NiO, generando granos de gran tamaño, llegando en algunos casos al orden de los 20 micrómetros Figura 29 (c, d). La distribución de los granos de las dos fases muestra una alta heterogeneidad con un tamaño de grano promedio de 3.9 y 2.9 micrometros para las fases NiO y CGO, respectivamente, con una desviación estandar de 2.5 y 1.4 μm , respectivamente Figura 30 (b).

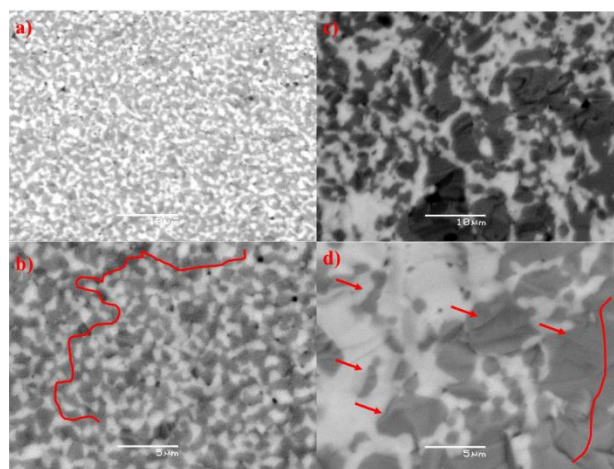


Figura 28. Microscopía electronica de barrido de la zona de fractura de pastillas fabricados con compositos (a y b) NiO-CGO (3), (c y d) NiO-GCC (4). Fuente: Elaboración propia.

El patrón de difracción de rayos X, de los pastillases de los composites de NiO-CGO después del proceso de sinterización para las dos rutas de síntesis, muestra las dos fases anteriormente encontradas en los polvos cerámicos de partida NiO y CGO, y no se evidencia la presencia de nuevos picos de difracción, cuyo origen sea la formación de alguna fase secundaria por la reacción entre las fases presentes y/o formación de alguna disolución sólida a altas temperaturas. Por lo tanto, se puede hablar de la estabilidad de las fases ante los procesos térmicos a los que fueron sometidos. Producto de la alta temperatura del tratamiento de sinterización se observa un incremento en la cristalinidad de las dos fases, lo que se refleja en la estrechez de los picos de difracción comparados con los picos de difracción de los materiales de partida.

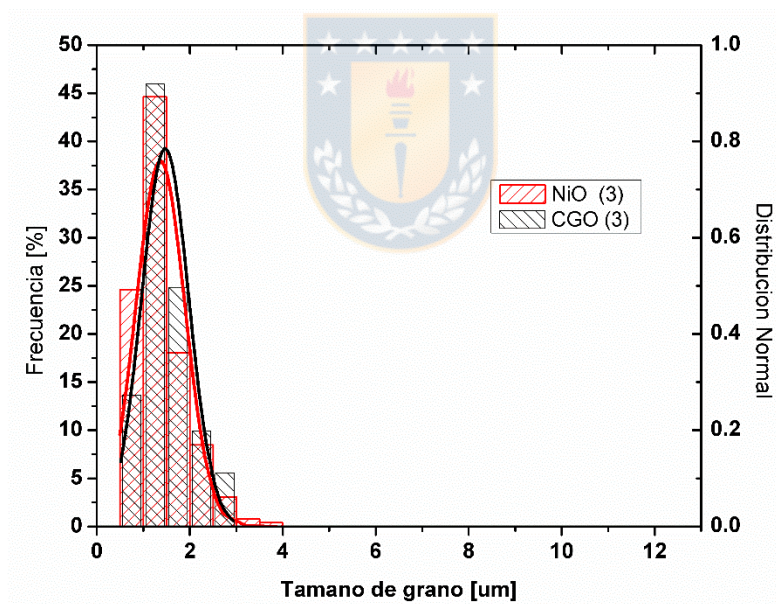


Figura 29. Distribución del tamaño de grano composite después de sinterización. Fuente: Elaboración propia

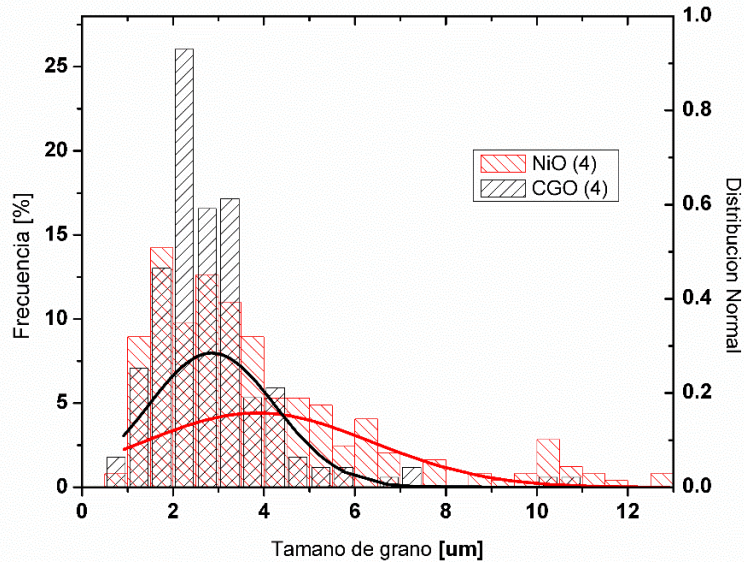


Figura 30. Distribución del tamaño de grano compuesto después de sinterización. Fuente: Elaboración propia.

Aplicando el refinamiento por el método de Rietveld para la cuantificación de las fases, se obtuvo un 65.3% y 63.9 % para la fase NiO en el compuesto 3 y 4, respectivamente y un 34.7 % y 36.1% para la fase CGO en el compuesto 3 y 4 de igual forma. Los tamaños de cristalitas en este caso supera los 1000 nm en ambos caso para las dos fases.

La deformación causada por la aplicación de la carga sobre las estructuras sólidas, es considerada como una cantidad de dureza en los materiales. La Figura 32 muestra los resultados de los ensayos de microdureza realizados a los compuestos y los materiales puros. Es claro que la mayor microdureza del compuesto NiO-CGO (3) se debe al menor tamaño de granos de las dos fases y mayor homogeneidad de las fases NiO y CGO, siendo esta última la que aporta más al incremento de la dureza frente a las fases NiO.

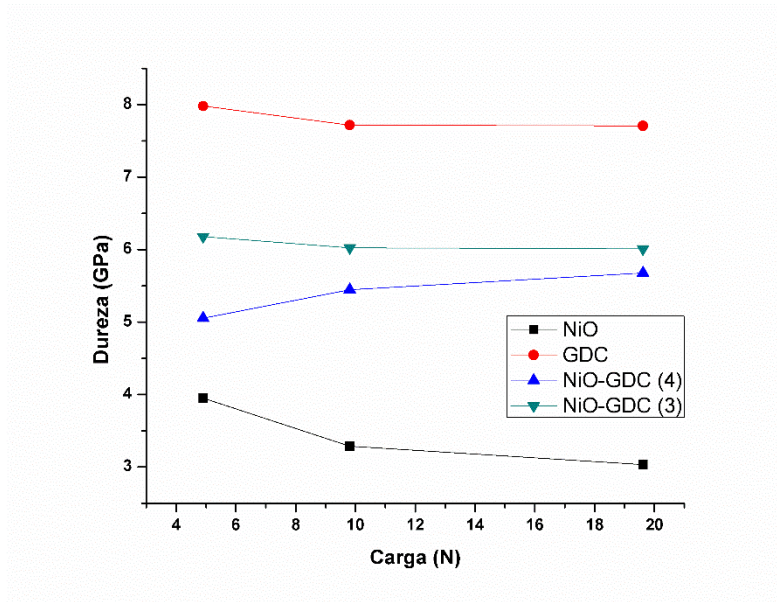


Figura 31. Ensayo de microdureza de composites NiO-CGO (3 y 4) sinterizados. Fuente: Elaboración propia.

El estudio por impedancia eléctrica para los dos composites NiO-CGO (3 y 4) para 400°C y se muestra en la Figura 33. En el se pueden observar dos arcos a altas y bajas frecuencias. En el caso de estudios de una sola fase, el arco de la alta frecuencia está asociado a la resistencia del grano, mientras que la resistencia de baja frecuencia está asociado a la resistencia a los bordes de granos o frontera de granos. Sin embargo, esta separación no es posible en este caso, dado que tanto la fase de CGO y NiO poseen un camino de conducción iónico y electrónico paralelo. Grilo *et. al.*¹²¹ propuso un modelo razonable que incluye la contribución de la conducción paralela de cada fase. Para el estudio adecuado de los espectros de impedancia, es necesario considerar la dispersión de la fase conductora electrónica NiO. La notoria diferencia en el tamaño de los arcos obtenidos, entre los composites fabricados a partir de polvos NiO-CGO (3) y el NiO-CGO (4) se puede atribuir a la mejor percolación electrónica, lo que queda evidenciado en la microestructura analizada anteriormente, su buena homogeneidad y pequeño tamaño de grano, en contraste la alta impedancia en el composito

obtenido a partir del NiO-CGO (4) donde claramente se evidencia la presencia de cluster de NiO aislados y una mala percolación entre las fases.

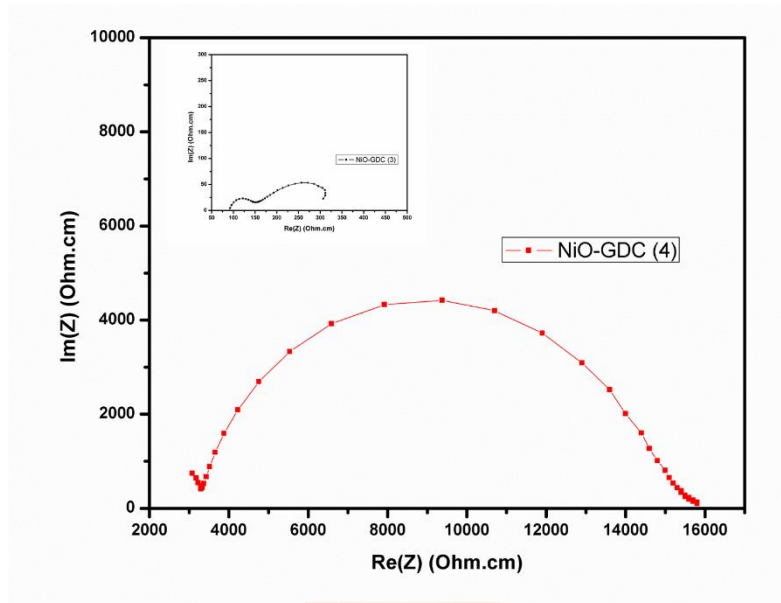


Figura 32. Espectro de impedancia a 400 °C para NiO-CGO (3 y 4). Fuente: Elaboración propia

El cálculo de la conductividad eléctrica total de los composites, se obtuvo con el intercepto con el eje x (Z_{real}) en la baja frecuencia. La conductividad total (σ) fue calculada y su dependencia de la temperatura se presenta a través de la ecuación de Arrhenius,

$$\sigma T = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde T es la temperatura, σ_0 es un término preexponencial y R es la constante de los gases en eV. La energía de activación (E_a) se calculó de la pendiente de esta ecuación en forma logarítmica (Figura 34). Se obtuvo mayores conductividades para el material compuesto 3 con valores del orden de 1.34×10^{-2} y 2.78×10^{-2} S/cm para 500 y 600°C, superando en un orden de magnitud los valores obtenidos para el compuesto obtenido mediante método convencional y sus valores son de 0.38 y 0.83, para el compuesto (3) y (4) respectivamente. La energía de activación en este caso nos indica de forma muy clara cual es el mecanismo de

conducción dominante en el compuesto, Así en el caso del compuesto (3), es muy cerrado a la fase NiO pura, dominando la conducción electrónica, producto de la buena percolación, mientras que en el compuesto (4) el mecanismo dominante es la conducción iónica por la fase CGO ¹²¹.

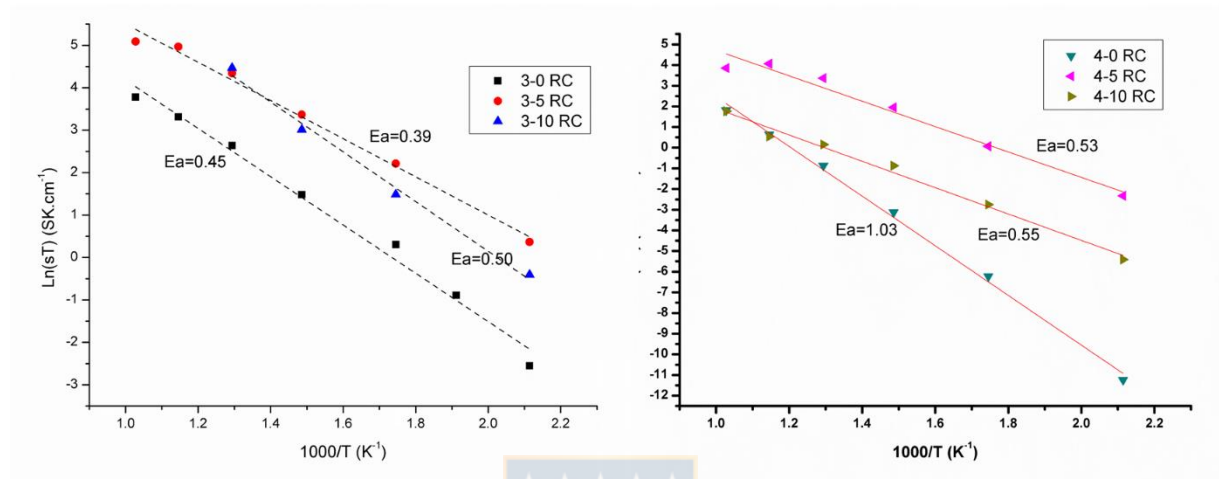


Figura 33. Gráfica tipo Arrhenius para la conductividad total de los compósitos (3 y 4). Fuente: Elaboración propia

La microestructura de los materiales de ánodo cambia después de los procesos de oxidación-reducción que se llevan a cabo al momento de su funcionamiento e interrupción. Como los ánodos que se desean formar son microtubulares y su enfoque está sobre aplicaciones móviles, en un momento dado se suspende el flujo de combustible y con ello inmediatamente llegaría el proceso de oxidación parcial del ánodo por parte de los iones de oxígeno que se generarían en el cátodo y que serían transportados a través del electrolito. Por lo tanto, además de tener un buen rendimiento eléctrico, el ánodo debe cumplir con requisitos de estabilidad y una forma de poder evidenciar esto, es estudiando la evolución de la microestructura y como se evolucionan las propiedades eléctricas. Para ello se diseñó un proceso de simulación de 5 y 10 ciclos de oxidación-reducción para pastillas y microtubos. Las

propiedades eléctricas mediante impedancia electroquímica solo se realizaron a los pastillas, debido a la complejidad que significaba hacerlo al sistema de microtubos, además en el sistema de microtubos al existir porosidad extrínseca, no se dan las buenas condiciones para medir evolución propia del material.

Después de realizar los cinco ciclos de oxido reducción a los pastillas previamente medidos recién sinterizados, se hizo la caracterización por microscopía electrónica de barrido SEM, utilizando el detector de BSE (Figura 35). Lo primero que salta a la vista es el incremento en la porosidad de los dos compositos, lo que se debe a los procesos de reducción del óxido de níquel(II), el cuál al pasar a níquel metálico, genera una contracción y el vapor de agua que se genera, escapa por la porosidad que se va creando y de esa forma evoluciona la microestructura a un sistema con mayor porosidad, por otro lado, se puede observar que existe un mayor crecimiento en los granos en forma general para las dos muestras, viendose mayormente afectado el composito (4). Se observa la presencia de grietas en las dos estructuras, especialmente entre las uniones de granos de CGO, lo que se debe a los procesos de expansión y compresión a los que son sometidas estas fases en los ciclos de reducción-oxidación. Sin embargo también se nota que la fase de NiO, está más predominante en los dos sistemas, productos del propio proceso de sinterización del níquel metálico a bajas temperaturas y su proceso de crecimiento de partícula, lo cuál parece incrementar la percolación de la fase conductor electrónica en un principio. La caracterización eléctrica da cuenta de la mejora que presentan ambos materiales, respecto a sus materiales sin reducir, un incremento en la conductividad del orden de 1.0×10^{-1} y $1.64 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para las mismas temperaturas fue observado en el composito (3), igualmente se mantuvo la tendencia respecto al método convencional diferencias de un orden de magnitud. Nuevamente, en este caso sigue teniendo mejor comportamiento el composito (3), pero la mejora que presenta el material

derivado del composito (4) es de dos a tres ordenes de magnitud en los valores de conductividad, y si se observa en este caso, las diferencias enormes que existían antes entre los dos compositos era enormes, ahora estas diferencia son más ajustadas y eso queda en evidencia al comparar las energías de activación que se obtuvieron, que en el caso del composito (4), se observa que la conducción eléctrica total pasó de ser ampliamente dominada por los mecanismos de conducción iónica del material electrolito, a entrar a un proceso donde se nota que tanto la fase de óxido de níquel NiO como conductor electrónico y la fase de CGO aportan en paralelo al fenómeno de conducción. Si correlacionamos, este resultado con la microestructura observada, queda en evidencia al mejorar la percolación de la fase NiO.

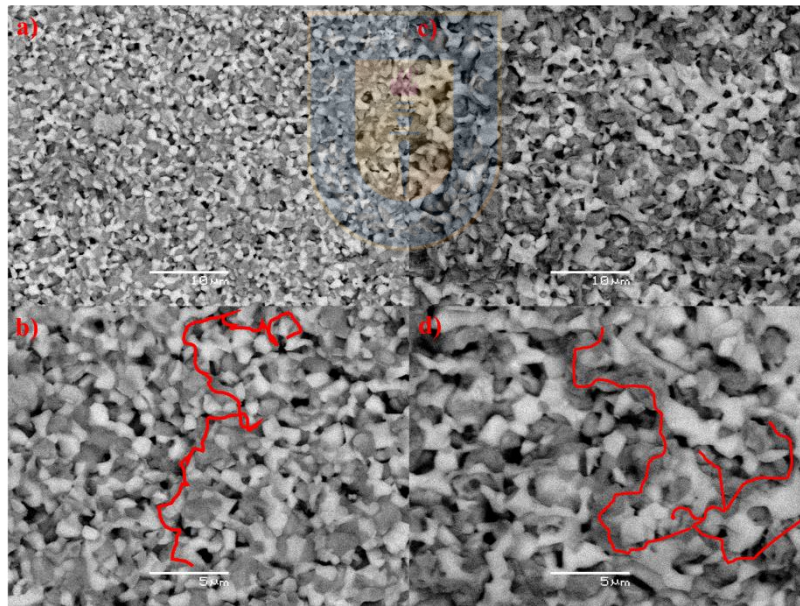


Figura 34. Pastillas después de 5 ciclos redox (a,b) NiO-CGO (3) (c,d) NiO-CGO (4). Fuente: Elaboración propia.

Después de 10 ciclos de reducción-oxidación, se observa que el composito 3 continúa con una microestructura con pocos cambios y muy estable parecida a la anterior, en el caso del composito 4, si bien se observa una percolación y una distribución de las fases parecida a la

anterior de 5 ciclos, levemente se observa un aumento en la porosidad especialmente de la fase CGO, que cada vez parece estar más desconectada y con ello se vería afectada la conductividad iónica. Al observar el comportamiento eléctrico, en los dos casos empieza a observarse un deterioro en los materiales, lo que se refleja en un incremento en la resistividad del electrodo. En ambos casos los procesos que siguen dominando la conducción eléctrica total del sistema son muy parecidos a los obtenidos después de 5 ciclos de oxidación y reducción. En resumen, Los valores de conductividad son más estables y mejor para el material de ánodo preparado a partir del polvo cerámico NiO-CGO (3) y con ello igual una mejor estabilidad de la microestructura.

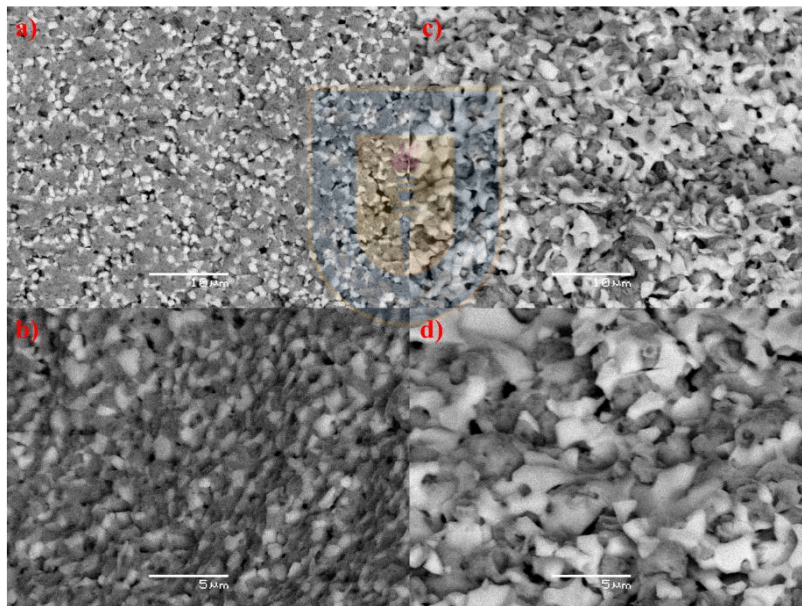


Figura 35. Pastillas después de 5 ciclos redox (a,b) NiO-CGO (3) (c,d) NiO-CGO (4). Fuente: Elaboración propia

El efecto de los ciclos de reducción y oxidación, si bien no se estudió por impedancia electroquímica, para estos materiales en microtubos. Si, se observó como evoluciona la microestructura en esta geometría que además tiene un factor extrínseco como es la creación de porosidad por intruducción de un agente formador de poros (Figura 37, 38 y 39). Se

observó un cambio más acelerado en este tipo de geometría, lo cuál estaría asociado a la menor densificación de este material en el monolito tubular, debido a su mayor porosidad y con ello fases que tienen más grados de libertad para expandirse y comprimirse dependiendo del proceso al que se esté sometiendo, además en este sistema el flujo de gases es más eficiente y por lo tanto puede afectar en más lugares, respecto a la microestructura compacta que existe en las pastillas.

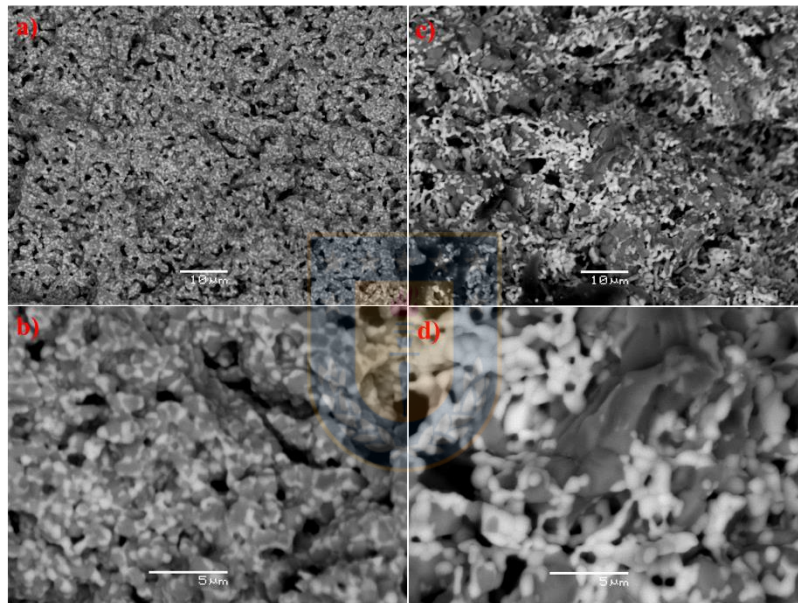


Figura 36. Microtubos sin reducir de (a,b) NiO-CGO (3) ; (c,d) NiO-CGO (4). Fuente: Elaboración propia

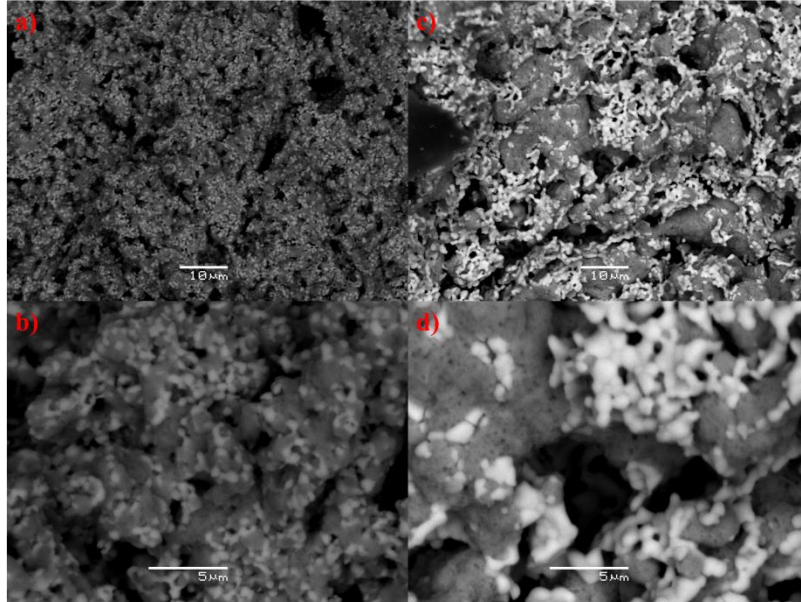


Figura 37. Microtubos con 5 ciclos redox de (a,b) NiO-CGO (3) ; (c,d) NiO-CGO (4) .
 Fuente: Elaboración propia

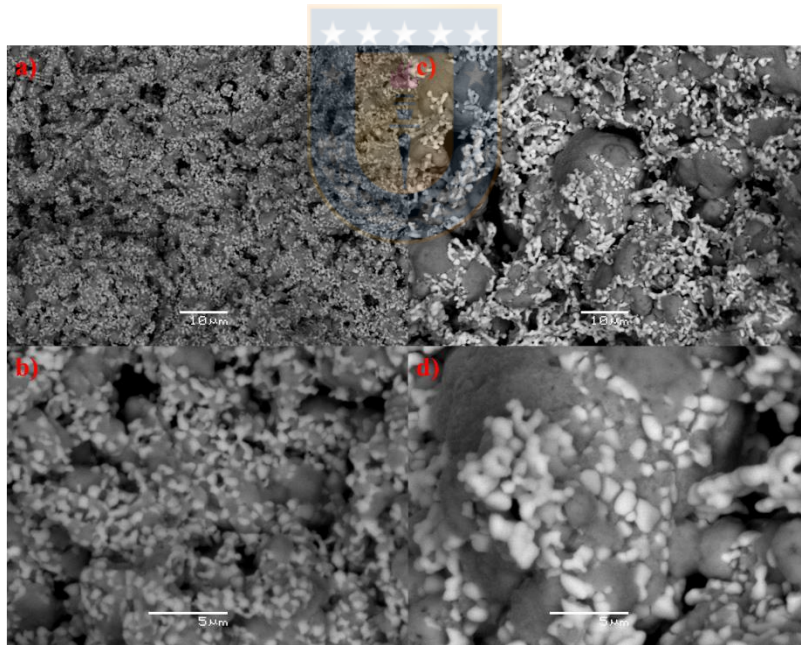


Figura 38. Microtubos con 10 ciclos redox de (a, b) NiO-CGO (3) ; (c,d) NiO-CGO (4).
 Fuente: Elaboración propia

6. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE ÓXIDO DE LANTANO Y

HIERRO DOPADO CON ESTRONCIO Y COBALTO $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3\text{Y}$

ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON GADOLINIO $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$

La cuantificación de las fases y la relación de los elementos que forman los polvos cerámicos, se realizó por fluorescencia de rayos X, cuyos resultados se muestran en la Tabla 7. Se observa que tanto el polvo cerámico LSFC, y en los compositos LSFC-CGO correspondientes al material 6 y 7, el contenido de las fases LSFC y CGO es similar al valor nominal, lo que concuerda con lo que predice en la estequiometría de partida 56.3/43.7 % en masa. Sin embargo hay que aclarar que en este caso, los porcentajes de cada fase, se tomó sumando los % en masa de los elementos presentes, en la forma del óxido metálico por separado y no como es realmente el óxido en forma de Perovskita, lo que claramente influye en el valor exacto, que a diferencia de los composito a base NiO y CGO los valores obtenidos eran más cercanos al nominal. Por otro lado, se calculó la relación estequiométrica en moles entre las parejas (La, Sr), (Fe, Co) y (Ce, Gd) para el material 5,6 y 7 y en cada uno de ellos, el valor encontrado estuvo muy cercano al valor nominal en moles, respectivamente, demostrando de esta forma la eficiencia del método para obtener este tipo de materiales. Todos los resultados expuestos en la tabla fueron calculados, eliminando de la ecuación, algunas trazas de impurezas que había en el espectro XRF, que puede ser visto como el margen de error de la semi-cuantificación, debido a que no superaban en ninguno de los casos el 0.3 y en su mayoría siempre correspondían a óxidos de silicio y aluminio, materiales siempre presentes en la estructura de los hornos donde se llevó a cabo los procesos de calcinación y/o sinterización.

Identificador	Sistema	Fases	Elementos	% moles		% masa	
				Nominal	Experimental	Nominal	Experimental
5	LSFC	LSFC	La	0.6	0.596	100	99.7
			Sr	0.4	0.404		
			Co	0.2	0.203		
			Fe	0.8	0.797		
6	LSFC-CGO	LSFC	La	0.6	0.802	56.3	56.9*
			Sr	0.4	0.198		
			Co	0.2	0.396		
		CGO	Fe	0.8	0.604	43.7	43.4*
			Gd	0.9	0.900		
			Ce	0.1	0.100		
7	LSFC+CGO	LSFC	La	0.6	0.797	56.3	57.7*
			Sr	0.4	0.203		
			Co	0.2	0.405		
		CGO	Fe	0.8	0.595	43.7	42.2*
			Gd	0.9	0.902		
			Ce	0.1	0.098		

Tabla 7. Resultados de XRF de polvos cerámicos de cátodo calcinados a 1200°C. Fuente: Elaboración propia

Los patrones de difracción de rayos X para el polvo cerámico LSFC calcinados desde 800°C hasta 1200°C se muestran en la Figure 42. Para temperaturas de calcinación menores e iguales a 1000°C, no se pudo obtener la fase perovskita LSFC completamente pura, a su vez existe otra gran variedad de óxidos mixtos que podrían ser LaSrFeO_4 , $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, LaFeO_3 , entre otros, también se podría tratar de los óxidos de los metales correspondientes. Debido a la similitud entre los patrones de difracción para estos materiales, fue imposible asegurar a que estructura correspondían estos picos de difracción. Sin embargo, lo que si es una tendencia, es el aumento en la formación de la fase perovskita a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, siendo la temperatura de 1200°C, la temperatura la cual se consiguió la fase pura. La presencia a simple vista de los picos de difracción (012), (110),

(104), (113), (202), (006), (024), (122), (214), (108), (220) y (208), implica la formación de perovskita con estructura tipo romboédrica y eje hexagonal (JCPDS No.:48-0124), perteneciente al grupo espacial R-3c. El pico más intenso (110) demostró el mecanismo de crecimiento a lo largo de la dirección (110) para LSFC. Similar comportamiento se observó en el caso del composito LSFC-CGO (6), donde independientemente de tener dos fases, se observó que la evolución de la estructura tipo perovskita fue totalmente independiente a la presencia de la estructura fluorita del CGO ($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ No.: 75-0161), fase que se formó desde la primera temperaturas de calcinación a 800°C Figura 40.

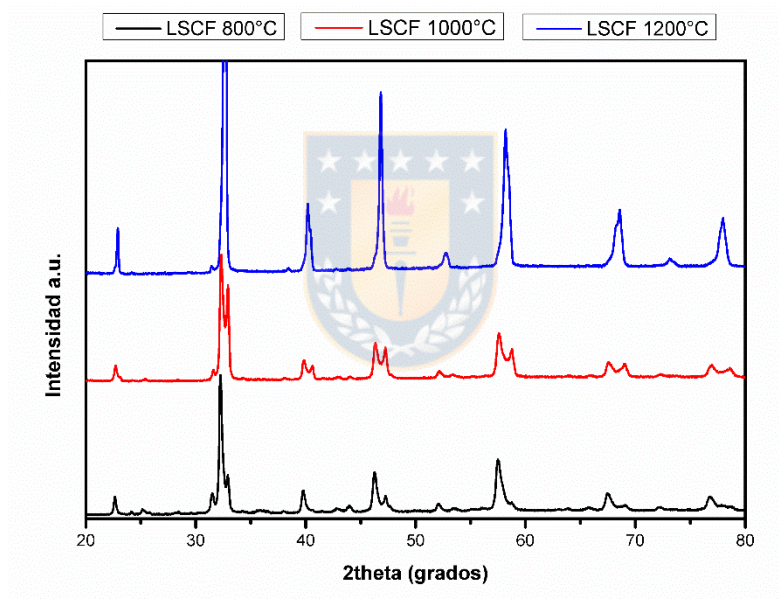


Figura 39. Patrones de difracción de LSFC a temperaturas de calcinación de 800°C-1200°C. Fuente: Elaboración propia.

Los patrones de difracción de rayos X de los polvos cerámicos LSFC, CGO y compositos LSFC-CGO (6 y 7) calcinados a 1200°C se muestran en la Figura 41. Para todas las muestras, no se observan rastros de fases que contengan carbono, nitrógeno e hidrógeno, los cuales fueron eliminados completamente del proceso de síntesis y calcinación. Asimismo, las únicas

fases presentes corresponden a la fase perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ con estructura romboédrica, con eje hexagonal (JCPDS No.:82-1691) grupo espacial R-3c, y la otra estructura tipo fluorita para el CGO ($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ No.: 75-0161), pertenecientes al grupo espacial Fm3m. Por otro lado, no se observan picos de difracción para la fase de óxido de gadolinio (III) Gd_2O_3 , descartando con ello que se forme dicha fase, lo que inmediatamente demuestra que el Gd^{3+} entra a la red del óxido de cerio(IV) para formar la fase CGO ($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$), tampoco se observan picos de difracción para el SrO_2 y La_2O_3 que son las fases secundarias típicas que aparecen en este tipo de síntesis.

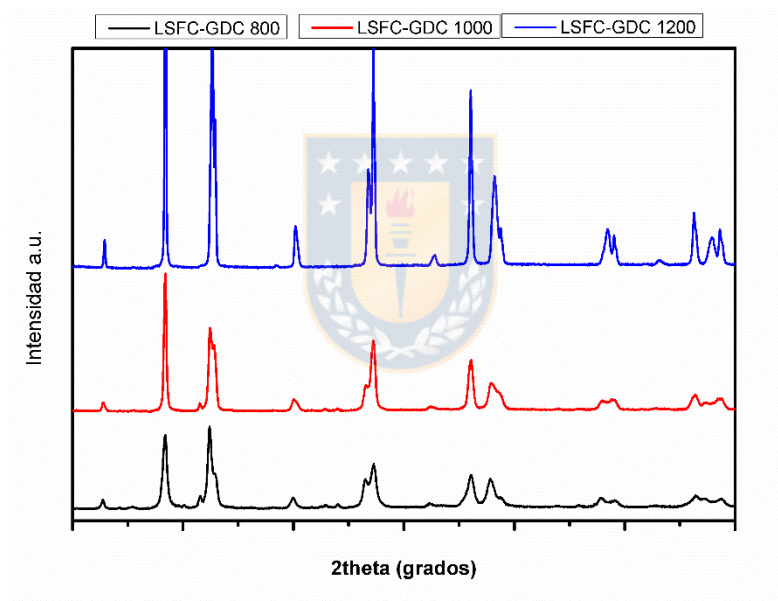


Figura 40. Patrones de difracción de LSFC-CGO (6) a temperaturas de calcinación de 800°C-1200°C. Fuente: Elaboración propia

Al igual que en caso de material para ánodo, con el cátodo se realizó un procedimiento similar para, debido a la ruta de síntesis para el polvo LSFC-CGO 6, consiste en colocar todos los cationes metálicos en una misma disolución y hacer combustión para garantizar un mezclado a nivel atómico, se usó esta técnica de caracterización para estudiar la posibilidad de dopaje

no deseado, para ello se introdujo un patrón interno (en este caso se trató de silicio) en las muestras al momento de su preparación para la técnica XRD y posteriormente fue corregido cualquier desplazamiento producto de errores sistemático que se pudieran haber introducido al momento de preparar la muestra, sin embargo, luego de analizar los nuevos patrones de difracción corregidos y compararlos con el correspondiente a LSFC y CGO puros, no se observaron cambios grandes (0.05° hacia ángulos menores) en cuanto a la posición de los picos de difracción del LSFC, por lo tanto, caben dos posibilidades, que serían primero descartar cualquier sustitución en la red por parte de los cationes Ce^{4+}/Ce^{3+} que serían los considerados a ocupar posición en sitio-A mas que en el sitio-B de la perovskita ABO_3 , debido a que su radio iónico es más similar al del La^{3+} , y como segunda opción, sería que los cationes Ce^{4+}/Ce^{3+} si logran entrar a la red de la perovskita en posiciones sustitucionales del sitio-A, sin embargo, si lo hacen sería en una proporción muy pequeña ¹²² (Figura 42).

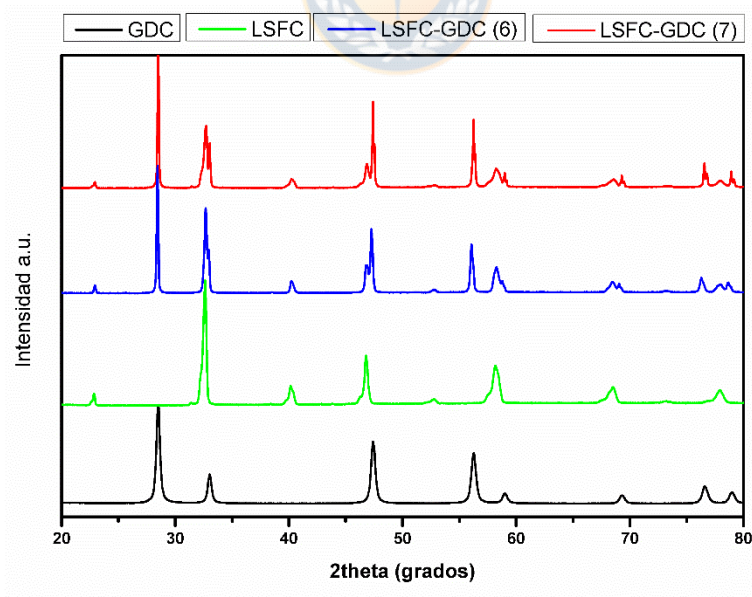


Figura 41. Patrones de difracción de LSFC, CGO y LSFC-CGO 57/44 % masa (6 y 7). Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, está la fase del CGO, se nota un mayor corrimiento (0.2° aproximadamente) de los picos de difracción hacia ángulos menores, se podría asumir, que se trata de un catión de mayor radio como el La^{3+} puede incorporarse en la red de la fluorita y ocupar espacios del catión $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ y en proporciones pequeñas, posiblemente podría tratarse de la misma cantidad de cationes $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ que entrarían a dopar la perovskita, sin embargo se notaría más en el caso de la fluorita, debido a la diferencia del radio iónico en coordinación 12 y 8 respectivamente (Figura 43).

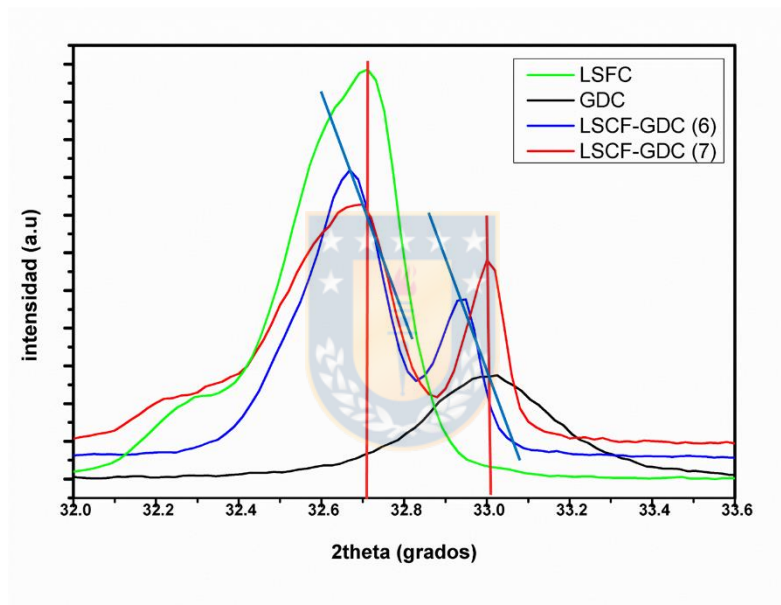


Figura 42. Ampliación de algunas partes de los patrones de difracción de LSFC, CGO y LSFC-CGO (6 y 7). Fuente: Elaboración propia.

En cuanto a la cristalinidad de los polvos, debido a la temperatura de calcinación alta, es esperable que los los patrones de difracción, presenten picos de difracción de gran intensidad y reducida anchura en ambas fases. Para corroborar las anteriores suposiciones, se calculan los parámetros de red y cuantifican las fases, mediante refinamiento por el método de Rietveld. Este método ampliamente utilizado para análisis cuantitativo, donde los ajustes del

perfil se realizan considerando modelos isotrópicos de deformación por tamaño y se supone que la forma del pico es una función pseudo-Voigt con asimetría implementados en el software MAUD, en el que el Rwp y GOF son menores al 10 % y alrededor de 1, respectivamente. Los resultados de este refinamiento para los cuatro polvos y sus fases previamente identificadas se resumen en Tabla 8. Los valores del porcentaje de cuantificación de las fases para LSFC-CGO (6 y 7) si bien están alrededor de un 3 % de diferencia con el valor nominal, no están tan alejados del 56 % LSFC- 44 % CGO, en este caso igual se puede ver que el refinamiento tiene un mayor error asociado, lo cual podría incidir en el resultado de la cuantificación (a pesar de todo están por debajo del 10 % recomendado).

Material	Parámetros						
	R _{wp}	GOF	Phase	wt. %	D (Å)	Parámetro de red	Microdeformación
LSFC	9.64	4.80	LSFC	100	2466.06	5.4938 13.3821	0.00220
			CGO	40.89	15292.91	5.4395	0.00093
LSFC-CGO (6)	8.43	3.49	LSFC	59.11	4653.87	5.4962 13.3968	0.00206
			CGO	61.37	8469.67	5.4316	0.00096
LSFC-CGO (7)	7.64	3.22	LSFC	38.63	1981.24	5.4936 13.3908	0.00229
			CGO	61.37	8469.67	5.4316	0.00096

Tabla 8. Resultado refinamiento Rietveld para LSFC, LSFC-CGO (6 y 7). Fuente: Elaboración propia.

En este caso los parámetros de red de la fase pura LSFC fueron $a=5.4938 \text{ \AA}$ y $c=13.3821 \text{ \AA}$ para LSFC en la muestra pura, mientras que la misma fase en el compuesto LSFC-CGO (6) y (7) tiene parámetros de red de ($a=5.4962 \text{ \AA}$; 5.4936 \AA) y $c=(13.3968 \text{ \AA} ; 13.3908 \text{ \AA})$ respectivamente, en el caso de la fase CGO en el compuesto (6 y 7) tiene parámetro de red de

5.4395 Å y 5.4316 Å, que al comparar con los parámetro de red de referencia JCPDS $a_{\text{LSFC}} = 5.4953$ Å y $c_{\text{LSFC}} = 13.4125$ Å, $a_{\text{CGO}} = 5.4180$ Å, nos permite confirmar o por lo menos sugerir con este refinamiento el dopaje por parte del La^{3+} en la red del CGO. En el caso de los tamaños de cristalitas, en este caso se obtienen valores altos para todas las fases y para todos los métodos de síntesis, producto igual de la temperatura a la cuál se calcinaron las muestras.

Los polvos LSFC y LSFC-CGO (6) sintetizados igualmente se caracterizaron por microscopía de transmisión electrónica TEM, HR-TEM y STEM, permitió visualizar la morfología, las fronteras de los cristalitas y las distancias interplanares, las cuales fueron calculadas usando el software Gatan Digital Micrograph (GDM) e indexadas con las referencias JCPDS de las fases respectivas. La Figura 44 muestra la micrografía TEM de polvo LSFC calcinado a 1200°C, la morfología de este polvo, consta de partículas aglomeradas y sinterizadas, de variada dimensión, entre 0.5 y 1 micrometro en promedio, siendo cada una de ellas, la unión de varias partículas de menor tamaño del orden de los 200 nm en promedio, que se funden y se encuentran unidas unas a otras formando un aglomerado, producto de la alta temperatura a la cuál han sido calcinadas para obtener una fase pura. En estas partículas no se observa porosidad a la vista y más bien se tratan de cristales muy lisos y bien formados con un alto crecimiento, lo cuál coincide con los valores de área de superficial obtenido mediante isoterma de adsorción, donde el valor de área específica es del orden de $0.92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De igual forma contrastando estos resultados con los valores de tamaño de cristalitas obtenido por XRD se podría decir que cada partícula es una cristalitas completamente y que efectivamente pueden ser del orden de los 200 nm en promedio. En la misma Figura, se pueden observar los patrones de difracción electrónica de área seleccionada

(SAED) los cuales fueron obtenidos por la cámara con dispositivo de carga acoplada (CCD) usando el GDM. Este patrón de difracción es el típico patrón obtenido para partículas gruesas y muy cristalinas, con cristales de gran tamaño, en el que hay pocos puntos. Se identificaron los planos cristalográficos del LSFC (verde), los cuales coinciden con los planos cristalinos LSFC (012), (110), (220) y (024), cuyas distancias interplanares (d_A) se calcularon del inverso de la distancia y correspondieron a 3.892, 2.760, 2.278 y 1.960 respectivamente y que concuerdan exactamente con los valores indexados en la (JCPDS No.:82-1691).

La Figura 45 corresponde a micrografías TEM de alta resolución HR-TEM del mismo material LSFC. En ellas, se observan claramente el alto grado de ordenamiento en su estructura cristalina y la dimensión de los cristales. Las imágenes fueron obtenidas aplicando la transformada rápida de Fourier (FFT) de la zona delimitada por el rectángulo.

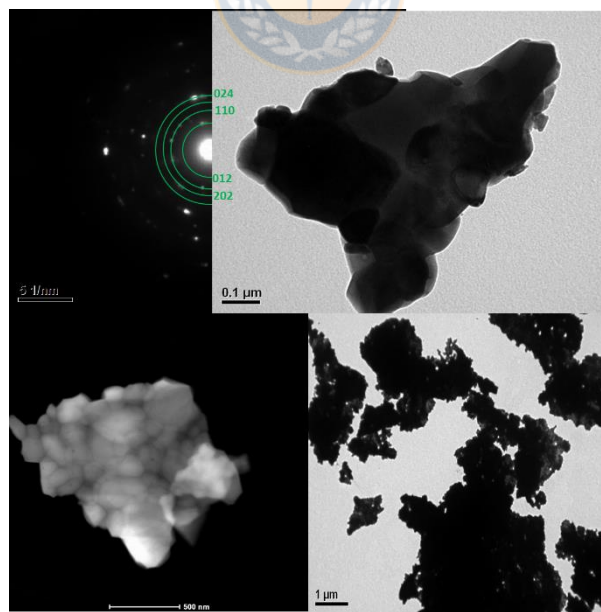


Figura 43. Micrografías TEM, STEM y Patron SAED para NiO-CGO (4) calcinado a 700°C.
Fuente: Elaboración propia

Las micrografías TEM de polvo LSFC-CGO (6) calcinado a 1200°C se muestran en la Figura 46. En ella se observa una morfología muy parecida a la del polvo LSFC mostrado anteriormente, con partículas gruesas y de gran tamaño alrededor de los 300 nm, con lo que parece ser uniones de muchas partículas, lo cuál se intuiría que es de las dos fases y que sería muy homogénea.

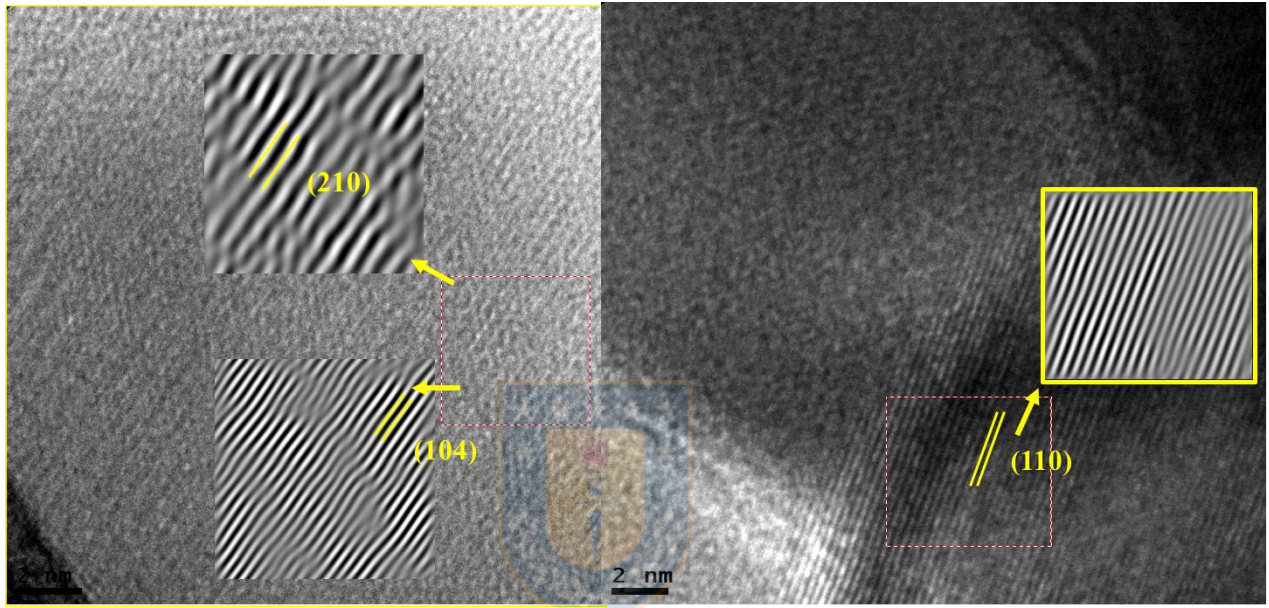


Figura 44. Micrografías HR-TEM con las fases indexadas para LSFC calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia

Al igual que en el caso de la perovskita pura, tiene un área superficial de $0.63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Para confirmar la presencia de las fases en estas partículas gruesas, se realizó la difracción de electrones y en la misma Figura se observa el patrón de difracción electrónica SAED. Este patrón de difracción sigue las características de las partículas con cristales muy grandes, es decir reducida cantidad de puntos, pero se puede apreciar claramente la presencia de las dos fases, con anillos de difracción muy característicos de cada fases, apreciadas con la presencia de planos cristalográficos del CGO (111) (amarillo) y LSFC (012) y (202) (verde), cuyas

distancias interplanares (d_A) se calcularon del inverso de la distancia y correspondieron a 3.127, 3.945 y 2246 respectivamente y los cuales están muy acordes a los correspondientes a sus fases puras indexados en la (JCPDS No.: 75-0161) y (JCPDS No.:82-1691). En el caso de los planos cristalinos del CGO (200) y CGO (220) y LSFC (110) y (024), no se pueden diferenciar debido a la cercanía entre las distancias interplanares de estos cristales, sin embargo, si es de apreciar que el número de puntos a esta distancia es mayor que en el caso de los anillos propios de las fases puras, por lo tanto, se podría deber a que es una mezcla de puntos de difracción de las dos fases que contribuyen a esa señal.

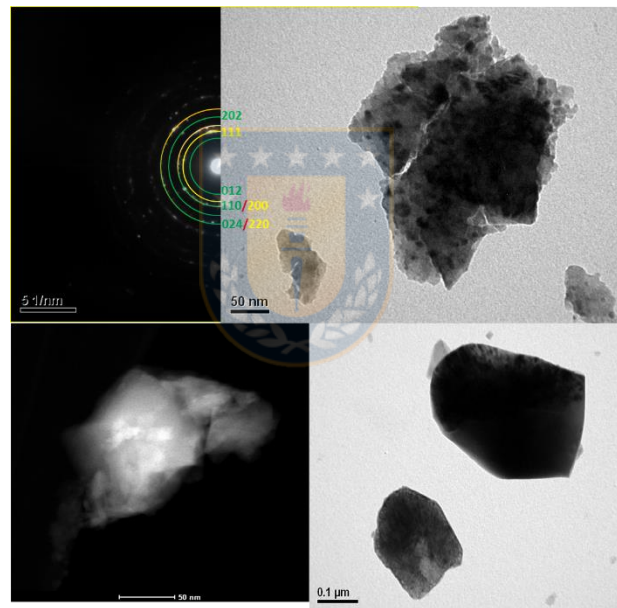


Figura 45. Micrografías TEM, STEM y Patron SAED para LSFC-CGO (6) calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 47 corresponde a micrografías TEM de alta resolución HR-TEM del mismo material LSFC-CGO (6). En ellas, se observan claramente los arreglos a escala atómica de las fases implicada LSFC y CGO, su cristalinidad, En este caso fue muy difícil encontrar los planos cristalinos de las dos fases, debido a que los planos que mayormente aparecen son aquellos donde coinciden las dos fases en las distancias interplanare, por lo tanto, no se

podrían atribuir a una u otra fase, sin embargo, se pudo encontrar las fases con algunos planos característicos. Las fueron obtenidas aplicando la transformada rápida de Fourier (FFT) de la zona delimitada por el rectángulo.

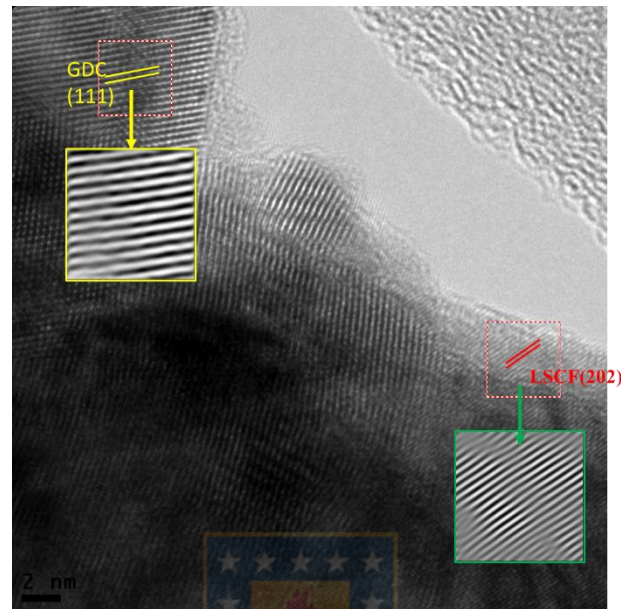


Figura 46. Micrografías HR-TEM LSFC-CGO (6) calcinado a 700°C. Fuente: Elaboración propia.

En un análisis muy similar a lo ya observado en el material precursor de ánodo, a través de la difracción de rayos X se pudo determinar la presencia de las fases LSFC y CGO y con las caracterizaciones realizadas solo se puede afirmar que existe un posible dopaje con La^{3+} en la red del óxido de cerio, pero no se observa alguna otra fase presente. De igual forma mediante caracterización por microscopía electrónica se pudo observar la cristalinidad de las mismas y conocer de forma más íntima su morfología y dispersión, demostrando la ventaja de la síntesis por solución combustión en un solo paso para la obtención de composites con mejor dispersión y con un proceso de mezclado más a nivel nanométrico entre los cristales de las diferentes fases. Por lo tanto se considera que este método tendría una ventaja tanto

desde el punto de vista de tiempo de síntesis, escalabilidad y en principio conduciría a mejores propiedades eléctricas que sería una de las propiedad más importante del material a tener en cuenta. Para estudiar las propiedades de los compositos LSFC-CGO (6 y 7) obtenidos por las rutas de síntesis se fabricaron, celdas simétricas de material de electrolito y se depositó en ambos lados el material de cátodo los cuales se sinterizaron y se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido e impedancia electroquímica para el rango de temperatura de 500 – 800°C cada 50°C Figura 48.

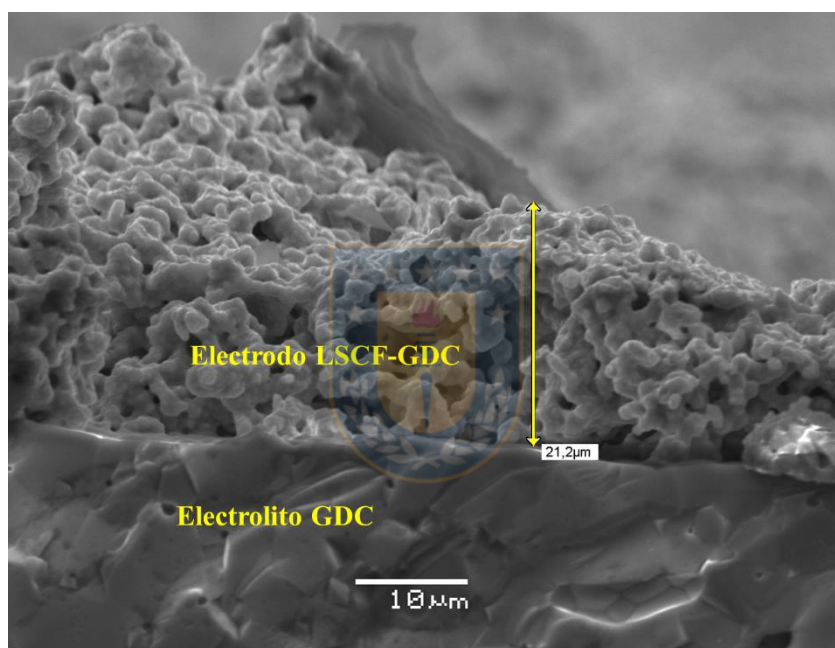


Figura 47. Catodo depositado sobre electrolito para formar una celda simétrica. Fuente: Elaboración propia.

La imagen de la microestructura obtenida mediante microscopía de barrido SEM para los electrodos de los compositos LSFC-CGO (6 y 7) después del proceso de sinterización se muestra en la Figura 49. La fase gris oscuro y blanca corresponden a LSFC y CGO, respectivamente, para ello se utilizó el detector BSE.

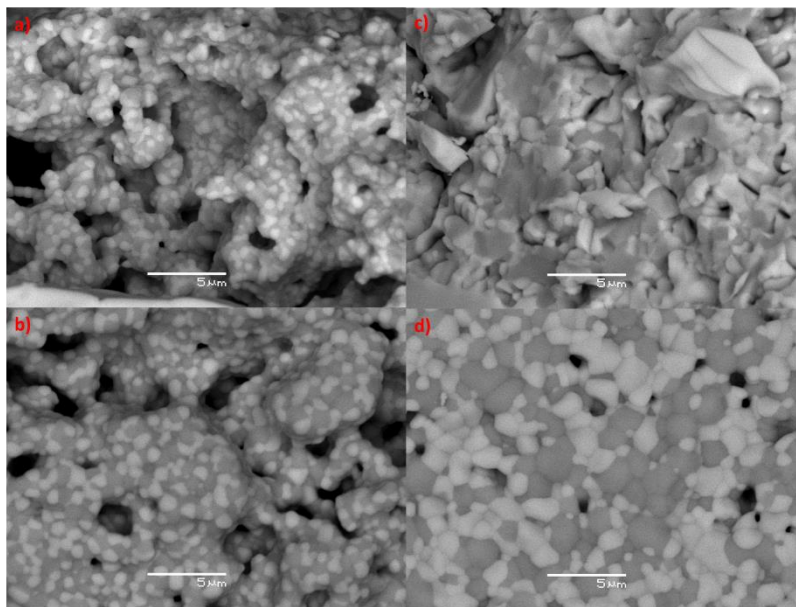


Figura 48. Micrografía SEM de composites sinterizados de zona de fractura a) LSFC-CGO (6), b) LSFC-CGO (7) y de superficie expuesta al aire c) LSFC-CGO (6), d) LSFC-CGO (7). Fuente: Elaboración propia

A pesar del proceso de sinterización, nuevamente la morfología y propiedades del material de partida conduce a diferentes microestructuras, la cuál acorde a las características del polvo de origen LSFC-CGO (6), continua generando una microestructura altamente homogénea, bien dispersas las dos fases y a la vista con granos bien conectados, permitiendo una mejor percolación de la fase conductora electrónica y de la fase conductor iónica, incrementando la cantidad de zonas de triple fase TPB LSFC-CGO, conducción electrónica LSFC-LSFC y conducción de iones óxido CGO-CGO. A su vez, el composito obtenido por mezclado físico LSFC-CGO (6), conduce a microestructuras menos homogénea, no se forman grandes clusters, como si ocurre con el material de ánodo, no se ve un crecimiento excesivo en los granos de ninguna de las fases, sin embargo si se puede observar en gran medida que la fase que domina en volumen, parecería ser la fase CGO y la fase LSFC se ve desconectada, por otro lado, se puede observar la mayor densificación que ocurre en este composito, algo que

claramente va en detrimento de sus propiedades para hacer llegar el oxígeno a los sitios de reacción, lo que seguramente incrementará la polarización del material.

El estudio por impedancia eléctrica para los dos compositos LSFC-CGO (6 y 7) para 700°C y 800°C se muestra en la Figura 50. En él se pueden observar un arco que va desde las altas hasta las bajas frecuencias. El intercepto a alta frecuencia está asociado a la resistencia óhmica del electrolito, mientras que el arco completo está asociado a la resistencia por polarización total del cátodo (R_p o ASR). Este arco se puede descomponer en dos arcos los cuales están asociados con al menos dos procesos limitantes en la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Igualmente el arco de altas frecuencias se ha asociado a al transporte de iones óxidos a través del grano. En los dos compositos se observa claramente como existe una disminución de la resistencia por polarización en ambos compositos a medida que incrementa la temperatura pasando de los 11 hasta 0.25 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ en el caso del composito LSFC-CGO (6) y desde los 50 hasta 0.5 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, desde los 500°C hasta los 800°C. En el composito LSFC-CGO (6) la resistencia por polarización es menor en alrededor de una tercera parte respecto al composito LSFC-CGO (7) y sus energías de activación son del orden de 0.84 eV y 1.10 eV, lo que muestra claramente que existe una mejor microestructura y mayor sitios de reacción en el composito obtenido por síntesis en un solo paso por solución combustión Figura 51.

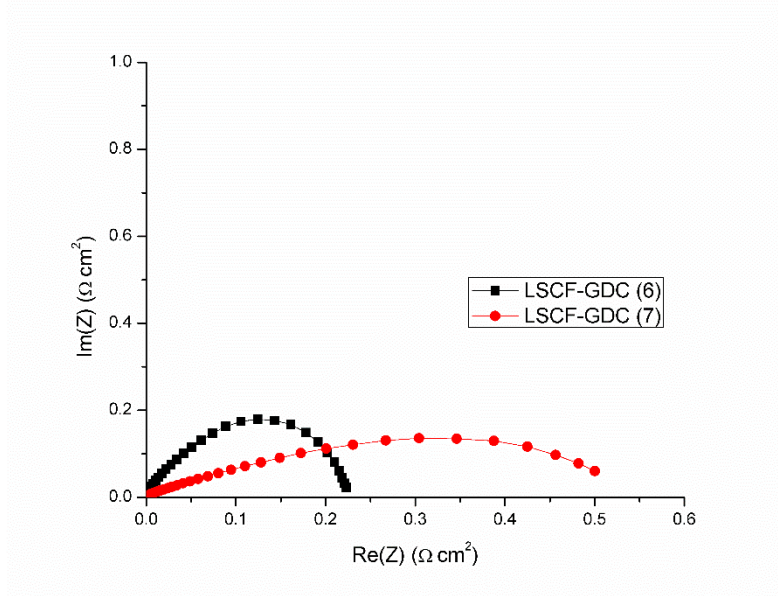


Figura 49. Espectro de impedancia a 800°C de LSCF-CGO (6) y LSCF-CGO (7). Fuente: Elaboración propia

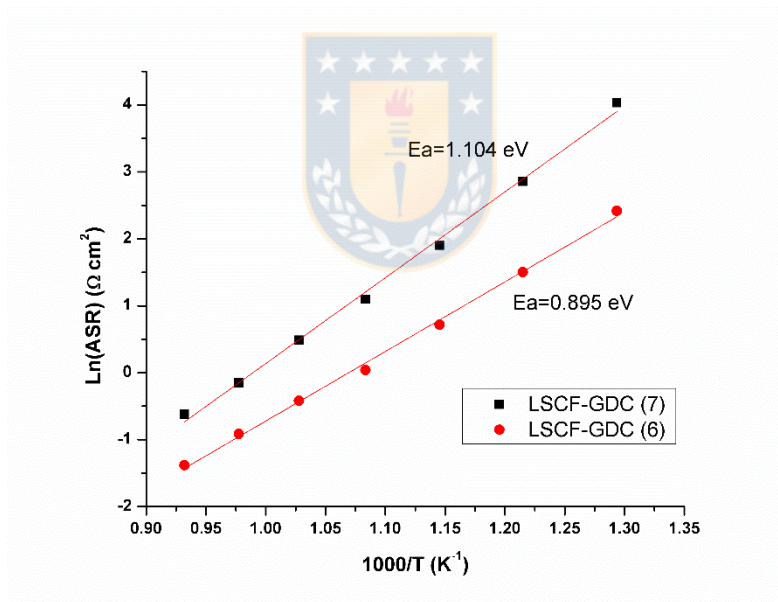


Figura 50. Gráfica tipo Arrhenius para ASR de compositos LSCF-CGO (6 y 7). Fuente: Elaboración propia.

7. DESARROLLO DE PROTOTIPO DE CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO MICROTUBULAR

Finalmente después de estudiar las propiedades de los compositos obtenidos por dos rutas de síntesis, se decidió que la mejor opción para construir el prototipo de celdas tipo SOFC microtubular autosportada sobre ánodo, sería a partir de los composito obtenidos por el método de un solo paso NiO-CGO (4) en el caso del ánodo y LSFC-CGO (6) en el caso del cátodo.

El conformado de los ánodos, microtubulares se realizó mediante la extrusión directa por pistón, debido a sus ventajas, tales como fácil operación y simplicidad de los dispositivos ^{1,12}. Sin embargo, para llegar a este punto final de obtener el microtubo extruido y seco. Primero se optimizaron procesos en su fabricación:

Lo primero a tener cuenta, fue la importancia de un ánodo poroso para la transporte másico eficiente de los reactivos y productos con ello un mejor rendimiento electroquímico de la SOFC. A este respecto, la porosidad se generó introduciendo un formador de poros, y para ello se estudió la cantidad optimiza a utilizar y su descomposición térmica. En este trabajo, se usó la α -celulosa, que es uno de los biopolímeros más abundantes en la tierra, adecuada para la pirólisis a temperatura media y de bajo costo. El formador de poros, α -celulosa, en este caso tiene una morfología de fibras grandes con una alta relación de aspecto, de tal forma que tiendan a alinearse durante el proceso de extrusión lo que proporciona poros altamente orientados. Para completar la formación de la pasta cerámica, se utilizó la formulación líquida descrita en la parte de experimental la cual se le midió su viscosidad y fue de 1.12 Pa.s. Una

fase líquida adecuada mejora la capacidad de extrusión de la pasta cerámica en microtubos con buena resistencia mecánica para el manejo y evitar el colapso de los microtubos verdes durante el proceso de secado. La pasta cerámica obtenida de la formulación propuesta fue estable sin perder ningún disolvente (sin proceso de secado). Además, no mostró aglomeraciones ni separación de fases cuando se mantuvo en un recipiente cerrado. Esta característica de la pasta cerámica nos permitió utilizar la pasta preparada durante un período más largo del proceso de fabricación. Mientras que las pastas obtenidas a partir de (etanol, acetona o agua como solventes principales) exhibían irregularidades y heterogeneidad debido a la evaporación más rápida del solvente y la rápida migración del líquido.

Para obtener una formulación de pasta adecuada, se varió la cantidad del formador de poros (α -celulosa) con respecto al polvo cerámico NiO-CGO. Las propiedades reológicas correspondientes a tres combinaciones diferentes de NiO-CGO: la α -celulosa (100: 0, 85:15 y 70:30 % en masa) se muestran en la Figura 52. La alta versatilidad en el comportamiento reológico se debió a cambios en la fase sólida, lo que significó que toda la pasta cerámica mostró una viscosidad estable y exhibió un comportamiento no newtoniano típico de pseudoplásticos. Por lo general, para una mejor extrusión, la velocidad de corte debe ser de alrededor de 10^3 a 10^4 s^{-1} y la viscosidad por debajo de 1000 Pa·s es deseable. Como se ve en la gráfica, es evidente que la viscosidad de las pastas fue siempre inferior a 25 Pa·s para una velocidad de corte entre 1000 y 5000 s^{-1} , lo que facilita el proceso de extrusión. Los estudios reológicos mostraron que las pastas obtenidas son fácilmente extruibles a temperatura ambiente. Para una velocidad de corte más baja, la viscosidad de las pastas cerámicas se incrementa de una manera diferente para cada formulación, lo que se traduce en estabilidad del conformado al salir de la matriz en el proceso de extrusión ^{123,124}.

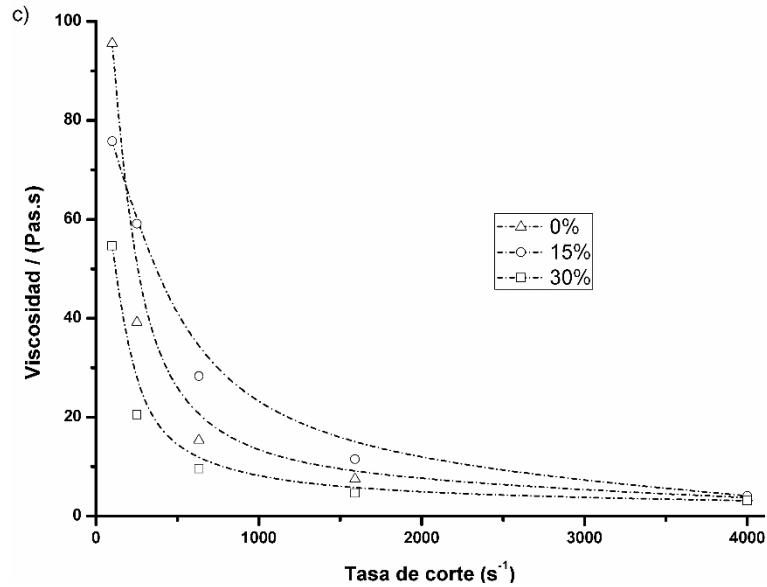


Figura 51. Comportamiento reológico de las pastas cerámicas obtenidas con formadores de poros variables. Fuente: Elaboración propia.

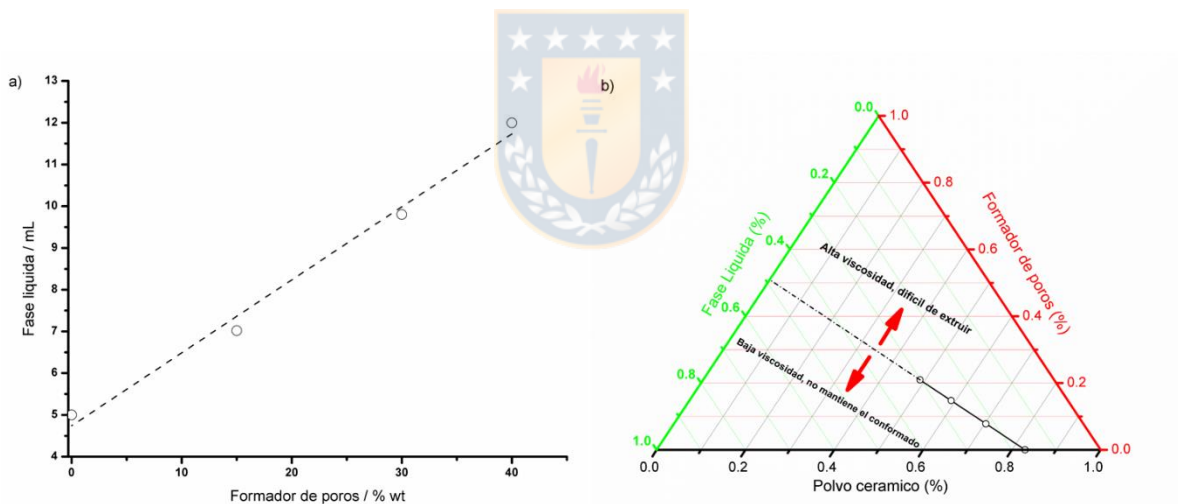


Figura 52. Variación del volumen de fase líquida (ml) respecto al porcentaje de formador de poro. b) Gráfico ternario para la formulación propuesta de nueva pasta (polvo cerámico: formador de poros: fase líquida). Fuente: Elaboración propia.

De igual forma para su formulación, se observó una relación lineal entre el formador de poros (del 0 al 40%) y la fase líquida necesaria para obtener la pasta cerámica adecuada (Figura 53). Al considerar el comportamiento lineal ($y = 0.175x + 4.738$) notamos que: (i) la región superior se identificó como difícil de extruir con irregularidades y heterogeneidad en la pasta

de cerámica y (ii) la región inferior corresponde a una fácilmente extruible, pero con baja viscosidad a baja tasa de participación condujo a las dificultades para mantener la forma y evitar el deslizamiento en la matriz de recolección durante el proceso de extrusión.

De tal forma que se pueda garantizar las propiedades mecánicas, eléctricas y microestructurales que deben cumplir las diferentes partes de la celda de combustible SOFC, es necesario consolidar sus microestructuras y para ello se debe acudir a los procesos de sinterización, cuya fuerza impulsora es la reducción de la energía superficial. Sin embargo, el procedimiento de sinterización debe ser adecuado, de lo contrario puede conducir a microestructuras no óptimas para lo que se ha preparado. En este caso, es muy importante eliminar el contenido orgánico de la pasta cerámica preparada a temperaturas más bajas, porque el riesgo de una liberación incontrolada de grandes volúmenes de descomposición orgánica puede provocar cambios no deseados en la porosidad de los componentes. La formación de cantidades excesivas de gases puede crear gradientes de presión interna que pueden conducir al agrietamiento y la formación de microtubos con una microestructura porosa inadecuada ^{125,126}. Teniendo esto en cuenta, el análisis termogravimétrico (TGA) de las tres muestras (Figura 54) se analizó cuidadosamente para tres combinaciones diferentes, tales como S1: polvo cerámico + fase líquida; S2: polvo cerámico + formador de poros; S3: pasta cerámica seca de microtubos. Los perfiles de TGA mostraron que la mayor parte de la fase líquida, especialmente el disolvente (n-octanol, N, N-dimetil-formamida) se ha eliminado durante el proceso de secado a 50 °C. La pérdida principal representada por dos picos antes de 200 °C en S1 (preparado con un exceso de fase líquida), no apareció en S3. Además, el pico más ancho observado alrededor de 350 °C para S2 y S3 se debió a la descomposición del formador de poros. Por lo tanto, el ciclo térmico se adoptó con múltiples

pasos de tal manera: (i) eliminar la fase líquida residual al tener una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (ii) $0.5\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas para garantizar la cinética de descomposición lenta con un mejor control sobre la evacuación de gases de la combustión del formador de poros.

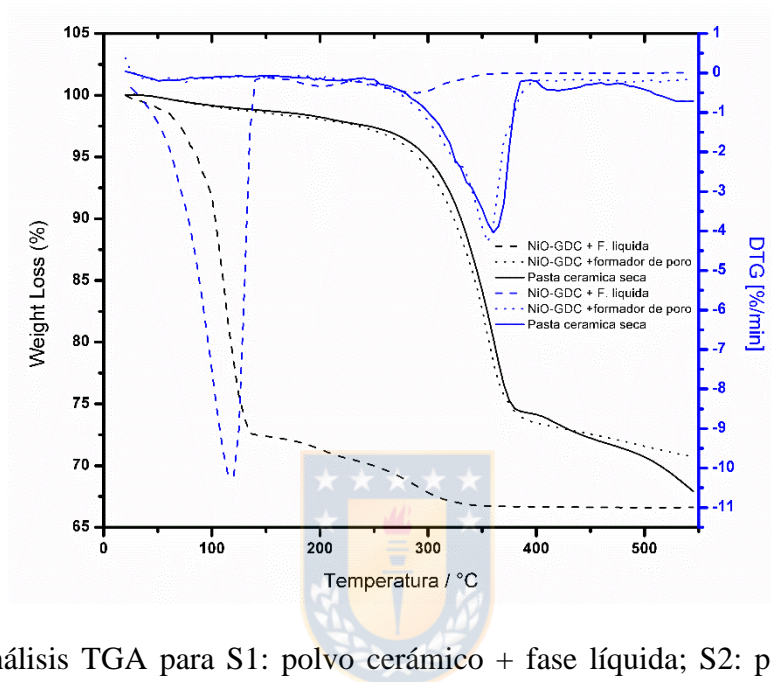


Figura 53. Análisis TGA para S1: polvo cerámico + fase líquida; S2: polvo cerámico + formador de poros; S3: pasta cerámica seca de microtubos. Fuente: Elaboración propia

Basado en este sistema de sinterización se tuvo éxito en la preparación de ánodos microtubulares NiO-CGO de varias longitudes con diferentes cantidades de formadores de poros mediante la técnica de extrusión por pistón. Los ánodos MT obtenidos (6.0 y 3.0 mm de diámetro exterior e interior, respectivamente) estaban libres de grietas o burbujas y defectos de aglomeración. La fabricación exitosa de ánodos MT bien mantenidos geométrica y mecánicamente con alta homogeneidad promete la adopción de esta técnica para la producción a gran escala. Por otro lado, está la estabilidad mecánica, el cual es un factor importante para la fabricación, la vida útil y la comercialización de SOFC¹²⁷. Los resultados obtenidos de la prueba de flexión de tres puntos de los microtubos verdes mostraron una

disminución de la fuerza de fractura y un aumento en el comportamiento dúctil con el aumento de la cantidad de formadores de poros Figura 55. El MOR fue de 5.11 MPa para los tubos sin formador de poros y se demostró que esto disminuye con el aumento en la cantidad del formador de poros Figura 56a. La ausencia de punto de fluencia en las muestras sin formador de poros, demuestra el hecho de que la plasticidad se incrementó por la adición del formador de poros. Por otro lado, es evidente que el comportamiento similar a la deformación plástica en las muestras aumentaba con el aumento del formador de poros. Posteriormente, se midió la resistencia mecánica a los tubos sinterizados Figura 56b. Los tubos sinterizados con 0 y 15% de formador de poros exhibieron un gran incremento en el MOR con un comportamiento frágil típico similar a los materiales cerámicos, debido a la eliminación de los materiales orgánicos (fase líquida y formador de poros) que condujo a la densificación del material cerámico. A pesar del gran aumento esperado en MOR de los tubos con un 30% de formador de poros, los 8.1 MPa observados indican que los tubos son lo suficientemente fuertes para su manipulación. Sin embargo, la deformación estructural (identificación física de la flexión en los tubos) durante el proceso de sinterización hizo que este conjunto de tubos fuera irrelevante para los estudios posteriores. Los microtubos sinterizados formados con un 40% de formadores de poros exhibieron una MOR muy baja (1,7 MPa). Al considerar el hecho de que la integridad mecánica es demasiado crítica para la preparación de celdas, los tubos sinterizados con 30 y 40% de formador de poros se omitieron para los estudios posteriores. El módulo del Young (módulo de ruptura) de los microtubos sinterizados con 0% y 15% de formador de poros fue de 119.32 (~ 40 GPa) y 58.25 MPa (~ 30 GPa), respectivamente. Los cambios de forma y contracción dimensional, las propiedades mecánicas obtenidas de estos tubos coinciden bien con informes previos ¹²⁸.

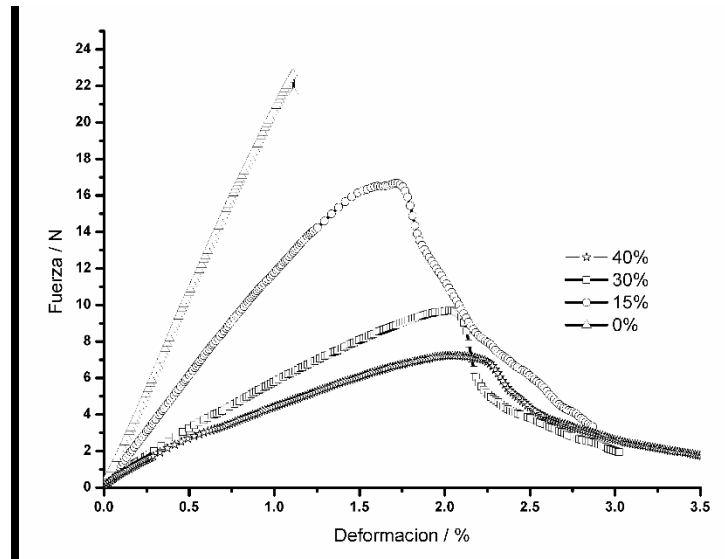


Figura 54. Prueba de flexión de tres puntos para microtubos verdes. Fuente: Elaboración propia.

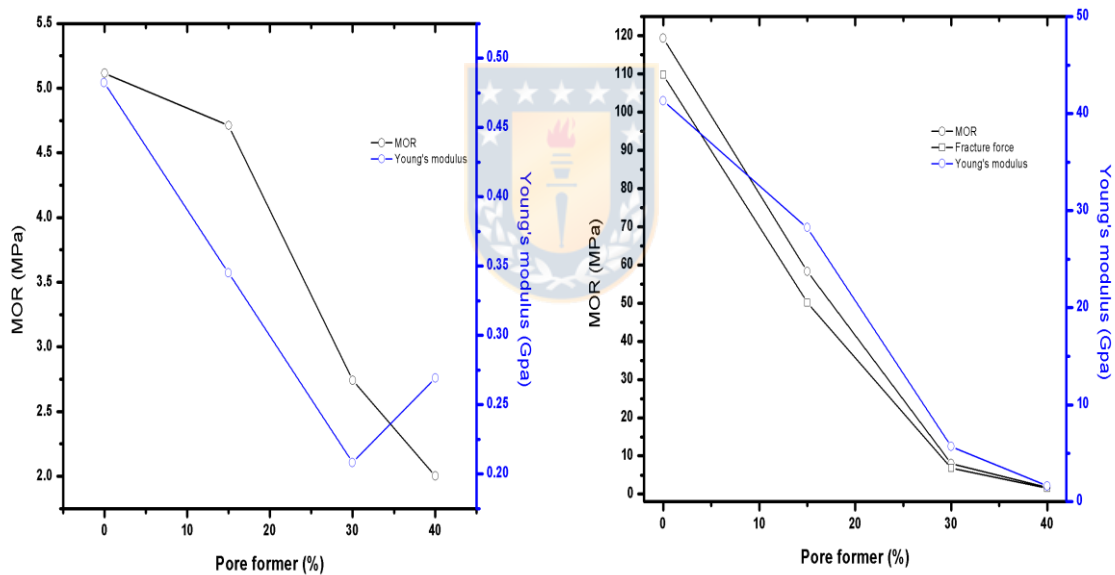


Figura 55. Propiedades mecánicas a) microtubos "verdes" b) microtubos sinterizados a 1450°C. Fuente: Elaboración propia.

El comportamiento mecánico observado fue respaldado con información microestructural de los estudios de microscopía electrónica (Figura 57). Las imágenes SEM mostraron que los microtubos con 30% y 40% de formador de poros presentan una alta porosidad y una mayor relación volumétrica porosa a cerámica que causó un aumento de la tensión ejercida sobre

los poros que resultó en tubos con resistencia mecánica débil Figura 57[3a-e] y [4a-e]. La gran diferencia observada en las propiedades mecánicas de los tubos con 0 y 15% de formador de poros se debió al aumento de la porosidad con el formador de poros Figura 57 [1b-2b]. A partir de las micrografías SEM (Fig. 57 [1e-4e]) fue evidente que la porosidad aumentó con el tratamiento de reducción. Sin embargo, la vista en sección transversal de los microtubos reducidos con un 0% de formador de poros reveló la reducción incompleta de NiO en el medio del microtubo para los tiempos utilizados Fig. 57 [1d]. Esto implica que bajo las condiciones actuales de dimensiones y preparaciones, los microtubos preparados sin formador de poros no eran lo suficientemente adecuados como para obtener un transporte de masa fácil dentro del electrodo. De este modo, basándose en los estudios mecánicos y morfológicos, se eligió la pasta cerámica con un 15% de formador de poros como la formulación más adecuada para la preparación de componentes celulares que pueden exhibir un fuerte comportamiento mecánico y estable para garantizar una buena conectividad entre los poros y un transporte de masa eficiente.

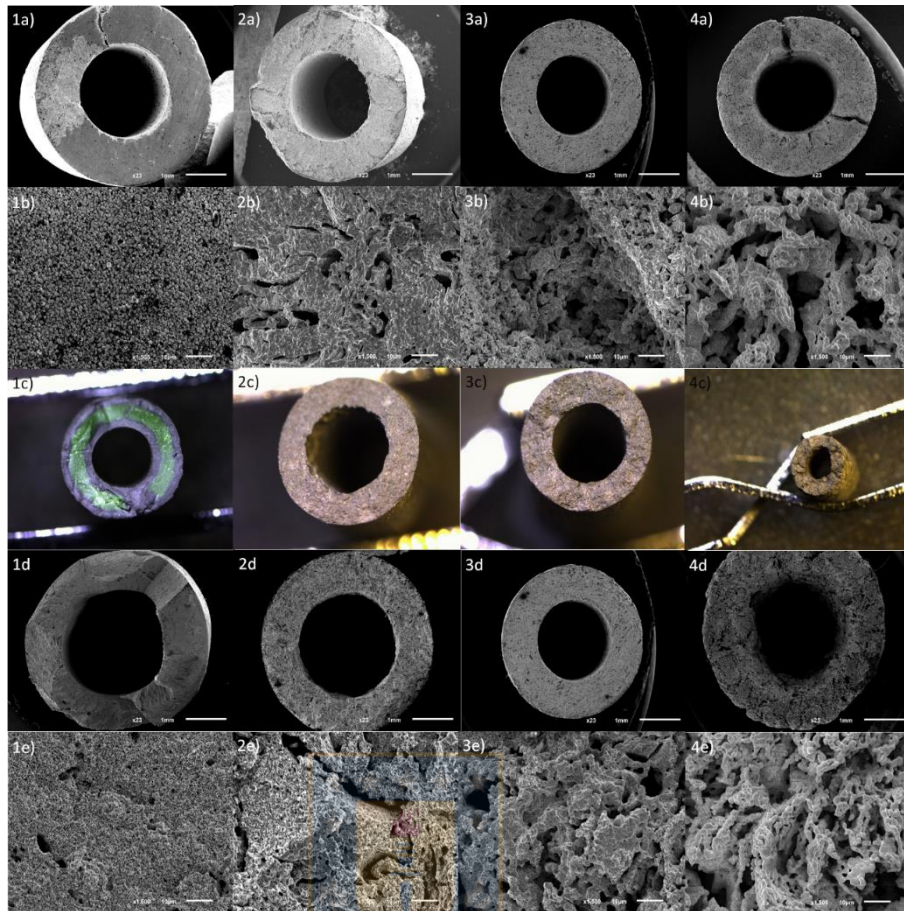


Figura 56. (a y b) Imágenes SEM de microtubos sinterizados a 1450 ° C, (c) Imagen digital de microtubos reducidos e (d & e) Imágenes SEM de microtubos reducidos con cantidad variable de formadores de poros. (Columna 1: 0%; Columna 2: 15%; Columna 3: 30% y Columna. Fuente: Elaboración propia.

Para el proceso de recubrimiento con electrolito. La viscosidad de la suspensión se mantuvo alrededor de los ~ 50 mPa.s. El recubrimiento produjo una superficie electrolítica homogénea, uniforme, sin grietas, sin problemas de delaminación, incluso después del proceso de sinterización. Sin embargo, encontramos que el aumento en el número de recubrimientos, al aumentar el grosor de la capa de electrolitos, resultó en la aparición de pequeñas grietas debido al aumento de las tensiones residuales internas^{129,130}. La obtención de la capa de electrolito CGO completamente densa se obtuvo solo al depositar sobre microtubos verdes, donde los granos se unieron por completo, aparecieron sin espacios

vacíos en la superficie (Figura 61). T. Yamaguchi y col. (2007) ¹²⁹, encontró que la densificación de CGO se vio afectada en gran medida por la contracción del ánodo de soporte durante el proceso de co-sinterización y la mejor densificación se logró cuando la contracción fue superior al 15%. Nuestros resultados actuales concuerdan con los antes reportados y se concluyó que los microtubos verdes extruidos eran la mejor opción para la fabricación de los MT-SOFC. Finalmente, la capa de cátodo se revistió después de la realización de la capa de electrolito. Similar al recubrimiento de electrolitos, la capa de cátodo LSFC-CGO se revistió sobre los ánodos de MT recubiertos con capa de electrolito obtenidos anteriormente. La imagen SEM de la capa de cátodo (después de sinterizar a 1200 ° C) representa la naturaleza porosa de la capa de cátodo con un área superficial aumentada que favorece un mayor número de puntos de fase triple entre el catalizador de LSFC y el conductor de óxido de CGO. La interfaz entre las capas LSFC-CGO / CGO fue mecánicamente favorable para evitar el proceso de delaminación (Figura 58).

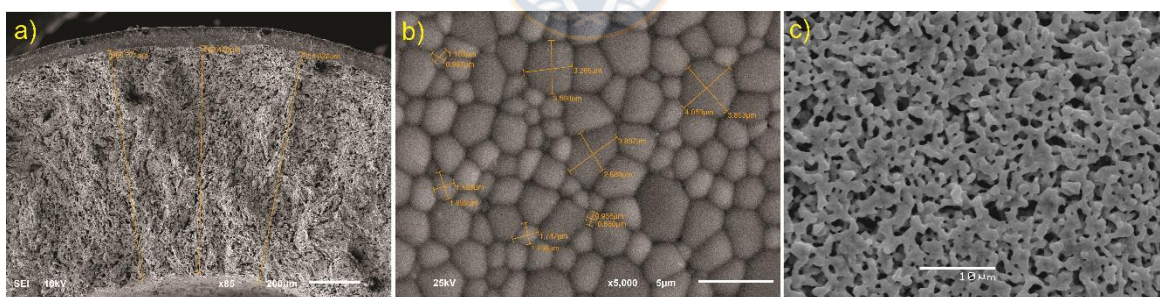


Figura 57. a) y b) Imágenes SEM de capa de electrolito (CGO) recubierta con ánodo verde MT. c) Imagen SEM de la capa de cátodo LSFC-CGO. Fuente: Elaboración propia.

La celda completa con configuración NiO-CGO/CGO/LSFC-CGO (Figura 59 a, b), tuvo un diámetro exterior e interior de ~ 4.0 y ~ 2.0 mm, respectivamente. Observamos que el voltaje de celda abierta (OCV) se alcanzó a 800 mV en menos de un minuto, y tuvo un valor de saturación de 880 mV a 400 ° C. El aumento adicional de la temperatura condujo a

una disminución de OCV y estuvo en el rango de 820-800 mV para 500-600 ° C, incluso después de varias etapas de proceso de reducción y oxidación, la celda mantuvo este voltaje fácilmente. Estos valores son más bajos que el valor teórico (1100 mV) pero coinciden bien con los diversos valores informados basados en CGO como una capa de electrolito con conducción electrónica bajo una atmósfera altamente reductora ¹³¹⁻¹³³. Para comprender el rendimiento eléctrico del MT-SOFC fabricado, los estudios de voltaje actual y potencia actual se llevaron a cabo a 500-600 ° C (Figura 59c). Al comparar el comportamiento del voltaje de la celda completa a diferentes temperaturas de funcionamiento, se observó que la densidad de potencia disminuyó rápidamente a una densidad de corriente de 0.75 A·cm² para la temperatura de funcionamiento de 500 ° C. Mientras que se observó el mismo comportamiento para casi el doble de este valor para las temperaturas de operación 550 y 600 °C. La celda generó una potencia máxima de 0.296 W·cm² a 500 °C. La densidad de potencia generada aumentó con el aumento de la temperatura de funcionamiento y observamos una densidad de potencia de 0.498 y 0.595 W·cm² para 550 y 600 °C, respectivamente. Fue evidente que la densidad de potencia aumentó con el aumento de la temperatura de operación, y exhibió un valor más alto cuando se operaba a 600 ° C. Por lo tanto, se logró una densidad de potencia máxima de 0.595 W·cm² que corresponde a la densidad de corriente de 1.5 A·cm² y un voltaje estable de 600 mV cuando se operó a 600°C.

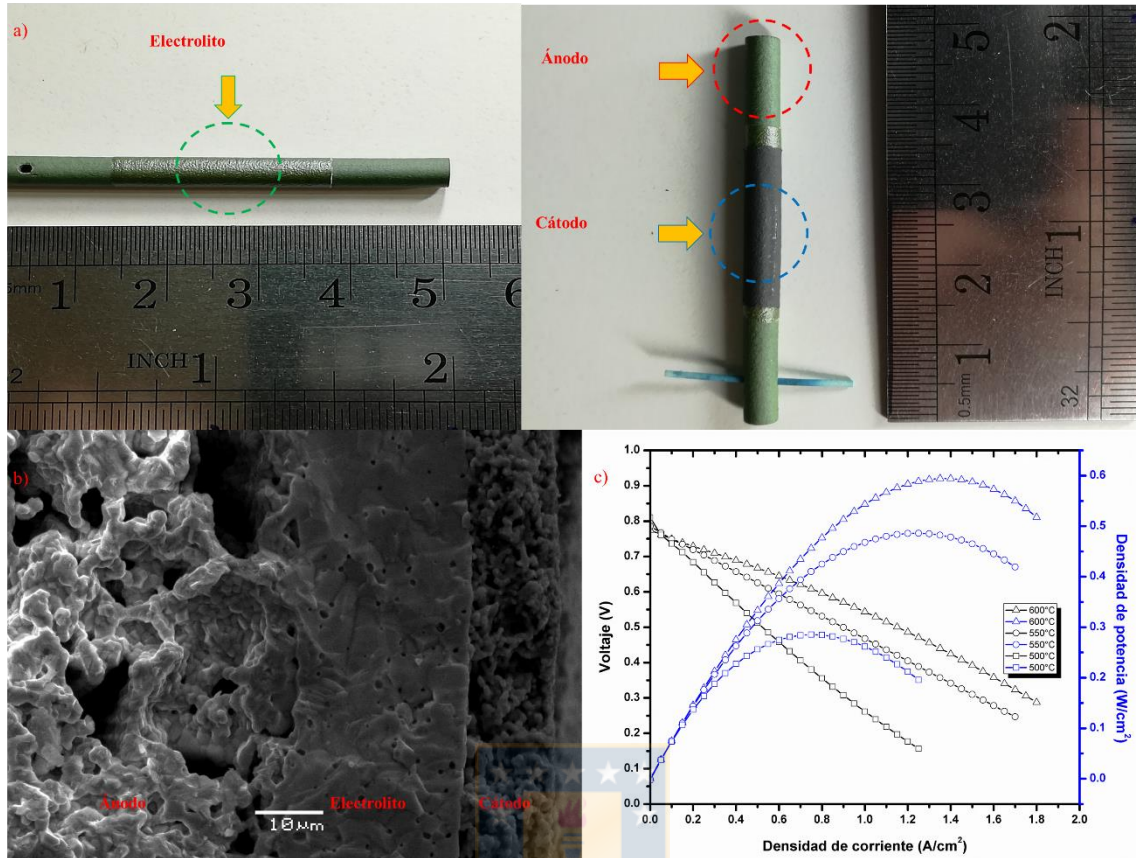


Figura 58. a) Celda SOFC microtubular completa, b) Vista transversal del SOFC fabricado. c) Variación de los estudios de densidad de corriente vs voltaje (I-V) y densidad de corriente vs densidad de potencia (I-P). Fuente: Elaboración propia.

8. CONCLUSIONES

Polvos cerámicos nanocristalinos con alta dispersión de NiO-CGO se sintetizaron mediante el método de síntesis por solución combustión en un solo paso utilizando ácido cítrico como combustible. Los patrones de difracción de rayos X y la microscopía electrónica TEM y HR-TEM confirman la existencia de las fases cristalinas de NiO y CGO. El tamaño de los cristalitas de NiO y CGO en estos polvos calcinados es de tamaño nanométrico y menor que el obtenido cuando se sintetiza cada uno por separado.

Polvos cerámicos de LSFC y LSFC-CGO se sintetizaron mediante el método de síntesis por solución combustión en un solo paso utilizando ácido cítrico como combustible y posterior calcinación a 1200°C para obtener una fase pura. La caracterización por difracción de rayos X confirmó la presencia de fases cristalinas de LSFC y CGO y una posible fase de óxido de cerio(IV) dopado con iones lantano(III) , también podría estar presente.

Polvos cerámicos para electrodos NiO-CGO y LSFC-CGO obtenidos mediante el método de síntesis por solución combustión en un solo paso, conducen a mejores microestructuras, las cuales favorecen la percolación de las fases y con ello menor resistencia eléctrica de los materiales compósitos a nivel de monolitos y mejoran su estabilidad.

Se fabricó un prototipo de celdas de combustible de óxido sólido microtubular autosoportada sobre ánodo de NiO-CGO fabricados a partir de combustión en un solo paso y con una capa de electrolito nanoestructurado de CGO de alta densidad y un cátodo poroso de LSFC-CGO capaz de generar hasta 0.600 mW/cm²

9. BIBLIOGRAFÍA

- 1 K.-D. Kreuer, in *Fuel Cell: Selected Entries form the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, ed. K.-D. Kreuer, Springer-Verlag New York, New York, 1st edn., 2013, pp. VI, 801.
- 2 U. Lucia, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014, **30**, 164–169.
- 3 OECD/IEA, *IEA Publ.*, , DOI:10.1787/9789264263116-en.
- 4 R. Martínez Coronado, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2012.
- 5 United Nations, *United Nations Publ. issued by Dep. Econ. Soc. Aff.*
- 6 S. Y. Gómez and D. Hotza, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **61**, 155–174.
- 7 M. Reisert, A. Aphale and P. Singh, *Materials (Basel)*, 2018, **11**, 2169.
- 8 L. Bi, E. H. Da'as and S. P. Shafi, *Electrochem. commun.*, 2017, **80**, 20.
- 9 T. A. Adams, J. Nease, D. Tucker and P. I. Barton, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 3089.
- 10 A. Kirubakaran, S. Jain and R. K. Nema, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2009, **13**, 2430.
- 11 R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella and F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons Inc., Third edit., 2016.
- 12 X. Li, in *Principles of Fuel Cells*, 2018.
- 13 R. Halliday, D. Resnick, *Fundamentals of physics*, Fifth edit., 1997.
- 14 J. Milewski, K. Świrski, M. Santarelli and P. Leone, *Advanced methods of solid oxide fuel cell modeling*, Springer-Verlag London, 1st edn., 2011.
- 15 J. I. San Martín, I. Zamora, J. J. San Martín, V. Aperrivay and P. Eguia, Análisis del comportamiento dinámico de una pila de combustible.
- 16 X. Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin and H. Wang, *J. Power Sources*, 2011, **196**,

9107.

- 17 F. Migliardini, A. Unich and P. Corbo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 5916.
- 18 S. M. Mousavi Ehteshami and S. H. Chan, *Chem. Eng. Sci.*, 2013, **98**, 282.
- 19 D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon and S. J. Skinner, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1568.
- 20 M. Ji and Z. Wei, *Energies*, 2009, **2**, 1057.
- 21 X. Kong, Y. Tian, X. Zhou, X. Wu and J. Zhang, *Electrochim. Acta*, 2017, **234**, 71.
- 22 P. Li, B. Yu, J. Li, X. Yao, Y. Zhao and Y. Li, *J. Power Sources*, 2016, **320**, 25.
- 23 C. Fabiano, C. Italiano, A. Vita, L. Pino, M. Laganà and V. Recupero, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 19475.
- 24 L. Bi, E. Fabbri and E. Traversa, *Electrochim. Acta*, 2018, **260**, 748.
- 25 X. Zhang, Y. Jiang, X. Hu, L. Sun and Y. Ling, *Electron. Mater. Lett.*, 2018, **14**, 147.
- 26 F. Lefebvre-Joud, G. Gauthier and J. Mougín, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 535.
- 27 T. Araki, T. Taniuchi, D. Sunakawa, M. Nagahama, K. Onda and T. Kato, *J. Power Sources*, 2007, **171**, 464–470.
- 28 W. H. Kan, A. J. Samson and V. Thangadurai, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 17913–17932.
- 29 B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar and S. T. Aruna, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014, **36**, 149–179.
- 30 Y. Matsuzaki and I. Yasuda, *Solid State Ionics*, 2002, **152**, 463–468.
- 31 L. S. Mahmud, A. Muchtar and M. R. Somalu, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017, **72**, 105–116.
- 32 Y. Chen, Q. Liu, Z. Yang, F. Chen and M. Han, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 12118–12121.
- 33 B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M. D. Mat and Y. Kaplan, *Renew. Sustain. Energy*

- Rev., 2016, **56**, 1101–1121.
- 34 F. Zhao and A. V. Virkar, *J. Power Sources*, 2005, **141**, 79–95.
- 35 N. M. Sammes, Y. Du and R. Bove, *J. Power Sources*, 2005, **145**, 428–434.
- 36 G. M. M. Liu, J. Gao, D. Dong, X. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 10489–10494.
- 37 Y. Du, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 959–965.
- 38 J. Milewski, M. Santarelli, K. Świrski and P. Leo, *Green Energy Technol.*, , DOI:10.1007/978-0-85729-262-9.
- 39 B. McPhail, Stephen J. Kiviahio, J., Conti, *The Yellow Pages of SOFC Technology - International Status of SOFC deployment 2017*, 2017.
- 40 M. Vanitha and S. Saranya, *Int. J. Sci. Eng. Res.*, 2013, **4**, 323–328.
- 41 N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar and K. Balani, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, **72**, 141–337.
- 42 J. W. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson and J. Zhang, *Solid oxide fuel cells: materials properties and performance*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2009.
- 43 L. Holzer, B. Münch, B. Iwanschitz, M. Cantoni, T. Hocker and T. Graule, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 7076–7089.
- 44 W. H. Kan and V. Thangadurai, *Ionics (Kiel)*, 2014, **21**, 301–318.
- 45 S. P. S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings and A. Kulkarni, *J. Aust. Ceram. Soc.*, 2014, **50**, 23–37.
- 46 Z. Gao, L. V. Mogni, E. C. Miller, J. G. Railsback and S. A. Barnett, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 1602.
- 47 A. Eichler, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, ,

DOI:10.1103/PhysRevB.64.174103.

- 48 W. Z. Zhu and S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, **362**, 228–239.
- 49 L. T. V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, **90**, 773–781.
- 50 J. Zizelman, S. Shaffer and S. Mukerjee, , DOI:10.4271/2002-01-0411.
- 51 B. C. . Steele, *Mater. Sci. Eng.*, 1992, **B13**, 79–87.
- 52 M. K. J. M. Ralph, A. C. Schoeler, *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**, 1161–1172.
- 53 M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 2000, **129**, 63–94.
- 54 M. G. Chourashiya and L. D. Jadhav, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 14984–14995.
- 55 M. L. Z. Cheng, J. Wang, Y. Choi, L. Yang, M. Lin, *R. Soc. Chem.*, 2011, **4**, 4380–4409.
- 56 V. Zaccaria, Università' Degli Studi Di Genova, 2017.
- 57 M. Pihlatie, T. Ramos and A. Kaiser, *J. Power Sources*, 2009, **193**, 322–330.
- 58 C. Zuo, M. Liu and M. Liu, in *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*, eds. M. Aparicio, A. Jitianu and L. C. Klein, Springer Science, New York, 2012, pp. 1–397.
- 59 S. P. Jiang, S. P. Badwal, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3777–3784.
- 60 G. Xiao and F. Chen, *Front. Energy Res.*, 2014, **2**, 1–13.
- 61 S. C. Singhal and K. Kendall, in *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, 2003.
- 62 A. A. Dietrich Stauffer, *Introduction to percolation theory*, Taylor & Francis, 2nd edn., 1994.

- 63 T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 3042–3047.
- 64 S. T. Aruna, M. Muthuraman and K. C. Patil, *Solid State Ionics*, 1998, **111**, 45–51.
- 65 S. M. O. Chang-Hyun Lee, Cheong-Hee Lee, Hee-Young Lee, *Solid State Ionics*, 1997, **98**, 39–48.
- 66 K.-D. Kreuer, *Springer Sci. Bus. Media*, 2012.
- 67 C. Turnbull, R. Shearer, N. Wilson, *ECS Trans.*, 2017, **78**, 1447–1456.
- 68 J. Karczewski, B. Bochentyn, S. Molin, M. Gazda, P. Jasinski and B. Kusz, *Solid State Ionics*, 2012, **221**, 11–14.
- 69 H. J. K. T.V. Reshetenko, H.T. Kim, *J. Power Sources*, 2007, **171**, 433–440.
- 70 M. Prestat, A. Morandi, A. Heel, L. Holzer, P. Holtappels and T. J. Graule, *Electrochem. commun.*, 2010, **12**, 292–295.
- 71 F. D. A. Sarikaya, *Ceram. Int.*, 2013, **39**, 403–413.
- 72 H. A. T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 2875–2880.
- 73 F. D. A. Sarikaya, V. Petrovsky, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 11370–11377.
- 74 J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis and L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 2000, **131**, 79–96.
- 75 R. G. S. McIntosh, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4845–4865.
- 76 A. M. H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, *J. Power Sources*, 2008, **182**, 400–412.
- 77 A. A. D. Sarantaridis, R. J. Chater, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**, B467–B472.
- 78 P. L. J. Patakangas, Y. Ma, Y. Jing, *J. Power Sources*, 2014, **263**, 315–331.
- 79 M. L. C. Xia, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 521–523.
- 80 Y. Z. L. Nie, M. Liu, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 4704–4708.

- 81 J. R. C. Sun, R. Hui, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**, 1125–1144.
- 82 C. Sun and U. Stimming, *J. Power Sources*, 2007, **171**, 247–260.
- 83 J. A. Skinner, S.J. Kilner, *Mater. Today*, 2003, **6**, 30–37.
- 84 R. Ralph, J. M. Rossignol, C. Kumar, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A1518–A1522.
- 85 J. W. Simner, S. P. Bonnett, J. F. Canfield, N. L. Meinhardt, K. D. Sprenkle, V. L. Stevenson, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2002, **5**, A173–A175.
- 86 J. W. Simner, S. P. Bonnett, J. F. Canfield, N. L. Meinhardt, K. D. Shelton, J. P. Sprenkle, V. L. Stevenson, *J. Power Sources*, 2003, **113**, 1–10.
- 87 N. Q. Singh P., Minh, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2005, **1**, 5–15.
- 88 D. S. A. Mai, V. Haanappel, F. Tietz, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 1341–1350.
- 89 M. C. M. Yang, Y. Yang, M. Zhang, Z. Zhou, Y. Dong, *J. Power Sources*, 2008, **175**, 345–354.
- 90 N. B. A. Esquirol, J. Kilner, *Solid State Ionics*, 2004, **175**, 63–67.
- 91 E. D. J. Sar, L. Dessemond, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 17037–17043.
- 92 D. M. A. M. M.R. Cesario, D.A. Macedo, A.E. Martinelli, R.M. Nascimento, B.S. Barros, *Cryst. Res. Technol.*, 2012, **47**, 723–730.
- 93 Y. Leng, S.H. Chan, Q. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 3808–3817.
- 94 S. A. B. E.P. Murray, M.J. Sever, *Solid State Ionics*, 2002, **148**, 27–34.
- 95 A. K. F. Deganello, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 2018, **64**, 23–61.
- 96 Z. Z. Z. P. Shao, W. Zhou, *Prog. Mater. Sci.*, 2012, **57**, 804–874.
- 97 C. Ding, H. Lin, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki and T. Hashida, *Solid State Ionics*, 2010, **181**, 1238–1243.
- 98 T. M. K. C. Patil, S.T. Aruna, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2002, **6**, 507–512.
- 99 A. S. M. S. T. Aruna, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2008, **12**, 44–50.

- 100 M. O. R.V. Mangalaraja, J. Mouzon, P. Hedström, C.P. Camurri, S. Ananthakumar, *Powder Technol.*, 2009, **191**, 309–314.
- 101 R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, K. Uma, R. M. Jiménez, M. López and C. P. Camurri, *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, **517**, 91–96.
- 102 C. P. C. R.V. Mangalarajaa, S. Ananthakumar, K. Uma, R.M. Jiménez, M. López, *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, **517**, 91–96.
- 103 R. E. A. R.V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, M. Paulraj, H. Pesenti, M. López, C.P. Camurri, L. A. Barcos, *J. Alloys Compd.*, 2012, **510**, 134-140.
- 104 T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, P. Hing and J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, 2004, **167**, 191–196.
- 105 K. K. and M. K. S. Somiya, F. Aldinger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, *Handbook of advanced Ceramics Vol. 2: processing and their application*, 2003.
- 106 C. Aliotta, L. F. Liotta, V. La Parola, A. Martorana, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo and F. Deganello, *Appl. Catal. B Environ.*, 2016, **197**, 14–22.
- 107 F. I. S. González-Cortés, *Appl. Catal. A Gen.* 4, 2013, **52**, 117–131.
- 108 J. Marrero-Jerez, E. Chinarro, B. Moreno, M. T. Colomer, J. R. Jurado and P. Núñez, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 3469–3475.
- 109 H. R. W. L. Lutterotti, S. Matthies, *News. CPD*, 1999, **21**, 14–15.
- 110 P. S. L. Lutterotti, *J. Appl. Crystallogr.*, 1990, **23**, 246–252.
- 111 P. M. Lutterotti, L., P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1992, **25**, 459–462.
- 112 P. M. P. Scardi, L. Lutterotti, *Powder Diffr.*, 1994, **9**, 180–186.
- 113 J. A. Jiménez, *Rev. la Asoc. Española Científicos, Acta Científica y Tecnológica*, 2014, **24**, 13–17.
- 114 P. S. L.B. Mc Cusker, R.B. Von Dreele, D.E Cox, D. Louer, *J. Appl. Crystallography*,

- 1999, **32**, 36–50.
- 115 J. C. M. F. Pailloux, E.L. Mathé, H.Garem, R.J. Gaboriaud, R. Monna, *Thin Solid Films*, **319**, 177–181.
- 116 J. Tan, D. Lee, J. Ahn, B. Kim, J. Kim and J. Moon, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 18133–18142.
- 117 B. Cela, D. A. De MacEdo, G. L. De Souza, A. E. Martinelli, R. M. Do Nascimento and C. A. Paskocimas, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 2539–2544.
- 118 D. A. Macedo, F. M. L. Figueiredo, S. G. Patrício, R. M. Nascimento, A. E. Martinelli, C. A. Paskocimas and F. M. B. Marques, *ECS Trans.*, 2013, **50**, 21–31.
- 119 R. M. D. A. Macedo, G. Souza, B. Cela, C. A. Paskocimas, A. E. Martinelli, F. M. L. Figueiredo, F. M. B. Marques, *Nascimento, Ceram. Int.*, 2013, **39**, 4321–4328.
- 120 M. J. M. M. Heczkoa, B.D. Essera, T.M. Smithc, P. Berand, V. Mazánováb , D.W. McComba, T. Krumlb , J. Polákb, *Mater. Sci. Eng. A*, 2018, **719**, 49–60.
- 121 F. M. B. M. J. P. F. Grilo, D. A. Macedo, R. M. Nascimento, *Solid State Ionics, Vol.*, 2018, **321**, 115–121.
- 122 M. W. F. Zhou, Y. Liu, X. Zhao, W. Tang, S. Yang, S. Zhong, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, 1–9.
- 123 T. Chartier, E. Delhomme and J.-F. Baumard, *J. Phys. III*, 2003, **7**, 291–302.
- 124 E. Drożdż, M. Stachura, J. Wyrwa and M. Rękas, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, 157–166.
- 125 B. I. Arias-Serrano, M. E. Sotomayor, A. Várez, B. Levenfeld, H. Monzón, M. A. Laguna-Bercero and A. Larrea, *RSC Adv.*, 2016, **23**, 19007–19015.
- 126 H. Monzón, M. A. Laguna-Bercero, A. Larrea, B. I. Arias, A. Várez and B. Levenfeld, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 5470–5476.

- 127 Q. Zhang, X. Du, S. Tan, D. Tang, K. Chen and T. Zhang, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 5355.
- 128 M. Morales and M. A. Laguna-Bercero, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 17620.17628.
- 129 T. Yamaguchi, T. Suzuki, S. Shimizu, Y. Fujishiro and M. Awano, *J. Memb. Sci.*, 2007, **300**, 45–50.
- 130 L. Fan, C. Wang, M. Chen and B. Zhu, *J. Power Sources*, 2013, **234**, 154–174.
- 131 A. Weber and E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources*, 2004, **127**, 273–283.
- 132 K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai, *Solid State Ionics*, 1992, **52**, 165–172.
- 133 G. Chiodelli and L. Malavasi, *Ionics (Kiel)*., 2013, **19**, 1135–1144.

