

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)



ELECTRODOS AVANZADOS PARA PILAS DE
COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFCs)

Memoria presentada por

VICENTE BERNARDO VERT BELENGUER

para optar al grado de Doctor en el programa de Química de la UPV

Tesis Doctoral dirigida por

Dr. JOSÉ MANUEL SERRA ALFARO

VALÈNCIA, Septiembre 2011

Esta tesis doctoral ha sido realizada en el marco de una beca de Formación de Personal Investigador de la Universitat Politècnica de València número 2007-06, cuyo título es “Desarrollo de nuevos materiales para pilas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia (IT-SOFC)”, siendo tutor el Prof. Dr. Jaime Primo Millo

Als meus pares

A la meua benvolguda família

A Sandra

“Porque iba lleno de razón aquel estudiante que entró en un camposanto y leyó un epitafio escrito sobre la tumba de un valentón, que en gruesas letras decía: «Aquí yace quien nunca temió»; y con la satírica intención que en toda época se ha atribuido a los estudiantes, cuenta que escribió a continuación del epitafio: «Porque nunca se examinó»”.

Juan José Burgos, “Exámenes”, Oro de Ley, (1917)
Alejandro Pérez Lugín, “La Casa de la Troya” (1915)

“[...] no falla, esto es así, es como cuando estás fregando y abres el grifo que el chorro siempre va a la cuchara”

Joaquín Reyes, monólogo

PRÓLOGO

La formación para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados y el trabajo experimental expuesto en la memoria de esta tesis doctoral se han realizado en el Instituto de Tecnología Química (ITQ), centro mixto de la Universitat Politècnica de València (UPV) y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), situado en el edificio 6C del Campus de Vera de la UPV, bajo el programa de Doctorado en Química perteneciente al Departamento de Química de la UPV.

La carga académica previa se llevó a cabo según los cursos de doctorado enmarcados en el “plan antiguo” de formación, siendo éstos unos de los últimos cursos de doctorado impartidos en el ITQ bajo esta nomenclatura.

La labor investigadora experimental se realizó en el Laboratorio de Energías Renovables, cuya dotación y puesta a punto formó parte del trabajo realizado a lo largo de los años que ha durado el período de formación como Doctor.

El origen de esta tesis doctoral se remonta al año 2005: surge tras aceptar la oferta de una beca para una estancia en el extranjero, dentro del marco del programa europeo Leonardo da Vinci para la movilidad internacional, aparecida en el tablón de anuncios del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València.

La oferta consistió en una estancia de 6 meses en el centro de investigación alemán Forschungszentrum Jülich, dirigida por el Dr. Wilhelm A. Meulenberg y tutelada por el Dr. José M. Serra Alfaro, quien estaba realizando allí su estancia post-doctoral.

Durante ese etapa, se realizó un estudio composicional de síntesis y fabricación de materiales basados en perovskitas, susceptibles de actuar como membranas cerámicas densas de separación de oxígeno a elevada temperatura.

El centro de investigación de Jülich, en su Instituto de Energía y Cambio Climático (IEK), y más específicamente, en el Departamento de Síntesis y Procesado de Materiales (IEK-1), contaba (y aún cuenta) con la tecnología necesaria para la fabricación de este tipo de materiales cerámicos y su procesado como pastillas densas, polvos finos, pastas o capas aplicadas sobre soportes. Fue en ese centro donde tomé conciencia de las celdas de combustible de óxido sólido, la conducción mixta iónica y electrónica de

determinados compuestos cerámicos y la vertiente investigadora y científica de las aplicaciones industriales.

Al terminar su estancia post-doctoral en Alemania, el Dr. José M. Serra Alfaro, tomó la responsabilidad de impulsar de la línea de investigación de celdas de combustible y membranas de separación en el Instituto de Tecnología Química. En esta nueva línea se me ofreció la posibilidad de realizar una tesis doctoral, plasmada en la presente memoria, y que comenzó en el año 2006.

Tras un periodo de adaptación y reubicación debido a los cambios de distribución de los laboratorios en el ITQ, al inicio de los contactos con los suministradores de equipos y materiales, que sigue en continua actualización, y a la puesta a punto de los montajes experimentales, se pudo comenzar a fabricar compuestos y a medir sus características electroquímicas para actuar como materiales de celdas de combustible y membranas de separación. Asimismo se concedió una beca FPI de 4 años de duración en el 2007 (FPI-UPV-06-2007), que ha financiado parte de la investigación presentada en esta memoria.

Pronto comenzaron a llegar los proyectos europeos y el grupo humano que hoy conforma (y ha formado parte) el Laboratorio de Energías Renovables, que en sus inicios se denominó de Pilas de Combustible y Membranas Inorgánicas, gracias al tesón y la dedicación del Dr. José M. Serra.

La compaginación del trabajo experimental con la asistencia a diversos congresos, tanto como participante y autor de charlas y posters, nacionales e internacionales, se combinó con una estancia breve en el Imperial College London, por un periodo de tres meses, en el Departamento de Materiales, mediante la concesión de una beca UPV PAID-00-10. El responsable de la estancia fue el Prof. John. A. Kilner, experto investigador en el campo de las celdas de combustible de óxido sólido. Además, la parte experimental y científica estuvo tutelada por la Dra. Mónica Burriel López. El trabajo consistió en la toma de contacto con en el uso de una técnica muy concreta de caracterización de materiales conductores de oxígeno y electrones, basada en el intercambio isotópico de oxígeno a elevada temperatura y el análisis de la superficie del material mediante espectroscopia de masas. Debido a esto, con el trabajo allí realizado y la redacción de la presente memoria parcialmente en inglés se pretende obtener la mención europea del título de Doctor.

Por tanto, desde estas líneas, se desea poner de manifiesto tanto la evolución como el esfuerzo realizados, no sólo en la elaboración de la presente memoria a partir de los resultados obtenidos, sino también el arranque adicional necesario para poner en funcionamiento el Laboratorio de Energías Renovables (el de “pilas”) con ayuda de todos los que componen, compusimos y compondrán el grupo de Serra.

VALÈNCIA, Septiembre 2011

ÍNDICE

Prólogo

Siglas.....	i
Abreviaturas.....	iii
Símbolos Griegos.....	iii
Símbolos.....	iv
0 Estructura de la tesis.....	1
1 Introducción.....	7
1.1 Contexto y justificación.....	8
1.2 Celdas de combustible.....	12
1.2.1 Generalidades.....	13
1.2.2 Tipos de celdas de combustible.....	16
1.2.3 Celdas de combustible de óxido sólido SOFC.....	20
1.2.3.1 Breve historia.....	21
1.2.3.2 Principios de operación.....	22
1.2.3.3 Materiales.....	25
1.2.3.3.1 Electrolitos.....	26
1.2.3.3.2 Interconectores.....	27
1.2.3.3.3 Cátodos.....	28
1.2.3.3.4 Ánodos.....	31
1.3 Activación electroquímica de oxígeno.....	32
1.4 Activación electroquímica de hidrógeno.....	35

1.5	Tecnología y aplicaciones	36
1.6	Referencias.....	39
2	Motivación y objetivos	45
3	Metodología experimental: síntesis, procesado y caracterización de electrodos.....	51
3.1	Contexto y justificación.....	51
3.2	Síntesis	52
3.2.1	Método cerámico tradicional.....	52
3.2.2	Métodos alternativos.....	54
3.3	Procesado.....	60
3.3.1	Acondicionamiento del tamaño de partícula.....	60
3.3.2	Fabricación de capas porosas.....	62
3.3.3	Fabricación de especímenes densos	64
3.3.4	Fabricación de celdas.....	65
3.3.4.1	Celdas simétricas.....	65
3.3.4.2	Celdas completas.....	66
3.4	Caracterización no electroquímica.....	68
3.4.1	Pureza y cristalinidad	68
3.4.2	Microscopía electrónica de transmisión.....	71
3.4.3	Microscopía electrónica de barrido	71
3.4.4	Tratamientos gaseosos a temperatura programada.....	72
3.4.5	Termogravimetría	73

3.4.6	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	74
3.5	Caracterización electroquímica	75
3.5.1	Conductividad eléctrica	75
3.5.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	76
3.5.3	Voltamperometría.....	80
3.5.4	Montajes para los ensayos electroquímicos	84
3.6	Resumen.....	87
3.7	Referencias.....	88
4	Cátodos basados en perovskitas para celdas de combustible que operan a temperaturas intermedias obtenidos mediante diseño combinatorio.....	93
4.1	Contexto y justificación.....	94
4.2	Análisis preliminar del comportamiento electroquímico de cátodos basados perovskitas $M_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ con diferentes elementos en la posición M.....	97
4.2.1	Caracterización estructural.....	97
4.2.2	Conductividad eléctrica	104
4.2.3	Coefficiente de expansión térmica.....	105
4.2.4	Caracterización electroquímica de celdas completas.....	109
4.2.5	Promoción catalítica superficial.....	115
4.3	Descripción del diseño experimental cuaternario y las propiedades de los materiales de cátodo obtenidas por espectroscopia de impedancia	117
4.3.1	Diseño experimental	117
4.3.2	Caracterización estructural por difracción de rayos X.....	121
4.3.3	Espectros de impedancia de celdas simétricas.....	122

4.3.3.1	Parámetros obtenidos del modelado de los espectros de impedancia de celdas simétricas.....	128
4.3.4	Espectros de impedancia de celdas completas.....	131
4.4	Influencia de la incorporación de bario en diferentes perovskitas basadas en la composición $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (M = La, Pr, Sm)	133
4.4.1	Caracterización estructural.....	133
4.4.2	Microestructura de los electrodos	138
4.4.3	Caracterización electroquímica de celdas simétricas.....	140
4.4.3.1	Cátodos binarios de lantano-bario	140
4.4.3.2	Cátodos binarios de praseodimio-bario y de samario-bario	143
4.4.4	Impacto en la energía de activación de electrodo	144
4.4.5	Electrodos con mejor comportamiento electroquímico.....	145
4.4.6	Análisis de los parámetros del modelado	148
4.4.7	Influencia de la presión parcial de oxígeno en los espectros de impedancia de celdas simétricas.....	150
4.4.8	Medidas voltamperométricas en celdas de combustible completas.....	151
4.5	Mejora de las propiedades electrocatalíticas de cátodos basados en el sistema perovskita $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ mediante combinaciones ternarias de lantánidos en la posición M (La-Pr-Sm).....	154
4.5.1	Caracterización estructural.....	154
4.5.2	Microestructura de los electrodos	157
4.5.3	Caracterización electroquímica de celdas simétricas.....	158
4.5.4	Impacto en la energía de activación de electrodo.....	160
4.5.5	Análisis de los parámetros del modelado	161

4.5.6	Medidas voltamperométricas en celdas de combustible completas.....	163
4.5.7	Espectroscopia de impedancia electroquímica de celdas completas	165
4.6	Mejora de las propiedades electrocatalíticas de cátodos basados en el sistema perovskita (M-Ba) _{0.58} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃ mediante combinaciones ternarias de lantánidos en la posición M (La-Pr-Sm).....	166
4.6.1	Caracterización estructural.....	166
4.6.2	Microestructura de los electrodos	168
4.6.3	Caracterización electroquímica de celdas simétricas e impacto en la energía de activación.....	169
4.6.4	Análisis de los parámetros del modelado	172
4.6.5	Medidas voltamperométricas en celdas de combustible completas.....	176
4.6.6	Efecto de la temperatura en los espectros de impedancia de celdas completas	178
4.7	Modelado conjunto de los datos experimentales.....	180
4.7.1	Metodología del modelado y definición del espacio multivariable	180
4.7.2	Modelado del tetraedro composicional	181
4.7.2.1	Análisis de los resultados estructurales	182
4.7.2.2	Análisis de los resultados electroquímicos	185
4.8	Caracterización avanzada de materiales.....	190
4.8.1	Reactividad con el material del electrolito.....	190
4.8.2	Coefficiente de expansión térmica.....	191
4.8.3	Difracción de rayos X a elevada temperatura en atmósfera controlada	193
4.8.4	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	194
4.8.5	Propiedades de transporte e intercambio superficial de oxígeno	195

4.8.6	Influencia de la densidad de corriente en los espectros de impedancia de celdas completas	201
4.8.7	Influencia de la composición gaseosa en los espectros de impedancia de celdas completas	203
4.9	Resumen	206
4.10	Referencias	210
5	Cátodos para celdas de combustible con muy bajo coeficiente de expansión térmica basados en swedenborgitas	217
5.1	Contexto y justificación	218
5.2	Caracterización estructural	220
5.3	Coefficiente de expansión térmica	222
5.4	Termogravimetría	224
5.5	Reactividad con los materiales de electrolito	225
5.6	Caracterización electroquímica mediante espectroscopia de impedancia de celdas simétricas	226
5.6.1	Influencia de la composición y el tamaño de partícula	227
5.6.2	Influencia de la temperatura de sinterizado	236
5.6.3	Influencia de la presión parcial de oxígeno	239
5.6.4	Estabilidad temporal	242
5.7	Comportamiento en atmósferas con CO ₂	243
5.7.1	Comportamiento electroquímico en atmósferas con CO ₂	244
5.7.1.1	Reversibilidad	247
5.7.2	Estabilidad frente a la carbonatación	248

5.8	Resumen.....	250
5.9	Referencias.....	252
6	Cromitas de lantano dopadas con níquel y estroncio como ánodos de celdas de combustible funcionando con hidrógeno y metano	257
6.1	Contexto y justificación.....	258
6.2	Caracterización estructural.....	260
6.3	Análisis mediante reducción a temperatura programada	264
6.4	Análisis mediante microscopía electrónica de transmisión.....	268
6.5	Análisis por espectroscopia de fotoemisión de rayos X.....	270
6.5.1	Región Cr2p.....	271
6.5.2	Región Sr3d	272
6.5.3	Región O1s.....	273
6.6	Estudio electroquímico de los ánodos en hidrógeno y metano.....	274
6.6.1	Resistencia de polarización de electrodo.....	275
6.6.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	278
6.6.2.1	Influencia de la composición del ánodo.....	278
6.6.2.2	Influencia de la temperatura inicial de reducción.....	279
6.6.2.3	Influencia del combustible.....	281
6.7	Estudios catalíticos de reformado de metano con vapor	283
6.8	Resumen.....	284
6.9	Referencias.....	287
7	Conclusiones.....	291

7.1	Cátodos basados en perovskitas.....	291
7.1.1	$M_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$; M = Ba, Dy, Er, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Sm.....	291
7.1.2	$(M_{1-x}Ba_x)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$; M = La, Pr, Sm; x = 0, 0.25, 0.5.....	292
7.1.3	$(La_{1-x-y}Pr_xSm_y)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$; x = 0, 0.17, 0.33, 0.5, 0.66, 1; y = 0, 0.17, 0.33, 0.5, 0.66, 1.....	293
7.1.4	$(La_{1-x-y-z}Pr_xSm_yBa_z)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$; x = 0, 0.125, 0.17, 0.25, 0.375, 1; y = 0, 0.125, 0.17, 0.25, 0.375, 1; z = 0. 0.25, 0.5, 1.....	294
7.1.5	Modelado conjunto de los datos de los electrodos con múltiples elementos en la posición M.....	295
7.1.6	Caracterización avanzada de electrodos con múltiples elementos en la posición M.....	296
7.1.7	Conclusiones finales.....	297
7.2	Cátodos basados en swedenborgitas.....	298
7.2.1	$MBaCo_3ZnO_7$, M = Y, Er, Tb.....	298
7.2.2	Conclusiones finales.....	299
7.3	Ánodos basados en perovskitas.....	300
7.3.1	$La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_3$; x = 0, 0.15; y = 0, 0.05, 0.1, 0.2.....	300
7.3.2	Conclusiones finales.....	301
8	Conclusions.....	305
8.1	Perovskite-based cathodes.....	305
8.1.1	$M_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$; M = Ba, Dy, Er, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Sm.....	305
8.1.2	$(M_{1-x}Ba_x)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$; M = La, Pr, Sm; x = 0, 0.25, 0.5.....	306
8.1.3	$(La_{1-x-y}Pr_xSm_y)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$; x = 0, 0.17, 0.33, 0.5, 0.66, 1; y = 0, 0.17, 0.33, 0.5, 0.66, 1.....	307

8.1.4	(La _{1-x-y-z} Pr _x Sm _y Ba _z) _{0.58} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃ ; x = 0, 0.125, 0.17, 0.25, 0.375, 1; y = 0, 0.125, 0.17, 0.25, 0.375, 1; z = 0. 0.25, 0.5, 1.....	308
8.1.5	Multiple M-site element electrode data modeling	308
8.1.6	Advanced characterization of multiple M-site element electrodes.....	309
8.1.7	Overall remarks	310
8.2	Swedenborgite-based cathodes	311
8.2.1	MBaCo ₃ ZnO ₇ , M = Y, Er, Tb.....	311
8.2.2	Overall remarks	312
8.3	Perovskite-based anodes	313
8.3.1	La _{1-x} Sr _x Cr _{1-y} Ni _y O ₃ ; x = 0, 0.15; y = 0, 0.05, 0.1, 0.2.....	313
8.3.2	Overall remarks	314
Contribución científica		
	Artículos.....	I
	Congresos	III
	Patente.....	VII
	Premio	VII
Figuras		XI
Tablas.....		XXV
Ecuaciones.....		XXVII
Resumen.....		XXXI
Resum.....		XXXV
Summary.....		XXXVII
Agraiments – Agradecimientos – Acknowledgements		

SIGLAS

	Inglés	Castellano
AC		Ácido Cítrico
AFC	Alkaline Fuel Cell	Celda de Combustible Alcalina
ALS		Modelo Adler-Lane-Steele
ANN	Artificial Neural Network	Red de Neuronas Artificial
APU	Auxiliary Power Unit	Unidad de Energía Auxiliar
BE	Binding Energy	Energía de Enlace
BoP	Balance of Plant	Equipamiento Auxiliar
BSE	Back Scattered Electron	Electrones Retrodispersados
CET		Coefficiente de Expansión Térmica
CHP	Combined Heat and Power	Cogeneración de Electricidad y Calor
DC	Direct Current	Corriente Continua
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell	Celda de Combustible de Metanol Directo
DTA	Differential Thermal Analysis	Análisis Térmico Diferencial
EDS/ EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Espectroscopia de Energía de Difracción de Rayos X
EG		Etilen Glicol
EIA	U. S. Energy Information Administration	Administración de Información Energética de los E. U. A.
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
FRA	Frequency Response Analyzer	Analizador de la Respuesta de Frecuencia
HTSOFC	High Temperature Solid Oxide Fuel Cell	Celda de combustible de Óxido Sólido de Elevada Temperatura
ITQ		Instituto de Tecnología Química
ITSOFC	Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell	Celda de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia
MC		Complejo Metal Citrato
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell	Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos
MIEC	Mixed Ionic and Electronic Conductor	Conductor Mixto de Iones y Electrones

ML	Machine Learning	Aprendizaje Mecánico
MSR	Methane Steam Reforming	Reformado de Metano con Vapor
OCDE		Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
OCV	Open Circuit Voltage	Voltaje en Circuito Abierto
PAFC	Phosporic Acid Fuel Cell	Celda de Combustible de Ácido Fosfórico
PEMFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell	Celda de Combustible de Electrolito Polimérico
PVA		Poli Vinil Alcohol
QSPR	Quantitative Structure-Property Relationship	Relaciones Cuantitativas Estructura-Propiedad
SEM	Scanning Electron Microscope	Microscopio de Barrido Electrónico
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	Celda de Combustible de Óxido Sólido
TEM	Transmission Electron Microscope	Microscopio de Transmisión Electrónica
ToF-SIMS	Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry	Tiempo de Vuelo - Espectroscopia de Masas de Iones Secundarios
TPA	Thermo Programmed Adsorption	Adsorción Termoprogramada
TPB	Three Phase Boundary	Punto de Fase Triple
TPD	Thermo Programmed Desorption	Desorción Termoprogramada
TPO	Thermo Programmed Oxidation	Oxidación Termoprogramada
TPR	Thermo Programmed Reducción	Reducción Termoprogramada
S/C	Steam to Carbon ratio	Relación vapor de agua y carbono
WGS	Water Gas Shift	Desplazamiento con Vapor de Agua
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X

ABREVIATURAS

Nomenclatura	Composición
20GDC	$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$
3YSZ	$(Y_2O_3)_{0.03}(ZrO_2)_{0.97}$
8YSZ	$(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$
BSCF	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$
LSC	$La_{1-x}Sr_xCoO_3$
LSC73	$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$
LSFC	$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$
LSM	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$
LSM653	$La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$
YSZ	$(Y_2O_3)_x(ZrO_2)_{1-x}$

SÍMBOLOS GRIEGOS

	Definición	Unidades
Γ	Factor termodinámico	$\frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{O_2})}{\partial \ln(c_v)}$
ΔG	Energía libre de Gibbs	$J \cdot mol^{-1}$
ΔG^0	Energía libre de Gibbs estándar	$J \cdot mol^{-1}$
ΔH^0	Entalpía de formación estándar	$J \cdot mol^{-1}$
ε	Porosidad del electrodo	-
θ	Ángulo de difracción	$^\circ$
Φ	Función de trabajo del espectrómetro	eV
η	Rendimiento térmico	-
η_a	Pérdida por activación	V
η_c	Pérdida por concentración	V
η_{comb}	Rendimiento máquina de combustión	-
η_{FC}	Rendimiento de una celda de combustible	-
η_Ω	Pérdida óhmica	V
λ	Longitud de onda	Å
ν	Frecuencia de radiación	Hz
σ	Conductividad	$S \cdot cm^{-1}$
τ	Tortuosidad del electrodo	-
ω	Frecuencia	Hz

SÍMBOLOS

	Definición	Unidades
a	Anchura del lingote de conductividad	cm
A	Área específica	cm ² ·cm ⁻³
a	Parámetro de red eje a	Å
a'	Parámetro de red seudocúbico	Å
b	Altura del lingote de conductividad	cm
C	Capacitancia/Condensador	F
c	Parámetro de red eje c	Å
c _i	Concentración de iones oxígeno	mol·cm ⁻³
c _v	Concentración de vacantes de oxígeno	mol·cm ⁻³
d	Distancia entre planos de la red cristalina	Å
D _i	Coefficiente de difusión de iones oxígeno	cm ² ·s ⁻¹
E	Potencial reversible	V
E ⁰	Potencial reversible estándar	V
E _{celda}	Voltaje de celda	V
E _k	Energía cinética	eV
F	Constante de Faraday	96485 C·mol ⁻¹
fo	Factor octaédrico	-
G	Elemento Gerischer	-
h	Constante de Plank	6.62 J·s
j	Número imaginario	$\sqrt{-1}$
k	Coefficiente de intercambio superficial de oxígeno	cm·s ⁻¹
k _G	Constante de velocidad de reacción del elemento Gerischer	s ⁻¹
l	Longitud del lingote de conductividad	cm
L	Inductor	H
n	Coefficiente de depresión del elemento de fase constante	-
n	Número entero	-
p _{atm}	Presión atmosférica	atm
p _{H₂}	Presión parcial del hidrógeno	-
p _{H₂O}	Presión parcial del agua	-
p _j	Presión parcial del reactivo j	atm
p _{O₂}	Presión parcial del oxígeno	-

Q	Calor	J
Q	Elemento de fase constante	F
Q ₀	Seudocapacitancia del elemento de fase constante	F·cm ⁻² ·s ⁿ⁻¹
R	Constante universal de los gases	8.31 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
R	Resistencia	Ω
R _p	Resistencia de Polarización de Electrodo	Ω·cm ²
r _A	Radio iónico del elemento A	Å
\bar{r}_A	Radio iónico medio de los elementos de la posición A	Å
r _B	Radio iónico del elemento B	Å
R _{chem}	Resistencia característica del elemento de Adler	Ω
r _{M⁺³}	Radio iónico del elemento M ⁺³	Å
r _O	Radio iónico del oxígeno	Å
T	Temperatura	K
t	Factor de tolerancia de Goldschmidt	-
T _{alta}	Temperatura del depósito caliente	K
T _{baja}	Temperatura del depósito frío	K
t _{chem}	Tiempo característico del elemento de Adler	s
W	Trabajo	J
z	Número de electrones participantes en la reacción	-
Z ₀	Seudoimpedancia	Ω·s ^{-0.5}
Z _{ALS}	Impedancia del elemento de Adler	Ω
Z _G	Impedancia del elemento Gerischer	Ω

0

Estructura de la tesis

0 Estructura de la tesis

La memoria de esta tesis doctoral se ha dividido en capítulos para facilitar, separar y agrupar los conocimientos iniciales, los resultados obtenidos y las conclusiones generadas. Cada capítulo constará de una sinopsis y una pequeña justificación para pasar a la discusión de los resultados obtenidos y presentar las conclusiones específicas de manera resumida.

El primer capítulo servirá como introducción de la tecnología de las celdas de combustible, la justificación de la elección de las celdas de combustible de óxido sólido como alternativa energética de futuro, la descripción del funcionamiento de las mismas y de los materiales de las que están formadas, así como las empresas que las desarrollan en la actualidad y algunos de los proyectos de investigación basados en la tecnología de celdas de combustible de óxido sólido.

La descripción de los objetivos de la presente tesis doctoral se mostrará a lo largo de un nuevo capítulo, en el que se hará referencia a la motivación de la misma: el desarrollo y caracterización de materiales de electrodo (tanto cátodos como ánodos) avanzados con propiedades electrocatalíticas interesantes y mejoradas.

Para poder realizar los ensayos necesarios y abastar los objetivos marcados se necesitará definir los experimentos que se van a realizar. En el capítulo tercero, se detallarán las técnicas de síntesis, procesado, análisis y medición empleadas a lo largo del trabajo experimental en el laboratorio. En este capítulo se describen los procedimientos generales utilizados a lo largo del desarrollo de la tesis, para la obtención de resultados experimentales. Además se describen otras técnicas complementarias, utilizadas para la caracterización de los materiales sintetizados. En el supuesto que se requiera un análisis pormenorizado de alguna de las técnicas, o se emplee otro método distinto no detallado en este capítulo, se describirá en el correspondiente apartado.

Una vez definida la tipología de técnicas y procesos utilizados, la memoria de la presente tesis doctoral se centrará en tres familias de materiales para actuar como electrodos de celdas de combustible de óxido sólido, analizando a lo largo de tres capítulos los resultados obtenidos.

El primero de estos capítulos se basará en el estudio como cátodos de materiales basados en el sistema perovskita $M_{0.98-x}Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$, siendo $x = 0.3, 0.4$, con varios elementos en la posición M, solos o combinados, cuya principal característica es la de poseer propiedades electrocatalíticas mejoradas a bajas temperaturas de operación. La influencia de los diferentes elementos emplazados en la posición M, en la resistencia de polarización de electrodo y la densidad de potencia de celdas de combustible completas, se analizará para determinar qué elementos y en qué relación generan compuestos con características prometedoras para su aplicación como cátodos en el rango de temperaturas intermedias (500-700 °C). Este estudio composicional se centrará, primeramente, en la determinación de los elementos que, formulados en perovskitas, poseen propiedades interesantes para la activación del oxígeno, en el rango de temperaturas 900-650 °C. Con este estudio preliminar, se realizará un diseño experimental consistente en combinar, en la misma estructura y en la misma posición M, los elementos de las composiciones anteriormente destacadas. La elección de la variación composicional permitirá integrar todos los datos obtenidos en un mismo análisis de modelado, lo que permitirá encontrar posibles efectos sinérgicos generados por la combinación de varios elementos en la misma estructura y en la misma posición de red cristalina. Para algunas de estas composiciones más prometedoras, se realizará un estudio de caracterización en profundidad utilizando técnicas avanzadas de determinación de propiedades.

El segundo de los capítulos de análisis de resultados comprenderá los obtenidos para las composiciones de cátodo basadas en la swedenborgita $MBaCo_3ZnO_7$, material más compatible con el resto de elementos de las celdas de combustible de óxido sólido por su teóricamente bajo coeficiente de expansión térmica. En este caso, se probarán tres elementos en la posición M, pero sin llegar a combinarlos en la misma estructura como en el caso anterior. Con este tipo de compuestos, y debido al reducido número de composiciones, no se realizará un modelado conjunto; sin embargo, se utilizarán metodologías experimentales concretas para probar su comportamiento en condiciones de operación como cátodos de celdas de combustible de óxido sólido, así como su compatibilidad termoquímica con el resto de componentes de la celda.

El tercero de los capítulos de resultados y análisis abarca el desarrollo de materiales alternativos para ánodos de celdas de combustible de óxido sólido. La elección de un único material capaz de resistir y ser activo en atmósferas

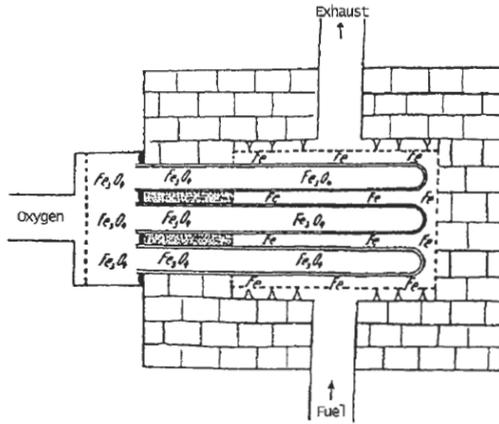
reductoras condujo al sistema perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, cuyo material de base (la cromita de lantano LaCrO_3) ha sido utilizado ampliamente como interconector de celdas de combustible de óxido sólido, debido a su estabilidad y elevada conductividad eléctrica, tanto en atmósferas reductoras como oxidantes. Se llevarán a cabo una serie de ensayos para determinar la evolución estructural ante diferentes ciclos de reducción y oxidación así como para comprobar la capacidad de estos materiales para la activación de hidrógeno o metano. La presencia de níquel en esta estructura lo hacen potencialmente activo para la oxidación electroquímica de hidrocarburos. Además, su estabilidad estructural en atmósferas reductoras y oxidantes, podrían incrementar su vida útil de funcionamiento al poder ser regenerados cuando la actividad disminuya o funcionar en un modo reversible.

Con todos los resultandos obtenidos, se plantearán unas conclusiones generales, basadas en los objetivos marcados en el capítulo correspondiente.

Para la obtención de la mención europea de Doctor, es necesario que parte de la memoria esté redactada en un idioma comunitario distinto del castellano, por lo que se extenderán las conclusiones descritas en un nuevo capítulo traducido al inglés. Además, cada capítulo contiene la sinopsis y el resumen también en inglés.

Finalmente se detallarán las diferentes contribuciones, tanto en revistas científicas como en congresos de divulgación, en los que se ha participado. Nótese la contribución científica realizada con otro tipo de materiales diferentes de los detallados en la presente memoria, que indica la versatilidad y el amplio campo de actuación realizado durante en el desarrollo de la presente tesis doctoral, gracias a la multidisciplinar capacidad de trabajo del Laboratorio de Energías Renovables del ITQ.

1



Introducción

1 Introducción

Sinopsis

La creciente demanda energética mundial basada en tecnologías de combustión para la obtención de electricidad debe transformarse hacia procesos más eficientes y medioambientalmente más respetuosos. En este contexto, las celdas de combustible se proponen como alternativa energética de futuro, debido a su elevada eficiencia y ecología cuando funcionan con hidrógeno. De entre todos los tipos de celdas de combustibles, las basadas en óxidos sólidos, que operan a mayores temperaturas, poseen eficiencias globales elevadas puesto que pueden aprovechar el calor residual de alta calidad en turbinas o para generar calor, y se prefieren por su robustez y flexibilidad en el combustible utilizado. La reducción de la temperatura de operación hacia rangos denominados intermedios implica el uso de materiales con mayor conductividad y mejorada electrocatálisis. De entre los componentes de la celda de combustible de óxido sólido, el electrodo en contacto con el aire es el que mayores limitaciones ofrece para funcionamiento global de una celda basada en electrolitos de conducción de iones oxígeno. Por esta razón, el progreso de las celdas de combustible está supeditado al desarrollo de materiales de cátodos más eficientes a menores temperaturas. Del mismo modo, la operación con hidrógeno es, desde el punto de vista medioambiental, la opción más favorable; sin embargo, debe ser generado a partir de fuentes primarias de energía. Por ese motivo, la ampliación del rango de aplicaciones de las celdas de combustible de óxido sólido se conseguiría utilizando combustible más accesibles y manejables, como los hidrocarburos ligeros o alcoholes: el CO₂ generado es fácilmente secuestrable cuando se utilizan en una pila SOFC. El uso extensivo de estos combustibles con base de carbono implica un cambio en el material del ánodo, para aumentar la vida útil de la celda por medio, por ejemplo, de la capacidad de regeneración del mismo. Aún con todos estos retos, el interés suscitado por este tipo de tecnologías SOFC se manifiesta en la cantidad de empresas y la variedad de aplicaciones para los que están siendo investigados.

Abstract

Rising global energy demand based on combustion technologies to obtain electricity must be turned towards more efficient and environmentally friendly processes. In this context, fuel cells are proposed as an alternative energy, due to its high efficiency and ecology when they work with hydrogen. Among all types of fuel cells, those based on solid oxides operating at high temperatures have greater overall efficiencies since they use the residual high quality heat in turbines or in heat generation and they are preferred for its robustness and fuel flexibility. The reduction of operating temperatures towards ranges known as intermediate involves the use of materials with higher conductivity and better electrocatalysis. Among the components of the solid oxide fuel cell, the electrode in contact with air offers the major constraints for the global performance of a cell based on oxygen-ion conducting electrolyte. For this reason, the progress of fuel cells focuses on developing more efficient cathode materials at lower temperatures. Furthermore, hydrogen operation is the best environmentally friendly option although it should be generated from primary energy sources. Thus widening of SOFC applications would be achieved by means of using more accessible and handler fuels, like light hydrocarbons or alcohols, which have the possibility of CO₂ sequestration in SOFC operating mode. Using carbon-based fuels implies changing the anode materials in order to increase the life cycle of the cell, by means of, e.g., material regeneration capability. Even with these challenges, the interest generated by this kind of technology is evident in the scale of companies and variety of uses that are being investigated.

1.1 Contexto y justificación

Según la Administración de Información Energética de los Estados Unidos de América (*U. S. Energy Information Administration* – EIA – en inglés), sin una política de legislación energética prospectiva, la demanda total de energía, estimada para el 2050, será un 50% superior a la actualmente requerida [1]. En este escenario, los países en vías de desarrollo no pertenecientes a la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), como China e India, serán los que más energía demandarán, para poder mantener su ritmo de crecimiento, como se observa en la Figura 1.1.a.

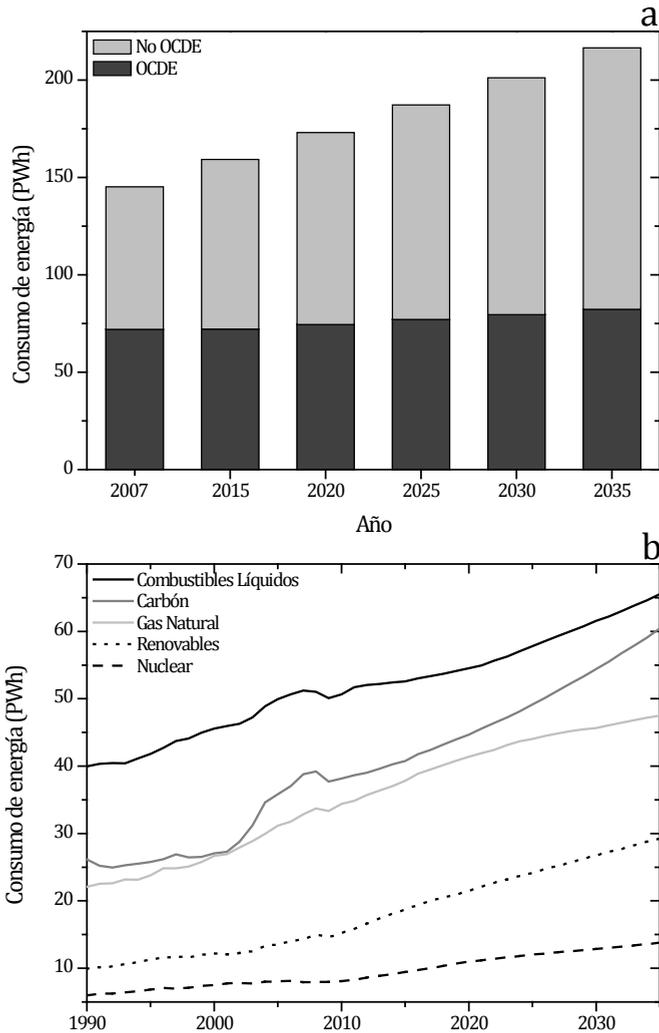


Figura 1.1. Consumo de energía estimado (basado en 2007) para los países pertenecientes y no pertenecientes a la OCDE (a) y evolución y previsión del consumo según la fuente ⁽ⁱ⁾ utilizada (b) en PWh (10¹² kWh)

La energía primaria utilizada para satisfacer estas demandas energéticas se seguirá basando, principalmente, en los combustibles fósiles. De entre ellos, el

ⁱ Los combustibles líquidos contabilizados incluyen los derivados del petróleo así como otros que no son, como el etanol y el biodiesel, además de los obtenidos a partir del carbón y los provenientes de la transformación de combustibles gaseosos. También se contabilizan como combustibles líquidos el coque de petróleo (aunque es un sólido), el gas natural licuado, el hidrógeno líquido y el crudo usado como combustible.

carbón es el que experimentará un aumento de consumo, puesto que es la base energética de los países en desarrollo anteriormente nombrados; del mismo modo, el aumento en el uso de fuentes de energía renovables, aunque importante, no desbancará a las fuentes convencionales basadas en recursos fósiles finitos, como se observa según las previsiones de la Figura 1.1.b.

El creciente consumo de combustibles fósiles, para la generación de energía, mediante las técnicas actualmente empleadas, conlleva dos efectos principales: el aumento de sus precios, debido a su escasez y progresiva dificultad de extracción, y el aumento global de las emisiones de CO₂ y partículas a la atmósfera. La incipiente preocupación medioambiental por el aumento mundial de la concentración de CO₂, queda demostrada en acciones como la estrategia 20-20-20 de la unión europea [2] o la imposición de tasas a las empresas/procesos más contaminantes. El compromiso 20-20-20 implica que para el 2020 los países miembros de la Unión Europea se comprometen a reducir la emisiones de gases de efecto invernadero un 20%, ahorrar un 20% en el consumo energético mediante procesos más eficientes y promover un 20% las energías renovables. Como ejemplo de las tasas impuestas a empresas contaminantes, se puede tomar nota de la reciente inclusión de Australia a la lista de países que exigen a las empresas que más CO₂ producen a pagar un canon [3] según su nivel de producción.

Por otro lado, la producción energética por medios nucleares, probablemente vaya a cambiar, puesto que las previsiones presentadas en la Figura 1.1.b no contemplan la reciente decisión alemana de su “apagón nuclear” para 2022 [4, 5], con las repercusiones que conllevará para el resto de países de la Unión Europea, ni la reciente apuesta del gobierno de Japón por las energías renovables no nucleares [6, 7] tras el desastre acaecido en Fukushima en Marzo de 2011. A nivel nacional, las centrales nucleares comienzan también a dejar de ser seguras y la moratoria de alargar su vida útil [8] se hace cada vez más insostenible.

Del mismo modo, y según las previsiones de la EIA, en la Figura 1.2, se pone de manifiesto que la principal fuente de obtención de energía eléctrica seguirá basada en los combustibles fósiles, como el gas natural y el carbón. Por tanto, la producción de energía deberá encauzarse hacia un mayor aprovechamiento de estos combustibles, mediante procesos más eficientes, y a la reducción de las emisiones, utilizando técnicas de captura y purificación de los efluentes

exhaustos; alternatively, se pueden emplear dispositivos que no las generen y que tengan una mayor eficiencia.

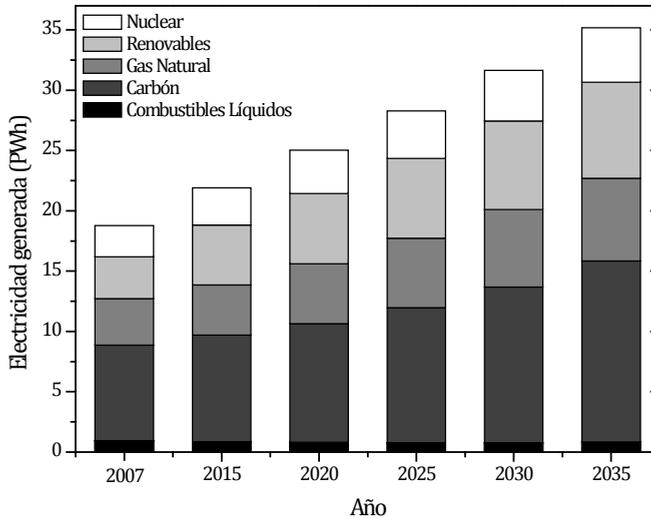


Figura 1.2. Generación de electricidad según la fuente de energía primaria en PWh (10¹² kWh)

El pronosticado incremento en la obtención de energía eléctrica, a partir de las fuentes renovables de la Figura 1.2, se refiere, principalmente, a la generación hidroeléctrica y eólica: ambas representan el 75% de la producción de electricidad [1] de origen renovable. El mayor inconveniente de estas formas de generación eléctrica renovable reside en su generación estacionaria (sólo se pueden construir en zonas con características concretas de precipitaciones, desnivel, fuerza del viento, etc.) y su dependencia en factores climatológicos (precipitaciones y viento).

En cuanto al sector español, la producción total de energía [9] se consigue acoplado las centrales de ciclo combinado, carbón, nucleares y otras de régimen especial (fuel-gasoil, biomasa y solar) con la generación eólica: la hidroeléctrica representó [10] sólo un 9% de la producción en 2009. Debido a las características de estas fuentes renovables en España, los picos de demanda se satisfacen con fuentes no renovables, que son las que permiten disponer de reservas (combustible) para incrementar puntualmente la producción energética: la orografía de las cuencas fluviales españolas y la dependencia climatológica de los vientos, impiden basar la generación

eléctrica en estos sistemas renovables. Además, la generación de la energía eléctrica por estas fuentes renovables no puede ser almacenada, sino que se libera directamente a la red eléctrica. En determinados momentos, esta red puede no ser capaz de absorber la electricidad generada, como ocurre, por ejemplo, por la noche o en verano. Por ello, se debe detener o reducir la producción de energía de tipo renovable, es decir, se produce una pérdida virtual de capacidad de generación de electricidad por medio renovable: los molinos podrían seguir funcionando de noche si existiese una demanda o un medio para almacenar esa energía producida.

Por todos estos argumentos, la producción energética mundial debería basarse en tecnologías capaces de reducir el volumen de gases y partículas contaminantes emitidos por cantidad energía producida, sin generación de residuos perjudiciales, que fueran más eficientes y de generación distribuida. Además, estas tecnologías deberían ser funcionales en un gran rango de potencias, con capacidad de satisfacer la discontinuidad en la demanda, es decir, los picos transitorios.

1.2 Celdas de combustible

Entre las posibles tecnologías alternativas de generación energética, las celdas ⁽ⁱⁱ⁾ de combustible resultan especialmente prometedoras: la transformación directa de la energía química de un combustible en energía eléctrica las dotan de una elevada eficiencia eléctrica, mayor que la que se obtiene con generadores convencionales (Figura 1.3); además, poseen bajas emisiones de CO₂, bien por el uso de combustibles sin carbono (como el hidrógeno) o de fuentes renovables (como los bio-alcoholes), bien por la posterior etapa de separación y captura, más sencilla que la de las máquinas de combustión convencionales, por estar el efluente gaseoso exhausto libre de nitrógeno.

ⁱⁱ La denominación como “celda” de combustible se considera igual de válida que “pila” o “célula”, puesto que todas ellas provienen de la traducción inglesa *fuel cell*. En esa tesis doctoral, se ha considerado la celda como la composición de dos electrodos en caras opuestas de un electrolito, mientras que la pila se asume que es un conjunto de celdas conectadas (apiladas) en serie y/o paralelo.

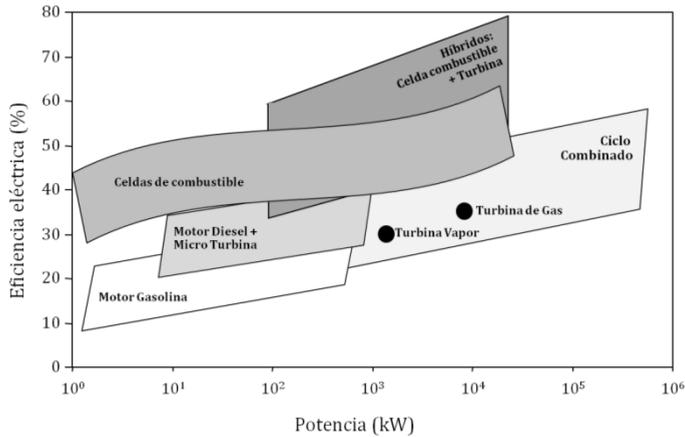


Figura 1.3. Comparativa de la eficiencia eléctrica, según el rango de potencia generada, entre varios sistemas de generación energética tradicionales y las celdas de combustible SOFC [11].

Los mejores rendimientos se consiguen con los sistemas híbridos en los que se acoplan celdas de combustible y turbinas. De este modo, el rendimiento eléctrico teórico de las celdas de combustible, cercano al 50%, se puede incrementar hasta el 75% de eficiencia eléctrica global. Este sistema híbrido se puede emplear en aquellas celdas de combustible que operan a elevadas temperaturas, en las que el calor residual puede ser aprovechado en la generación eléctrica mediante turbinas.

1.2.1 Generalidades

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de transformar, directamente, la energía química de un combustible en electricidad. Por este motivo, la eficiencia teórica de estos dispositivos es superior a la que se obtiene en sistemas de combustión [11] convencionales.

La transformación electroquímica del combustible y el oxidante en una celda de combustible es isoterma, es decir, la celda de combustible utiliza directamente la energía libre disponible en el combustible a la temperatura de funcionamiento. Esta conversión directa, de la energía química del combustible en electricidad, permite que las celdas de combustible operen con eficiencias superiores a la establecida por los límites del ciclo del Carnot establecido para máquinas de combustión.

La eficiencia de un sistema se puede definir a partir del trabajo generado respecto del calor desprendido, como muestra la Ecuación 1.1:

Ecuación 1.1. Descripción de la eficiencia de un sistema

$$\eta = \frac{\text{Trabajo}}{\text{Calor}} = \frac{W}{Q}$$

En un sistema térmico de generación de energía, la energía química de un combustible se transforma en energía calorífica, que se torna en energía mecánica y finalmente se convierte en energía eléctrica. La eficiencia teórica de este sistema está regida por la limitación del ciclo de Carnot, que en un sistema de combustión viene determinado por la diferencia de temperaturas existente entre el gas procedente de la combustión (T_{alta}) y la del ambiente en el que está ubicada la máquina (T_{baja}), según la Ecuación 1.2:

Ecuación 1.2. Eficiencia de un sistema de combustión según el ciclo de Carnot

$$\eta_{\text{comb}} = 1 - \frac{T_{\text{baja}}}{T_{\text{alta}}}$$

Por el contrario, en una celda de combustible la energía química del combustible se convierte directamente en electricidad. Por tanto, el máximo trabajo obtenido con esta reacción viene dado por el cambio en la energía libre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Para una misma reacción, la máxima cantidad de calor liberado viene dada por la variación en la entalpía⁽ⁱⁱⁱ⁾ estándar (ΔH). Consecuentemente, es posible definir la máxima eficiencia termodinámica, dependiendo del combustible y su reacción global, según la Ecuación 1.3:

Ecuación 1.3. Eficiencia de una celda de combustible según la termodinámica de la reacción

$$\eta_{\text{FC}} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

ⁱⁱⁱ Para el cálculo global de la eficiencia en las pilas de combustible, se deberá tener en cuenta la entalpía de vaporización del agua, de tal manera que se puede calcular la eficiencia en el caso de alto calor de combustión (*high heating value* – HVV – en inglés) o en el de bajo calor de combustión (*low heating value* – LHV – en inglés), según si se considera el agua formada en forma líquida o vapor, respectivamente

Cuando esta reacción de combustión electroquímica se sucede de forma reversible, es decir, cuando no existen pérdidas en la celda de combustible o cuando la celda está en equilibrio sin corriente demandada, todo el trabajo obtenido, es decir, toda la energía libre de Gibbs se transforma en energía eléctrica. En este punto, se puede obtener el potencial de circuito abierto (*open circuit voltage* - OCV - en inglés) reversible de una celda de combustible.

El trabajo eléctrico ^[13] de una celda viene determinado por el producto de la carga transportada y el voltaje de la celda. La carga viene dada por el producto del número de electrones intercambiados en la reacción (z) y la constante de Faraday. Si el voltaje de la celda se denomina E , y el trabajo máximo equivale al trabajo eléctrico en las condiciones de operación diferentes de las estándar, se cumple la Ecuación 1.4 (signos adoptados para asegurar que el potencial sea positivo cuando la reacción es espontánea).

Ecuación 1.4. Equivalencia del trabajo generado con la reacción química con el trabajo eléctrico de la reacción electroquímica

$$\Delta G = -zFE$$

Utilizando la correlación de la energía libre de Gibbs para condiciones diferentes a las estándar, se puede obtener la expresión (Ecuación 1.5) del potencial de celda según la reacción electroquímica y la temperatura a la que tenga lugar, lo que se conoce como ecuación de Nernst.

Ecuación 1.5. Potencial de celda a circuito abierto de una celda de combustible (ecuación de Nernst)

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \sum_{\text{react-prod}} \ln(a_i)$$

La ecuación más generalista de la ecuación de Nernst (Ecuación 1.5) utiliza las actividades de los productos y los reactivos. Sin embargo, dependiendo del medio de reacción, será más adecuado trabajar con concentraciones o presiones parciales puesto que el valor de la actividad es casi siempre desconocido. Para un soluto i , la actividad se define como $a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^0}$ y para un gas i como $a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^0}$, siendo γ_i el coeficiente de actividad y $C^0 = 1 \text{ M}$ y $P^0 = 1 \text{ atm}$ la concentración y presión estándar.

1.2.2 Tipos de celdas de combustible

Una celda de combustible está compuesta por dos capas porosas de material conductor eléctrico (electrodos) separadas por un medio conductor de iones (electrolito). El combustible se suministra en el electrodo denominado ánodo, donde ocurre la semi-reacción de oxidación del combustible, generándose electrones. El oxidante, normalmente aire, se suministra en el cátodo, donde tiene lugar la semi-reacción de reducción del oxígeno, que consume electrones. El flujo de electrones, desde el ánodo al cátodo se realiza mediante un circuito externo, que produce una corriente eléctrica. El electrolito es un aislante electrónico que permite el transporte de iones entre los dos electrodos. A diferencia de la pila eléctrica o batería, una celda de combustible no se agota ni necesita ser recargada: funcionará mientras el combustible y el comburente le sean suministrados externamente.

Existen diferentes tipos de celdas de combustible, cuyas características se detallan en la Tabla 1.1, y cuya denominación viene determinada por el tipo de electrolito empleado (en inglés):

- PEMFC: *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* (membrana polimérica)
- AFC: *Alkaline Fuel Cell* (disolución alcalina)
- PAFC: *Phosphoric Acid Fuel Cell* (ácido fosfórico)
- MCFC: *Molten Carbonate Fuel Cell* (carbonatos fundidos)
- SOFC: *Solid Oxide Fuel Cell* (óxido sólido)

Tabla 1.1. Descripción de las diferentes características de las celdas de combustible [12]. El rendimiento global se cuantifica tomado en consideración la generación de electricidad mediante sistemas híbridos de turbinas

Celda	Electrolito / Ion portado	T_{OPERACIÓN}	η_{ELECT.}	η_{GLOBAL}
PEMFC	Nafion® (polímero sólido sulfonado hidratado)	50-100 °C	50%	n/d
	H⁺			
AFC	Disolución acuosa de KOH	90-100 °C	60%	n/d
	OH⁻			
PAFC	H ₃ PO ₄ inmovilizado en SiC	150-200 °C	40%	85%
	H⁺			
MCFC	Carbonatos fundidos de Li, Na y K inmovilizados en LiAlO ₂	600-700 °C	45%	80%
	CO₃²⁻			
SOFC	Cerámico basado en óxido multimetálicos	600-1000 °C	45%	90%
	O²⁻ / H⁺			

Tabla 1.1 (Continuación)

Celda	Ventajas	Desventajas
PEMFC	Electrolito sólido Baja temperatura de operación Arranque rápido	Combustible: sólo H ₂ de pureza elevada Catalizador basado en Pt Vapor residual de baja calidad Reformador y purificador externos
AFC	Reacciones catódicas rápidas	Eliminación costosa del CO ₂ Catalizador basado en Pt Reformador y purificador externos
PAFC	Admite impurezas (CO) en H ₂ Elevado rendimiento global	Bajas corrientes Tamaño y peso elevados Catalizador basado en Pt Reformador externo
MCFC	Elevado rendimiento eléctrico Admite impurezas (CO) en el combustible Flexibilidad de combustibles Elevado rendimiento global	Elevada temperatura de operación Arranque lento Dos corrientes de combustible Manejo del electrolito dificultosa
SOFC	Admite impurezas (CO) en el combustible Flexibilidad de combustibles Elevado rendimiento global Electrolito sólido	Elevada temperatura de operación Arranque lento

Del mismo modo que existen diferencias entre los electrolitos utilizados y los rangos de temperatura de operación, cada tipo de celda de combustible también se plantea inicialmente para diferentes aplicaciones, como se observa en la Figura 1.4.

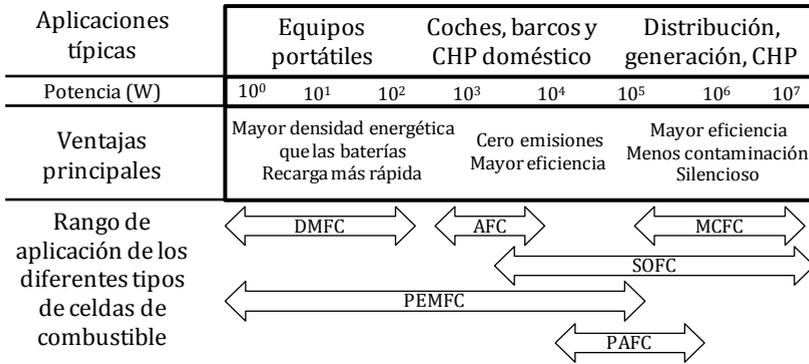


Figura 1.4. Aplicaciones y ventajas de los diferentes tipos de celdas de combustible [13]. La denominación DMFC se refiere a una celda PEMFC en la que el combustible es metanol (*Direct Methanol Fuel Cell*) y CHP es la abreviatura inglesa de la cogeneración de calor y energía (*Combined Heat and Power*)

En comparación con el resto de las celdas, descritas en la Tabla 1.1, las SOFC presentan una desventaja en su elevada temperatura de operación. Sin embargo, este hecho permite el uso de catalizados que no están basados en metales preciosos, así como se incrementa la eficiencia global en sistemas híbridos celda-turbina. De hecho, su aplicabilidad puede abarcar muchos campos, como muestra la Figura 1.5.

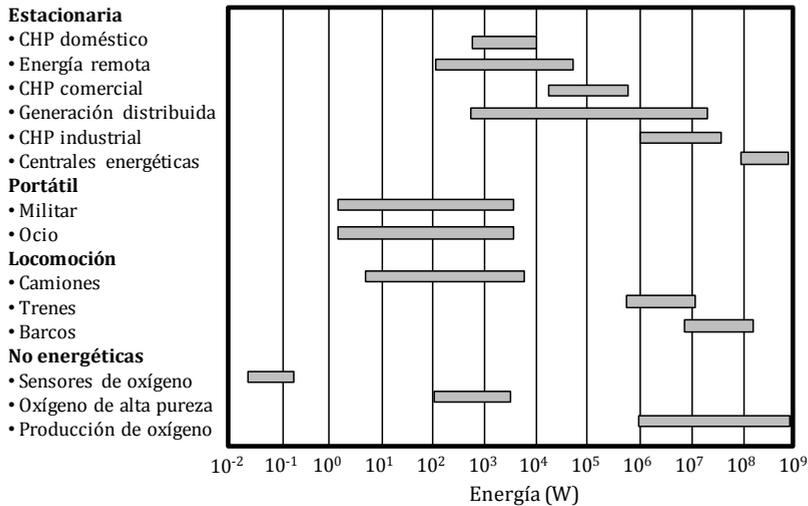


Figura 1.5. Aplicaciones potenciales de las celdas de combustible de óxido sólido [11].

Este vasto campo de aplicación requiere, no obstante, de mejoras tecnológicas que favorezcan la reducción de la temperatura de operación, y la construcción de pilas SOFC con un coste competitivo comparado con los dispositivos actuales de combustión. Sin embargo, la operación a temperaturas elevadas puede ser muy beneficiosa en sistemas de cogeneración de electricidad y calor (CHP).

1.2.3 Celdas de combustible de óxido sólido SOFC

Las celdas de combustible de óxido sólido tienen su base de funcionamiento en el electrolito cerámico basado en óxidos metálicos capaces de conducir iones a elevada temperatura. Por tanto, su estructura es totalmente sólida, a diferencia de las celdas tipo MCFC que operan también a elevadas temperaturas. La elevada temperatura de funcionamiento de estas celdas SOFC se debe a los requerimientos de conducción de estos electrolitos cerámicos.

1.2.3.1 Breve historia

La primera operación de una celda de combustible según su definición más general fue llevada a cabo por Sir W. R. Grove en 1839, en la que utilizó una disolución diluida de ácido sulfúrico como electrolito para llevar a cabo la reacción de oxidación de hidrógeno [14] a temperatura ambiente (Figura 1.6.a). Un año antes, F. C. Schönbein describió el proceso de la electrólisis inversa [15]. Sin embargo, las celdas cerámicas se desarrollaron más tarde, fundamentadas en el descubrimiento realizado por W. H. Nernst [16] en 1899: W. H. Nernst utilizó una mezcla de ZrO_2 con un 15% en peso de Y_2O_3 (conocida como “masa de Nernst”) para reemplazar los filamentos de carbono en las bombillas incandescentes (Figura 1.6.b). Fue en 1935 cuando se sugirió que esta “masa de Nernst” podría ser utilizada como electrolito de celdas de combustible [17].

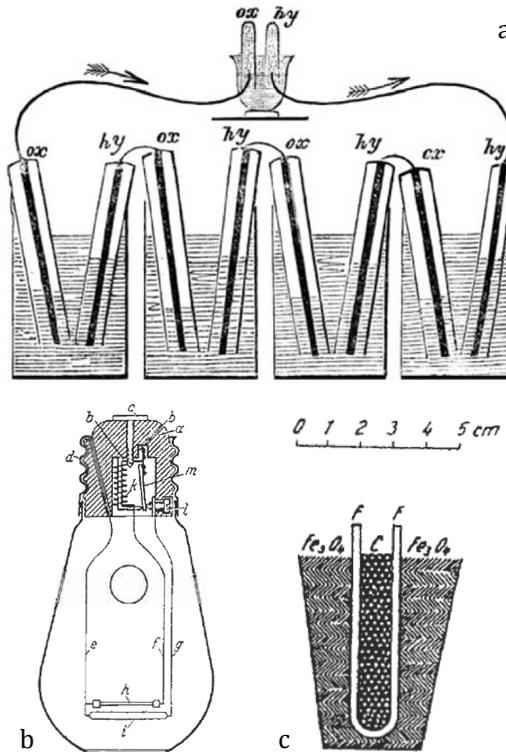


Figura 1.6. Esquemas de la primera celda de combustible de Sir W. R. Grove (a), la bombilla de W. H. Nernst (b) y la celda de combustible de óxido sólido de E. Baur y H. Preis (c)

En 1937, E. Baur y H. Preis realizaron lo que se considera la primera demostración ^[18] de una celda de combustible cerámica, que operaba en torno a 1000 °C, y usaba un crisol tubular de óxido de zirconio (dopado con un MgO o Y₂O₃) como electrolito, Fe₃O₄ como cátodo y hierro o carbón como ánodo (Figura 1.6.c). Pese a su funcionamiento demostrado, las corrientes eléctricas que obtuvieron fueron muy bajas.

No fue hasta los inicios de los años 60 cuando se comenzaron a desarrollar celdas de combustible cerámicas para aplicaciones prácticas ^[19, 20, 21, 22, 23, 24]. Éstas estaban basadas en diseños planos con electrolitos muy gruesos, que tenían, por tanto, pérdidas internas muy elevadas. Las investigaciones se centraron, en los años posteriores, en perfeccionar las técnicas de producción ^[11] de electrolitos densos y más finos, así como en las diferentes configuraciones para apilar y conectar las celdas.

Los primeros stacks de celdas, es decir, las primeras pilas de combustible, utilizaban platino ^[23] como electrodos e interconectores. Pronto se reemplazaron estos metales nobles por mezclas de níquel y óxidos de zirconio ^[25] para el ánodo, In₂O₃ dopado ^[26] para el cátodo y CoCr₂O₄ para los interconectores, que fue reemplazado más tarde ^[27] por LaCrO₃. Sin embargo, otros óxidos conductores comenzaron a dominar el abanico de materiales para los cátodos ^[22, 28, 29], siendo las composiciones La_{1-x}Sr_xCoO₃ y La_{1-x}Sr_xMnO₃ las primeras y más utilizadas.

1.2.3.2 Principios de operación

La descripción que se hará a continuación, y que se mantendrá a lo largo de toda esta tesis, se referirá a una celda de combustible de óxido sólido en la que el electrolito conduce iones oxígeno, por medio de la formación de vacantes de oxígeno para compensar los defectos de cargas generados al introducir dopantes ^[11]. Este tipo de celdas ha sido utilizado desde el descubrimiento de las propiedades de la “masa de Nernst”. Recientemente, se han planteado otros sistemas cerámicos conductores de protones ^[30, 31, 32] como electrolitos para celdas de combustible de óxido sólido, en las que las reacciones electroquímicas se basan en el transporte de especies protonadas/protones.

El esquema de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido, basada en electrolitos de conducción de iones oxígeno, se describe en la Figura 1.7, donde se muestran las semi-reacciones de cada electrodo, cuando el combustible alimentado es hidrógeno.

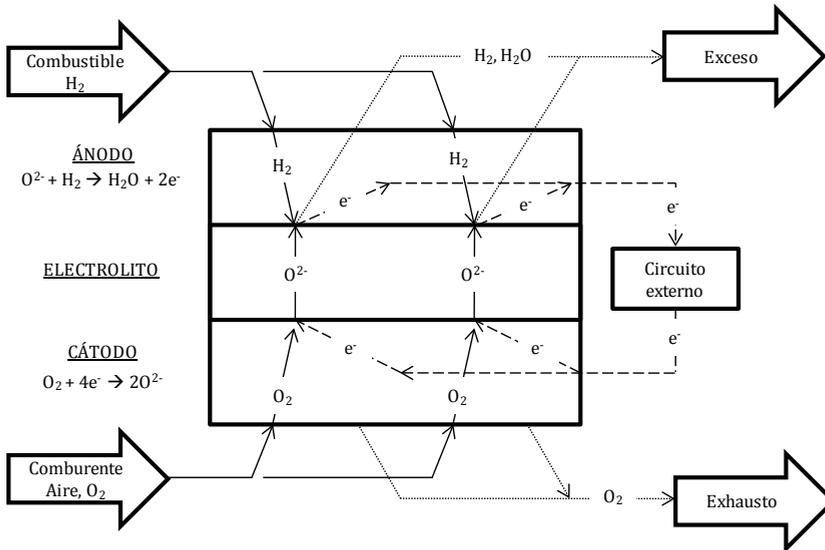
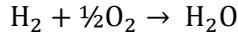


Figura 1.7. Esquema de funcionamiento [33] de una celda de combustible de óxido sólido con electrolito conductor de iones oxígeno alimentada con hidrógeno.

En las celdas de combustible, la generación de electricidad está basada en la oxidación electroquímica de un combustible, es decir, la reacción global es la misma que la de la combustión directa, pero ésta tiene lugar por separado según sus semi-reacciones. En el esquema de la Figura 1.7, por ejemplo, los iones oxígeno transportados por el electrolito sólido, reaccionan con el hidrógeno presente en la cámara del ánodo, formando agua. Esta reacción genera electrones, que se transportan mediante un circuito externo. En la cámara del cátodo, el oxígeno introducido es reducido, con ayuda de los electrones provenientes del circuito externo, para generar iones oxígeno que difunden a través del electrolito. Estos iones son los que consecuentemente oxidarán el hidrógeno para formar agua en el ánodo. La reacción global del

proceso es la descrita en la Ecuación 1.6, consecuencia de la adición de las semi-reacciones ^(iv) presentadas en la Figura 1.7.

Ecuación 1.6. Reacción global de las celdas de combustible operando con hidrógeno.



Por tanto, para esta reacción, la formulación del OCV descrita en la Ecuación 1.5, se puede reescribir como la Ecuación 1.7, teniendo en cuenta las presiones parciales de los gases que toman parte en la reacción.

Ecuación 1.7. OCV para la reacción de formación de agua en una celda de combustible alimentada con hidrógeno

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Una de las ventajas de las celdas de combustible de óxido sólido es su capacidad para funcionar con combustibles diferentes al hidrógeno. De hecho, se puede llegar a utilizar, incluso, el monóxido de carbono, considerado un veneno para los electrodos basadas en catalizadores de platino de otro tipo de celdas (Tabla 1.1). También se pueden emplear metano y alcoholes, siendo las reacciones y pasos de reacción más complejos que los descritos para el hidrógeno: la oxidación del combustible se acopla entonces con su reformado y el desplazamiento con vapor de agua (*water gas shift* – WGS – en inglés). Del mismo modo, el valor y la formulación del OCV (Ecuación 1.5) variarán en función de la reacción que tenga lugar.

Según se desprende de la Figura 1.7, se ha considerado que las semi-reacciones electroquímicas se suceden en la interface del electrolito con los electrodos. Esto se asume puesto que la descripción general de la celda de combustible se define como electrodos conductores (eléctricos) separados por un electrolito conductor iónico y aislante electrónico (véase la descripción de la primera ^[14] celda de combustible de Grove). Por tanto, en esa interfase electrodo/electrolito concurren a la vez los electrones, los gases y el medio de transporte de iones necesarios para que se produzca la semi-reacción: este

^{iv} Estas semi-reacciones son simplificaciones de los pasos reales de reacción, que implican la formación y el transporte de diferentes especies gaseosas, adsorbidas e iónicas, así como diferentes caminos de reacción en cada uno de los electrodos y el electrolito

punto se conoce como región de las tres fases o punto de fase triple (*three phase boundary* – TPB – en inglés).

Sin embargo, el uso de conductores puramente electrónicos como electrodos, reduce el área efectiva para la reacción electroquímica a la interfase con el electrolito. La energía eléctrica generada por una celda de combustible se incrementará cuanto mayor sea el número de puntos de fase triple, esto es, cuanto mayor sea el número de centros activos para la formación de electrones. Este aumento de los centros TPB se puede conseguir, (i) mezclando el material de los conductores eléctricos (electrodos) con conductores iónicos, como los del electrolito, o (ii) desarrollando compuestos de electrodo que sean capaces de conducir a la vez electrones e iones, es decir, que sean conductores mixtos iónicos y electrónicos (*mixed ionic and electronic conductors* – MIEC – en inglés).

1.2.3.3 Materiales

La celda de combustible de óxido sólido se suele identificar como una celda de elevada temperatura (*high temperature solid oxide fuel cell* – HTSOFC – en inglés), puesto que desde sus orígenes, y debido a las propiedades del electrolito empleado, debe operar entre los 850 y 1000 °C [11]. Para estos sistemas se han utilizado, y mantenido prácticamente, los mismos materiales [34, 35, 36] para cada uno de los componentes de la celda y las pilas:

- Electrolito: óxido de zirconio dopado con óxido de itrio (YSZ)
- Ánodo: mezcla cerámico-metálica (*cermet*) de níquel con YSZ
- Cátodo: manganita de lantano dopada con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) mezclada, o no, con el material del electrolito YSZ
- Interconector: cromita de lantano dopada con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$

Éstos se han considerado (y se siguen considerando) los materiales estándar de las celdas utilizadas en las pilas de combustible. De hecho, son los materiales catalogados como el estado de la técnica, por su elevada robustez, compatibilidad, durabilidad y probadas propiedades.

Sin embargo, para poder ampliar el campo de aplicación y abaratar el coste del kWh generado, se deben desarrollar pilas de combustible eficientes que trabajen en el rango de las temperaturas intermedias [37] entre 500-700 °C

(*intermediate temperature solid oxide fuel cells* – ITSOFC – en inglés). La reducción de la temperatura de operación permitirá aumentar el rango de materiales que se pueden usar para la fabricación de los interconectores y los elementos aislantes, conectores, intercambiadores, etc (*balance of plant* – BoP – en inglés). Además, la menor temperatura de operación aumentará la vida útil de cada celda, facilitará el arrancado y mejorará el sellado, entre otras ventajas. El conjunto de todas estas mejoras abaratará el precio del kWh obtenido con las celdas ITSOFC.

Para conseguir una eficiencia elevada al reducir la temperatura se debe reducir el espesor del electrolito, para así reducir la resistencia específica global de la celda, a la vez que se deben desarrollar nuevos materiales con mejoradas propiedades de conducción y catálisis a esas menores temperaturas, tanto para los electrolitos como para los electrodos.

1.2.3.3.1 Electrolitos

La variedad de materiales probados como electrolitos se resume en la Figura 1.8, donde se muestra la conductividad con la temperatura de diferentes composiciones de óxidos dopados. Esta Figura 1.8 representa una parte de los materiales con probada conductividad iónica de oxígeno analizados como electrolitos, pese a que son los más empleados en sistemas de celdas de combustible.

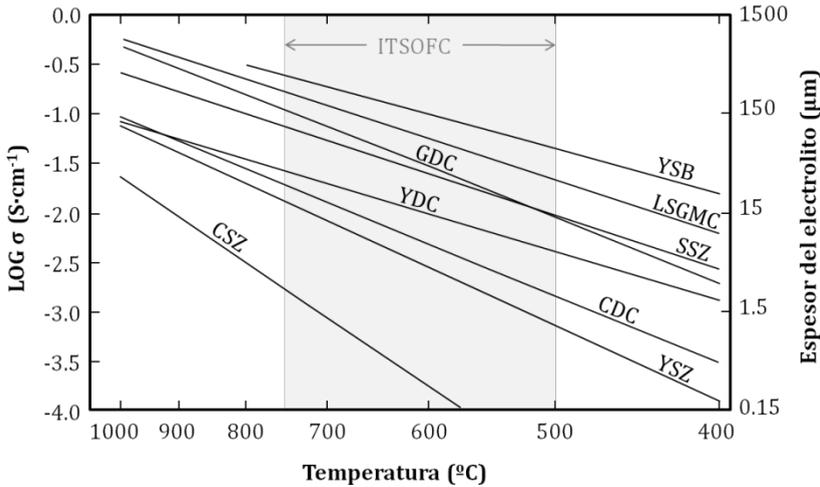


Figura 1.8. Conductividad iónica [38] de los electrolitos en función de la temperatura: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ (YSB); $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ (LSGMC); $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC); $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.2}$ (SSZ); $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.96}$ (YDC); $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.8}$ (CDC); $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (YSZ); $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ (CSZ).

De entre los materiales mostrados en la Figura 1.8, hay muchos que poseen mayor conductividad iónica que el YSZ. No obstante, para su aplicación como electrolitos también se deben considerar las incompatibilidades termoquímicas de los mismos con el resto de los componentes de la celda de combustible, así como su estabilidad tras largos periodos de operación. Además, las propiedades de conducción de los electrolitos vienen determinadas por el material pero también por el espesor del mismo: cuanto más fina sea la capa del electrolito menor será su resistencia, como se observa en la Figura 1.8.

Por tanto, y debido a sus características, los electrolitos basados en óxido de zirconio o cerio se seguirán empleando para celdas de combustible de óxido sólido de temperaturas intermedias, pero utilizando técnicas de fabricación cerámica avanzadas que permitan reducir el espesor de los mismos.

1.2.3.3.2 Interconectores

La sustitución del platino, como elemento de conexión entre celdas, por estructuras cristalinas conductoras como el CoCr_2O_4 y LaCrO_3 supuso un

abaratamiento importante de los costes de fabricación de pilas de combustible. La reducción de la temperatura de operación de las pilas de combustible permitiría el uso de aleaciones metálicas ^[39] más económicas y de mayor manejabilidad, lo que permitiría fabricar configuraciones más eficientes; al mismo tiempo, se podrían acoplar sus propiedades térmicas para optimizar los ciclos de arranque/parada.

1.2.3.3.3 Cátodos

El rango de materiales basados en perovskitas ABO_3 para su uso como cátodos (y otros componentes) de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) es amplio, ya que esta estructura cristalina permite albergar una gran diversidad de elementos de la tabla periódica ^[40] como se observa en la Figura 1.9, y sus propiedades pueden ser adaptadas a la necesitadas de cada aplicación según los elementos que las forman.

Tabla periódica que muestra los elementos que ocupan las posiciones A y B de la perovskita ABO_3 . Las posiciones A están marcadas con un círculo y las B con un hexágono.

1	IIA											III B	MB	VB	VB	VI B	0
H	Be											B	C	N	O	F	He
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	III A	IV A	V A	VA	VI A	VII A	VIII	IB	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figura 1.9. Elementos ^[40] potencialmente capaces de ocupar alguna de las posiciones de la perovskita de composición genérica ABO_3 .

En las primeras configuraciones de pilas de combustible, que operaban a temperaturas cercanas a 1000 °C, se utilizaba como cátodo la manganita de lantano dopada con estroncio $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM), debido a su actividad catalítica y, sobre todo, a su compatibilidad con los electrolitos de óxido de zirconio estabilizado con itrio ZrO_2/Y_2O_3 (YSZ) utilizados ^[11]. Sin embargo, la necesidad de disminuir la temperatura de operación ^[41] implicó el empleo de

otros cátodos más electrocatalíticos que el LSM, que no lo era tanto por debajo de 700 °C.

Bajo esta premisa, la investigación de los materiales de cátodos volvió a retomar el primer material probado como tal: la cobaltita de lantano dopada con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) [42]. La mayor reactividad de este material con el electrolito de YSZ quedaba relegada al disminuir la temperatura de operación, y prevalecía su mayor conductividad iónica (y electrónica) comparada con la del LSM. No obstante, la compatibilidad térmica resultaba un inconveniente, debido a la elevada expansión térmica que sufrían estos cátodos con alto contenido en cobalto respecto del electrolito de YSZ. La sustitución del cobalto por el hierro (en la estructura de ferrita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$) reducía notablemente el valor del coeficiente de expansión térmica, pero lo hacía también la conductividad eléctrica [43]. Sin embargo, el interés suscitado en disminuir la temperatura de operación de las SOFC, requiere de nuevos electrolitos, como el óxido de cerio dopado con gadolinio $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ (GDC) o samario $\text{CeO}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ (SDC), cuya reactividad química y compatibilidad térmica se ajustan mejor a las de las cobaltitas y ferritas. En ese rango de menor temperatura, se describe como prometedor cátodo para celdas de temperaturas intermedias [44] basadas en electrolitos de óxido de cerio, la composición $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ ya conocida como material conductor mixto en membranas [45] de separación. Al mismo tiempo, otros materiales basados en cobaltitas, que combinan elementos del grupo de los lantánidos como el praseodimio, el neodimio o el samario, muestran actividades aceptables [42, 46, 47, 48, 49] como cátodos de ITSOFC. El uso de bario, como sustituyente del lantánido de la perovskita, en cátodos tipo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ mejora la electrocatálisis de las celdas [50] que operan a temperaturas moderadas. Sin embargo, la estabilidad termoquímica de estos compuestos, con altos contenidos en bario y cobalto, queda lejos de los requisitos de un cátodo que deba trabajar durante largos periodos en continuo [51].

Como se observa, la investigación en materiales para cátodos de celdas de combustible se ha centrado en las perovskitas. Sin embargo, otras estructuras están siendo tomadas en consideración para su aplicación como cátodos de celdas de combustible de óxido sólido. Algunas de ellas, cuya estructura cristalina se compara con la de la perovskita en la Figura 1.10, se describen a continuación.

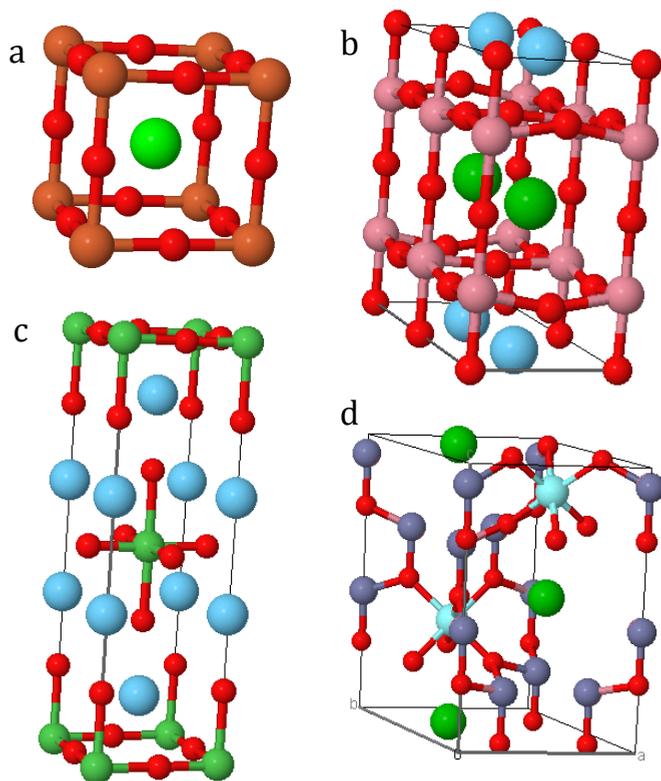


Figura 1.10. Modelos de estructuras cristalográficas ^[52] de una perovskita cúbica $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (a), perovskita doble laminar $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (b), Ruddlesden-Popper La_2NiO_4 (c) y swedenborgita $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ (d) como ejemplo de los materiales para como cátodos de celdas de combustible de óxido sólido.

Las composiciones basadas en las perovskitas laminares $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$, en las que la ordenación del bario en la estructura estabiliza las vacantes de oxígeno y permite una elevada conducción de oxígeno ^[53, 54], están siendo analizadas como potenciales cátodos de celdas de combustible, debido a sus propiedades de conducción preferencial/laminar.

Sin embargo, estos materiales con elevados contenidos en cobalto poseen coeficientes de expansión térmica incompatibles con los del resto de materiales de la celda de combustible. La sustitución parcial por hierro en la posición del cobalto, reduce el valor del coeficiente de expansión térmica, pero también disminuye la actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno. En este contexto se pueden utilizar compuestos de estructura Ln_2NiO_4 , en los que un control adecuado de los diferentes elementos que componen el

material puede llevar a propiedades de conducción muy interesantes [55, 56] con una adecuación termoquímica apropiada con el resto de elementos de la celda.

Recientemente, otras estructuras basadas en swedenborgitas [57, 58] de composición YBaCo_4O_7 se han probado como electrodos de celdas de combustible de óxido sólido. Pese a la elevada concentración de cobalto en la estructura cristalina, que le confiere unas propiedades catalíticas elevadas para la activación del oxígeno, su especial disposición estructural le confiere coeficientes de expansión térmica muy compatibles con los de los electrolitos, a la vez que lo dotan de un particular proceso de absorción/liberación de oxígeno. El dopaje/sustitución vuelve a ser clave para adecuar las propiedades de estos materiales.

1.2.3.3.4 Ánodos

Las pilas de combustible, diseñadas para trabajar con hidrógeno como combustible, basan sus ánodos en el níquel metálico, debido a la gran capacidad que poseen para activar el hidrógeno. La adecuación de las propiedades termomecánicas y el aumento del número de puntos de fase triple (TPB) se consigue al mezclar el níquel metálico con el mismo material utilizado para el electrolito: se consiguen entonces mezclas cerámico-metálicas denominadas *cermets*.

La capacidad electrocatalítica del *cermet* de níquel se puede ver limitada al reducir la temperatura de operación debido a la reducción neta de conductividad del material del electrolito; cambiando el material conductor iónico por otro de los mostrados en la Figura 1.8 se podría incrementar la actividad del ánodo [59] a menores temperaturas, siempre que este material conductor iónico sea estable en atmósferas reductoras.

Sin embargo, cuando el combustible que se suministra a la celda está basado en hidrocarburos o derivados (como el gas de síntesis proveniente de un reformador externo o alcoholes provenientes de la producción renovable) el níquel metálico puede resultar envenenado o desactivado, tanto por las trazas de azufre presentes en el combustible como por su gran afinidad para la formación de nanofibras de carbono. Por este motivo, para aplicaciones con combustible s distintos del hidrógeno se intenta reemplazar al mezcla Ni/YSZ

por un cermet compuesto de cobre y óxido de cerio dopado, en el que el primero aporta la conducción electrónica y el segundo material combina la conducción iónica con la catálisis en atmósferas reductoras [60]. Aún así, los procesos de expansión química que sufre el óxido de cerio en atmósferas reductoras pueden conducir a un problema mecánico de la celda. Además, la menor actividad electrocatalítica del cobre respecto del níquel, se intenta mejorar con el uso de otros metales como el rutenio, rodio o paladio, entre otros, por lo que el coste global del electrodo incrementa.

Por otra parte, el uso de materiales de una sola fase con conductividad mixta iónica y electrónica en atmósferas reductoras se está analizando [61, 62] como ánodos, que podrían ser más activos y estables trabajando con hidrocarburos e, incluso, resistentes al ciclado redox (regenerables) comparados con el *cermet* de níquel/YSZ. Esto se puede conseguir con una variedad de estructuras: las perovskitas, los pirocloros y los óxidos con estructura tungsteno-bronce.

Entre las perovskitas, existen dos tendencias de estudio basadas en compuestos de cromo, $(\text{La-Sr})(\text{Cr-X})\text{O}_3$ con X siendo Mn, V, Ru o Ni, o de titanio cuya formulación genérica es $(\text{La-Sr})(\text{Ti-Fe})\text{O}_3$. Aunque también se han probado cromitas con titanio en la misma estructura cristalina.

No obstante, los resultados en hidrógeno obtenidos con la mayoría de estos y otros compuestos y mezclas son inferiores a los que se obtienen con el ánodo convencional de Ni/YSZ por coste, compatibilidad y conductividad.

1.3 Activación electroquímica de oxígeno

El esquema de la Figura 1.7 muestra que el funcionamiento de las celdas de combustible de óxido sólido, basadas en un electrolito conductor de iones oxígeno, se fundamenta en la difusión de los iones oxígeno generados tras la reducción del oxígeno del aire. Puesto que los electrolitos se fabrican cada vez más finos, la resistencia asociada a la difusión de iones oxígeno, a través del electrolito, es consecuentemente menor. Por tanto, el paso limitante [63, 64] para que se lleve a cabo la reacción electroquímica en una celda de combustible de óxido sólido funcionando con hidrógeno, es el que se sucede en el cátodo, es

decir, la activación del oxígeno molecular del aire y su reducción a iones oxígeno.

De manera muy simplificada, los diferentes pasos de reacción posibles para la reducción y transporte del oxígeno desde un cátodo poroso puramente electrónico (LSM, por ejemplo), al electrolito sobre el que va aplicado se muestran en la Figura 1.11.

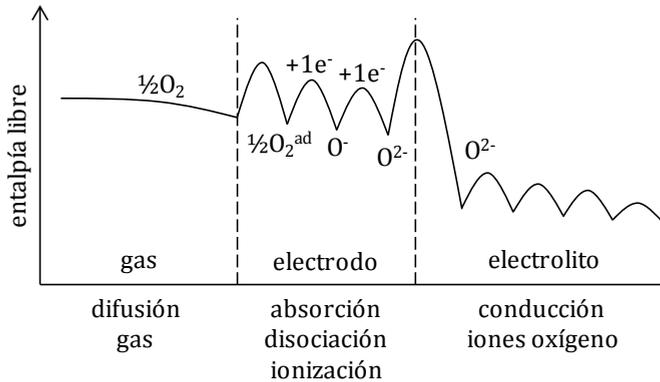


Figura 1.11. Entalpía libre asociada a los pasos del mecanismo, simplificado, de reducción del oxígeno molecular a oxígeno iónico, en un cátodo puramente electrónico aplicado sobre un electrolito conductor puro de iones oxígeno [65]

Como se observa en la Figura 1.11, deben existir muchos estadios de reacción involucrados en la reducción del oxígeno: los procesos que mayor energía requieren son los relacionados con la reducción del oxígeno en el cátodo.

Para el caso de un conductor mixto, capaz de conducir electrones e iones, es posible que la reducción no sólo ocurra en los puntos de fase triple (TPB) sino en una multitud de puntos del electrodo, además de en las proximidades de la interfase electrodo/electrolito. La Figura 1.12 muestra algunos de los caminos para la reacción de reducción de oxígeno en la confluencia de un material MIEC con un electrolito conductor de iones oxígeno.

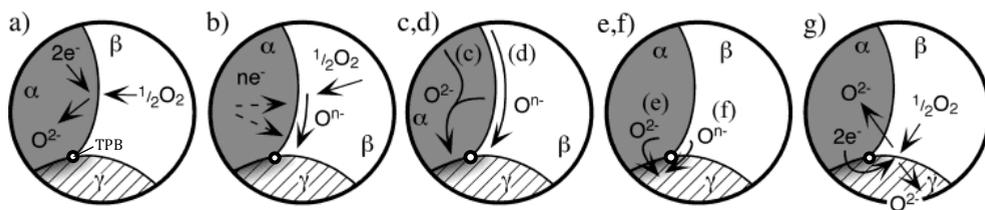


Figura 1.12. Caminos de reducción del oxígeno en un cátodo MIEC sobre un electrolito ^[66] conductor de iones oxígeno. La explicación de cada uno de los esquemas se detalla en el texto.

En esta Figura 1.12, se asume que la fase α es el conductor mixto (cátodo), la fase β es el gas que contiene oxígeno (aire) y la fase γ es el conductor puramente iónico (electrolito). En ella se muestra la extensión de los caminos de reacción más allá del punto de fase triple (marcado con un punto); además se asume que el cátodo está conectado al circuito externo de conducción de electrones. En la Figura 1.12.a se presenta la incorporación directa del oxígeno al seno del cátodo MIEC, por el que se sucede el transporte de los iones oxígeno generados hacia el electrolito dada la capacidad de conducción mixta de electrones e iones oxígeno. En la Figura 1.12.b ocurre la adsorción y reducción parcial del oxígeno en la superficie del cátodo, del mismo modo que se ha representado en la Figura 1.11 para un conductor puramente electrónico; esta especie oxígeno adsorbida y parcialmente reducida se difunde por la superficie del cátodo, reduciéndose progresivamente hasta que el ión formado es transportado a través del electrolito. En la Figura 1.12.c y Figura 1.12.d se representan tanto la difusión del oxígeno a través del seno y de la superficie del cátodo de las especies activas de oxígeno reducidas previamente en otro punto más alejado del electrolito. En la Figura 1.12.e y Figura 1.12.f se representa la transferencia interfacial de la especie activa de oxígeno del seno del material o de la superficie del electrodo al electrolito. En la Figura 1.12.g se muestra una combinación de varios de estos mecanismos de transporte y transferencia de oxígeno, en el que el electrolito actúa en las capas en contacto con el electrodo como conductor electrónico e iónico capaz de reducir el oxígeno.

1.4 Activación electroquímica de hidrógeno

Análogamente a lo que ocurre con los cátodos, el conocimiento de los mecanismos de reacción que se pueden dar en un ánodo es fundamental para poder desarrollar nuevos materiales con propiedades mejoradas. En los últimos años se han planteado ^[61] muchas teorías mecanísticas para la reacción que tiene lugar en el ánodo más ampliamente utilizado en celdas de combustible de óxido sólido: el *cermet* Ni/YSZ. En ellas se plantean ^[67, 68, 69] multitud de etapas que engloban la difusión gaseosa, la disociación, adsorción y transporte de especies de hidrógeno (incluyendo la conducción protónica), la reacción por etapas con el oxígeno/vacantes procedente del electrolito, la formación de intermedios y la desorción y difusión del agua formada. Sin embargo, la complejidad de estos sistemas multifásicos, en la que la reacción se asume que ocurre en o cerca de los centros TPB, mantiene la controversia de los mecanismos de su reacción.

Del mismo modo que para lo dispuesto en los cátodos, a continuación (Figura 1.13) se exponen una serie de rutas/mecanismos por las que se puede oxidar el hidrógeno en los *cermets* Ni/YSZ.

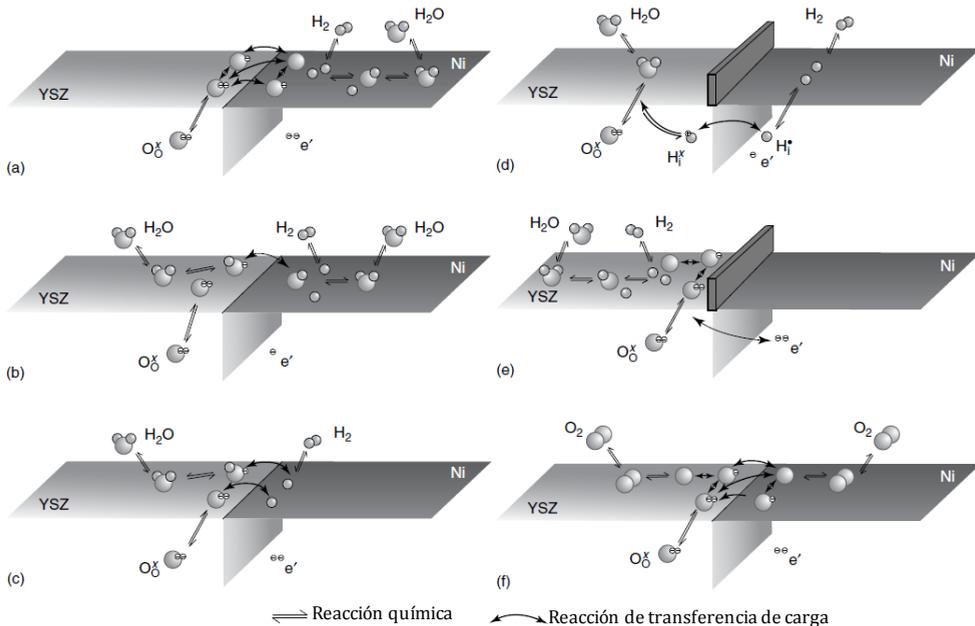


Figura 1.13. Mecanismos de reacción posibles para la oxidación del hidrógeno en los puntos TPB del *cermet* Ni/YSZ ^[70]. La explicación de cada proceso se detalla en el texto.

Como se observa en la Figura 1.13, varios son los pasos que se proponen para oxidar el hidrógeno. La representación de la Figura 1.13.a muestra la etapa de reacción basada en el rebosamiento (*spillover* en inglés) de especies diversas de oxígeno del electrolito a la superficie del níquel, mediante varias etapas de transferencia de carga, donde el oxígeno reacciona con las especies adsorbidas de hidrógeno en la superficie del níquel metálico. En el mecanismo de la Figura 1.13.b, el rebosamiento de las especies oxígeno de la superficie del YSZ a la del níquel es debido a los hidroxilos provenientes del agua presente en el combustible de reacción, mientras que en la Figura 1.13.c, es el hidrógeno adsorbido el que se transfiere de la superficie del níquel a la del electrolito para reaccionar con el oxígeno transferido a través del electrolito y/o el hidroxilo del agua adsorbidos. Como se ha enunciado anteriormente, la Figura 1.13.d presenta el mecanismo por el que el hidrógeno se transfiere intersticialmente entre las fases de electrolito y metal (conducción protónica). Este proceso está favorecido por la elevada temperatura de operación y los protones provenientes de la adsorción/transferencia del agua y el hidrógeno. La Figura 1.13.e presenta el YSZ como superficie de reacción al contrario que la Figura 1.13.a y en la que se asume cierto grado de conducción de electrones en la interfase Ni/YSZ. En la Figura 1.13.f se presenta el caso del “cátodo inverso” en el que la especie metálica de níquel es capaz de generar oxígeno molecular que es reducido en fase gas por el combustible presente.

Es difícil consensuar estas teorías, de nuevo simplificadas, pero se pueden llegar a extraer mecanismos útiles para el diseño de conductores mixtos alternativos a los ánodos convencionales: la transferencia de protones y la reacción en una sola fase con varios centros activos parecen ser más propias de estos conductores mixtos iónicos-electrónicos.

Otro estudio más complejo aún si cabe se podría postular para la activación y oxidación de hidrocarburos o combustibles líquidos, pero no es objeto de esta tesis doctoral.

1.5 Tecnología y aplicaciones

Existen varias aplicaciones, en diferentes rangos de potencia, para las que las celdas de combustible de óxido sólido se están desarrollando actualmente ^[11, 71]. Sin embargo, la tecnología de las celdas de combustible de óxido sólido no

está aún es su estadio de comercialización, como muestra la Figura 1.14 para diferentes empresas especializadas.

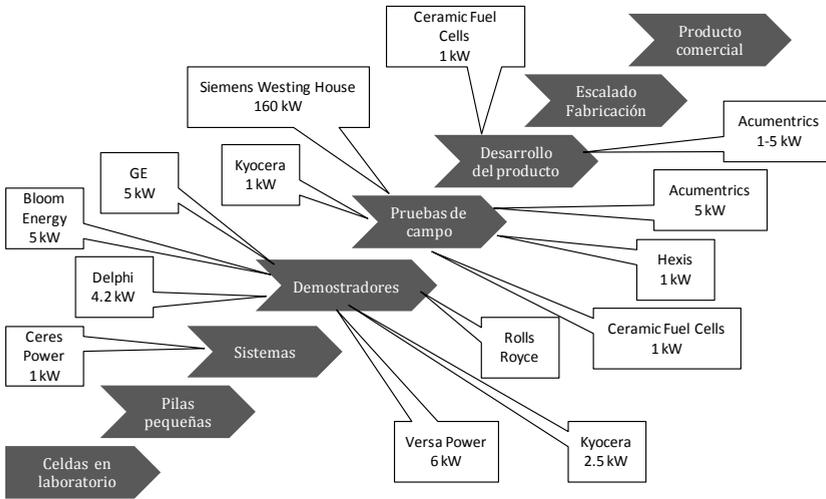


Figura 1.14. Nivel de implementación de las tecnologías SOFC de varias empresas [72].

Debido a sus condiciones de funcionamiento, la aplicación más prometedora para las SOFC es la de actuar como sistemas de generación estacionaria de energía eléctrica de potencia media-alta. En estos sistemas, las desventajas adquiridas por la elevada temperatura de operación de las SOFC pueden ser factores aprovechables: (i) el mantenimiento de la elevada temperatura se puede controlar más fácilmente en dispositivos de mayor tamaño que en aplicaciones portátiles; (ii) el funcionamiento constante de estos sistemas de producción de energía evita los ciclos térmicos (arranque/parada) muy perjudiciales para el tiempo de vida de las celdas de combustible de óxido sólido; (iii) el gas natural, previamente tratado, se puede utilizar perfectamente como combustible de las SOFC, aprovechando la red de distribución existente; (iv) la elevada temperatura de operación genera vapor de alta calidad que puede ser aprovechado en los sistemas híbridos SOFC/turbina, aumentando la eficiencia eléctrica global del proceso.

Estos sistemas híbridos SOFC/turbina están siendo desarrollados, por ejemplo, por Rolls Royce [73] y Mitsubishi Heavy Industries [74, 75], con los que se espera obtener eficiencias del 70%.

Otras compañías que comercializan sistemas de producción a menor escala son, entre otras, Hexis [76], Kyocera [77], Siemens Power Generation [78], Staxera

[79], BloomEnergy [80], Ceres Power [81], Forschungszentrum Jülich [82], Topsø Fuel Cells [83], Ceramic Fuel Cells [84], Versa Power Systems [85] en los que la aplicación mayoritaria son módulos CHP domésticos que funcionan con gas natural.

Se están desarrollando también módulos SOFC para otra aplicación interesante actuando como unidades auxiliares de potencia (*auxiliary power units* – APUs – en inglés) para camiones, como los desarrollados por Delphi [86], BMW [87, 88] y Topsø Fuel Cells [89].

En el mercado nacional, algunas empresas también se dedican a la producción de celdas de combustible de óxido sólido como dispositivos para aplicaciones domésticas, como la compañía Ikerlan [90] perteneciente al grupo Mondragón-Fagor. También se han llevado a cabo en España algunos proyectos que utilizan celdas de combustible de óxido sólido, como SOFCMETAL [91] (desarrollo de sistemas CHP domésticos), BIOSOFC [92] (sistemas CHP domésticos operando con biogás y gas natural) y CENIT-DEIMOS [93] (introducción de la tecnología para el desarrollo de stacks o pilas).

En todos los casos anteriormente descritos, se utilizan hidrocarburos, fósiles o de origen renovable, como combustibles. La reacción electroquímica produce, al final, emisiones de CO₂ y su rendimiento está limitado por los procesos anódicos de activación de hidrocarburos, como se ha explicado previamente.

Un paso más en la generación energética eficiente y respetuosa con el medioambiente consiste en la generación de electricidad a partir de hidrógeno renovable, es decir, hidrógeno obtenido de una fuente renovable que no produzca emisiones de CO₂. Actualmente, la mayor fuente de hidrógeno es el gas natural [94], cuyo proceso de producción genera más CO₂ del que se puede llegar a evitar con la combustión del hidrógeno generado. El parque eólico experimental de Sotavento [95], produce hidrógeno a partir de la electrólisis alcalina del agua utilizando el exceso de electricidad proveniente de los molinos eólicos. Este podría ser un punto de partida interesante para un nuevo sistema de generación energética totalmente renovable y eficiente, en los que se aprovecha el excedente de generación eléctrica de las centrales eólicas o solares.

1.6 Referencias

- ¹ www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html
- ² ec.europa.eu/spain/novedades/temas/medio_ambiente_es.htm
- ³ www.aph.gov.au/library/pubs/climatechange/responses/economic/carbontax.htm
- ⁴ www.bbc.co.uk/news/world-europe-13592208
- ⁵ www.elpais.com/articulo/internacional/Merkel/decide/adelantar/apagon/nuclear/Alemania/elpepuint/20110530elpepuint_4/Tes
- ⁶ www.europapress.es/internacional/noticia-gobierno-japones-replantea-sistema-energetico-nacional-20110729084018.html
- ⁷ english.aljazeera.net/news/asia-pacific/2011/07/201171395417817629.html
- ⁸ www.boe.es/boe/dias/2009/07/04/pdfs/BOE-A-2009-11115.pdf
- ⁹ demanda.ree.es/demanda.html
- ¹⁰ www.ree.es/sistema_electrico/pdf/infosis/Inf_Sis_Elec_REE_2009.pdf
- ¹¹ S. C. Singhal, K. Kendall, "High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications", Elsevier Science (2003)
- ¹² J. C. Ruiz-Morales, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. Núñez Coello, B. Ballesteros Pérez, J. Canales-Vázquez, P. Gómez-Romero, *An. R. Soc. Esp. Quím.* **102**, 22 (2006)
- ¹³ J. Iarminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons Ltd (2003)
- ¹⁴ W. R. Grove, *Philos. Mag.* **14**, 127 (1839)
- ¹⁵ F. C. Schönbein, *Philos. Mag.* **14**, 43 (1839)
- ¹⁶ W. Nernst, *Z. Elektrochem.* **6**, 41 (1899)
- ¹⁷ W. Schottky, *Wiss. VerOff. Siemens Werken* **14**, 1 (1935)
- ¹⁸ E. Baur, H. Preis, *Z. Elektrochem.*, **43**, 727 (1937)
- ¹⁹ W. E. Tragert, R. L. Fullman, R. E. Carter, Patente US 3138490 (1964)
- ²⁰ W. Oser, Patente US 3281273 (1966)
- ²¹ R. J. Ruka, J. Weissbart, Patente US 3400054 (1968)
- ²² D. T. Bray, L. D. Lagrange, U. Merten, C. D. Park, Patente US 3300344 (1967)
- ²³ D. H. Archer, E. F. Sverdrup, W. A. English, W. G. Carlson, *Tech. Doc. Rept. ASD-TDR-63-448*, (1963)
- ²⁴ J. Weissbart, J. Ruka, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 723 (1962)
- ²⁵ H. S. Spacil, Patente US 3503809 (1970)
- ²⁶ E. F. Sverdrup, A. D. Glasser and D. H. Archer, Patente US 3558360 (1971)
- ²⁷ D. B. Meadowcroft, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2**, 1225 (1969)
- ²⁸ D. D. Button, D. H. Archer, *American Ceramic Society 68th Annual Meeting* (1966)
- ²⁹ F.-J. Rohr, Patente G 2614728.4 (1976)
- ³⁰ H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, H. Ushida, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1687 (1993)
- ³¹ H. Iwahara, T. Shimura, H. Matsumoto, *Electrochemistry* **68**, 154 (2000)
- ³² R. Haugsrud, T. Norby, *Nat. Mater.* **5**, 193 (2006)
- ³³ N. Q. Minh, T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier Science (1995)
- ³⁴ S. M. Haile, *Acta Mater.* **51**, 5981 (2003)
- ³⁵ N. Q. Minh, *J. Am. Cer. Soc.* **78**, 563 (1993)
- ³⁶ R. M. Ormerod, *Chem. Soc. Rev.* **32**, 17 (2003)
- ³⁷ B. C. H. Steele, *J. Mater. Sci.* **36**, 1053 (2001)
- ³⁸ K. C. Wincewicz, J. S. Cooper, *J. Power Sources* **140**, 280 (2005)

- ³⁹ J. Wu, X. Liu, *J. Mater. Sci. Technol.* **26**, 293 (2010)
- ⁴⁰ T. Ishihara, "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells", Springer Science+Business Media (2009)
- ⁴¹ F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, *Solid State Ionics* **152-153**, 373 (2002)
- ⁴² C. S. Tedmon, Jr., H. S. Spacil, S. P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1170 (1969)
- ⁴³ J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, L. J. Gauckler, *Monatsh. Chem.* **140**, 985 (2009)
- ⁴⁴ A. J. Jacobson, *Chem. Mater.* **22**, 660 (2010)
- ⁴⁵ Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* **11**, 1743 (1985)
- ⁴⁶ C. Xia, W. Rauch, F. Chen, M. Liu, *Solid State Ionics* **149**, 11 (2002)
- ⁴⁷ J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, P. Núñez, *Electrochim. Acta* **52**, 2950 (2007)
- ⁴⁸ J. Piao, K. Sun, N. Zhang, X. Chen, S. Xu, D. Zhou, *J. Power Sources* **172**, 633 (2007)
- ⁴⁹ V. N. Tikhonovich, V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. A. Savitsky, *Solid State Ionics* **106**, 197 (1998)
- ⁵⁰ Z. Shao, S. M. Haile, *Nature* **431**, 170 (2001)
- ⁵¹ W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, *J. Power Sources* **192**, 231 (2009)
- ⁵² icsd.iqfr.csic.es/icsd/
- ⁵³ A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez, J. A. Kilner, *J. Mater. Chem.* **17**, 3175 (2007)
- ⁵⁴ A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **142**, 247 (1999)
- ⁵⁵ S. J. Skinner, R. Sayers, R. W. Grimes, "Fuel Cell Technologies: State and Perspectives", Springer, Holanda (2005)
- ⁵⁶ D. Pérez-Coll, A. Aguadero, M. J. Escudero, P. Núñez, L. Daza, *J. Power Sources* **178**, 151 (2008)
- ⁵⁷ S. Kadota, M. Karppinen, T. Motohashi, H. Yamauchi, *Chem. Mater.* **20**, 6378 (2008)
- ⁵⁸ J. Kim, A. Manthiram, *Chem. Mater.* **22**, 822 (2008)
- ⁵⁹ E. V. Tipsis, V. V. Kharton, *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1367 (2008)
- ⁶⁰ J. B. Goodenough, Y.-H. Huang, *J. Power Sources* **173**, 1 (2007)
- ⁶¹ C. Sun, U. Stimming, *J. Power Sources* **171**, 247 (2007)
- ⁶² W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *Mat. Sci Eng. A* **362**, 228 (2003)
- ⁶³ S. Majumdar, *Fuel Cell Seminar Abstracts* 60 (1986)
- ⁶⁴ B. C. H. Steel, "High-Tech Ceramics", Elsevier (1987)
- ⁶⁵ J. Maier, "Physical chemistry of ionic materials: ions and electrons in solids", John Wiley and Sons (2004)
- ⁶⁶ S. B. Adler, *Chem. Rev.* **104**, 4791 (2004)
- ⁶⁷ A. B. Anderson, E. Vayner, *Solid State Ionics* **177**, 1355 (2007)
- ⁶⁸ A. Bieberle, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics* **146**, 23 (2002)
- ⁶⁹ M. Mogensen, T. Lindegaard, *Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells - SOFC III* **93-4**, 484 (1993)
- ⁷⁰ W. Vielstich, H. Yokokawa, H. A. Gasteiger, "Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, and applications. Advances in electrocatalysis, materials, diagnostics and durability", Volumen 5, Parte 1, John Wiley and Sons Ltd. (2009)
- ⁷¹ N. Q. Minh, *Solid State Ionics* **174**, 271 (2004)
- ⁷² Acumentrics, datos febrero 2007

- ⁷³ G. D. Agnew, R. D. Collins, M. Jorger, S. H. Pyke, R. P. Travis, *ECS Transactions* **7**, 105 (2007)
- ⁷⁴ M. Nishiura, S. Koga, T. Kabata, N. Hisatome, K. Kosaka, Y. Ando, Y. Kobayashi, *ECS Transactions* **7**, 155 (2007).
- ⁷⁵ www.mhi.co.jp/en/products/detail/sofc_micro_gas_turbine_combined_power_generating_system.html
- ⁷⁶ A. Schuler, V. Nerlich, T. Doerk, A. Mai, *Proceedings of the European Fuel Cells Forum*, A701, Lucerna, Suiza (2010).
- ⁷⁷ M. Suzuki, T. Sogi, K. Higaki, T. Ono, N. Takahashi, K. Shimazu, T. Shigehisa, *ECS Transactions* **7**, 27 (2007).
- ⁷⁸ K. Spitznagel, J. Lidderdale, *Proceedings of the Fuel Cells for a Sustainable World*, A063, Lucerna, Suiza (2006).
- ⁷⁹ O. Posdziech, M. Pruggmayer, B.-E. Mai, J. Lawrence, *Proceedings of the European Fuel Cells Forum*, A704, Lucerna, Suiza (2010)
- ⁸⁰ www.bloomenergy.com/products/data-sheet/
- ⁸¹ www.cerespower.com/
- ⁸² R. Steinberger-Wilckens, H.-P. Buchkremer, N. H. Menzler, J. Malzbender, L. Blum, L. G. J. (Bert) de Haart, M. Pap, *Proceedings of the European Fuel Cells Forum*, A105, Lucerna, Suiza (2010)
- ⁸³ www.topsoefuelcell.com/products/stack.aspx
- ⁸⁴ www.cfcl.com.au/
- ⁸⁵ www.versa-power.com/
- ⁸⁶ ppd.delphi.com/pdf/ppd/cv/energy/solid-oxide-fuel-cell-auxiliary-power-unit.pdf
- ⁸⁷ J. Zizelman, J. Botti, J. Tachtler, W. Strobl, *SAE Technical Papers* 2000-01-C070 (2000).
- ⁸⁸ delphi.com/pdf/techpapers/2005-01-1172.pdf
- ⁸⁹ P. Nehter, J. B. Hansen, P. K. Larsen, *Proceedings of the European Fuel Cells Forum*, A301, Lucerna, Suiza (2010)
- ⁹⁰ www.ikerlan.es/site_preview/sistemas_alternativos.php
- ⁹¹ 82.130.202.57/sofcmetal/
- ⁹² biosofc.info/project.php
- ⁹³ cenit-deimos.es/
- ⁹⁴ J. A. Abad, M. Fernández, A. Gil De Muro, C. Madina, J. A. Alzola Echazarra, E. Ezponda Ramos, I. Marino Bilbao, J. C. Múgica Iraola, J. M. Merino y Azcárraga, "Hidrógeno y energías renovables. Nuevas tecnologías para la sociedad" (2006)
- ⁹⁵ www.sotaventogalicia.com/area_tecnica/py_produccion_hidrogeno.php

2

Motivación y objetivos

2 Motivación y objetivos

La creciente demanda energética mundial, el elevado coste asociado a los combustibles fósiles y la preocupación medioambiental requieren del uso de técnicas y dispositivos de generación energética más eficientes, menos contaminantes y capaces de funcionar de forma distribuida. Además, las políticas medioambientales están siendo cada vez más restrictivas para los procesos más contaminantes: cada vez son más los países que están gravando a sus empresas la denominada tasa de carbono o tasa de CO₂ (*carbon tax* en inglés) y ya existe un compromiso europeo para incrementar el uso de fuentes renovables de energía.

Bajo esta premisa, las celdas de combustible poseen unas características muy interesantes para un amplio rango de aplicaciones, desde los dispositivos portátiles y de automoción a la producción de electricidad a mayor escala. Desde el punto de vista de la eficiencia global, la flexibilidad de combustibles, los rangos de potencia y el manejo de los materiales que la componen, las celdas de combustible de óxido sólido se plantean como las más apropiadas. Sin embargo, la elevada temperatura de operación se torna en un elevado coste final del kWh producido con estos sistemas, debido al uso de materiales de fabricación, conexión y sellado de coste elevado.

La comercialización, económicamente viable, de estas SOFC se debe centrar en la reducción de su temperatura de funcionamiento, sin disminuir los valores de la eficiencia energética o la densidad de potencia producida. Las principales limitaciones de los dispositivos SOFC, que operan a menores temperaturas con hidrógeno, se centran en el electrolito y el cátodo. La reducción del espesor del electrolito, mediante los avances de la tecnología cerámica, hace plausible el uso de los mismos materiales utilizados hasta el momento, ampliamente estudiados y caracterizados. Por el contrario, es necesario el desarrollo de nuevos cátodos para (i) mejorar la electrocatálisis de la reducción de oxígeno, fundamento del funcionamiento de estas celdas, y para (ii) acoplar las propiedades termomecánicas de fabricación de las celdas.

Por tanto, uno de los objetivos de esta tesis consiste en **la obtención y caracterización de cátodos avanzados para celdas de combustible de óxido sólido**, cuya optimización estructural se proyecta según dos estrategias:

- a. basada en la estructura conocida **perovskita**, se combinarán conjuntamente múltiples elementos, susceptibles de mejorar las propiedades electrocatalíticas, a partir de los resultados obtenidos en múltiples estudios realizados en composiciones conteniendo separadamente estos elementos
- b. basada en la estructura novedosa como cátodo **swedenborgita**, se caracterizarán las propiedades electrocatalíticas de varios compuestos diferentes, cuya compatibilidad térmica con los materiales de la celda se presume mejorada

Dos han sido los sistemas cristalinos escogidos, perovskita y swedenborgita, para su estudio como electrodos de reducción de oxígeno, si bien es cierto que el estudio más extenso se ha realizado en la primera tanda de materiales, para los que se ha planteado un diseño experimental combinatorio y se han analizado los resultados obtenidos como un conjunto global.

La novedad de la elección de la swedenborgita, como estructura capaz de actuar como cátodo de celdas de combustible de óxido sólido, justifica la detallada pero, comparativamente menor, profundidad en el estudio composicional.

Del mismo modo, la aplicabilidad de las celdas de combustible de óxido sólido tiene una gran influencia en la disponibilidad del combustible que se empleará en la misma. Si bien es cierto que el hidrógeno produce solamente agua tras su combustión, éste debe generarse previamente puesto que no es una fuente primaria de energía. La versatilidad de las celdas de combustible de óxido sólido permite su funcionamiento con otro tipo de combustibles basados en hidrocarburos (metano, gas de síntesis o biogás) o en alcoholes. Sin embargo, esta reacción electroquímica realizada en celdas con materiales convencionales está limitada por la formación de depósitos de carbono que disminuyen la eficiencia global de la celda. Del mismo modo, la regeneración de estos ánodos es inviable debido a problemas de inestabilidad mecánica al ciclado redox.

Por tanto, otro objetivo de la tesis consiste en **desarrollar materiales cerámicos capaces de actuar como ánodos** de celdas de combustible que operen no sólo con hidrógeno, sino con **hidrocarburos**, y cuyo valor añadido sea la capacidad de **regeneración redox**, para aumentar la vida útil de la celda.

Para ello, se desarrollará una nueva serie de materiales cerámicos basados en una estructura perovskita, cuyos elementos se seleccionarán para ser estables y electrocatalíticamente activos en atmósferas reductoras y que permanezcan estructuralmente invariables tras ciclados de oxidación-reducción.

Como objetivo académico, mediante la realización de esta tesis y la presentación de su memoria presentada, se pretende **obtener el título de Doctor**, bajo el programa de Química. Asimismo, se pretende obtener la **mención europea** de Doctor, para lo cual, parte de esta memoria ha sido redactada en inglés.

3



Metodología experimental: síntesis,
procesado y caracterización de electrodos

3 Metodología experimental: síntesis, procesado y caracterización de electrodos

Sinopsis

Se han descrito varios métodos para la obtención de materiales cerámicos, incluyendo vías de síntesis complejas en las que se puede controlar el tamaño de partícula final. Los procesos de post-tratamiento de los materiales obtenidos incluyen la molienda, la preparación de pastas, el prensado y la conformación en capas porosas o especímenes densos. El tipo de conformación de los materiales de estudio variará dependiendo del tipo de caracterización que se realice. El rango de técnicas de caracterización abarca desde la determinación de la estructura cristalina del polvo inicial por difracción de rayos X, hasta la medición de las propiedades electrocatalíticas de un electrodo, pasando por el grado de reactividad en función de la temperatura cuando el material se somete a atmósferas gaseosas o la observación de su microestructura.

Abstract

Several fabrication methods for obtaining ceramic materials have been described, including complex synthesis routes for controlling the final particle size. Post treatment methods comprise milling, paste preparation, pressing and conformation as porous layers or dense samples. Material shaping varies depending on the type of its characterization. Characterization techniques cover crystalline structure determination by means of X-ray diffraction and measurement of electrocatalytic properties of electrodes, but also temperature gas reactivity of materials or microstructural analyses.

3.1 Contexto y justificación

El desarrollo de las celdas de combustible de óxidos sólidos se ha basado en la capacidad de conducción (de iones oxígeno) del óxido de zirconio ^[1], cuya estabilidad y conductividad se pueden mejorar, combinándolo con óxidos de tierras raras ^[2] (itrio o escandio) para formar una solución sólida de óxidos.

Del mismo modo, las propiedades de los electrodos iniciales de platino mejoraban si éstos se sustituía por óxidos conductores ^[3] de electrones e iones, con el consecuente abaratamiento y aumento del valor de potencia máxima de la celda resultante. Asimismo, algunos óxidos multimetálicos con cromo muestran propiedades interesantes de conducción eléctrica y estabilidad redox, y se emplean como materiales de conexión entre las distintas celdas para formar las pilas.

Por tanto, las técnicas utilizadas para la síntesis, conformado y caracterización primaria de los materiales utilizados en las celdas de combustible de óxido sólido se basarán en los procesos de la industria cerámica avanzada. Del mismo modo, al ser materiales capaces de conducir cargas (ya sean iones, electrones o ambas) la metodología para su análisis estará relacionada con el ámbito de la electroquímica, puesto que la conducción de cargas se produce como consecuencia de reacciones químicas.

Otras técnicas físico-químicas, tales como termogravimetría, microscopía, difracción de rayos X, tratamientos gaseosos, etc., serán utilizadas para la caracterización extensiva de los óxidos obtenidos.

3.2 Síntesis

La fabricación de estos óxidos multimetálicos se puede realizar mediante una gran variedad de técnicas de producción de compuestos cerámicos, de las cuales se detallan las más relevantes.

3.2.1 Método cerámico tradicional

La manera más simple, y más comúnmente utilizada, para obtener materiales cerámicos nuevos a partir de mezclas de compuestos consiste en calcinar conjuntamente dos (o más) sólidos no volátiles, en atmósfera controlada, para obtener el producto sólido deseado. Mediante este método se pueden obtener óxidos multimetálicos, pero también nitruros, carburos y sulfuros de metales, entre otros. Para el caso de las perovskitas resulta un método rápido y directo, ya que éstas son estables estructural y termodinámicamente a temperaturas elevadas: la obtención de la fase cristalina única se produce, generalmente, a

partir de 1000 °C [4, 5]. Otros óxidos, con otras estructuras cristalinas, como por ejemplo las fluoritas o swedenborgitas, son fácilmente sintetizados por este método, pues la calcinación final a elevadas temperaturas se realiza bajo atmósferas oxidantes, generalmente aire.

Los óxidos multimetálicos se pueden sintetizar ⁽ⁱ⁾ a partir de los óxidos, carbonatos, hidróxidos u otras sales de los metales que van a estar presentes en la estructura final, como se muestra en el diagrama de la Figura 3.1. Cantidades estequiométricas de los reactivos iniciales se mezclan conjuntamente en un mortero de ágata. Se añade un disolvente volátil, como la acetona, y se muele exhaustivamente para garantizar una correcta distribución de los reactivos. La mezcla, una vez seca, se coloca en un crisol de alúmina o platino (según la reactividad de los compuestos iniciales y final) para su tratamiento a elevada temperatura [6, 7]: siempre superior a los 1100 °C y, como recomendación, dos tercios de la temperatura de fusión de los componentes iniciales. La mezcla de reactivos se deja en el horno a la temperatura establecida durante al menos 10 h bajo aire. Dependiendo de la cantidad de material y de su reactividad/cinética, será necesario repetir el proceso de molienda y calcinación para homogenizar y asegurar la pureza del óxido multimetálico resultante.

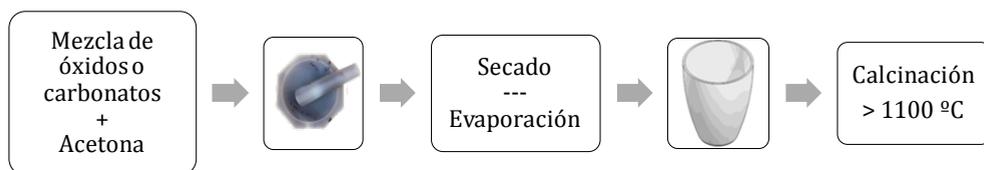


Figura 3.1. Diagrama del procedimiento de síntesis cerámico tradicional.

La velocidad de la reacción en estado sólido dependerá de la movilidad y reactividad de los diferentes elementos, así como del área de contacto que exista entre los diferentes reactivos iniciales [8]. El aumento de la temperatura de calcinación incrementa la difusión de los elementos, mientras que la disminución del tamaño de partícula de los reactivos iniciales mejora su contacto.

ⁱ Sintetizar se referirá a la obtención de materiales en forma de polvo mientras que sinterizar denotará densificar o hacer sólido rígido algo que no lo es (polvo o pasta, por ejemplo).

Sin embargo, a medida que la reacción en estado sólido se va produciendo, el área activa en la que dos reactivos iniciales están en contacto se va reduciendo, pues en la interfase se genera el producto deseado, y cada vez los reactivos están más alejados o aislados, como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.2.

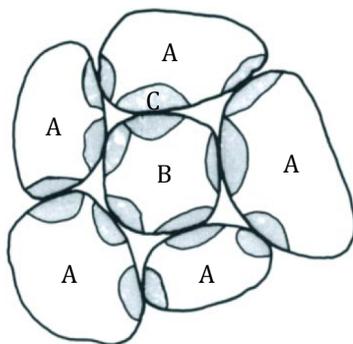


Figura 3.2. Esquema de la reacción en estado sólido de los reactivos A y B para dar lugar al compuesto C (zonas sombreadas). Sólo en la interfase entre A y B se forma el compuesto C.

El aumento de la distancia entre los reactivos por la formación del producto en la interfase hace descender la difusión y movilidad de los diferentes reactivos, ralentizando la reacción. Esto justifica la necesidad de volver moler y calcinar de nuevo la mezcla resultante para asegurar la completa reacción.

Para garantizar un mayor contacto entre las partículas de los reactivos iniciales molidos, éstos se pueden prensar en forma de pastilla previamente a ser calcinados.

3.2.2 Métodos alternativos

La gran limitación del método cerámico tradicional reside en las elevadas temperaturas necesarias para que la reacción en estado sólido se lleve a cabo, en un tiempo razonable. Del mismo modo, la calcinación a estas elevadas temperaturas hace que el tamaño de partícula de los productos obtenidos sea elevado, que aumente el riesgo de evaporación de algunos metales (Ba, K, Bi, Ag, etc.) y que exista un cierto grado de heterogeneidad en la composición final del material. Por tanto, se requerirá repetir el proceso de molienda-calcinación, añadiendo más pasos a la obtención del material cerámico. Si los

polvos se presan en forma de pastilla y se consigue la fase cerámica deseada en una sola etapa de calcinación, la dificultad radicaré entonces en molturar el material resultante puesto que, probablemente, se habrá densificado.

La necesidad de adecuar la morfología y el tamaño de partícula (en el rango incluso nanométrico) demanda el desarrollo de técnicas de síntesis a menor temperatura y con un mayor contacto entre los reactivos iniciales.

El fundamento principal de estos métodos, basados en la reacción de los elementos químicos a escala atómica, es partir de una disolución o suspensión coloidal de los reactivos precursores. Una vez estabilizada la disolución o suspensión de los reactivos iniciales, ésta debe someterse a tratamientos de secado o eliminación del disolvente por diferentes métodos [6. 7. 9], para obtener los precursores de la reacción para su calcinación. La correcta distribución en el medio de disolución o suspensión garantizará un mayor contacto entre los diferentes elementos, y un menor tamaño de partícula del producto final debido a que la reacción podrá completarse a menores temperaturas de calcinación.

En la comparativa de la Figura 3.3, se puede observar esquemáticamente la diferencia existente entre ambos métodos de síntesis de materiales. El tamaño inicial de los reactivos A y B en el método cerámico tradicional es superior al del de los precursores, ya que estos últimos provienen de una disolución/suspensión, mientras que los primeros son sólidos macroscópicos en origen. El tiempo para garantizar la reacción completa, a la misma temperatura, es menor en el método de los precursores, ya que el contacto entre los reactivos se produce a escala atómica y las distancias para la difusión son más pequeñas.

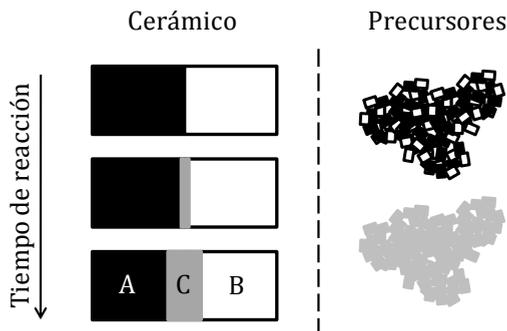


Figura 3.3. Esquema de la síntesis del material C (gris) a partir de los compuestos A (negro) y B (blanco) según el método cerámico tradicional (izda.) y el método basado en precursores (dcha.)

Como se ha indicado previamente, la obtención de los precursores a partir de una disolución/suspensión se realiza mediante diferentes técnicas de eliminación del disolvente, que darán nombre a los diferentes métodos de síntesis basados en precursores.

En el método de secado de aerosoles (*spray-drying* en inglés) la disolución/suspensión de reactivos se pulveriza en el interior de una cámara caliente en la que el disolvente se evapora instantáneamente, los reactivos (nitratos, carbonatos, etc.) se descomponen y el sólido resultante se recoge para su posterior calcinación.

Por el método de liofilización (*freeze-drying* en inglés) una disolución acuosa se congela gota a gota en nitrógeno líquido, desalojando el agua del soluto, y eliminándose posteriormente por liofilización; el polvo seco resultante se somete a tratamiento térmico.

Mediante la coprecipitación, una disolución ácida de los reactivos iniciales se hace reaccionar en un medio básico para formar los correspondientes hidróxidos, carbonatos, oxalatos u otras sales insolubles que se filtran para su posterior calcinado.

Si se dispone de precursores adecuados, se puede formar un sólido insoluble con un ligando común partiendo de los ligandos de metales solubles; este nuevo compuesto insoluble se filtra y calcina para obtener el producto deseado.

Una descripción general del proceso de los precursores se representa en la Figura 3.4.

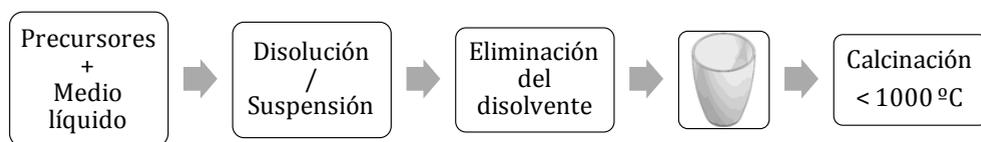


Figura 3.4. Diagrama de fabricación de materiales cerámicos por el método de los precursores

Mediante el método hidrotermal también es posible obtener los óxidos multimetálicos a menores temperaturas. Los reactivos iniciales apropiados se introducen, conjuntamente con agua, en una autoclave que se somete a una temperatura que oscila entre la de ebullición del agua y la de estabilidad del precursor, alcanzándose presiones de unos 15 MPa para formar directamente el producto deseado. En consecuencia, las etapas de eliminación del disolvente y calcinación requeridas por otras técnicas pueden ser eliminadas con esta ruta de síntesis, aunque este método está todavía en sus primeras etapas de desarrollo. Si se utiliza cualquier otro disolvente que no sea agua, se habla entonces de un método de síntesis solvotermal.

En los métodos enumerados anteriormente, el producto sólido se obtiene tras un proceso de recuperación, secado, evaporación u otra extracción del precursor, que se calcina posteriormente, añadiendo etapas al procedimiento global de síntesis. Mediante el método conocido como sol-gel, una disolución concentrada o suspensión coloidal estable (“sol”) de los reactivos iniciales, se concentra mediante evaporación térmica hasta obtener un “gel”; este gel se trata a mayor temperatura, en aire, para eliminar el disolvente y los aniones (nitratos, carbonatos, alcóxidos y demás) y formar el óxido, reordenar la estructura del sólido y permitir la cristalización del mismo [10, 11, 12].

Sin embargo la formación de “soles” requiere la obtención de los reactivos adecuados, previamente a introducirlos en el disolvente; además es necesario garantizar que la disolución sigue siendo estable tras la adición de varios de estos reactivos.

Una variante de este proceso, en la que los reactivos precursores se forman en el seno de la disolución, utiliza un agente quelante para estabilizar sales de metales de los reactivos iniciales. La posterior adición de un dialcohol permite,

por una parte, estabilizar los complejos formados y, por otra, reaccionar con el agente quelante polimerizando y formando una red tridimensional, en la que los cationes quelados quedan atrapados, a escala atómica. En la Figura 3.5 se pueden observar los pasos de reacción de este método de formación de complejos y polimerización ^[10] para la obtención de una perovskita genérica ABO_3 , a partir de las sales de los compuestos A y B.

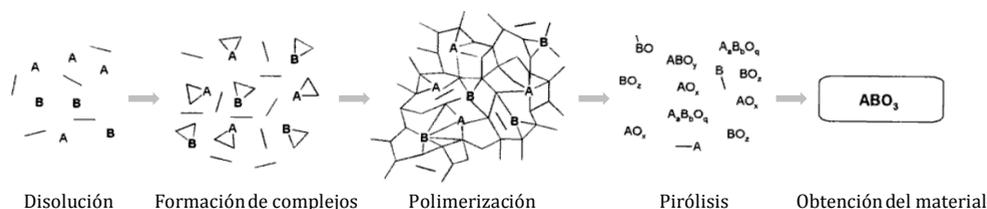


Figura 3.5. Esquema ^[10] de reacción de formación de un óxido multimetálico perovskita (ABO_3) a partir de una disolución de los cationes A y B mediante metodología del complejo polimerizable.

Este método se conoce con el nombre del complejo polimerizable o método Pechini, en el que comúnmente el etilenglicol y el ácido cítrico son los aditivos de la disolución de sales solubles de los metales reactivos ^[13], siendo la reacción de poliesterificación, descrita en la Figura 3.6, la que tiene lugar.

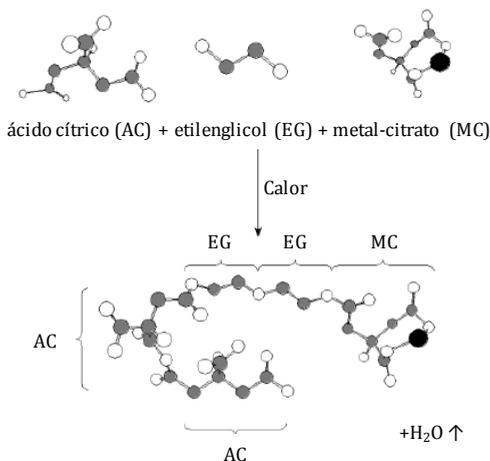


Figura 3.6. Reacción de poliesterificación entre el ácido cítrico (AC), el etilenglicol (EG) y el complejo metal-citrato (MC) que tiene lugar en la síntesis de óxidos mediante el método Pechini. Los grupos alcohol (círculos blancos) libres del ácido cítrico, etilenglicol y metal-citrato pueden seguir reaccionando para formar la red tridimensional

Este método es el que se ha tomado como referencia para la síntesis de la mayoría de los materiales empleados como electrodos a lo largo de esta tesis. Si no se menciona lo contrario, se asumirá que ha sido éste el método de síntesis para la obtención de los diferentes materiales estudiados

Más detalladamente, el proceso de síntesis por el método Pechini consiste en la obtención de disoluciones acuosas de nitratos u otras sales solubles ⁽ⁱⁱ⁾ utilizando ácido cítrico, en una relación 1:4 molar respecto a los metales totales en disolución. Las cantidades estequiométricas de los reactivos, y la correspondiente de ácido cítrico, se mezclan en agua destilada para formar una disolución estable, que contenga los metales que al final van a formar el óxido producto. Se añade etilenglicol en relación 1:2 molar, respecto al total de moles de metales introducidos, y se empieza a concentrar la disolución calentando bajo agitación a unos 100 °C. Una vez que la temperatura y concentración son adecuadas tiene lugar el proceso exotérmico de polimerización que genera óxidos de nitrógeno unidos al vapor de agua. La exotermicidad de la reacción de polimerización requiere de un adecuado control de la temperatura, para evitar que la reacción pueda llegar a estar fuera de control. Tras la evaporación y polimerización, el gel formado se trata a elevada temperatura en aire para eliminar la parte orgánica del poliéster, que contiene los metales en posiciones muy cercanas, y obtener el óxido cristalino final. La temperatura de calcinación es muy inferior a la necesaria para obtener la misma fase por el método cerámico tradicional, y los tamaños de partícula están en el orden de los nanómetros, dependiendo de la temperatura final de calcinación, que oscila entre 800 y 1000 °C: la formación de la fase cristalina se observa, en algunos casos, a temperaturas de 600 °C.

El horno de calcinación utilizado tiene una temperatura máxima de trabajo de 1100 °C (Nabertherm LT 9/11/P320) y un gran volumen, lo cual permite introducir directamente los vasos de reacción tras el secado del gel.

ⁱⁱ exceptuando las de halogenuros, fosfatos y sulfuros, que no se eliminan fácilmente tras calcar ya que forman compuestos oxigenados estables

3.3 Procesado

La obtención de los materiales de estudio, en forma de polvo, a la temperatura necesaria para su pureza y fase deseadas, es el inicio del proceso experimental. Según su posterior aplicación, estos materiales deben ser tratados para adecuar su morfología, textura, acabado, etc. Tanto la homogenización textural como la transformación en capas o sustratos se realizan mediante técnicas conocidas de la industria cerámica.

3.3.1 Acondicionamiento del tamaño de partícula

El tamaño de partícula y su distribución en un material en forma de polvo variarán dependiendo del método seleccionado para la obtención del mismo. Así, mediante la síntesis cerámica tradicional, el tamaño de partícula de los productos será relativamente grande y su distribución poco uniforme, debido a las elevadas temperaturas y a que se parte de reactivos iniciales con grandes tamaños de partícula (óxidos y carbonatos).

Empleando los métodos alternativos de los precursores, el tamaño de partícula y su distribución se optimizan, pero el paso final de calcinación a temperaturas superiores a los 800 °C puede favorecer no sólo la síntesis de la fase deseada, sino el crecimiento de los granos de polvo en forma de grandes aglomerados de partículas pequeñas, haciendo que la distribución de tamaños de partícula empeore.

Por estos motivos, es necesario una homogeneización y reducción del tamaño de las partículas de los materiales tras su sinterizado. El proceso más efectivo es la molienda, ya sea manual o mecánica. Los morteros de ágata son más duros que los de porcelana por lo que se prefieren a la hora de moler manualmente. Además, la posible contaminación con los elementos del mortero de porcelana (Si, Al, Na, etc.), debida a la fragilidad de la porcelana y su porosidad, podrían perjudicar la pureza y las características finales de los materiales obtenidos. La molienda de los polvos, obtenidos tras el proceso de calcinación, se puede realizar en seco o utilizando un disolvente en el cual el material obtenido sea inerte, como acetona, etanol o agua.

No obstante, la correcta homogeneización del tamaño de partícula se consigue por el impacto repetido de bolas de gran dureza. El material más comúnmente utilizado en la industria cerámica son bolas de alúmina (Al_2O_3), pero debido a

la relativa fragilidad de este material, que conllevaría a una intercontaminación de los materiales de estudio, en el desarrollo de la tesis se utilizaron bolas de óxido de zirconio estabilizadas con un 3% molar de óxido itrio (material identificado como 3YSZ), cuya dureza es superior a la mayoría de los materiales que deben moler. El diámetro de las mismas fue de 3 mm, adquiridas de la compañía japonesa Tosoh.

El proceso de molienda mediante bolas consistió en mezclar en un recipiente de polipropileno los materiales de los que se desea homogeneizar el tamaño de partícula, bolas de 3YSZ y un medio líquido, que debe ser un disolvente inerte como acetona, etanol o agua, en una relación másica 1:5:5 (óxido:bolas:disolvente). El recipiente lleno se hace girar sobre su eje longitudinal entre 10 y 24 horas, dependiendo del grado de molienda deseado, al depositarlo sobre unos rodillos rotatorios (Orto-Arlesa). En la Figura 3.7 se muestra la sección transversal de un molino de bolas en el que se observa el movimiento del interior y cómo se produce la molienda.

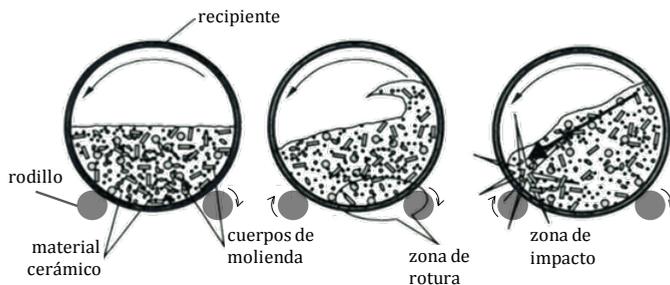


Figura 3.7. Descripción [9] del movimiento de un molino de bolas. De izquierda a derecha se describe la evolución del movimiento del recipiente y su contenido. El material cerámico es el polvo que se desea moler y los cuerpos de molienda son las bolas (y cilindros en esta representación).

Tras el proceso de molienda se separan las bolas de la suspensión polvo-disolvente y se evapora el disolvente, para obtener así el polvo fino listo para ser utilizado en los procesos de fabricación.

Aún cuando la molienda homogeniza el tamaño de partícula, la distribución puede no ser la deseada por la formación de aglomerados de partículas. Para adecuar el rango de tamaños se emplean juegos de tamices de acero (CISA) en el que se puede fraccionar el material según la luz de cada malla tras sus secado.

3.3.2 Fabricación de capas porosas

La aplicación final de los materiales sintetizados en esta tesis es actuar como capas porosas electrocatalíticas (electrodos) sobre diferentes sustratos. La aplicación de capas porosas se realizó por medio de serigrafía, a partir de pastas de los óxidos molidos (y tamizados, según el caso). Las pastas o tintas serigráficas se componen de una suspensión del óxido en un medio orgánico. El estado de la técnica ofrece como medio orgánico idóneo el terpineol, en el seno del cual se disuelve un 6% en peso de etilcelulosa. La proporción de polvo/terpineol-etilcelulosa es del 50% en peso. Tras una concienzuda mezcla manual, usando una espátula y sobre un vidrio de reloj, la pasta se hace pasar por un molino de tres rodillos (EXACT-50), en el que se homogeneizará la textura de la pasta y se afinará el tamaño de las partículas del óxido cerámico, eliminando los aglomerados. El funcionamiento del molino de tres rodillos se describe en la Figura 3.8. La función de la etilcelulosa es servir de matriz en donde las partículas cerámicas de la perovskita se mantendrán tras el proceso de serigrafía. No obstante, la dificultad de mezclar directamente la etilcelulosa con la perovskita hace necesario el uso de un disolvente orgánico capaz de disolver el ligando y no el óxido, como es el terpineol [14].

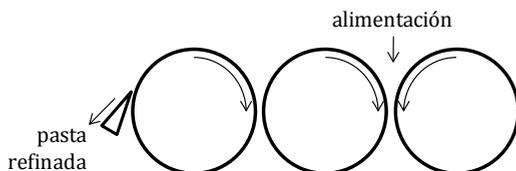


Figura 3.8. Rotación y funcionamiento del molino de tres rodillos. Las flechas en cada círculo indican el sentido de giro del rodillo. La recogida de la pasta refinada se realiza con una cuchilla. La distancia entre rodillos puede ser modificada para adecuar la consistencia de la pasta.

Una vez obtenida la pasta, se usan los métodos ampliamente conocidos de serigrafía [15, 16] para aplicar capas sobre sustratos cerámicos. En la Figura 3.9 se observa un esquema de los utensilios utilizados para la serigrafía, así como la aplicación de una capa sobre un sustrato. El tamaño del hilo y la densidad de la malla determinarán el espesor húmedo de la capa depositada, que está relacionado con el espesor final de la capa sinterizada (depende también de su temperatura de calcinación).

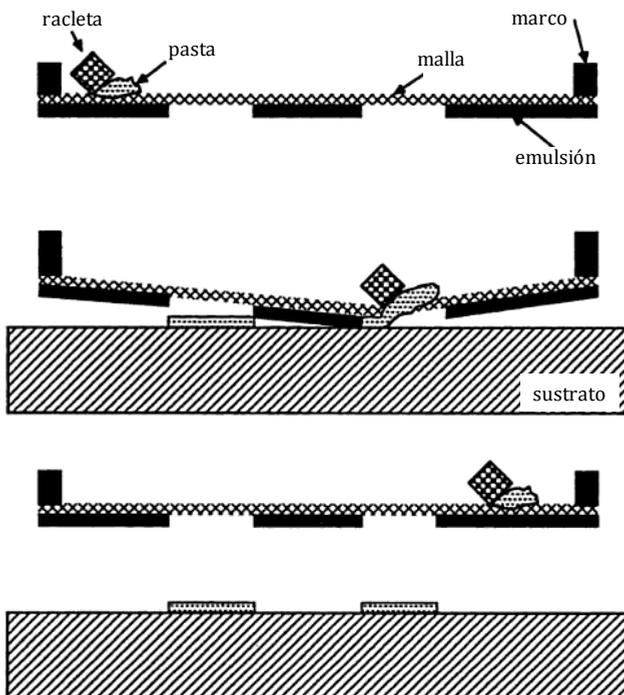


Figura 3.9. Esquema ^[14] de una pantalla de serigrafía y el proceso de aplicación (de arriba abajo) de una capa de pasta sobre un sustrato.

La temperatura de calcinación de las capas sobre los sustratos dependerá del material cerámico de ésta, su sinterabilidad y la reactividad (si existe) con el sustrato. El sinterizado de las capas porosas se realiza preferiblemente entre 1040 y 1060 °C, tras dos horas de evaporación del terpineol a 70 °C.

El control de la porosidad de la capa final dependerá de la sinterabilidad del material cerámico a la temperatura de calcinación y de la cantidad de pasta aplicada (espesor húmedo).

Una variante en la preparación de la pasta consiste en añadir grafito a la mezcla cerámica-portador orgánico, de tal manera que la posterior calcinación generará mesoporos, allá donde el grafito estaba, y aumentará el área superficial específica de la capa aplicada.

3.3.3 Fabricación de especímenes densos

El desarrollo de la tesis consiste en fabricar y analizar materiales como electrodos de celdas de combustible, siendo éstos las capas porosas que se aplican sobre sustratos densos.

Sin embargo, algunos de estos materiales deben ser conformados como especímenes densos, ya sean discos (membranas/electrolitos) o prismas (lingotes). Las muestras así fabricadas sirven para poder caracterizar sus parámetros intrínsecos (como las constantes de intercambio superficial y difusión), globales (conductividad, permeación) o actuar como electrolitos soporte para analizar electrodos.

Para la obtención de muestras densas a partir de materiales en polvo, la temperatura de sinterizado debe ser más elevada que para formar capas porosas, pero sin llegar a su temperatura de fusión. La forma en la que se obtendrá el material una vez calcinado vendrá dada por el molde con el que se prensa el polvo. Para facilitar el prensado, se puede usar glicerina como lubricante para que el polvo no se adhiera al molde tras su extracción; aunque también se pueden utilizar lubricantes de uso alimentario. Además, se pueden añadir inicialmente aditivos de co-prensado (como puede ser el polivinilalcohol) a los materiales pulverulentos, para evitar su desmenuzamiento al sacarlo del troquel y garantizar su forma en crudo.

El procedimiento de obtención de los especímenes densos consiste en pesar la cantidad necesaria de polvo, mezclado o no con agentes de coprensado, e introducirlo en el troquel previamente lubricado. Tras cerrar el troquel por completo se somete a la presión deseada, según la sección del mismo, durante un tiempo estipulado. Seguidamente se desmonta el troquel y se extrae la muestra, para después colocarla en el soporte adecuado para su calcinación a elevada temperatura.

La elección de glicerina o lubricante alimentario y polivinilalcohol, como lubricantes y aditivos de co-prensado, estriba en que estos compuestos no generan cenizas tras su calcinación.

El uso de mayores temperaturas implica el uso de hornos de temperatura límite de 1500 °C (Nabertherm HTC 03/15/P320) o superiores.

3.3.4 Fabricación de celdas

El análisis electroquímico principal de los materiales obtenidos se realizó cuando éstos actuaban como electrodos porosos de celdas.

Por ese motivo se describirá cómo, partiendo de un material cerámico en polvo, se obtiene una celda lista para su análisis electroquímico.

Los materiales obtenidos se analizaron como electrodos, por lo que se aplicaron sobre sustratos densos. Para poder analizarlos electroquímicamente, se debe fabricar una celda con dos electrodos aplicados sobre un sustrato denso o electrolito. Según el tipo de electrodos y su aplicación las celdas podrán ser simétricas o completas.

3.3.4.1 Celdas simétricas

Una celda simétrica es aquella que consta de dos electrodos porosos de la misma composición en ambas caras de un electrolito denso y se analiza en una misma atmósfera de reacción.

El material elegido para los ensayos de celdas simétricas con los materiales de cátodos ha sido 20GDC. La elección del material 20GDC se debe a su potencial aplicación en celdas que operan a temperaturas intermedias y su falta de reactividad con perovskitas de lantánidos y estroncio.

El procedimiento de fabricación de electrolitos densos consistió en moler el polvo comercial de 20GDC (Treibacher) en el molino de bolas, conjuntamente con polivinilalcohol (PVA), utilizando agua como medio de molienda. El PVA actúa como agente de co-prensado. Tras separar, secar y tamizar el polvo molido, se prensó en forma de pastillas, en un molde de diámetro 27 mm, a ~120 MPa. Los discos obtenidos de 20CGO con PVA se cortaron en crudo, al diámetro necesario según la celda de análisis, y se calcinaron a 1300 °C durante 2 h. Tras este proceso, se obtiene electrolitos de 20GDC densos, de <1 mm de espesor y del tamaño adecuado para ser el soporte de las celdas simétricas.

El estudio de las propiedades electroquímicas de materiales de ánodo se ha llevado utilizando discos de 8YSZ comerciales (Kerafol) de 200 µm de espesor.

Para obtener las celdas simétricas se aplican sendas capas del mismo material a ambos lados del electrolito mediante serigrafía y se procede a su sinterizado.

3.3.4.2 Celdas completas

El término celda de combustible se entiende como una configuración basada en ánodo, electrolito y cátodo, susceptible de ser analizada mediante voltamperometría, obteniéndose valores de densidad de potencia. Por tanto, una celda completa constará de cátodo, electrolito y ánodo, y se analizará alimentando combustible por el ánodo y aire por el cátodo.

Para el análisis del comportamiento de algunos cátodos en condiciones de operación SOFC como celdas completas, se utilizaron semiceldas fabricadas [17, 18] en centro de investigación de Jülich ⁽ⁱⁱⁱ⁾ por el método denominado CoatMix®. Estas celdas se componen de:

- Ánodo soporte (1500 μm): matriz porosa (50%) de óxido de zirconio estabilizado con un 8% molar de óxido de itrio (8YSZ) mezclada al 50% en volumen con óxido de níquel (NiO) mediante prensado en caliente con ayuda de una resina de fenol formaldehído. La descripción de la obtención de este ánodo soporte se presenta en la Figura 3.10.

ⁱⁱⁱ Instituto de Energía y Cambio Climático, Departamento de Síntesis y Procesado de Materiales IEK-1, Forschungszentrum Jülich GmbH, Wilhelm-Johnen-Straße, 52428 Jülich, ALEMANIA

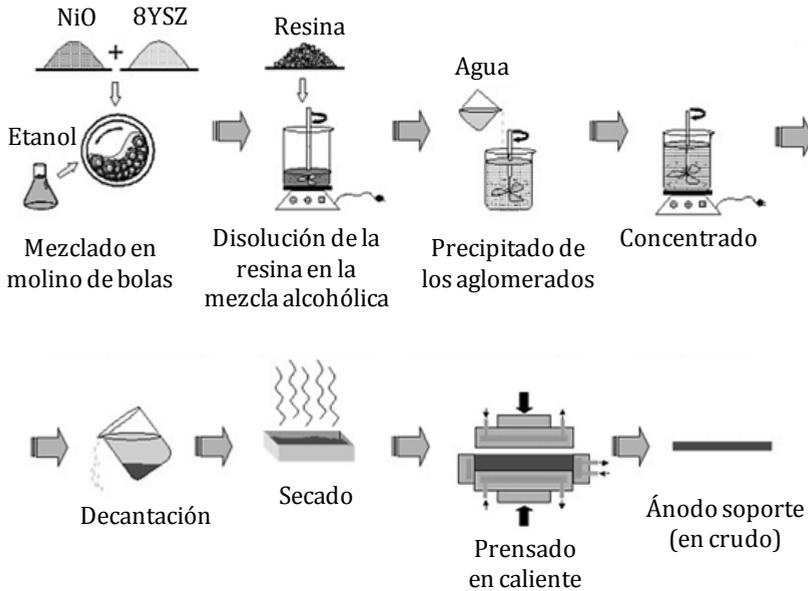


Figura 3.10. Esquema del procedimiento de fabricación del ánodo poroso soporte por el método patentado del centro de investigación de Jülich, CoatMix®.

- Capa funcional de ánodo (5-10 μm): capa porosa de la misma composición que el ánodo soporte pero con un tamaño de partícula mucho menor para garantizar una capa mucho más plana sobre la que depositar el electrolito y depositada por colada a vacío
- Electrolito (5-10 μm): capa densa de 8YSZ obtenida por colada a vacío y co-sinterización con la capa funcional de ánodo a 1400 $^{\circ}\text{C}$, como muestra la Figura 3.11.

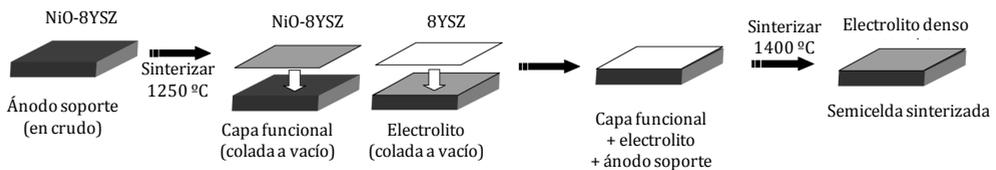


Figura 3.11. Sinterizado de la semicelda que consta de ánodo y electrolito según el procedimiento desarrollado en el centro de investigación de Jülich.

- Barrera de difusión ($\sim 10 \mu\text{m}$): capa porosa o densa, según el método de aplicación, de óxido de cerio dopado con un 20% molar de óxido de gadolinio (20GDC) que sirve para evitar la difusión de cationes ^[19] como el Sr y el La de las perovskitas al electrolito de 8YSZ. La

aplicación del mismo puede ser por serigrafía o deposición catódica en fase de vapor con ayuda de un plasma de argón (PVD).

Posteriormente, se aplica el material que se desea analizar como cátodo serografiando una pasta hecha con el mismo.

3.4 Caracterización no electroquímica

El proceso de síntesis de un compuesto o de fabricación de una muestra, siguiendo unos pasos determinados, no garantizan que las propiedades estructurales del material final sean las mismas que se esperaban, si cambia la composición del mismo u otro parámetro de fabricación. Por este motivo, es necesario medir las propiedades de cada material, en cualquiera de sus estadios de síntesis. Diferentes técnicas son las que se van a utilizar, según se desee conocer la estructura cristalina, la reactividad del material bajo diferentes atmósferas o junto con otros materiales, las densidades relativas o la morfología del material sinterizado.

3.4.1 Pureza y cristalinidad

La síntesis de los materiales utilizados como electrodos se realizó a elevada temperatura (superior a 800 °C) bajo aire, ya que el objetivo es obtener óxidos mixtos o soluciones sólidas de óxidos. Por tanto, es de esperar que todos los reactivos iniciales, ya sean sales de metales orgánicas o inorgánicas, sean transformados al óxido multimetálico correspondiente. La elevada temperatura empleada garantiza que la formación de los óxidos sea preferiblemente como sólidos cristalinos, y no amorfos [4]. Por tanto, si la cantidad de reactivos introducidos ha sido calculada para obtener un compuesto con una estructura determinada, sólo se debería obtener esa estructura; pero si existe alguna desviación, ya sea por exceso o defecto de algún reactivo, o hay algún compuesto intermedio, más estable que el deseado, el resultado de la síntesis será una mezcla de compuestos u ordenaciones cristalinas.

Cada sustancia cristalina tiene una difracción de rayos X característica, que se puede utilizar para su identificación. Al hacer incidir un haz de rayos X, de

longitud de onda λ , en un ángulo determinado 2θ , sobre un compuesto cristalino, con planos paralelos separados una distancia d , se obtiene una señal difractada sólo cuando se cumpla la ley de Bragg. La formulación y el esquema de la difracción de rayos X se muestran en la Figura 3.12.

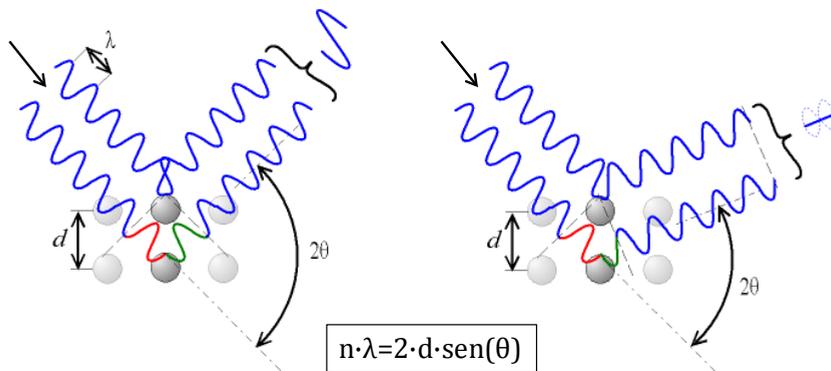


Figura 3.12. Ley de Bragg (en el recuadro central) y esquema [20] de difracción del haz de rayos X sobre un material cristalino cuando se obtiene señal difractada (izda.) y cuando el ángulo incidente no la produce (dcha.)

Cada uno de los materiales obtenidos, se analizó mediante difracción de rayos X, para así determinar el grado de pureza tras los diferentes procesos de calcinación. El equipo utilizado para la difracción de rayos X es un PANalytical X'Pert PRO con un detector X'Celerator, utilizando un haz monocromado para evitar la fluorescencia de los compuestos de cobalto y lantano, puesto que el tubo emisor de rayos X es un filamento de cobre.

Mediante comparación con bases de datos o referencias conocidas, es posible determinar si un material posee una determinada estructura cristalina. De tal modo, cuando la estequiometría es correcta, y la temperatura ha sido suficiente, se forma una única fase cristalina. Por el contrario, si la cantidad de los reactivos iniciales o la temperatura (o el tiempo) de calcinación no han sido los correctos, varias fases cristalinas se observan en el difractograma del material obtenido. También puede ocurrir que la estructura no sea estable con una determinada composición catiónica. Estas múltiples fases cristalinas se deben identificar para determinar si corresponden bien a impurezas de otros compuestos o bien a diferentes simetrías de la misma estructura cristalina.

La intensidad relativa de los picos de difracción de cada fase determina el grado de cristalinidad, que suele incrementarse al aumentar la temperatura y/o el tiempo de calcinación.

Mediante la difracción de rayos X de polvos policristalinos también es posible determinar otros parámetros [7] a parte del grado de cristalinidad, las fases que lo componen, los parámetros de red y sus simetrías. La anchura de pico media permite obtener, de una manera estimativa, el tamaño de cristal, lo que da una idea del tamaño medio de partícula del material. Así, cuanto mayor es la temperatura de calcinación, una vez obtenida la fase deseada, la anchura de los picos se va reduciendo, mientras que la intensidad aumenta, indicativo del aumento del tamaño de las partículas cristalinas primarias debido a su mayor ordenación cristalina y crecimiento de la red. Obviamente, no da un valor macroscópico de los aglomerados y la estructura que el polvo tiene, por lo que la adecuación y homogenización del tamaño de partícula es, y debería ser siempre, un paso intermedio previo a obtener los materiales listos para ser postconformados.

Otra aplicación interesante de la difracción de rayos X es el estudio de la estabilidad estructural de un material, cuando éste se somete a una atmósfera diferente de la que ha sido sinterizada. Los óxidos obtenidos mediante alguna de las técnicas descritas en la sección correspondiente se calcinan finalmente al aire. Sin embargo, el tratamiento con atmósferas reductoras o en presencia de CO_2 , por ejemplo, podría modificar o destruir la estructura cristalina de estos óxidos. Mediante la comparación de los difractogramas tras diferentes tratamientos gaseosos, es posible determinar, de forma general, la estabilidad de ciertos materiales a los diferentes gases con los que se pueden encontrar cuando están en funcionamiento.

La técnica de difracción de rayos X también se puede realizar in-situ y en continuo, si se dispone del aparataje correspondiente. Precisamente, se puede analizar la evolución con la temperatura de una determinada simetría cristalina, la aparición de otras fases o impurezas cuando se trata la muestra bajo atmósferas controladas o, incluso, determinar la evolución del tamaño de celda con la temperatura, que daría una idea del coeficiente de expansión térmica y química del material.

La formación de soluciones sólidas de varios materiales que van a estar en contacto a elevadas temperaturas, también se puede seguir mediante difracción de rayos X: tanto in-situ como tras la calcinación conjunta y posterior medición a temperatura ambiente.

3.4.2 Microscopía electrónica de transmisión

Para el análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy* – TEM – en inglés) se necesitan muestras de un espesor máximo de 200 nm. Éstas se someten a un haz de electrones de alta energía e intensidad. Dependiendo del espesor o de la densidad electrónica del material los electrones serán más o menos absorbidos por éste. En el lado opuesto al emisor de electrones, se coloca el detector de electrones que muestra los que han conseguido atravesar la muestra, dando una imagen bidimensional basada en luces y sombras ^[21] (método “bright field”), como una proyección 2D de la muestra en el eje de emisión de electrones. Por tanto, es posible analizar el tamaño de partícula y su morfología, pero también se pueden distinguir diferentes fases en la superficie de una muestra y/o aglomerados de partículas.

El microscopio utilizado para los análisis de tamaño de partículas y morfología de aglomerados fue un Philips CM 10.

Mediante la microscopía electrónica de transmisión se consigue distinguir entre partículas y fondo, de tal manera que el contraste delimita las partículas nanométricas y se puede cuantificar su tamaño y forma, tanto si se encuentran solas como agregadas. Del mismo modo, según la capacidad de penetración de los diferentes materiales que pueden formar un polvo, se puede distinguir la multiplicidad de fases, que previamente se podrían haber detectado mediante difracción de rayos X. Sin embargo, la resolución de los microscopios TEM permitiría obtener tales diferencias cuando la resolución del difractómetro no es capaz de hacerlo.

3.4.3 Microscopía electrónica de barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy* – SEM – en inglés) analiza los electrones secundarios reflejados en muestras de mayor espesor y densidad electrónica que las utilizadas en TEM, para obtener una imagen de la superficie analizada ^[22]. Con ella, se pueden determinar tamaños de partícula, morfologías y defectos superficiales. Del mismo modo, si lo que se analiza no es la superficie, sino un corte transversal

de una celda, se puede observar la topografía de cada una de las capas que la componen, así como los espesores de las mismas.

Las muestras abalizadas por microscopía electrónica de barrido debe ser conductoras de electrones, por lo que para muestras basadas en conductores de iones, o la mayoría de las muestras de SOFC, que son conductoras, pero a elevadas temperaturas, deben ser recubiertas por capas finas (del orden de nanómetros) de oro o grafito, aplicadas mediante deposición por pulverización catódica (*sputtering* en inglés).

Mediante el análisis SEM de una muestra que debiera ser densa (como un electrolito o un espécimen para la medida de la conductividad a cuatro puntas), se puede observar la cantidad de porosidad remanente, si la hay, y si es ocluida o abierta, si se observan bordes de grano en la densificación...

Una herramienta añadida al SEM es el detector de rayos X, para poder hacer análisis de espectroscopia de la energía dispersada por rayos X (EDS o EDX en inglés). Con esto se consigue determinar la composición elemental de regiones de las muestras (de 1 μm^2) para poder identificar zonas enriquecidas en alguna fase o identificar alguna interdifusión elemental entre capas.

Para el caso de mezclas de materiales con distintas masas atómicas (*composites* cerámica-metal o cerámica-cerámica) el detector de electrones retrodispersados (*back scattered electron* – BSE – en inglés) permite visualizar la distribución de los mismos. La intensidad con la que los electrones se detectan, está relacionada con la masa atómica de cada elemento sobre el que inciden. Las imágenes más brillantes corresponderán con las zonas en las que los elementos sean más pesados, mientras que las zonas más oscuras, a los de menor masa atómica. Utilizando este detector, la resolución de la imagen disminuye pero aumenta el contraste entre las fases con elementos de diferentes masas atómicas.

El microscopio electrónico de barrido utilizado fue el modelo JEOL JSM6300.

3.4.4 Tratamientos gaseosos a temperatura programada

La reactividad de los gases como hidrógeno, CO₂, aire o inertes con los materiales de estudio según la temperatura del entorno, se estudia por medio

de análisis de temperatura programada. Existen determinadas temperaturas para las que las reacciones de reducción, oxidación, disociación o incorporación se dan lugar. Mediante el seguimiento de la evolución de los gases a la salida del reactor, tras pasar por la muestra, emplazada en un reactor de lecho fijo, se puede cuantificar cuán reactivo es ese gas sobre el material de estudio, al someterlo a un aumento lineal programado de la temperatura.

Para este tipo de análisis se utilizaron los equipos Micrometrics Autochem 2910 y Balzers Thermostars.

De este modo, es posible realizar estudios de temperatura programada para la reducción (TPR), oxidación (TPO), desorción (TPD) u otra reacción de interés (como la carbonatación) de los materiales en polvo.

La cuantificación de la cantidad de gas de entrada consumida, o de gas liberado por la muestra, determina el grado de reactividad de ese material en esas condiciones gaseosas. La temperatura para la cual la detección es mayor, determina el rango máximo al cual puede trabajar la muestra en esa atmósfera, o al que se debe llegar para obtener la reacción sólido-gas, si ésta es deseada. Además, el perfil obtenido, en función de la temperatura se considera único para cada material, teniendo en cuenta sus procesos de obtención y acondicionamiento previos.

3.4.5 Termogravimetría

Mediante el análisis de la evolución de la masa de una sustancia sometida a un aumento lineal de temperatura ^[23], se puede determinar la pérdida de material en forma de gas tras un proceso de desorción, descomposición, un cambio de fase o una no-estequiometría de oxígeno.

Para el caso de los óxidos multimetálicos, se puede cuantificar la pérdida de oxígeno (adsorbido o de red) cuando se somete la muestra a un calentamiento en aire.

La medición de la evolución de la masa con la temperatura va unida al análisis térmico diferencias (DTA en inglés), que permite elucidar si los procesos de

pérdida/ganancia de masa son exotérmicos o endotérmicos, aportando más claves al comportamiento del material con la temperatura.

El equipo utilizado fue una termobalanza IGA Hiden Isochema.

3.4.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La técnica de XPS (del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es un método de caracterización de superficies ampliamente utilizado. Consiste en la detección de los fotoelectrones emitidos por una muestra tras someterse a una excitación aplicada mediante rayos X (fotones de energía $h\nu$). Esta técnica está basada en el efecto fotoeléctrico descrito por A. Einstein, por el que recibió [24] el premio Nobel de Física en 1921. En la Figura 3.13 se muestran esquemáticamente el efecto fotoeléctrico (a) y la aplicación al análisis por XPS (b) desarrollada [25] por K. Siegbahn.

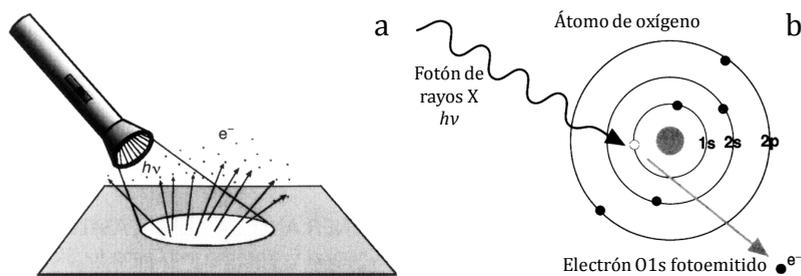


Figura 3.13. Descripción del efecto fotoeléctrico (a) y la aplicación de la fotoemisión como técnica analítica (b) para un átomo de oxígeno.

En el análisis de los espectros se representa la intensidad de los fotoelectrones generados según su energía de enlace, lo que permite obtener información del átomo emisor. La energía de enlace (*binding energy* – BE – en inglés) del electrón fotoemitido se obtiene de acuerdo con la siguiente expresión:

Ecuación 3.1. Energía de enlace del electrón fotoemitido, según la correspondiente a los fotones, la energía cinética del electrón y la función de trabajo del equipo

$$BE = h\nu - E_k - \phi$$

Esta es una técnica muy válida para conocer el estado electrónico de las capas más exteriores de un material (hasta unos 30 Å), de las que se puede

distinguir y cuantificar la composición y el estado electrónico de los elementos que las conforman, entre otras características.

El equipo utilizado ha sido un XPS Specs, con una precámara capaz de calentar y utilizar varios tipos de gases para el tratamiento de las muestras.

3.5 Caracterización electroquímica

Los materiales utilizados como componentes de las celdas de combustible (electrolito, electrodos y conectores) presentan la característica común de ser conductores de cargas (electrones y/o iones) como consecuencia de una reacción química. Por tanto, sus propiedades electroquímicas deben ser investigadas para determinar la aplicabilidad de los mismos como alguno de los componentes de la celda.

3.5.1 Conductividad eléctrica

La metodología usada para la caracterización de la conductividad se basa en medidas de corriente continua (*direct current* – DC – en inglés), de muestras de geometría concreta y definida, como lingotes o prismas, para obtener su resistencia [26]. Para ello, se aplican cuatro contactos eléctricos, a las muestras sinterizadas en forma de prismas tetragonales (Figura 3.14), por los que se hace circular una corriente conocida, usando los contactos más externos de la muestra, mientras se mide la diferencia de potencial generada entre los contactos internos.

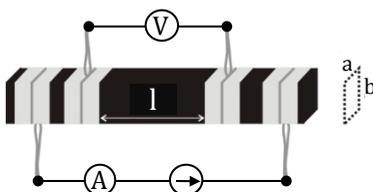


Figura 3.14. Descripción del espécimen utilizado para las mediciones de conductividad DC a cuatro puntas con la configuración eléctrica y las medidas geométricas de longitud (l) y de área ($a \cdot b$). Los contactos y los cables son de plata

La resistencia (R) se calcula por la ley de Ohm ($V=I \cdot R$) y, al corregirla por la sección transversal y la longitud entre los contactos de voltaje de la muestra, se puede obtener la conductividad total de ese material densificado, como describe la Ecuación 3.2.

Ecuación 3.2. Fórmula para calcular la conductividad de un material a partir de la resistencia de un espécimen denso en forma de prima tetragonal de dimensiones l, a y b.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{ab}$$

La medida de la resistencia no se basa en un único valor de un par voltaje-intensidad. Realmente se obtiene de la pendiente de una serie de puntos voltaje-intensidad cuando se aplican rangos de corrientes pequeños (en el orden de miliamperios).

La configuración en cuatro puntos, respecto de la de 2 puntos, reduce las posibles desviaciones de potencial generadas por la polarización del material debida a una acumulación de cargas en los contactos de intensidad. De tal manera, se consigue asegurar, en el tramo comprendido entre las dos puntas de voltaje, que el campo eléctrico sea constante [27].

La fuente de corriente/voltaje y registrador de valores es un equipo Keithley 2601, que utiliza el software de adquisición del propio equipo.

El uso de gases con diferentes contenidos en oxígeno, permite concretar el tipo de conductividad del material: iónica, electrónica o mixta [28]. Las muestras se emplazan en un horno, que permite medir conductividades hasta 800 °C, limitación dada por los cables y los contactos eléctricos de las muestras, que son de plata.

3.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Como se ha descrito anteriormente, la conductividad eléctrica (entendida como conducción genérica de electrones y/o iones) es una característica clave para los materiales utilizados en las celdas de combustible. Por ejemplo, un electrolito debe tener una elevada conducción iónica pero nula (o muy baja) conductividad de electrones. Mediante las medidas DC se puede obtener un valor de conductividad total de un material, que variará o no, dependiendo de las condiciones ambientales, como la temperatura o la composición gaseosa en la cámara de análisis, indicando así el tipo de conductividad que posee. Pero

no se puede obtener más información respecto a cuáles son los procesos que limitan esa conductividad. Por tanto, si el valor de la conductividad de un material no varía con la presión parcial de oxígeno, en una misma temperatura, se puede afirmar que la conducción predominante es de iones oxígeno. Sin embargo, no se puede discernir si la conductividad está limitada en mayor o menor grado por el transporte en el seno del material (conductividad de grano) o entre los diferentes granos que conforman la muestra (conductividad en el borde de grano). Si por el contrario la conductividad varía al modificar la presión parcial de oxígeno, la conductividad del material es mixta, pero no se puede saber si el proceso que limita esa conducción es el intercambio gaseoso, la difusión iónica en el material o la reacción superficial, sólo con las medidas de conductividad realizadas en corriente continua.

La espectroscopia de impedancia electroquímica ofrece la posibilidad de discernir estos procesos, a la vez que puede dar también valores de conductividad total. En los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, el espécimen se somete a una señal alterna de frecuencia variable, y su respuesta se mide en función de la frecuencia ^[29]. Así, las medidas son similares a las obtenidas para el cálculo de la conductividad: la relación de voltaje-intensidad para obtener la resistencia. Sin embargo, en el caso de la espectroscopia de impedancia electroquímica, las señales de voltaje-intensidad son magnitudes de frecuencia variable, lo que da como resultado una impedancia con componentes real e imaginaria en el plano complejo (la parte real de la impedancia es la resistencia). En la Figura 3.15 se detalla ^[30] el análisis mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, con las diferentes representaciones y el tratamiento de los datos experimentales para obtener la información de los procesos asociados.

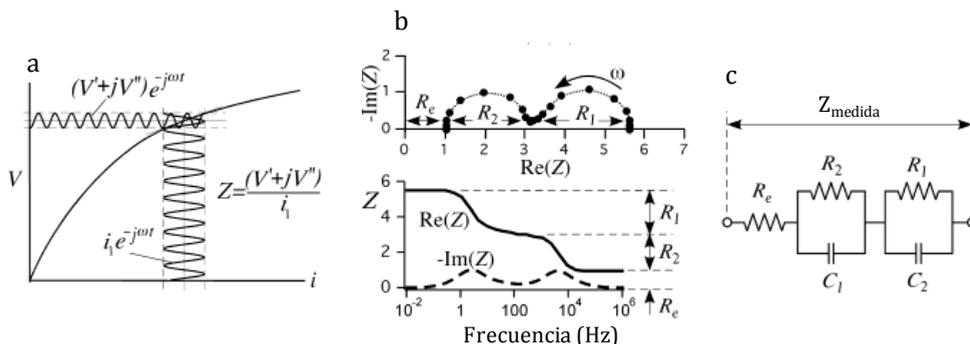


Figura 3.15. Descripción [30] de la espectroscopia de impedancia electroquímica. La respuesta de un sistema ante una señal de voltaje o intensidad sinusoidal (a) se analiza en términos del módulo y de su desfase, y se expresa en términos de la impedancia Z . La representación de las partes real e imaginaria de la impedancia puede ser tanto en diagramas de Nyquist (b.sup) o Bode (b.inf) según su frecuencia. La respuesta de impedancia se puede modelar con circuitos eléctricos equivalentes (c).

Cada uno de los procesos de la reacción que ocurre en una celda de combustible sucede a diferentes velocidades. Al realizar medidas en el plano complejo, en base a diferentes frecuencias, es posible separar los procesos y hacerlos distinguibles. Así, los tiempos de respuesta (inversamente la velocidad de reacción) para procesos de transporte electrónico o de huecos son prácticamente cero (instantánea) y se producen a elevadas frecuencias, mientras que otros procesos más lentos (cuyo tiempo de respuesta es mayor) se observan a bajas frecuencias, como es el caso de la difusión gaseosa, por ejemplo.

Una de las metodologías más ampliamente utilizadas para el análisis de los datos de impedancia, es la representación gráfica y el modelado mediante circuitos eléctricos equivalentes, como se muestra en la Figura 3.15. En un diagrama de representación de la parte real frente a la parte imaginaria de los datos de impedancia, denominados de Nyquist o Cole-Cole (Figura 3.15.b.sup), los espectros de impedancia tienen forma de semicírculos. Una combinación de una resistencia y un condensador eléctricos en paralelo produce una respuesta de un semicírculo perfecto, en el diagrama de Nyquist, como muestra el modelado asumido en la Figura 3.15.c. Mediante la combinación de diferentes condensadores, resistencias e inductores, se puede ajustar la respuesta experimental de una celda a un sistema modelo, del que se pueden extraer parámetros intrínsecos de cada reacción o proceso, como la resistencia o la capacidad equivalente. La descripción detallada de este tipo de

ajuste y extracción de parámetros se realiza en la sección 4.3.3, específicamente definido para el análisis electroquímico realizado en esta tesis.

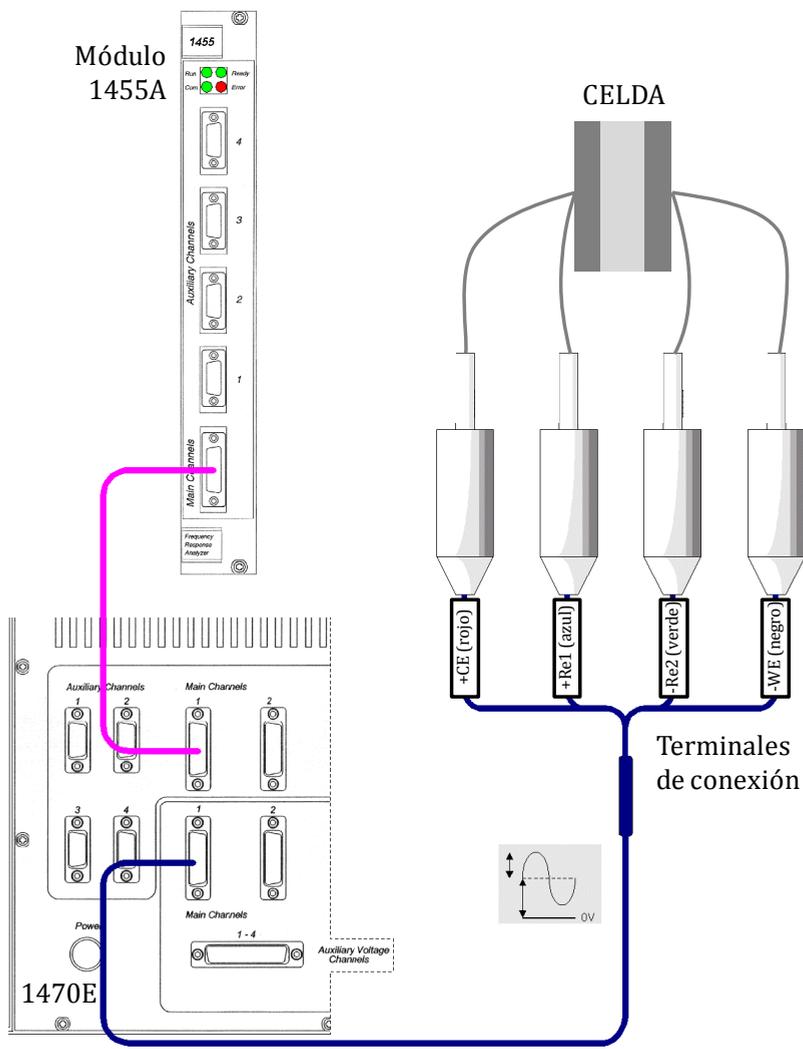


Figura 3.16. Esquema de conexión de los terminales del equipo Solartron 1470E+1455A a una celda genérica. Los terminales de corriente son +CE y -WE, mientras que los sensores de voltaje (referencias) son +Re1 y -Re2. Cada uno de ellos tiene un color específico descrito en la imagen.

La adquisición de datos, así como la generación de las señales sinusoidales de voltaje/intensidad se realizaron utilizando un equipo Solartron 1470E de ocho canales como fuente de voltaje/intensidad, al que se le acoplaron dos módulos

1455A de análisis de la respuesta de frecuencia (*frequency response analyzer* – FRA – en inglés). El esquema de conexiones eléctricas del equipo de análisis a la celda se puede visualizar en la Figura 3.16.

El equipo de análisis de impedancia (Solartron 1470E acoplado al módulo 1455A) consta de dos pares de cables como terminales de medida: un par es el que transporta la corriente (+CE y –WE) y otro par el que mide el voltaje (las referencia +Re1 y –Re2). Estos terminales se conectan a los cables de platino (Figura 3.16) que están en contacto con los electrodos de la celda: cada terminal de corriente y su correspondiente referencia se unen en el extremo en contacto con cada electrodo para eliminar la contribución de impedancia de estos cables de platino a los datos experimentales obtenidos.

3.5.3 Voltamperometría

El uso de una fuente de intensidad de corriente continua se ha descrito para obtener la resistencia, y recíprocamente la conductividad, de materiales densificados, mediante la obtención de pares de datos voltaje/corriente. Esta misma medición se puede aplicar a celdas de combustible completas. De este modo, al ensamblar ánodo, electrolito y cátodo en una configuración sellada, con los gases apropiados, se puede obtener la respuesta en voltaje de una celda completa ante diferentes demandas de corriente. Mediante esta operación se está simulando las condiciones de operación de una celda de combustible de óxido sólido sometida a una carga externa. La potencia suministrada, según cada intensidad, se calcula directamente multiplicando el voltaje obtenido por su intensidad correspondiente.

La comparativa entre diferentes celdas, se debe realizar normalizando el valor de la intensidad y potencia por el área efectiva de los electrodos, considerando siempre ésta como la menor de los electrodos aplicados, obteniéndose entonces valores de densidad de corriente ($A \cdot cm^{-2}$) y densidad de potencia ($W \cdot cm^{-2}$)

La curva de voltaje-intensidad de una celda de combustible de óxido sólido, que también puede denominarse como V-i, tiene una forma característica en la que se pueden distinguir tres zonas de funcionamiento según se describe en la Figura 3.17.

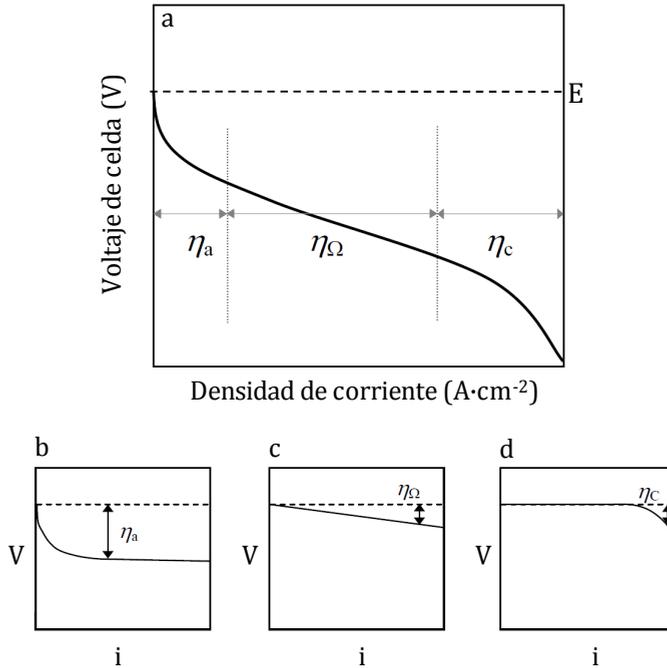


Figura 3.17. Descripción [31, 32] de la curva de voltamperometría (V-I) de una celda de combustible (a) con las diferentes pérdidas que contribuyen al voltaje de celda. Cada una de estas contribuciones se puede interpretar como pérdidas por activación (b), óhmicas (c) y por concentración (d).

En el Capítulo 1 se ha descrito que el trabajo obtenido con las celdas de combustible de óxido sólido, es un trabajo eléctrico, y se ha definido el valor del potencial de celda cuando no existen limitaciones (OCV), según la ecuación de Nernst (Ecuación 1.5), es decir, cuando la reacción está en equilibrio reversible, o dicho de otro modo, cuando no existe un flujo de corriente eléctrica.

Sin embargo, cuando la carga a la que está conectada la celda requiere un aumento de la corriente o se cierra el circuito externo el valor del voltaje que la celda suministra disminuye según la Ecuación 3.3.

Ecuación 3.3. Voltaje de una celda de combustible dependiente de las limitaciones presentes durante el funcionamiento de la misma

$$E_{\text{celda}} = E - \eta_a - \eta_{\Omega} - \eta_c$$

Así, el potencial reversible de celda E a la temperatura de trabajo, que viene dado por la ecuación de Nernst (Ecuación 1.5), se ve reducido, a medida que la corriente aumenta, por las siguientes limitaciones [33, 34, 35]:

- a) Pérdida de voltaje por activación (η_a): en el rango de bajas corrientes la barrera electrónica que debe superarse para que la reacción electroquímica se produzca (energía de activación) está controlada por una cinética lenta de los electrodos.
- b) Pérdida de voltaje óhmica (η_Ω): cuando la reacción está suficientemente activada la resistencia al flujo de los iones a través del electrolito y de los electrones a través de los electrodos genera una pérdida lineal que sigue la ley de Ohm, siendo la resistencia, principalmente, la correspondiente al electrolito.
- c) Pérdida de voltaje por concentración (η_c): debida a la dificultad de mantener la concentración gaseosa inicial a medida que los reactivos se van consumiendo. Está relacionada con la transferencia de masa de los gases a través de los electrodos y predomina a elevadas corrientes, por la imposibilidad de suministrar suficiente cantidad de reactivos a los sitios activos.

Cuanto mayor es la densidad de corriente (y menor el voltaje), mayor es la densidad de potencia que la celda genera. Sin embargo, la limitación por concentración de reactivos que se produce a elevadas densidades de corriente implica que la densidad de potencia obtenida tiene un valor máximo cercano a los 0.6 V. Sin embargo, las condiciones de operación deben ser aquellas en las que la degradación de la celda sea lo menor posible. Por esto las celdas de combustible de óxido sólido trabajan a un valor superior a los 0.7-0.75 V [36] de voltaje, puesto que la operación con voltajes cercanos al de la máxima potencia (0.6 V) implicaría un valor muy elevado de densidad de corriente que degradaría más rápidamente los electrodos, reduciendo así la vida útil de la celda de combustible.

Para las medidas de voltaje-intensidad se ha utilizado la misma fuente de corriente/intensidad Solartron 1470E, con la misma configuración de conexiones que la descrita en la Figura 3.16.

El valor del potencial de celda a circuito abierto (OCV) es el que corresponde a la reacción de oxidación del combustible. Este valor, según la ecuación de Nernst, disminuye a medida que la temperatura de operación aumenta [37, 38].

Las limitaciones de la curva V-i no suelen presentarse tan diferenciadas en los datos experimentales reales como muestra la Figura 3.17.a, y las curvas suelen tener pendientes más suavizadas, sobre todo en las zonas de activación y óhmica. Sin embargo, estas zonas pueden ser difíciles de apreciar o no existir según la temperatura de operación. En celdas con materiales optimizados, cuando la temperatura es elevada, la zona de activación es pequeña y la curva tiene una caída casi lineal, correspondiente a la limitación óhmica. Por el contrario, cuando la temperatura disminuye, la limitación en la celda es debida, predominantemente, a la activación de los electrodos por lo que será éste el régimen que gobierne esa curva. En la Figura 3.18 se observan las diferencias que la temperatura de operación produce sobre la curva V-i de una misma celda. A 850 °C, la curva es lineal a partir de 0.3 A·cm⁻², mientras que a 650 °C no hay ninguna participación lineal. Además la caída de voltaje es más acusada a medida que se aumenta la densidad de corriente. De este modo, para un mismo voltaje, a dos temperaturas diferentes para la misma celda no se puede considerar que se esté operando en el mismo régimen limitante. En la Figura 3.18 también se observa la diferencia en el valor del OCV: cuanto menor es la temperatura, mayor es su valor.

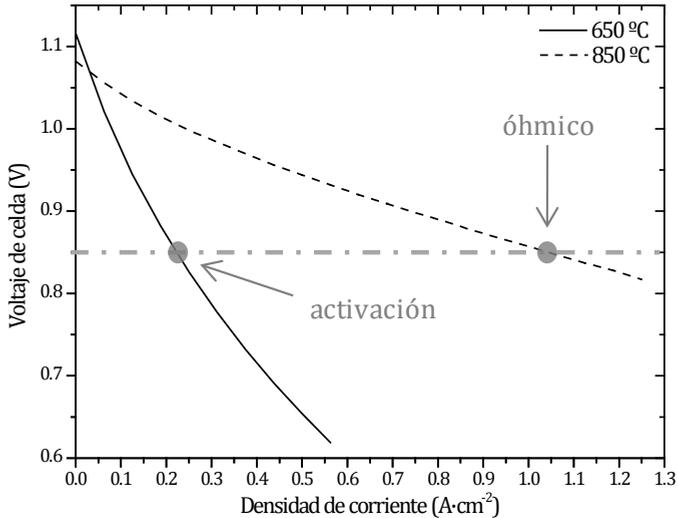


Figura 3.18. Comparativa de datos experimentales de una misma celda operando a 850 (puntos) y a 650 °C (sólida). A un mismo valor de voltaje, la celda opera en regímenes diferentes según la temperatura de trabajo.

Estas diferencias en las curvas existentes con la temperatura, se pueden observar también al comparar diferentes celdas con diferentes componentes

(electrodos y electrolito), bajo las mismas condiciones de temperatura y flujos de gases. Un electrolito con algo de permeabilidad gaseosa o con cierta conductividad electrónica haría que el OCV de la celda disminuyera. Unos electrodos menos catalíticos requerirían más energía para su activación, y la región de las pérdidas por activación (Figura 3.17.b) sería mayor. Asimismo, si los electrodos son menos electroactivos y el electrolito es idéntico, la densidad de potencia obtenida sería menor..

3.5.4 Montajes para los ensayos electroquímicos

El diseño del alojamiento de las celdas para su ensayo electroquímico se realizó en cuarzo, debido a las elevadas temperaturas de trabajo. Para controlar los flujos y las temperaturas se fabricó en el ITQ un equipo denominado Reactor PH1, que constaba de los hornos, controladores de flujo, válvulas y electrónica necesarios para establecer las condiciones de operación utilizando un programa de control también desarrollado en el ITQ. En la Figura 3.19 se observa la pantalla principal del programa de control del Reactor PH1, en la que se describe la configuración de los hornos, caudalímetros y válvulas.

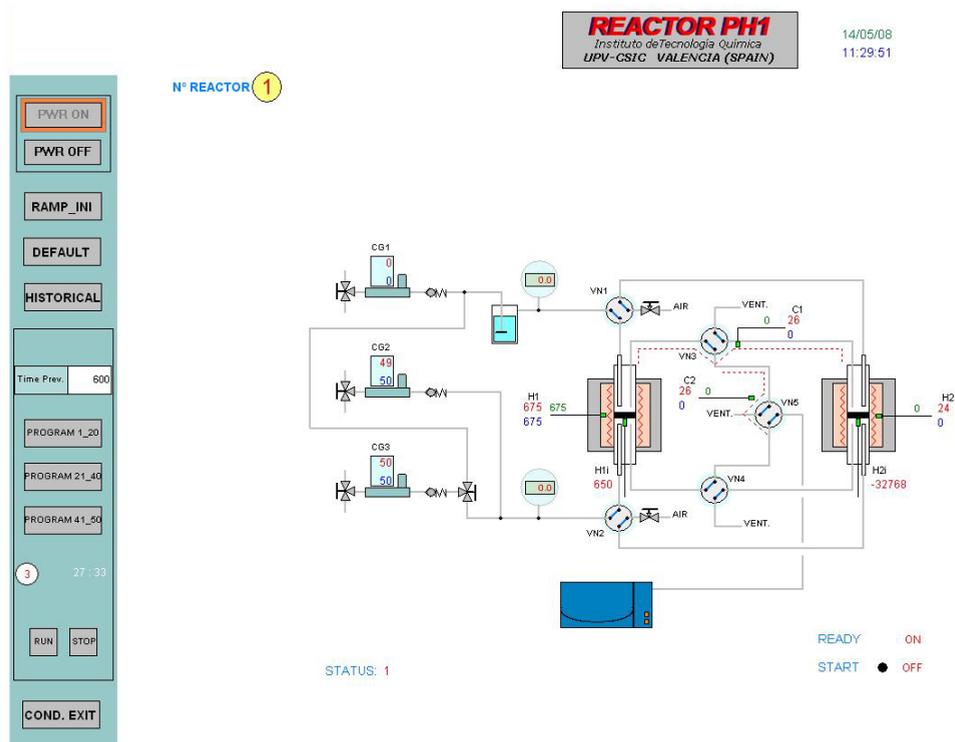


Figura 3.19. Pantalla principal de control del Reactor PH1, en el que se observa la disposición de los hornos, caudalímetros y válvulas utilizados para las medidas electroquímicas.

La parte más crítica del montaje de cuarzo es el alojamiento de las celdas. En el interior de un tubo de cuarzo de 16 mm de diámetro interior con fondo plano y perforado en su centro, se colocan las celdas para su análisis, como se esquematiza en la Figura 3.20. Con ayuda de otros tubos de cuarzo concéntricos se consigue garantizar la posición de la muestra (mediante un muelle de compresión) así como los contactos eléctricos realizados con cables y mallas de platino.

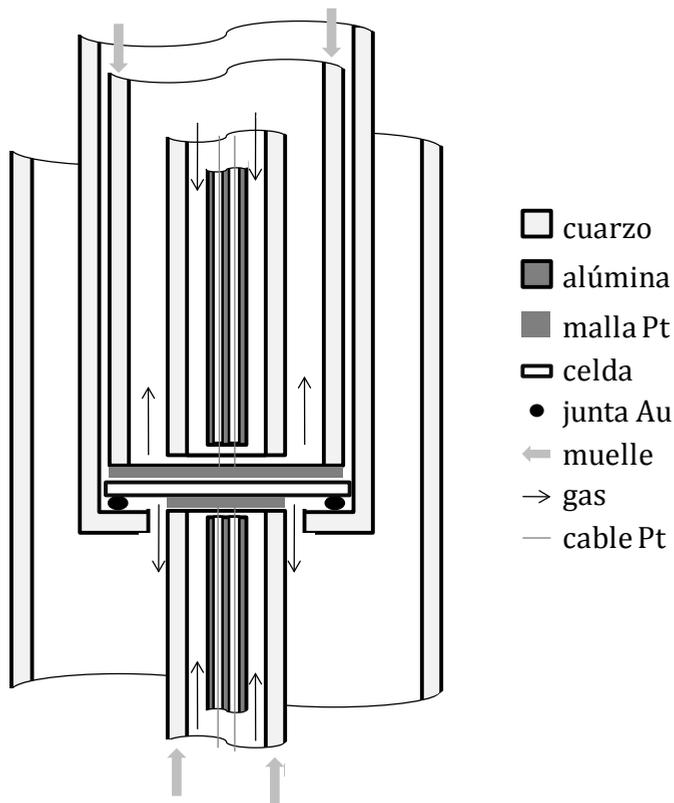


Figura 3.20. Esquema de la configuración del alojamiento de cuarzo. Las flechas de los muelles indican el sentido y sobre qué tubo de cuarzo éstos actúan. Las flechas de gases indican el sentido del flujo gaseoso.

Se utiliza una junta de oro para sellar las dos cámaras gaseosas (superior e inferior) en los análisis de celdas completas. El sellado se lleva a cabo a 1020 °C para que se produzca el reblandecimiento de la arandela de oro mediante la presión ejercida por el muelle superior. Para el caso de celdas simétricas no es necesaria la colocación de la junta de oro y la celda se emplaza directamente sobre el alojamiento de cuarzo.

Por el interior de los tubos de cuarzo se hacen pasar sendos tubos de alúmina (por cada una de las cámaras) que están múltiplemente perforados. Por estos dos canales perforados se hacen pasar cables de platino de 0.5 mm de diámetro que al unirse a la malla de platino hacen de conexión entre el colector de corriente y conexión eléctrica con el equipo de medida (Solartron). Esta descripción es la que corresponde al montaje en dos puntos, utilizado

para las mediciones de voltamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica. El tubo de alúmina multiperforado superior consta de otro canal perforado por el que se hace inserta un termopar de 0.5 mm de diámetro para registrar la temperatura existente en la celda y que no se observa en el esquema de la Figura 3.20.

3.6 Resumen

La obtención de materiales susceptibles de ser analizados como electrodos de celdas de combustible se puede realizar por varios métodos. El control del tamaño de partícula y la homogeneidad del producto se consigue mediante rutas de síntesis en las que el mezclado de los reactivos iniciales se produce a escala atómica. De entre ellas, se destaca el procedimiento denominado Pechini, en el que una reacción de formación de complejos seguida de una polimerización forman el precursor del material final, que se obtiene tras una calcinación a temperaturas cercanas a los 1000 °C. La adecuación del tamaño de partícula y las características texturales es un paso previo a la conformación final de los electrodos. Se han llevado a cabo análisis de difracción de rayos X, microscopía y tratamientos termoprogramados para comprobar la integridad de los materiales tras su procesado, o caracterizar su estabilidad en diferentes atmósferas gaseosas. La caracterización final por métodos electroquímicos incluye el análisis de la conductividad de cada material, así como la determinación de los procesos que limitan las reacciones electroquímicas propias de las celdas de combustible utilizando datos de espectroscopia de impedancia electroquímica y voltamperometría.

Summary

The synthesis of materials that can be analyzed as fuel cell electrodes can be performed by various methods. Controlled particle size and product homogeneity are achieved through synthetic routes in which the initial mixing of reagents occurs at atomic scale. Among them, stands the procedure called Pechini, in where a complexation reaction followed by a polymerization form the precursor of the final material, obtained after pyrolysis/calcination at temperatures around 1000 °C. The adequacy of particle size and textural

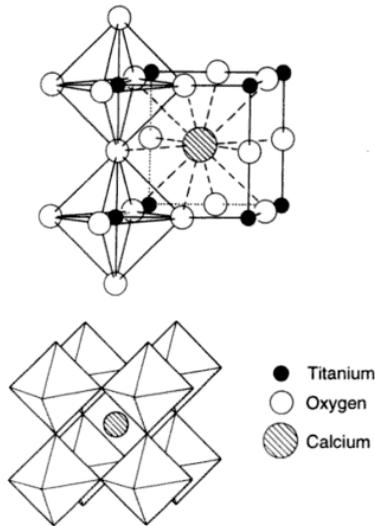
characteristics is a previous step for the final shaping of the electrodes. X-ray diffraction analysis, microscopy and thermo-programmed reactions are carried out to verify the integrity of the materials after processing. The final characterization by electrochemical methods includes the analysis of the total conductivity of each material, as well as determination of the rate limiting processes of fuel cell operation by means of electrochemical impedance spectroscopy and voltamperometry.

3.7 Referencias

- ¹ W. Nernst, *Z. Elektrochem.* **6**, 41 (1899)
- ² W. Nernst, Patente GB 189 806 135 (A) (1898)
- ³ C. S. Tedmon, Jr., H. S. Spacil, S. P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1170 (1969)
- ⁴ T. Ishihara, "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells", Springer (2009)
- ⁵ H.-H. Möbius, B. Rohland, Patente US 3 377 203 (1964)
- ⁶ L. E. Smart, E. A. Moore "Solid State Chemistry. An Introduction", CRC Press (2005)
- ⁷ A. R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley and Sons Ltd. (1987)
- ⁸ A. Wold, K. Dwight "Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides", Chapman and Hall Ltd. (1993)
- ⁹ M. Bengisu, "Engineering Ceramics", Springer (2001)
- ¹⁰ S. Sakka, "Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications. Volume I: Sol-gel Processing", Kluwer Academic Pub. Group (2005)
- ¹¹ T. A. Ring, "Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis", Elsevier (1996)
- ¹² R. C. Ropp, "Solid State Chemistry", Elsevier (2003)
- ¹³ M. P. Pechini, Patente US 3 330 697 (1967)
- ¹⁴ C. A. Harper, "Handbook of ceramics, glasses, and diamonds", McGraw-Hill (2001)
- ¹⁵ N. Board, "Screen Printing Technology Hand Book", Asia Pacific Business Press Inc. (2009)
- ¹⁶ J. I. Biegeleisen, "The complete book of silk screen printing production", Courier Dover Publications (1963)
- ¹⁷ H. P. Buchkremer, U. Diekmann, D. Stöver, *Proc. 2nd European SOFC Forum*, 221 (1996)
- ¹⁸ N. H. Menzler, G. Blaß, S. Giesen, H. P. Buchkremer, *Materialwiss. Werkstofftech.* **33**, 367 (2002)
- ¹⁹ W. G. Wang, M. Mogensen, *Solid State Ionics* **176**, 457 (2005)
- ²⁰ Autor: Christophe Dang Ngoc Chan
- ²¹ L. Reimer, H. Kohl, "Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation", Springer (2008)
- ²² L. Reimer, "Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis", Springer (1998)

- ²³ C. M. Earnest, "Compositional Analysis by Thermogravimetry", American Society for Testing and Materials (ASTM) International (1988)
- ²⁴ nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/
- ²⁵ nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1924/
- ²⁶ H. Czichos, T. Saito, L. M. Smith, "Springer Handbook of Materials Measurement Methods", Springer (2006)
- ²⁷ www.novocontrol.de/html/intro_4wire.htm
- ²⁸ H. L. Tuller, J. Schoonman, I. Riess, "Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications", Kluwer Academics Publisher (2000)
- ²⁹ S. C. Singhal, K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications", Elsevier (2003)
- ³⁰ S. B. Adler, *Chem. Rev.* **104**, 4791 (2004)
- ³¹ J. T. Pukrushpan, A. G. Stefanopoulou, H. Peng, "Control of fuel cell power systems: principles, modeling, analysis and feedback design", Springer-Verlag (2004)
- ³² N. Q. Minh, T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier (1995)
- ³³ C. Bo, C. Yuan, X. Zhao, C.-B. Wu, M.-Q. Li, *Clean Techn. Environ. Policy* **11**, 391 (2009)
- ³⁴ A. Gebregergis, P. Pillay, D. Bhattacharyya, R. Rengaswemy, *IEEE T. Ind. Electron.* **56**, 139 (2009)
- ³⁵ N. Akkinapragada, B. H. Chowdhury, *38th Annual North American Power Symposium, NAPS-2006 Proceedings*, 553 (2006)
- ³⁶ S. Koch, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, N. Dekker, B. Rietveld, B. de Haart, F. Tietz, *Proc. 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, 299 (2004)
- ³⁷ J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons (2003)
- ³⁸ EG&G Technical Services, Inc., "Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)", (2004)

4



Cátodos basados en perovskitas para celdas de combustible que operan a temperaturas intermedias obtenidos mediante diseño combinatorio

4 Cátodos basados en perovskitas para celdas de combustible que operan a temperaturas intermedias obtenidos mediante diseño combinatorio

Sinopsis

El sistema cristalino perovskita basado en la composición $M_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$ ha sido tomado como base para determinar las combinaciones de elementos, en la posición M, que disminuyan la resistencia de polarización cuando estos materiales actúan como electrodos de activación de oxígeno a temperaturas intermedias. Una primera tanda de materiales se fabricó variando el elemento M por La, Pr, Sm, Ba, Er, Eu, Nd, Dy y Gd. Los elementos que formaron composiciones con mayores densidades de potencia como cátodos de celdas de combustible completas, operando a menores temperaturas, fueron La, Pr, Sm y Ba. La combinación de dos o más de entre estos elementos en la misma posición M de esta perovskita mejoraba la electrocatálisis de activación del oxígeno por medio de efectos cooperativos, y no por la mera adición de propiedades individuales de los elementos. Esta mejora en los procesos catalíticos y de conducción se tradujo en menores valores de resistencias de polarización de electrodo. En este marco, la combinación de lantano, praseodimio y bario en la misma estructura conduce a un cátodo con unas mejoradas propiedades electrocatalíticas a temperaturas moderadas y con una energía de activación comparativamente baja. El modelado conjunto de todos estos datos, electroquímicos y estructurales, permite predecir composiciones que posean características mejoradas para su aplicación como cátodos de celdas de combustible que operan a temperaturas intermedias.

Abstract

A perovskite system based on the $M_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$ composition has been used as base for determining the proper element combinations in the M-site that reduce the polarization resistance of these materials as oxygen activation electrodes at intermediate temperatures. First material screening was fabricated varying the M element with La, Pr, Sm, Ba, Er, Eu, Nd Dy and Gd. Compositions formed with La, Pr, Sm or Ba showed the highest power densities as cathodes on complete fuel cells operating at lower temperatures.

Combining two or more of these elements in the same M-site enhanced the electrocatalytic oxygen activation by means of cooperative effects, better than in a mere addition of individual element properties. Indeed, combining lanthanum, praseodymium and barium in the same structure lead to a cathode composition with improved electrocatalytic properties at intermediate temperatures with relatively low activation energy. Modeling of all electrochemical and structural data allows it to predict compositions with better characteristics for application as intermediate temperatures fuel cell cathodes.

4.1 Contexto y justificación

El afán por reducir la temperatura de operación de las celdas de combustible de óxido sólido y mejorar las compatibilidades de los componentes que la forman, ha posibilitado la evolución de los materiales tradicionalmente ^[1] utilizados como cátodos.

El estado de la técnica de los materiales de cátodos de celdas de combustible de óxido sólido describe la composición $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (LSFC) como un cátodo con interesantes características ^[2, 3, 4], especialmente para aquellas celdas que operan en el rango de temperaturas intermedias (500-700 °C). La posibilidad de utilizar otros elementos en la posición del lantano, en la misma estructura perovskita que el LSFC, ha sido estudiada ampliamente en función de la conductividad y el sobrepotencial catódico de los nuevos compuestos. Entre otros elementos se han descrito el praseodimio, neodimio, samario y gadolinio ^[5, 6, 7]. Otras composiciones se basan en ferritas o cobaltitas que contienen también samario ^[8, 9] o praseodimio ^[10, 11, 12]. Pero por encima de todos estos cátodos, la composición que mejores resultados parece ofrecer, hasta el momento, a menores temperaturas de funcionamiento, es una perovskita basada en cobalto, sustituido parcialmente por hierro, con iguales cantidades de bario y estroncio ^[13], denominada BSCF cuya estequiometría es $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$. La desventaja de este prometedor electrodo es su baja estabilidad en atmósferas que contengan CO_2 (como podría ser el aire) y su transformación de fase (de cúbica a hexagonal) a temperaturas ^[14] por debajo de 800 °C, que resulta en la degradación de sus propiedades catalíticas y de conducción iónica.

En sistemas catalíticos complejos, como lo son estos cátodos, con varios metales activos formando parte del catalizador electroquímico, el descubrimiento de efectos sinérgicos en nuevos materiales activos suele ir acompañado de un cierto grado de azar. Una práctica común, para la identificación y comprensión de las interacciones cooperativas no lineales que ocurren entre distintos catalizadores, es el uso de diseños experimentales complejos utilizando técnicas de alto rendimiento ^[15, 16, 17] (*high-throughput* en inglés) acopladas con análisis estadísticos y de procesado de datos. El adecuado diseño experimental hace posible un mejor análisis estadístico y la extracción de reglas y principios fundamentales.

Diferentes estudios han comprobado las características electrocatalíticas de compuestos cristalinos en las que se varía un único elemento de la red: tomando como referencia la perovskita LSFC, se han seleccionado diferentes elementos que sustituyen al lantano, incluyendo praseodimio, samario, gadolinio, bario, etc. Los resultados y conclusiones de estos estudios, realizados por separado, son muy variados y su comparación puede resultar complicada debido a la heterogeneidad de las estequiometrías y la tipología de los ensayos realizados.

En la presente tesis doctoral, utilizando técnicas de alto rendimiento, se pretende determinar qué combinaciones de elementos producen compuestos con mejoradas propiedades electrocatalíticas, tomando como referencia la composición descrita como LSFC. La cantidad de elementos susceptibles de sustituir al lantano es elevada, pero los que potencialmente ofrecen características interesantes son menos. El análisis conjunto de los diferentes compuestos permitirá descubrir aquellos más adecuados.

De este modo, se analizará primeramente una serie de cátodos basados en la misma estructura cristalina que el LSFC, en la que se variará el lantano con los siguientes elementos ^[18]: Ba, Dy, Er, Eu, Gd, La, Nd, Pr y Sm. Los elementos más prometedores obtenidos en este estudio conjunto se combinarán en un diseño experimental cuaternario.

De forma general, se van a estudiar tres lantánidos y un alcalinotérreo como elementos de base para su combinación cuaternaria en la misma posición de una perovskita. El análisis de este diseño experimental combinatorio abarcará la identificación de los diferentes elementos empleados, las composiciones sintetizadas y su posterior análisis ^[19]. La limitación a cuatro elementos se

debe a la posibilidad de presentar el espacio experimental como una región tridimensional de composiciones (utilizando un diseño de mezclas análogo a los diagramas ternarios de fases).

Debido a la cantidad de materiales sintetizados, el análisis de los resultados del diseño experimental se dividirá en subcapítulos según la afinidad de las composiciones fabricadas.

El primero de los sub-capítulos del diseño experimental se centrará en la combinación binaria de cada lantánido con el elemento alcalinotérreo ^[20] en diferentes proporciones. La adición de bario a un lantánido producirá electrodos con propiedades mejoradas respecto de los compuestos sin el elemento del grupo II.

El siguiente se basará en una combinación ternaria de los lantánidos ^[21], sin el alcalinotérreo, para comprobar la variación de la resistencia de polarización de estos nuevos compuestos. La elección de aunar los lantánidos radica en sus similitudes respecto del radio iónico y las propiedades catalíticas, puesto que el elemento alcalinotérreo posee una "química" diferente. Las composiciones obtenidas con múltiples lantánidos presentan características mejoradas respecto de los compuestos con un único lantánido.

Después se analizará el agrupamiento de ambos planteamientos: la combinación de varios lantánidos entre sí con la adición del alcalinotérreo ^[22], para comprobar en qué modo la beneficiosa adición del alcalinotérreo, encontrada previamente, se mantiene en compuestos con más de un lantánido en la misma posición de la red.

Finalmente se planteará el modelado y tratamiento conjunto ^[23] de los resultados obtenidos del diseño experimental cuaternario. Además se describirán los resultados obtenidos para el material más interesante utilizando técnicas complementarias de caracterización.

4.2 Análisis preliminar del comportamiento electroquímico de cátodos basados perovskitas $M_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ con diferentes elementos en la posición M

Este estudio preliminar tuvo un carácter exploratorio y fue la base para la elección del diseño experimental posterior. La mayor parte de este trabajo se desarrolló en colaboración con el centro de investigación alemán Forschungszentrum Jülich ⁽ⁱ⁾, en el que se trabaja con materiales de composición específica para realizar membranas de separación de oxígeno ^[24]. Esta es la razón por la que la estequiometría difiere ligeramente de la que se describe como LSFC a lo largo de esta tesis.

En esta primera sección se estudiará el efecto de la sustitución total en la posición del lantano de la composición $La_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ por otros lantánidos y bario, es decir, por otros elementos M.

Por tanto, y para una mayor fluidez en la lectura y comprensión del capítulo, cada material se va a designar por su elemento M, sustituyente del lantano, y no por toda su composición. Así, el cátodo fabricado, por ejemplo, según la formulación $Sm_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ se denominará, simplemente, como Sm68.

4.2.1 Caracterización estructural

Los análisis de difracción de rayos X muestran que la estructura perovskita se alcanza para la mayoría de los compuestos tras una calcinación a 1000 °C. En la Figura 4.1 se pueden comparar los difractogramas, medidos a temperatura ambiente, de las nueve composiciones en polvo calcinadas a dos temperaturas diferentes. Tras una primera etapa de calcinación a 850 °C, la mayoría de los compuestos presentan aún picos correspondientes a óxidos monometálicos de los metales que los forman, aunque la estructura perovskita ^[25] es ya distinguible.

ⁱ Instituto de Energía y Cambio Climático, Departamento de Síntesis y Procesado de Materiales IEK-1, Forschungszentrum Jülich GmbH, Wilhelm-Johnen-Straße, 52428 Jülich, ALEMANIA

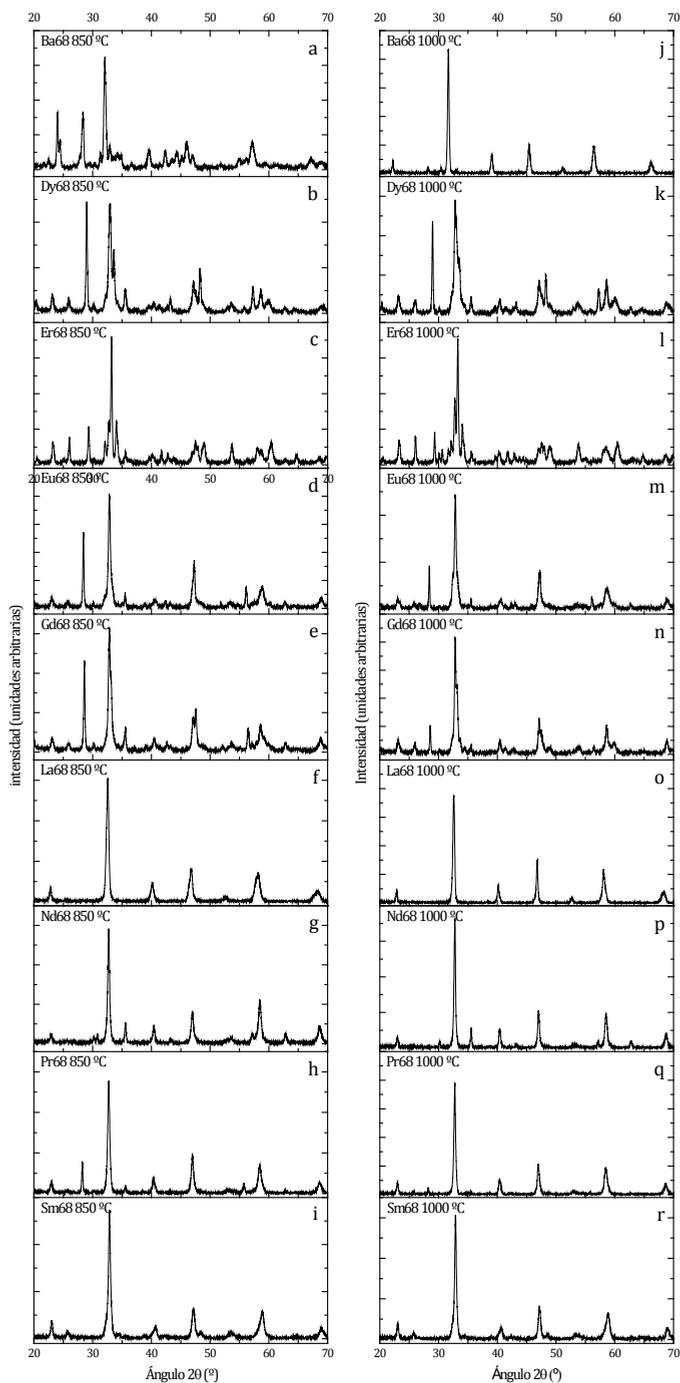


Figura 4.1. Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente de las nueve composiciones tras su calcinación a 850 °C (a-i) y a 1000 °C (j-r). Cada difractograma presenta en la leyenda la composición y su temperatura de calcinación.

El difractograma de la composición La68 a 850 °C (Figura 4.1.f), sin embargo, sólo presenta picos de difracción correspondientes a la perovskita cúbica. La fase perovskita de las composiciones Nd68, Pr68 y Sm68 es mayoritaria pese a que otros picos de los óxidos simples de estos metales están aún presentes (Figura 4.1.g-i). El resto de los materiales calcinados a 850 °C no han reordenado sus metales en la estructura perovskita y la presencia de otros óxidos (mixtos y simples) son mayoritarias (Figura 4.1.a-e).

Con la posterior calcinación a 1000 °C, la evolución de los difractogramas debe analizarse por separado para cada material:

- la composición La68 mantiene la estructura perovskita cúbica aunque muestra unos picos más finos e intensos (Figura 4.1.o) debido al crecimiento de los granos del material;
- la composición Sm68 (Figura 4.1.r) parece mostrar el mismo difractograma que el de menor temperatura de calcinación, pero con unos pico ligeramente más finos. Los picos que no se corresponden con la perovskita cúbica (como la que muestra la composición de La68) se atribuyen a la perovskita con simetría ortorrómbica [7];
- en el difractograma de la composición Pr68 (Figura 4.1.q), los picos a 28 y 55 ° del óxido de praseodimio Pr_6O_{11} se han reducido considerablemente, mientras que los pequeños picos que no corresponden con la perovskita cúbica se corresponden, al igual que para la composición de Sm, con la simetría ortorrómbica [7, 26] de la perovskita;
- la composición Nd68, en cambio, muestra en la Figura 4.1.p la misma intensidad de los picos que no son de perovskita que la mostrada en el difractograma del compuesto calcinado a 850 °C (Figura 4.1.g), pero que no se corresponden con otras simetrías de la misma, sino con la espinela CoFe_2O_4 ;
- para la composición Ba68 la mejoría con el incremento de la temperatura de calcinación es evidente y, a los picos de la perovskita cúbica, le acompañan unos muy pequeños correspondientes a su simetría [27] hexagonal (Figura 4.1.j);
- el resto de las composiciones Dy68, Er68, Eu68 y Gd68 (Figura 4.1.k-n) mantienen, tras 1000 °C de calcinación, las mismas impurezas que ya presentaban a 850 °C.

Los difractogramas se obtuvieron del material en polvo a temperatura ambiente, tras cada síntesis y calcinación, por lo que pueden aparecer algunos picos relativos a simetrías diferentes de la misma estructura perovskita (cúbica, hexagonal, tetragonal, ortorrómbica, romboédrica, etc.) que se forman generalmente durante el enfriamiento [27, 28], pero que no son impurezas de óxidos, sino regiones (granos) de la misma perovskita con un menor grado de simetría. Esto ocurre en los compuestos Ba68, Pr68 y Sm68 (Figura 4.1.j y Figura 4.1.p-r). Los picos adicionales, respecto de la composición cúbica de la perovskita como La68, de los compuestos Pr68 y Sm68 son los correspondientes a las difracciones de las perovskitas con simetría ortorrómbica mientras que los de Ba68 son de la simetría hexagonal, como se ha comentado previamente.

La síntesis de cada material se realizó a una temperatura inferior que la de su sinterizado como cátodo, que fue de 1050 °C. Este aumento de temperatura de sinterizado favorece la adhesión del cátodo al electrolito y la consistencia de la propia estructura porosa del electrodo. Mediante este procedimiento de síntesis y sinterizado se obtiene una relativamente alta área superficial en el electrodo final. Por consiguiente, la fase cristalina que realmente debería ser considerada es la obtenida tras el sinterizado del cátodo a 1050 °C.

Utilizando el compuesto Ba68 (para el que la temperatura de calcinación parece influir en la ordenación cristalina) se realizó un análisis de la evolución de la estructura cristalina hasta la temperatura final de sinterizado. Como se observa en la Figura 4.2.a (y Figura 4.1.a), calcinar el material, tras el proceso de síntesis, a 850 °C no es suficiente para ordenar todos los cationes en la estructura perovskita. La baja solubilidad en agua del nitrato de bario dificulta la obtención de esta familia de perovskitas por el método Pechini de formación de complejos a 850 °C, siendo necesaria una calcinación a mayor temperatura para favorecer la reacción en estado sólido. Elevar la temperatura de calcinación a 1000 °C es suficiente para que los cationes formen parte de la estructura perovskita cúbica (Figura 4.2.b y Figura 4.1.j). Sin embargo algunos picos residuales aparecen entre los 27 y 35 °. La sucesiva calcinación a 1050 °C no consigue hacerlos desaparecer, pero sí refina los picos de la perovskita, como muestra la Figura 4.2.c, con picos mucho más intensos y finos. Consecuentemente, el pequeño pico a un ángulo 2θ de 27 ° de la Figura 4.2.c, corresponde a la difracción de la perovskita con simetría hexagonal del compuesto Ba68, que aparece en el proceso de enfriamiento de

la perovskita [27], comentado previamente. Con el compuesto Ba68 como ejemplo, es presumible que tanto el compuesto La68 (por tener ya la estructura de perovskita cúbica pura) como los Pr68 y Sm68 presenten, a 1050 °C, la estructura perovskita cúbica más refinada con escasa (o nula) participación de las fases ortorrómbicas. Además, durante la síntesis de estos materiales como cátodos, la temperatura es suficientemente elevada para que su estructura se ordene como una sola fase perovskita cúbica, que se supone más estable [28] y de mayor conductividad iónica [29].

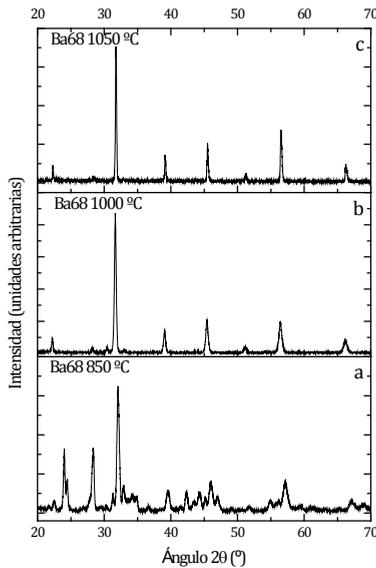


Figura 4.2. Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente para el material en polvo $\text{Ba}_{0.68}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ calcinado en aire a diferentes temperaturas: 850 (a), 1000 (b) y 1050 °C (c).

Como se ha comprobado para el compuesto Ba68, el incremento de la temperatura de calcinación facilita la incorporación de los metales a la estructura cristalina perovskita (Figura 4.2). No obstante, es importante destacar que, pese a la gran capacidad de las perovskitas de albergar una gran variedad de elementos [30], algunas combinaciones no son apropiadas para obtener la fase cúbica o, incluso, una única fase perovskita, como ocurre en las composiciones Dy68, Er68, Eu68, Gd68 y Nd68 (Figura 4.1.k-n y Figura 4.1.p).

La viabilidad de formación de las perovskitas como sistemas cristalográficos de perovskitas cúbicas se ha definido en base a dos parámetros adimensionales empíricos: el factor de tolerancia de Goldschmidt (t) y el

factor octaédrico (f_o). La Ecuación 4.1 y la Ecuación 4.2 de los mismos se expresan en base a los radios iónicos de los elementos que componen la perovskita:

Ecuación 4.1. Factor de tolerancia de Goldschmidt

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

Ecuación 4.2. Factor octaédrico

$$f_o = r_B / r_O$$

siendo r_A , r_B y r_O los radios iónicos de los elementos en la posición A, B y el del oxígeno en una perovskita de fórmula general ABO_3 . Para el caso que la posición A o B estén ocupadas por varios elementos, como el compuestos LSFC, por ejemplo, el radio iónico que se debe tomar es el resultante de aplicar una media ponderada de sus radios iónicos según la estequiometría de cada uno de ellos en la composición [31].

La posibilidad de obtener una estructura perovskita cúbica con mayor facilidad se da en aquellos casos que el factor de Goldschmidt más se acerque a la unidad [32, 33], aunque si el valor se encuentra en el rango $0.8 < t < 1$ pueden conllevar también a la formación de una estructura perovskita cúbica [34, 35, 36]. En el caso de obtener valores del factor t superiores a la unidad se espera la aparición de simetrías hexagonales [34].

El factor de tolerancia de Goldschmidt para las nueve composiciones se ha calculado (Tabla 4.1) utilizando el radio iónico [37] en coordinación 12 de los elementos en su estado de oxidación inicial (el del nitrato precursor), y asumiendo valencias constantes para el hierro y el cobalto en coordinación 6, en su estado de oxidación +3 y bajo espín [38].

Tabla 4.1. Factor de tolerancia de Goldschmidt para los diferentes materiales en base al radio iónico del elemento M en coordinación 12 y estado de oxidación +3 (para el Ba es +2), considerando constantes los estados de oxidación del Fe⁺³ y Co⁺³ en su bajo espín

Compuesto	Factor de tolerancia (<i>t</i>)
Ba68	1.015
Dy68	0.932
Er68	0.926
Eu68	0.941
Gd68	0.937
La68	0.957
Nd68	0.935
Pr68	0.960
Sm68	0.928

Los valores obtenidos para los diferentes materiales según el elemento en la posición M, en su estado de oxidación +3 y coordinación 12, son suficientemente elevados para la formación de perovskitas cúbicas. Sin embargo, la influencia de otras distorsiones debidas a cambios locales de estados de oxidación para asegurar la electroneutralidad de la estructura, a las vacantes de oxígeno o, incluso, al efecto de Jahn-Teller [39], referente a la aparición de distorsiones debidas a los electrones de diferentes orbitales, puede causar variaciones estructurales del octaedro BO₆ de la perovskita, que hacen que la ordenación cristalina se aleje de la simetría cúbica ideal. Tanto es así, que las composiciones La68, Pr68, Sm68 y Gd68, que han mostrado difractogramas diversos (Figura 4.1) desde la estructura cúbica a la aparición de impurezas, han sido descritas como no-cúbicas [7, 26] por otros autores. Las discrepancias provienen de la diferente “historia térmica” realizada para cada síntesis de los materiales.

El valor del factor *t* obtenido para la composición Ba68 es mayor que la unidad (Tabla 4.1), por lo que se esperaría que la simetría hexagonal estuviera presente, como así se observa en los difractogramas de la Figura 4.1.j y la Figura 4.2.b.

Sin embargo, algunas composiciones con valores de *t* mayores que 0.93, no se obtienen como perovskitas cúbicas puras, mientras que la composición Sm68 (con un valor de 0.928) sólo presenta picos de la perovskita cúbica y, minoritariamente, ortorrómbica: se debe tener en cuenta que estos valores

calculados para el factor de tolerancia son simplificaciones, debido a la estimación constante de los radios iónicos del hierro y el cobalto en su bajo espín y de los lantánidos en su estado de oxidación +3.

De todos modos, aunque el factor de tolerancia de Goldschmidt de una composición esté comprendido entre los límites de formación de una perovskita cúbica, no es condición necesaria para su formación ^[40] puesto que es un valor empírico. La cuantificación del factor octaédrico (f_o) junto con algunas relaciones ^[40, 41] entre ambos factores adimensionales debería servir para acotar la viabilidad de formación de la perovskita cúbica. No obstante, al asumir un valor constante para los radios iónicos del hierro y el cobalto, el factor octaédrico es el mismo (0.456) en todos los compuestos, por lo que no aporta mayor información. Este valor del factor octaédrico es suficiente para que se de la perovskita cúbica, cuya viabilidad se garantiza para el rango $0.414 < f_o < 0.732$.

Por tanto, pese a que los valores de los factores de tolerancia y octaédrico puedan servir de guía para la posible formación de la perovskita cúbica, no garantizan que ésta ocurra para todas las composiciones sintetizadas, ya que su proceso de fabricación, la presencia de vacantes de oxígeno, la concurrencia de varios elementos capaces de adoptar múltiples valencias y la presión parcial de oxígeno, entre otras, pueden influir, experimentalmente, en la aparición de otras fases, impurezas o simetrías.

4.2.2 Conductividad eléctrica

Los resultados de conductividad total para las composiciones estudiadas se presentan en la Figura 4.3. Los valores de conductividad total varían entre 10 y 300 S·cm⁻¹ en el rango de temperaturas de 500 a 800 °C. Estos valores son suficientemente elevados para su aplicación como electrodos porosos ^[28, 30], ya que permiten la percolación de electrones sin grandes pérdidas óhmicas. Concretamente, las composiciones La68, Pr68 y Nd68 son las que presentan mayores conductividades en todo el rango de temperaturas (Figura 4.3). Los valores representados en la Figura 4.3 corresponden a la conductividad total, es decir, contemplan a la vez la conductividad electrónica (tipo “p”) e iónica de oxígeno. En este tipo de materiales la conductividad electrónica se estima en dos órdenes de magnitud superior que la iónica de oxígeno ^[42]. Cuando las

conductividades se midieron en aire (Figura 4.3.a), el aumento de temperatura produjo una disminución del valor de conductividad para la mayoría de las composiciones, cuyo grado de reducción varía según la composición.

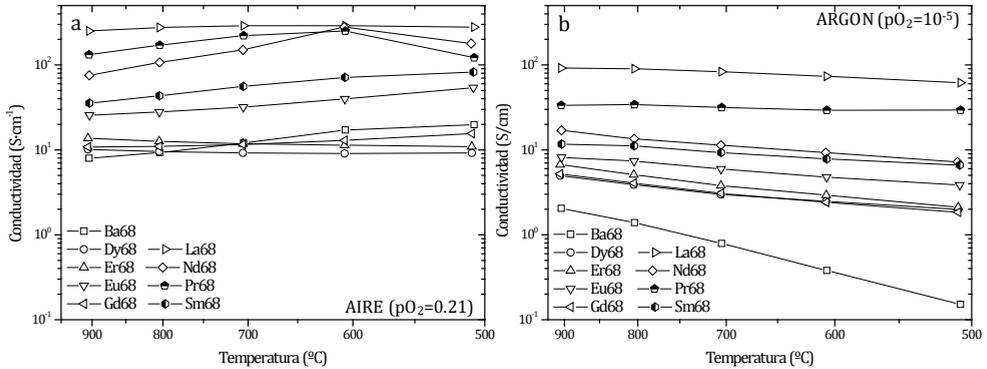


Figura 4.3. Conductividad total eléctrica de las diferentes composiciones medidas en aire (a) y argón (b).

Cuando los mismos especímenes se sometieron a una atmósfera con una presión parcial de oxígeno de 10⁻⁵ atm (la correspondiente al argón) se redujo notablemente la conductividad de todas las composiciones, confirmando su fuerte componente electrónico tipo “p” basado en huecos. Esta reducción es moderada (como muestra la comparativa de las dos gráficas de la Figura 4.3 con la misma escala) para todas las composiciones excepto para la basada en Ba68, cuya disminución resulta más drástica a menores temperaturas, como se ha descrito para otros materiales basados en BSCF [43].

La conductividad eléctrica de estos materiales en aire es suficiente para su aplicación como cátodos. No obstante, la capacidad de reducción y conducción del oxígeno en estos conductores mixtos, serán las que verdaderamente determinarán su capacidad para operar como cátodos en celdas de combustible de óxido sólido.

4.2.3 Coeficiente de expansión térmica

La metodología seguida para la determinación de los coeficientes de expansión térmica fue la dilatometría simple, que se basa en la medición de la variación de la longitud de un lingote denso del material con la temperatura,

cuya forma es similar a la del utilizado para la medida de la conductividad eléctrica ^[44] (Figura 3.14).

Para el análisis se escogieron los materiales que poseían una mayor pureza cristalina, evitando así la contribución de óxidos simples o mixtos distintos de los de la perovskita. Por tanto, se analizaron los electrodos que contenían Pr, La, Sm y Ba en la posición M de la perovskita $M_{0.68}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$.

Como se observa en las curvas de incremento de la longitud con la temperatura de los lingotes analizados (Figura 4.4), la pendiente no es constante, por lo que el valor del coeficiente de expansión térmica será un promedio de las pendientes en el rango de temperaturas seleccionado. La evolución de la dilatación térmica, no obstante, es similar a la descrita por otros autores ^[45].

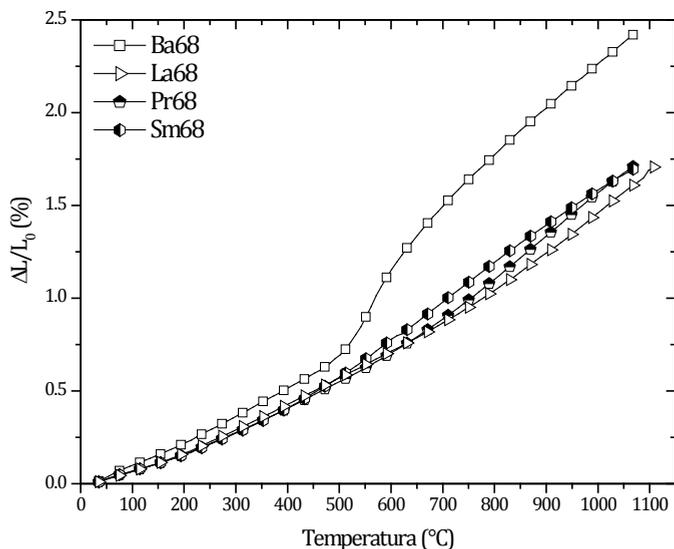
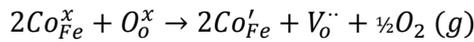
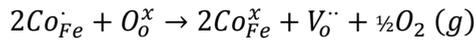
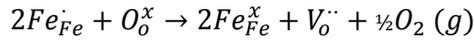


Figura 4.4. Dilatometría de cuatro composiciones de cátodo en función de la temperatura realizada en atmósfera de aire. El coeficiente de expansión térmica se calcula de la pendiente de cada curva y se promedia en un rango de temperaturas.

Al someter este tipo de materiales a un aumento progresivo de la temperatura, se produce una liberación de oxígeno asociada a una reducción local de los elementos de la red cristalina. En estas perovskitas, el hierro y el cobalto son capaces de modificar su estado de oxidación, para compensar las cargas generadas en la red cristalina debido a la introducción de cationes divalentes, como el bario o el estroncio. Estos elementos, en su estado de oxidación +4

son los primeramente reducidos al aumentar la temperatura, como muestran las dos primeras dos reacciones de la Ecuación 4.3; la posibilidad de una posterior reducción de los cationes de cobalto, se puede dar lugar según la última reacción de la Ecuación 4.3.

Ecuación 4.3. Posibles reacciones de reducción de los elementos hierro y cobalto responsables de la expansión química. Notación de Kröger-Vink [46]



Los cationes de hierro y cobalto reducidos poseen un radio iónico mayor y un espín diferente, por lo que se genera una expansión de la red cristalina, denominada expansión química, que se acopla a la propia expansión térmica de los materiales. De ahí, el elevado valor relativo del coeficiente de expansión térmica de este tipo de materiales.

El marcado incremento en los valores de expansión, observado para la composición Ba68 se atribuye a una abrupta liberación de oxígeno al incrementar la temperatura. En este material, debería existir una mayor proporción de los elementos de la posición B en su estado de oxidación +4, para compensar que los dos cationes de la posición A son divalentes; por tanto, cabría esperar una mayor liberación de oxígeno debida a la mayor cantidad de elementos +4 que se pueden reducir al aumentar la temperatura. Sin embargo, la compensación de cargas de este material se realiza también mediante vacantes de oxígeno, inhibiendo [47, 48] parcialmente la oxidación a +4 del hierro y el cobalto en la estructura cristalina. La red cristalina de estos compuestos con bario se supone grande ya que el catión Ba^{+2} lo es, lo que favorece una mayor movilidad del oxígeno, de las vacantes y de los cationes, dotándolos de las propiedades características de conducción. Al aumentar la temperatura, la posible reordenación de la red que, sin desestabilizar la estructura perovskita, permitiría el movimiento de los cationes, podría favorecer esta liberación abrupta del oxígeno de red.

El coeficiente de expansión térmica (CET) se ha calculado en el rango de 600 a 1100 °C para todas las composiciones, para adecuarlo al rango más lineal de los datos de la composición Ba68. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de

los CET para las muestras analizadas, los correspondientes a los electrolitos sobre los que van aplicados y otros cátodos de referencia.

Tabla 4.2. Coeficientes de expansión térmica para las composiciones fabricadas (600-1100 °C) y otras de referencia [44] (30-1000 °C) marcadas con *

Composición	CET (10^{-6} K^{-1})
$\text{Ba}_{0.68}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ba68)	18.5
$\text{La}_{0.68}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (La68)	12.5
$\text{Pr}_{0.68}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Pr68)	12.6
$\text{Sm}_{0.68}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Sm68)	13.0
$\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-x}$ (8YSZ)	10.9*
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (20GDC)	12.7*
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM653)	12.3*
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC73)	19.2*

Los valores correspondientes a los materiales con lantánidos como sustituyentes en M son cercanos a $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, similares al del cátodo de LSM, mientras que el Ba68 tiene un valor superior (18.5). Comparado con los valores de los electrolitos, los de los cátodos basados en lantánidos son superiores al del 8YSZ (10.9) mientras que se adecúan bastante a los del 20GDC (12.7). Sin embargo el coeficiente de expansión térmica del compuesto Ba68 sigue siendo muy elevado. La disparidad de coeficientes de expansión térmica entre materiales de electrodo y electrolito, se puede atenuar mezclando el electrodo con el material del electrolito. Del mismo modo, la necesidad de introducir una capa entre los cátodos basados en lantánidos con estroncio y el electrolito de 8YSZ, para evitar reacciones en estado sólido no deseadas, se justifica aún más pues se consiguen adecuar los valores de expansión térmica de las diferentes capas: hay una transición del electrolito de 8YSZ al electrodo mediante un compuesto con un CET intermedio. Por otra parte, estas composiciones basadas en $\text{M}_{0.68}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, con un menor contenido en cobalto a favor del de hierro, tienen un coeficiente de expansión térmica inferior que la cobaltita LSC73 (Tabla 4.2).

4.2.4 Caracterización electroquímica de celdas completas

El estudio del comportamiento electroquímico de estos materiales para la reacción de reducción del oxígeno, se realizó preparando cátodos porosos con los distintos compuestos y aplicados sobre celdas ^[49] fabricadas en el centro de investigación de Jülich.

La sección transversal que muestra la configuración de estas celdas con los diferentes cátodos aplicados se puede observar en las micrografías, obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM), de la Figura 4.5, donde se aprecian las distintas capas que componen cada celda. El gran contraste entre las diferentes capas se obtuvo por medio de un detector de electrones retrodispersados (BSE) en el microscopio.

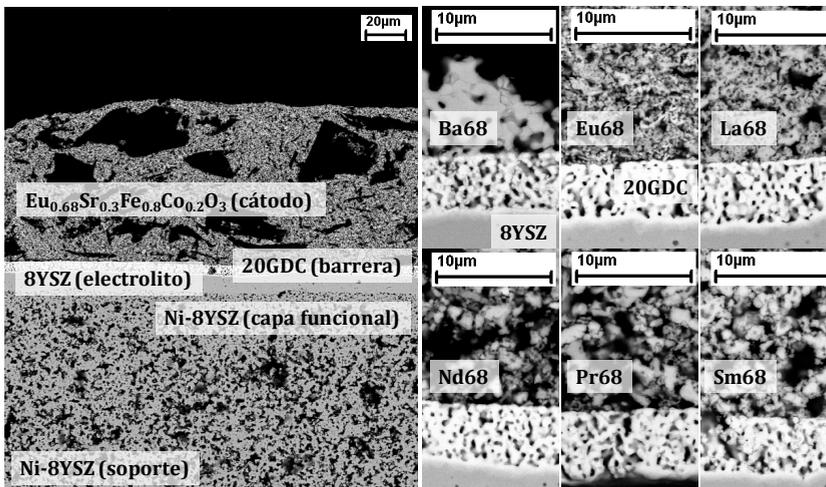


Figura 4.5. Micrografías de una celda completa (izda.) y detalle (dcha.) de algunos de los cátodos analizados en la configuración final de la celda de combustible. Las micrografías se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido utilizando un detector de electrones retrodispersados. El análisis por SEM se realizó después de las mediciones voltamperométricas, por tanto, el soporte inicial de NiO se observa como níquel metálico reducido.

La presencia de mesoporos en la estructura porosa de los cátodos (Figura 4.5.izda) aumenta la superficie de contacto aire/electrodo, permitiendo una mayor difusión del gas. Estos mesoporos se obtuvieron al mezclar la pasta serigráfica de cada electrodo con una pequeña cantidad de grafito. La microestructura de los cátodos (Figura 4.5.dcha) es muy similar entre los que

tienen lantánidos como sustituyentes; sin embargo, el cátodo de Ba68 presenta un grado de densificación mayor.

Las celdas completas, con los diferentes cátodos de área $40 \times 40 \text{ cm}^2$, se probaron en un montaje experimental del mismo centro de investigación de Jülich. El análisis de las mismas consistió en medir el voltaje obtenido al variar la corriente que se aplica entre el cátodo y el ánodo, es decir, en obtener la curva V-i. El combustible alimentado en la cámara del ánodo fue hidrógeno puro humedecido al 2.5%, proveniente de burbujear la corriente de gas en un saturador de agua a temperatura ambiente. La alimentación de la cámara del cátodo fue aire. Las curvas V-i se presentan en la Figura 4.6 para todas las composiciones de cátodo y las temperaturas estudiadas.

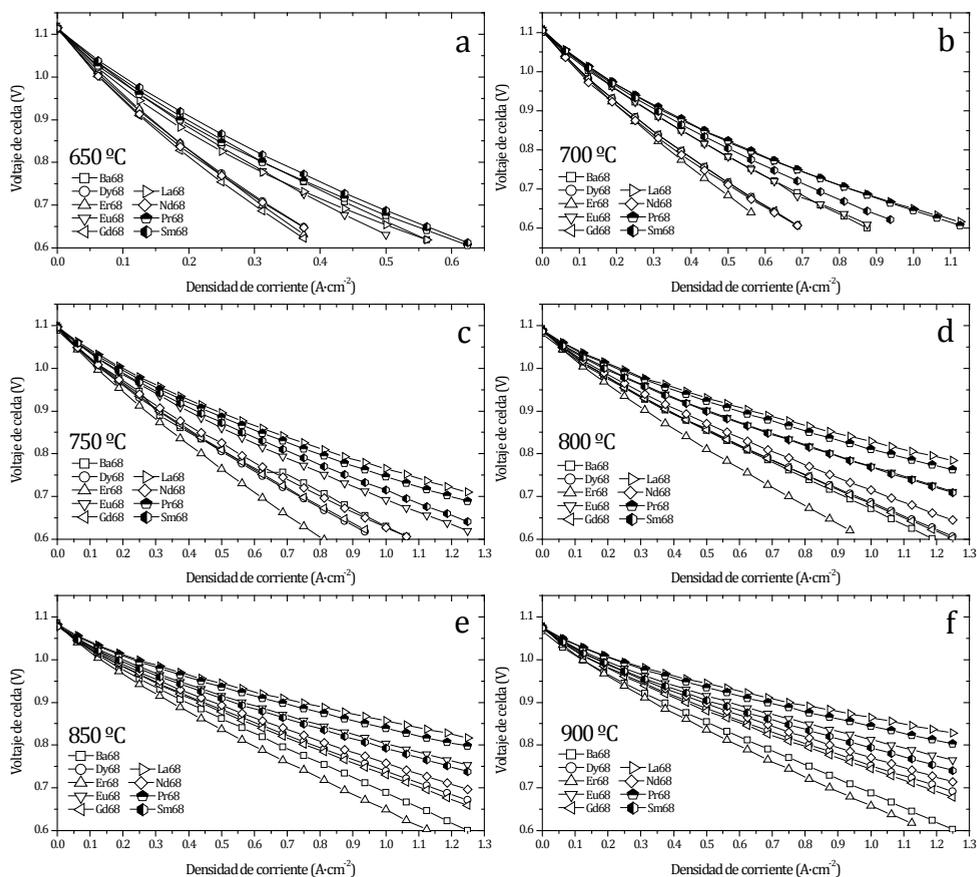


Figura 4.6. Curvas voltaje-intensidad para las nueve celdas analizadas en el rango de temperaturas de 650-900 °C (a)-(f). La leyenda muestra la composición del cátodo en el que difieren las celdas.

En todo el rango de temperaturas estudiado, las celdas que presentan valores mayores de voltajes a mayor densidad de corriente son aquellas basadas en los cátodos de La68, Pr68 y Eu68, según se extrae de la comparativa de la Figura 4.6. Por otro lado, las celdas basadas en cátodos de Sm68 y Ba68 tienen valores comparables o superiores a las primeras cuando la temperatura de operación desciende hasta 650 °C (Figura 4.6.a).

Una visualización más directa se consigue comparando los valores de densidad de potencia para un determinado voltaje de las distintas celdas. Las densidades de potencia para un voltaje de 0.8 V de la Figura 4.7.a se obtuvieron al multiplicar el valor del voltaje (fijado en este caso a 0.8 V) por el correspondiente valor de la densidad de corriente de la curva V-i.

Las celdas que presentan mayores valores de densidad de potencia (Figura 4.7.a), en todo el rango de temperaturas estudiado, son las que basan sus cátodos en aquellos de La68, Pr68 y Eu68. Este hecho se hace más notable cuanto mayor es la temperatura de trabajo de la celda.

Contrariamente, a medida que las celdas operan a temperaturas por debajo de 700 °C las composiciones con cátodos basados en Sm68 y Ba68 desarrollan densidades de potencia similares, o incluso superiores, a las obtenidas con las celdas basadas en cátodos de La68, Pr68 y Eu68 (Figura 4.7.a).

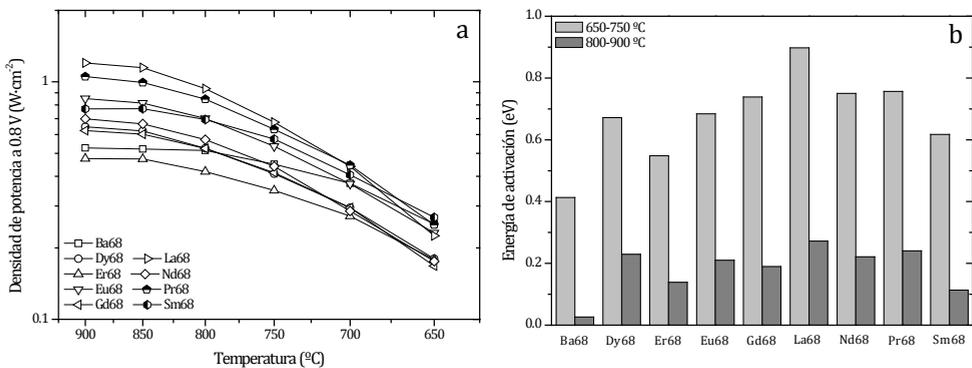


Figura 4.7. (a) Densidades de potencia calculadas a partir de las curvas V-i según las diferentes temperaturas, en una configuración tipo Arrhenius, para un voltaje de 0.8 V. (b) Energías de activación correspondiente a los valores de las densidades de potencia a 0.8 V en dos rangos de temperatura.

El resto de celdas (Dy68, Er68, Gd68 y Nd68) no destacan respecto de las anteriores: no poseen elevadas densidades de potencia a las mayores

temperaturas pero tampoco presentan valores comparables a las menores temperaturas analizadas, según se observa en la Figura 4.7.a. Sin embargo, la evolución de las densidades de potencia con la temperatura (Figura 4.7.a) sigue la misma tendencia para todas las celdas analizadas, si no se tienen en cuenta los valores que corresponden a la celda con el cátodo de bario, cuya “química”, como se ha comentado previamente, difiere de la de los lantánidos.

La influencia de la temperatura de operación sobre la densidad de potencia total debe analizarse por separado, en dos rangos, puesto que se observa un cambio en la pendiente del gráfico Arrhenius de la Figura 4.7.a. Así, a elevadas temperaturas las energías de activación para todas las celdas son menores que cuando se reduce la temperatura de operación (Figura 4.7.b).

En el rango de temperaturas elevadas, los valores de la energía de activación son similares para todas las celdas con cátodos diferentes (Figura 4.7.b), pese a que los valores de densidad de potencia varían entre 1 y $0.4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figura 4.7.a). Sin embargo, la limitación de conductividad eléctrica del Ba68 a elevadas temperaturas (Figura 4.3.a), que también se ha descrito para materiales similares [28, 43], se une a la elevada densificación de las partículas de este cátodo. Por tanto la densidad de potencia que se obtiene a elevadas temperaturas con la celda con el electrodo Ba68 es baja, al igual que su energía de activación (Figura 4.7).

Por el contrario, en el rango de menores temperaturas de operación, los procesos que limitan la operación de la celda tienen una mayor dependencia de la temperatura (Figura 4.7.b), incluso para aquellas con elevados valores de densidad de potencia, como las de La68 y Pr68, puesto que se relacionan con los procesos de activación de la reacción electroquímica. Sin embargo, las celdas basadas en cátodos de Sm68 y Ba68, que presentan relativamente elevados valores de densidad de potencia, poseen una menor influencia térmica, lo que les permitiría trabajar a menores temperaturas con densidades de potencia aceptables.

Pese a todo, los valores de densidad de potencia a la menor temperatura estudiada están en el rango de los $250 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ para todas las celdas. Este valor es relativamente elevado, teniendo en cuenta que los materiales de las celdas, sobre las que los cátodos van aplicados, están optimizados para funcionar a mayores temperaturas.

La actividad electrocatalítica que ofrecen estos cátodos viene determinada, en gran parte, por la naturaleza ^[35] de los elementos en la posición B, que pueden participar de los ciclos redox $\text{Co}^{+3} \leftrightarrow \text{Co}^{+4}$ y $\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}^{+4}$. Sin embargo, la contribución de las propiedades de los elementos en la posición A es más importante a temperaturas de operación moderadas ^[50].

El lantano, como complemento ideal del estroncio, debido a la similitud de los radios iónicos de ambos elementos que minimiza la captura/atrapamiento de las vacantes ^[51] y mejora la conducción, ya ha sido utilizado como material para cátodos SOFC con diferentes sustituyentes en la posición B: Fe, Co, Mn o sus mezclas ^[9, 52, 53, 54] entre otros.

Los beneficios generados por el uso del praseodimio pueden deberse a su capacidad catalítica redox intrínseca para la activación del oxígeno molecular. Así, el par $\text{Pr}^{+3} \leftrightarrow \text{Pr}^{+4}$ podría facilitar un mecanismo alternativo para la disociación y reducción del oxígeno ^[55]. Este mecanismo cooperaría con los ciclos redox del hierro y del cobalto en la perovskita.

El samario posee otro par redox $\text{Sm}^{+3} \leftrightarrow \text{Sm}^{+2}$ que puede activar, como en el caso del praseodimio, otras reacciones oxidativas ^[56]. De hecho, varios son los estudios realizados utilizando perovskitas que contienen samario y praseodimio como cátodos de celdas con densidades de potencia elevadas ^[9, 57, 58, 59].

Del mismo modo, los óxidos de europio podrían activar las reacciones de oxidación por medio de su par redox. Sin embargo, al no estar formando parte de la estructura perovskita, el comportamiento de la celda a menores temperaturas se ve limitado, puesto que la electrocatalisis de los cátodos va muy ligada a la conducción iónica. La presencia de impurezas en el resto de composiciones de cátodos, limita la densidad de potencia en todo el rango de temperaturas de la celda completa.

El bario, como componente de la perovskita, se formula como un catión divalente y con un radio iónico muy superior al de los lantánidos. Por otra parte, el factor de tolerancia de Goldschmidt cercano a la unidad le augura una simetría cúbica, al menos, a elevadas temperaturas ^[27, 28, 29]. Por esta razón en el compuesto Ba68, la movilidad de las vacantes de oxígeno se favorece al formarse en una estructura cristalina cúbica de celda unidad mayor. Otras composiciones, similares a la Ba68, han mostrado altos valores de conducción

iónica [13, 60]. Asimismo, la basicidad del bario mejora también las etapas de adsorción de oxígeno. Sin embargo, los granos del cátodo Ba68 presentan una densificación elevada (Figura 4.5.dcha). Este hecho, unido a la estequiometría seleccionada [43], hace que la limitación en las características electroquímicas y de conducción se centra en la reacción de reducción del oxígeno en la superficie.

Si se compara el bario con algún lantánido la diferencia de los radios iónicos es elevada, pero no lo es tanto entre los lantánidos. En la Figura 4.8 se grafica el valor de la densidad de potencia a 0.8 V respecto del radio iónico (+3 para los lantánidos) del elemento M del cátodo a dos temperaturas (700 y 900 °C). A grandes rasgos, cuanto menor es el radio iónico del lantánido, menor resulta la densidad de potencia total de la celda. El aumento del radio iónico del elemento M produce una mayor concentración de vacantes de oxígeno [61, 62, 63], que resulta en un aumento efectivo de la conductividad iónica. Asimismo, el aumento de la concentración de vacantes tiene un impacto positivo en la electrocatálisis (adsorción, disociación e incorporación de O^{2-}) del cátodo y, consecuentemente, permite incrementar la potencia total de la celda.

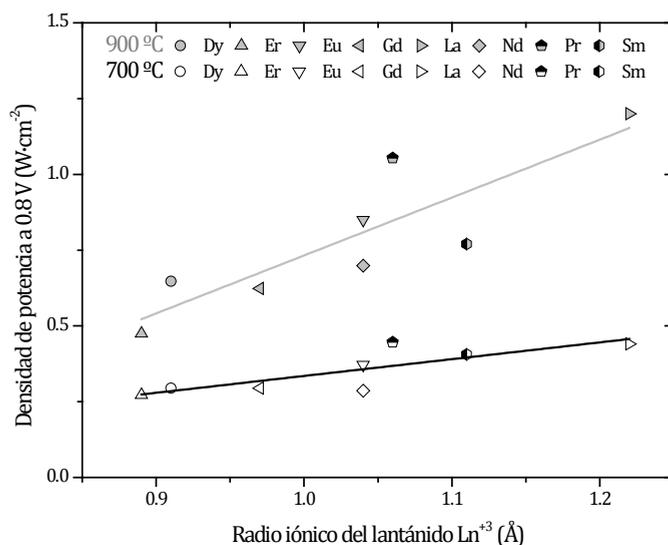


Figura 4.8. Valores de densidad de potencia a 0.8 V frente al radio iónico del sustituyente M del cátodo (sólo los lantánidos). Las líneas dibujadas son las resultantes del ajuste lineal de los datos. Los puntos grisáceos se corresponden con los valores obtenidos a 900 °C.

Pese a que la disminución de la temperatura de operación genera una reducción del valor de la densidad de potencia para todas las celdas (la capacidad electrocatalítica del cátodo disminuye), la tendencia lineal con respecto al radio iónico se mantiene, aunque sea menos acusada.

4.2.5 Promoción catalítica superficial

La disminución de la temperatura de operación hace que los procesos de activación de la reacción catódica sean la contribución predominante en la resistencia global de la celda de combustible; por tanto, es necesaria una mayor catálisis superficial para mejorar la reacción electroquímica global de la celda de combustible. La incorporación de bario y samario a la estructura perovskita consigue mejorar este tipo de procesos. Sin embargo, los compuestos con lantano y praseodimio no se comportan tan bien a bajas temperaturas. Para tratar de mejorar el comportamiento de estos últimos, se decidió añadir un catalizador para la activación de oxígeno a la superficie de uno de estos cátodos. Se realizó una impregnación del material en polvo basado en Pr68 con nitrato de paladio. Tras procesar este cátodo modificado como pasta, se aplicó sobre una celda de combustible. Su calcinación generó partículas de Pd metal (1% en peso) dispersas en la superficie del cátodo de Pr68. Con esta configuración se realizaron los ensayos de voltamperometría del mismo modo que se hizo con las otras nueve celdas.

Las curvas para las diferentes temperaturas se muestran en la Figura 4.9 comparándolas con las de los mejores cátodos del estudio elemental: La68, Pr68, Sm68 y Ba68.

Resulta interesante observar cómo el cátodo mejorado superficialmente (Pr68-Pd) tiene mayores densidades de corriente para un mismo valor de voltaje en todo el rango de temperatura, es decir, posee mayores valores de densidad de potencia. Este efecto es más pronunciado a menores temperaturas, como se muestra Figura 4.9.a y la Figura 4.9.b., donde los datos de la celda Pr68-Pd están por encima de los del resto.

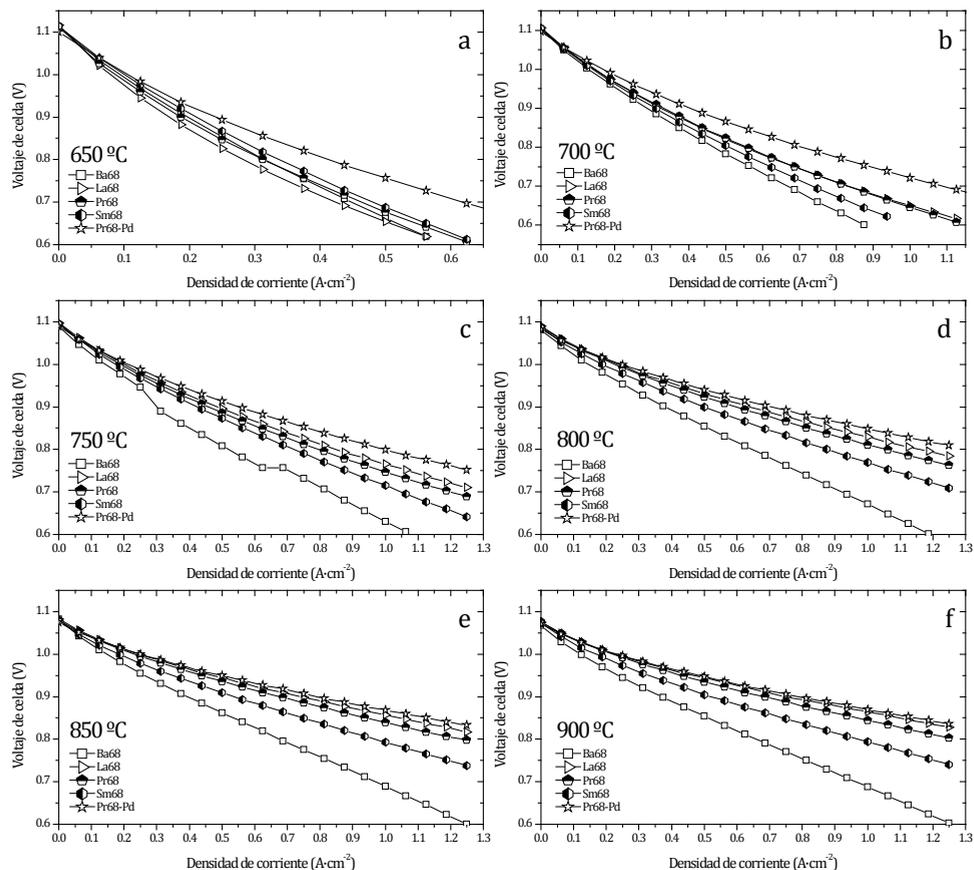


Figura 4.9. Curvas voltaje-intensidad para las cuatro celdas con mayores densidades de potencia y la celda con un cátodo de Pr68 impregnado con Pd analizadas en el rango de temperaturas de 650-900 °C (a)-(f)

Este aumento de la densidad de potencia es la que cabría esperar cuando el proceso de activación superficial, dominante a bajas temperaturas, se mejora mediante un catalizador que activa la reducción de oxígeno en ferritas/cobaltitas [64, 4]. Probablemente esto sucede por una promoción de los ciclos redox del hierro y el cobalto como especies activas en la superficie.

Esto sugiere que la mejoría en la catálisis superficial incrementa la capacidad activación de oxígeno del cátodo a menores temperaturas. Por consiguiente, se pueden obtener mayores valores de densidad de potencia, a temperaturas intermedias, utilizando cátodos con una mayor actividad superficial.

4.3 Descripción del diseño experimental cuaternario y las propiedades de los materiales de cátodo obtenidas por espectroscopia de impedancia

Tomando como referencia la estructura perovskita $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$, análoga ^[52] a la del cátodo optimizado LSFC, se combinarán en la posición M los elementos La, Pr, Sm y Ba con tal de obtener un electrocatalizador para la activación de oxígeno en el rango de temperaturas intermedias 450-650 °C.

4.3.1 Diseño experimental

El estudio preliminar anterior reveló que las mayores densidades de potencia, el rango de temperaturas intermedias (650-700 °C), se obtuvieron en celdas de combustible con cátodos de La68, Pr68, Sm68 y Ba68, es decir, cuya composición contenía La, Pr, Sm y Ba como elemento M de la perovskita $M_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$. Estos cátodos, además, fueron los que se obtuvieron como perovskitas mayoritariamente con simetría cúbica.

Concretamente, los resultados del estudio preliminar anterior, mostraron que las celdas de combustible con los cátodos basados en las composiciones:

- La68 y Pr68 son las que mayores densidades de potencia ofrecieron a elevadas temperaturas
- Sm68 y Ba68 mejoraron su comportamiento a menores temperaturas, debido a su baja energía de activación
- Ba68 poseía una microestructura de partículas grandes muy sinterizadas

El nuevo planteamiento pretende aprovechar las propiedades que cada uno de estos elementos le confiere al material de cátodo, y aunarlas en una sola composición de estructura perovskita, combinándolos en la misma posición de la red. Una de las premisas será la de minimizar el contenido de bario, para evitar la elevada sinterabilidad de los electrodos y minimizar la posible destrucción de la fase cristalina por carbonatación, teniendo en consideración lo que ocurre en los cátodos basados en BSCF. El objetivo de este diseño experimental consistirá en descubrir composiciones que minimicen la resistencia de polarización del electrodo, es decir, que maximicen la densidad

de potencia de las celdas sobre las que irán aplicados, generando efectos de cooperación entre los diferentes elementos que componen la perovskita del cátodo.

La base composicional del diseño experimental es la descrita como cátodo conductor mixto iónico y electrónico, con elevadas prestaciones en celdas operando a temperaturas intermedias: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$. De hecho, se ha tomado una composición ligeramente subestequiométrica $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ que ofrece mejores resultados que su homóloga compensada [52].

El desarrollo de este diseño experimental no consiste en cambiar únicamente el elemento La por otros diferentes, como se ha hecho previamente: lo que se pretende es, utilizando los elementos que mejores características han ofrecido en estructuras perovskitas de cátodos, combinarlos conjuntamente en la misma posición del lantano.

Tomando la formulación genérica $\text{M}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, se pretende sintetizar composiciones que contengan uno, dos, tres o los cuatro elementos La, Pr, Sm y Ba en la misma posición M, de una perovskita de composición $(\text{La}_l\text{Pr}_p\text{Sm}_s\text{Ba}_b)_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, siendo $l+p+s+b=1$. Este diseño experimental se puede describir como un conjunto de composiciones englobadas en un tetraedro, como el de la Figura 4.10: cada una de las caras se puede visualizar como un diagrama ternario de composiciones, en las que se varía la relación de los elementos (vértices) de la posición M; las composiciones internas del tetraedro contienen los cuatro elementos en la posición M. Estas composiciones internas, están contenidas en planos de composición constante de bario (valor constante del subíndice b de la formulación genérica): la base del tetraedro, que se corresponde con un diagrama ternario de La-Pr-Sm con 0% de contenido en bario, un plano a 25% y otro a 50% de contenido molar de bario. Cada corte, a su vez, se puede interpretar como otro diagrama triangular de composiciones, en las que el valor del subíndice b se mantiene constante.

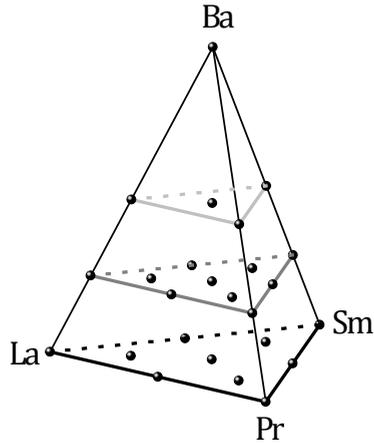


Figura 4.10. Tetraedro composicional según los diferentes valores l, p, s y b de la estructura $(La_lPr_pSm_sBa_b)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$

Este tetraedro incluye composiciones con un solo elemento en la posición M (los vértices), con dos (aristas), tres (caras) o cuatro (en el interior del tetraedro). Por tanto, a lo largo de las secciones siguientes se nombrarán las composiciones como unitarias, binarias, ternarias o cuaternarias según el número de elementos de la posición M.

A continuación, en la Tabla 4.3, se presentan las composiciones, su nomenclatura y la cantidad de elementos en M utilizados para el diseño experimental.

Tabla 4.3. Listado de las 25 composiciones sintetizadas conforme al diseño experimental, su nomenclatura en el texto y la cantidad de elementos en la posición M (designación)

Composición	Nomenclatura	Designación
$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L1	unitaria
$\text{Pr}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	P1	unitaria
$\text{Sm}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	S1	unitaria
$\text{Ba}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	B1	unitaria
$\text{La}_{0.29}\text{Ba}_{0.29}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.5B0.5	binaria
$\text{La}_{0.435}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.75B0.25	binaria
$\text{Pr}_{0.29}\text{Ba}_{0.29}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	P0.5B0.5	binaria
$\text{Pr}_{0.435}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	P0.75B0.25	binaria
$\text{Sm}_{0.29}\text{Ba}_{0.29}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	S0.5B0.5	binaria
$\text{Sm}_{0.435}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	S0.75B0.25	binaria
$\text{La}_{0.29}\text{Pr}_{0.29}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.5P0.5	binaria
$\text{La}_{0.29}\text{Sm}_{0.29}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.5S0.5	binaria
$\text{Pr}_{0.29}\text{Sm}_{0.29}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	P0.5S0.5	binaria
$\text{La}_{0.1914}\text{Pr}_{0.1914}\text{Sm}_{0.1914}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.33P0.33S0.33	ternaria
$\text{La}_{0.3828}\text{Pr}_{0.0986}\text{Sm}_{0.0986}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.66P0.17S0.17	ternaria
$\text{La}_{0.0986}\text{Pr}_{0.3828}\text{Sm}_{0.0986}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.17P0.66S0.17	ternaria
$\text{La}_{0.0986}\text{Pr}_{0.0986}\text{Sm}_{0.3828}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.17P0.17S0.66	ternaria
$\text{La}_{0.2175}\text{Pr}_{0.2175}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.375P0.375B0.25	ternaria
$\text{La}_{0.2175}\text{Sm}_{0.2175}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.375S0.375B0.25	ternaria
$\text{Pr}_{0.2175}\text{Sm}_{0.2175}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	P0.375S0.375B0.25	ternaria
$\text{La}_{0.145}\text{Pr}_{0.145}\text{Sm}_{0.145}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.25P0.25S0.25B0.25	cuaternaria
$\text{La}_{0.29}\text{Pr}_{0.0725}\text{Sm}_{0.0725}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.5P0.125S0.125B0.25	cuaternaria
$\text{La}_{0.0725}\text{Pr}_{0.29}\text{Sm}_{0.0725}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.125P0.5S0.125B0.25	cuaternaria
$\text{La}_{0.0725}\text{Pr}_{0.0725}\text{Sm}_{0.29}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.125P0.125S0.5B0.25	cuaternaria
$\text{La}_{0.0725}\text{Pr}_{0.0725}\text{Sm}_{0.0725}\text{Ba}_{0.29}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	L0.17P0.17S0.17B0.5	cuaternaria

La nomenclatura seguida se fundamenta en que todos los compuestos tienen en común la ferrita-cobaltita de estroncio $\text{M}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, mientras que la posición M consta de varios elementos, $\text{M} = \text{La}_l\text{Pr}_p\text{Sm}_s\text{Ba}_b$ con $l+p+s+b=1$, es decir, la fórmula química de cada compuesto es $(\text{La}_l\text{Pr}_p\text{Sm}_s\text{Ba}_b)_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$. Entonces, la letra en la nomenclatura de cada composición será la representativa del elemento en la posición M del compuesto perovskita, mientras que la estequiometría del mismo, es decir, los subíndices l, p, s y b, acompañará a cada letra indicativa del elemento. Nótese que el valor final en la estequiometría de cada composición de los elementos

de la posición M, resulta de multiplicar el valor de su subíndice por 0.58, siendo el compuesto final subestequiométrico. Esta decisión se tomó puesto que los compuestos con subestequiometría han mostrado mejores resultados que las composiciones equivalentes en las que la estequiometría está equilibrada [52].

Como se observa en el listado de composiciones (Tabla 4.3) y en el tetraedro de la Figura 4.10, la combinación de los diferentes elementos se puede agrupar en composiciones con contenido constante de bario: 0, 25, 50 y 100% molar.

4.3.2 Caracterización estructural por difracción de rayos X

En el subcapítulo precedente se ha analizado la viabilidad de obtención de una perovskita en función del parámetro de tolerancia de Goldschmidt (t) y el factor octaédrico (fo). Sin embargo, estos parámetros no son determinantes a la hora de garantizar que una composición y combinación de elementos conlleve a una estructura cristalina perovskita.

Para realizar el diseño experimental cuaternario se han elegido los elementos cuyas composiciones unitarias ofrecían mejores resultados tras aplicarlos como cátodos de celdas. Además, también eran aquellos que formaban una perovskita pura a la temperatura de sinterización establecida.

Por tanto, a lo largo del desarrollo del diseño experimental cuaternario no se va a analizar de nuevo la viabilidad de formación de la estructura perovskita puesto que, como se verá, se obtiene para todos los compuestos sintetizados. El estudio cristalográfico de perovskitas de composiciones similares puede encontrarse, por ejemplo, en [7, 26, 65].

Previamente se ha descrito la mejoría de la conductividad iónica debida al mayor número de vacantes de oxígeno presentes en las perovskitas que poseen una celda unidad mayor tras introducir un gran catión divalente. La influencia de la adición de un catión alcalinotérreo, como el bario, conjuntamente con un lantánido, en el tamaño de la celda unidad se realizará por medio del análisis de parámetros cristalográficos. De los datos de difracción obtenidos a temperatura ambiente, se pueden obtener los parámetros de red [66] de cada composición. De éstos se puede calcular el

parámetro de red pseudocúbico a' promedio, como la raíz cúbica del volumen de celda unidad [67, 68]. Este parámetro de celda pseudocúbico [67, 68] es una aproximación del tamaño de celda unidad de la perovskita mayoritariamente cúbica.

La mayoría de las composiciones poseen estructura perovskita cúbica, pese a que algunas de ellas pueden presentar picos de difracción correspondientes a perovskitas con menor grado de simetría como la hexagonal o la ortorrómbica, según el procesamiento de cada compuesto [27, 28, 29, 69, 70]. No obstante, y dado que el parámetro pseudocúbico contempla la participación de todas, los datos obtenidos se corresponden con los descritos para composiciones similares [7, 65].

Todos estos análisis estructurales se han llevado a cabo utilizando los difractómetros disponibles en el ITQ. Hasta su límite de detección, no ha podido observarse disgregación de fases, más allá de los explicados para otras simetrías. La utilización de difracción de neutrones sería recomendable para refinar la estructura, dada la concurrencia de un elevado número de elementos diferentes en la misma estructura cristalina. Además, se ha descrito que elevados niveles de subestequiometría en la posición A podría llevar a la formación de impurezas (espinelas de hierro y cobalto) o a dobles perovskitas [71], aunque no es el caso de las composiciones sintetizadas en esta tesis.

4.3.3 Espectros de impedancia de celdas simétricas

Así como la selección de materiales preliminar se realizó mediante la comparativa de la densidad de potencia de varios cátodos aplicados en celdas de combustible completas, el análisis de los materiales planteados en el diseño experimental cuaternario consistirá en comparar los espectros de impedancia electroquímica obtenidos cuando se aplican como cátodos de celdas simétricas.

La reacción de reducción de oxígeno que tiene lugar en el cátodo poroso de una celda de combustible de óxido sólido ocurre mediante varios procesos encadenados [72, 73, 74, 75, 76]: difusión del oxígeno gaseosos a través de los poros; adsorción del oxígeno molecular en la superficie del catalizador del cátodo; reducción del O_2 a oxígeno iónico en la superficie del cátodo, con transferencia

de electrones; incorporación de los iones oxígeno al seno del material; transporte del ión oxígeno, o del oxígeno molecular adsorbido, de la superficie del cátodo a la interface con el electrolito. Según el mecanismo que se acaba de describir, más de cinco contribuciones correspondientes al cátodo podrían influir en el funcionamiento global de una celda de combustible de óxido sólido. Estas contribuciones se manifiestan como resistencias a la conducción de iones oxígeno y/o electrones, limitando la densidad de potencia global de la celda.

Mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica de celdas simétricas se pueden llegar a distinguir los procesos que limitan la electrocátalisis de estos cátodos. Asimismo, se puede cuantificar el valor de la resistencia que aportarían a la pérdida de densidad de potencia global de una celda, es decir, su resistencia de polarización de electrodo (R_p).

Como se explicó en el Capítulo 3, los datos de impedancia en el diagrama de Nyquist evolucionan describiendo semicírculos. Cada proceso electroquímico tiene un tiempo de respuesta, por lo que la frecuencia a la que se suceden es distinta. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los semicírculos no son directamente distinguibles (las frecuencias de procesos distintos son similares) o su forma está algo distorsionada (el proceso que describen no es simplemente una transferencia y acumulación de cargas).

La espectroscopia de impedancia electroquímica de los electrodos descritos en la Tabla 4.3 se obtuvo mediante celdas simétricas con electrolitos de 20GDC. Los datos obtenidos para esta familia de compuestos, en el rango de temperaturas estudiado, tienen una forma particular que consta de dos arcos en parte negativa imaginaria del diagrama de Nyquist ⁽ⁱⁱ⁾. A modo ilustrativo, en la Figura 4.11 se muestran los diagramas de Nyquist para los datos experimentales de dos composiciones (P1 y S1) de electrodo. Estos dos arcos tienen diferentes tamaños, dependiendo de la composición de cada electrodo, y representan las mayores limitaciones de la reacción de reducción de oxígeno en el cada cátodo. Por tanto son dos las contribuciones predominantes en

ⁱⁱ Los diagramas de Nyquist son la representación de los datos de la espectroscopia de impedancia en la que se plasman los valores de la parte imaginaria (Z'') frente a la parte real (Z') de la impedancia para cada punto obtenido a una frecuencia. En los diagramas de Nyquist, los semicírculos con valores de impedancia imaginaria negativos se modelan como combinaciones en paralelo de un resistor y un condensador.

estos electrodos, aunque todos los pasos de reacción descritos previamente [72, 73, 74, 75, 76], e incluso otros diferentes, se deben suceder para reducir el oxígeno en la superficie del cátodo y transportarlo hasta el electrolito.

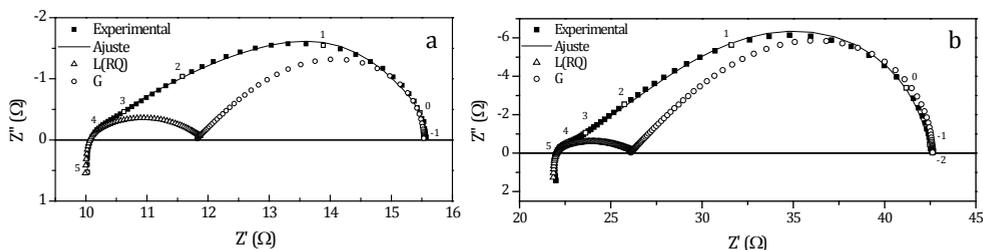


Figura 4.11. Diagramas de Nyquist de los espectros de impedancia de dos electrodos unitarios analizados en una celda simétrica a 650 °C: P1 (a) y S1 (b). El ajuste de los datos experimentales, así como las dos contribuciones se grafican conjuntamente para justificar la bondad del modelado. Los números representan el logaritmo de la frecuencia de cada punto marcado.

Los espectros experimentales de impedancia electroquímica, presentados como cuadrados en los diagramas de Nyquist de la Figura 4.11, pueden describirse como dos contribuciones con formas distintas que ocurren a diferentes rangos de frecuencia: el arco de elevadas frecuencias (triángulos) tiene una forma de semicírculo, mientras que el arco a menores frecuencias (círculos) es un semicírculo simétrico posee una tendencia lineal, con una pendiente de 45° a medida que la frecuencia aumenta.

La contribución a altas frecuencias (Figura 4.11) se asigna a la transferencia de las especies activas de oxígeno (vacantes/iones o átomos adsorbidos) hacia la superficie del electrolito [77, 78, 79, 80]; el medio de transferencia, es decir, el electrodo, ofrece una resistencia (R) ante este movimiento de especies que genera una capacitancia electroquímica (C) en este mismo medio, puesto que la acumulación de cargas, en las interfaces del material de electrodo, crea condensadores locales. Sin embargo, para compensar la rugosidad de los electrodos y la posible uniformidad en las velocidades de reacción o en las energías de activación o en la distribución de corriente, el mejor ajuste se consigue con un elemento de fase constante (Q) en vez de un condensador puro [81]. La descripción matemática del elemento de fase constante (*constant phase element* – CPE – en inglés) se detalla en la Ecuación 4.4:

Ecuación 4.4. Fórmula matemática del elemento de fase constante

$$Q = \frac{1}{Q_0(j\omega)^n}$$

en la que Q_0 se puede asimilar a una capacitancia, pero con unidades de $F \cdot s^{-1}$, y n es un exponente de frecuencia adimensional que indica el grado de desviación respecto del condensador ideal. Cuánto más se acerque a la unidad el valor del exponente, menor será la desviación respecto de un condensador ideal. En el diagrama de Nyquist, la combinación en paralelo de un resistor y un elemento de fase constante sigue modelando un semicírculo; sin embargo su centro está desplazado hacia la parte positiva de la componente imaginaria de la impedancia. Cuanto menor sea el parámetro n , más achatado aparecerá este semicírculo, según se muestra en la Figura 4.12.

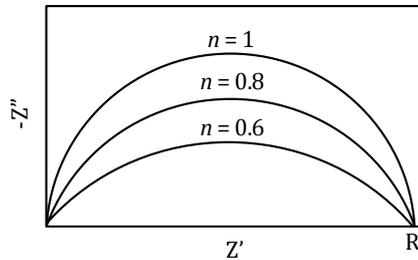


Figura 4.12. Diagrama de Nyquist de la combinación en paralelo de un resistor (de valor constante R) con un elemento de fase constante cuando se varía únicamente el valor del parámetro n .

En el caso $n = 1$, el valor de Q_0 se corresponde con la capacitancia, es decir, el elemento de fase constante es un condensador, y su representación en paralelo con un resistor es un semicírculo perfecto en el diagrama de Nyquist (Figura 4.12); en cualquier otro supuesto (siempre que $n > 0$), el valor de la capacitancia equivalente de un elemento de fase constante se puede obtener mediante la correlación de la Ecuación 4.5 descrita por Fleig [82]:

Ecuación 4.5. Fórmula matemática para calcular la capacitancia equivalente de una combinación en paralelo de un resistor y un elemento de fase constante

$$C = (R^{1-n} \cdot Q_0)^{\frac{1}{n}}$$

en la que se toma en cuenta la resistencia en paralelo con el elemento de fase constante.

Por otra parte, el arco emplazado a menores frecuencias (Figura 4.11), posee una caída lineal a mayores frecuencias de 45° de pendiente combinada con una forma de un semicírculo a menores frecuencias. Esta contribución difiere de la representada por la combinación simple de un resistor y un condensador/CPE [83]. Esta forma tan peculiar que se relaciona con la difusión en estado sólido acoplada a una reacción química superficial que ocurre en el electrodo, en el caso que concurren a la vez los procesos de difusión a través del seno y sobre la superficie del material. Este comportamiento ha sido descrito por Adler [84] para cátodos de SOFC y otros autores para ánodos SOFC [85, 86], y su espectro de impedancia se puede modelar mediante un elemento Gerischer [87] puesto que ambos son matemáticamente isomorfos. La fórmula matemática del elemento Gerischer se describe en la Ecuación 4.6:

Ecuación 4.6. Fórmula matemática del elemento Gerischer

$$Z_G = \frac{Z_0}{\sqrt{j\omega + k_G}}$$

donde Z_0 un parámetro resistivo pero con unidades $\Omega \cdot s^{-1/2}$ y k_G una constante de velocidad de reacción [83, 85, 88] en s^{-1} . Esta constante de reacción corresponde con la de la reacción de reducción del oxígeno que se produce en conductores mixtos iónicos y electrónicos, en los que la difusión competitiva en el seno y sobre la superficie del material ocurren a la vez [85].

Como se observa en la Figura 4.11, los espectros obtenidos directamente de las mediciones de impedancia, se desvían del origen de coordenadas del diagrama de Nyquist. Esta desviación se corresponde con una contribución puramente óhmica. En el estudio de las celdas simétricas sobre electrolitos densos de 20GDC, analizadas en configuración de dos puntos, esta desviación se corresponde con la del electrolito de 20GDC, cuando la temperatura es superior a los 400 °C [89], así como con las pérdidas eléctricas debidas a la colección de electrones en las mallas de platino. Por tanto, dependiendo de las características del electrolito (composición y espesor) y la temperatura, los espectros pueden desviarse del origen en mayor o menor medida. La prolongación de los datos hacia valores positivos de Z'' que ocurre a elevadas frecuencias, está creada por los artificios inductivos del cableado de platino. Una práctica común para poder comparar espectros de electrodos es eliminar la componente real del electrolito y los colectores, y desplazar los datos al origen de coordenadas. Del mismo modo, las variaciones de composición,

espesor y área de los electrodos influirá en los valores de los arcos de la impedancia. Como procedimiento generalizado para comparar espectros de diferentes electrodos, asumiendo un mismo espesor, los valores de impedancia se corrigen por el área activa del electrodo y se elimina la contribución óhmica y la inductiva desplazando los datos al origen de coordenadas sin componentes positivas de la parte imaginaria de la impedancia. La combinación de ambas correcciones hace que en estos nuevos diagramas, el corte de los datos con el eje real Z' a frecuencias muy bajas se asigne a la resistencia de polarización del electrodo R_p en $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Además para las celdas simétricas se divide la resistencia de polarización de electrodo entre dos, debido a que los espectros obtenidos se deben a las contribuciones de los dos electrodos de los que consta la celda, y que en el caso de las celdas simétricas, son idénticos.

Aunando todas las contribuciones y sus equivalencias eléctricas, el circuito equivalente propuesto, para el modelado y el ajuste de todos los datos experimentales obtenidos, es el que se muestra en la Figura 4.13.

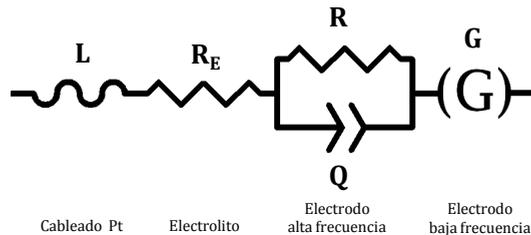


Figura 4.13. Circuito eléctrico equivalente propuesto para ajustar los datos de impedancia de las celdas simétricas. La combinación $LR_E(RQ)G$ permite modelar la respuesta de todos los electrodos.

Como puede observarse en los diagramas de Nyquist de la Figura 4.11, para los dos electrodos analizados, el ajuste del modelo (línea continua) con respecto a los datos experimentales (cuadrados) es muy bueno. La representación de las contribuciones a altas (triángulos) y bajas frecuencias (círculos) se corresponde con la combinación de $L(RQ)$ y G del modelo anterior, respectivamente. La diferente magnitud en la desviación respecto del origen de ambos espectros, con la misma composición de electrolito, se debe a los diferentes espesores del electrolito y las mallas de platino. Podría parecer que los datos de las contribuciones de alta y baja frecuencia por separado no

pueden generar el ajuste mostrado; sin embargo, el valor de cada punto se debe sumar con el homónimo a la misma frecuencia.

4.3.3.1 Parámetros obtenidos del modelado de los espectros de impedancia de celdas simétricas

La resistencia de polarización de los electrodos analizados es un indicativo de la aplicabilidad de estos materiales como cátodos de celdas de combustible: cuanto menor sea el valor de la resistencia del electrodo, menores serán las pérdidas de la celda de combustible que opere con ese cátodo, y mayores serán los valores de densidad de potencia obtenidos. La espectroscopia de impedancia electroquímica permite no sólo obtener el valor de la resistencia de polarización, sino también discernir cuáles son los procesos responsables de ésta y calcular algunos de los parámetros representativos de esos mismos procesos.

Varios son los parámetros que se obtienen del ajuste de los espectros de impedancia electroquímica, contenidos en los elementos de modelado: resistencias, capacitancias y constantes de reacción. La resistencia de polarización total determina el grado de aplicación de este material como cátodo. El análisis pormenorizado de los elementos del ajuste de los espectros identifica los procesos que influyen en esta resistencia de polarización.

Los espectros de impedancia para los electrodos analizados en celdas simétricas tiene la característica de que las contribuciones a menores frecuencias, modeladas con el elemento Gerischer, es la que predomina frente a las de mayores frecuencias. Por tanto, el comportamiento de estos electrodos está gobernado por la reacción de reducción del oxígeno y su difusión, cuando el transporte de especies activas ocurre por la superficie y a través del material.

El elemento Gerischer, descrito por el modelo ALS (Adler-Lane-Steele) representa la competición existente para la difusión del oxígeno tras su reducción en el electrodo: la difusión superficial de especies activas de oxígeno y la existente a través del seno del material compiten y están acopladas por medio de los procesos superficiales de intercambio. En la Figura 4.14 se representa el esquema de reacciones de un electrodo que puede llevar a una respuesta tipo ALS en espectroscopia de impedancia.

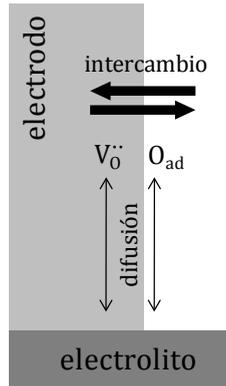


Figura 4.14. Esquema de las reacciones de un electrodo cuya respuesta de espectroscopia de impedancia es un elemento de Gerischer [85].

Según el desarrollo de Adler [84], la fórmula que modela esta combinación de reducción-difusión es la mostrada en la Ecuación 4.7, análogo a la presentada por la Ecuación 4.6 para el elemento Gerischer:

Ecuación 4.7. Fórmula matemática del elemento Adler-Lane-Steele

$$Z_{ALS} = R_{chem} \sqrt{\frac{1}{1 + j\omega t_{chem}}}$$

donde el valor de R_{chem} designa la resistencia característica de la reacción de reducción del oxígeno y t_{chem} es la constante de tiempo característica, requerida para la formación y difusión de las vacantes de oxígeno desde la interface electrodo/gas, a través del electrodo, hacia la interface electrodo/electrolito [90], es decir, es el tiempo de relajación relacionado con el proceso químico de difusión en estado sólido y el intercambio superficial de O_2 [84].

La relación que existe entre la Ecuación 4.6 y la Ecuación 4.7 es un formalismo matemático: basta dividir el numerador y el denominador de la raíz cuadrada de Z_{ALS} por t_{chem} . La equivalencia de los parámetros de ambos procesos se presenta en la Ecuación 4.8

Ecuación 4.8. Relación matemática entre los parámetros del elemento Gerischer y los del modelo propuesto por Adler-Lane-Steele

$$t_{\text{chem}} = \frac{1}{k_G}$$

$$R_{\text{chem}} = \frac{Z_0}{\sqrt{k_G}}$$

Según se describe en la metodología para modelar los fenómenos de los cátodos conductores mixtos de iones y electrones, los coeficientes t_{chem} y R_{chem} están relacionados con los parámetros intrínsecos del material ligados con este acoplamiento entre la reacción superficial y la difusión del oxígeno en el material [84]. Trasladando esto, con las relaciones de la Ecuación 4.8, a los parámetros que describen el elemento Gerischer, se pueden obtener (Ecuación 4.9) las siguientes relaciones:

Ecuación 4.9. Propiedades de la reacción superficial y de la difusión a partir de los parámetros de la ecuación del elemento Gerischer

$$k_G = \frac{\Gamma A k c_i}{(1 - \varepsilon) c_v}$$

$$Z_0 = \frac{RT}{2c_i F^2} \sqrt{\frac{\Gamma \tau c_i}{(1 - \varepsilon) c_v D_i}}$$

De estas ecuaciones se puede extraer una relación directa entre los parámetros del elemento de Gerischer (análogos a los descritos por Adler) con los coeficientes de intercambio superficial (k) y de difusión (D) del oxígeno, es decir, $k_G \propto k$ y $Z_0 \propto D^{-2}$.

Según el modelo electroquímico descrito para el comportamiento de estos materiales de cátodo, la reacción de reducción del oxígeno va seguida de una difusión hacia el electrolito. Esta difusión puede darse a lo largo de la superficie del electrodo o a través del seno del material. Ambos tipos de difusión, por tanto, se dan lugar en este tipo de materiales.

En el caso que la reacción de intercambio de oxígeno sea rápida, la consecuente incorporación de los iones oxígeno al seno del material será inmediata. La difusión del oxígeno a través del material se convierte entonces

en la etapa limitante (más lenta) lo que produce una acumulación de oxígeno iónico en el seno del cátodo. Esta acumulación de cargas se cuantifica en valores de capacitancia cercanos a 10^{-6} F·cm⁻², resultando una capacitancia verdaderamente interfacial, como se describe para electrodos conductores mixtos de iones y electrones [73, 74].

Por el contrario, si esta reacción de intercambio está más limitada (más lenta) o la formación de especies adsorbidas es muy rápida, la incorporación de oxígeno al seno del material resultará más costosa y las especies oxígeno adsorbidas se acumularán en la superficie porosa del electrodo. Esta acumulación en la superficie del electrodo puede llevar a una difusión superficial de las especies activas de oxígeno hacia la interface con el electrolito, generando entonces valores de capacitancia $\sim 10^{-3}$ F·cm⁻² que se atribuyen a procesos pseudocapacitivos [91] descritos para electrodos de Pt aplicados sobre electrolitos de YSZ.

Cuando la fenomenología de intercambio está más equilibrada, las especies activas de oxígeno difunden hacia el electrolito por ambas vías, y la capacitancia observada se encuentra entre los valores límite descritos anteriormente.

En lo que respecta a la resistencia de la contribución a elevadas frecuencias, se relaciona con el transporte de cargas de la superficie del electrodo al electrolito: el valor de la resistencia respecto de la resistencia de polarización total es un indicativo de la importancia de ese proceso en total de la actividad electrocatalítica.

4.3.4 Espectros de impedancia de celdas completas

La espectroscopia de impedancia electroquímica también se puede utilizar para observar los procesos que concurren en una celda de combustible completa. Los procesos que en ella se dan no están del todo definidos y se hallan ciertas discrepancias [92, 93, 94] en la literatura. Sin embargo, la influencia de ambos electrodos en el espectro de impedancia de las celdas completas puede observarse cambiando selectivamente las condiciones de operación. La influencia del electrolito no se estudiará debido a que a esas temperaturas y espesores la principal contribución es debida a la una resistencia óhmica (impedancia con solo componente real).

Hasta cinco contribuciones de electrodo se han descrito en los espectros de impedancia de celdas completas, funcionando con hidrógeno y aire. Estos procesos están relacionados con la difusión del gas, la conversión del gas, transferencia de carga en el ánodo de Ni-YSZ, transferencia de las especies activas de oxígeno y la difusión acoplada a la reacción química en el cátodo. Varios de estos procesos tienen constantes de tiempo similares y aparecen solapados en los espectros de celdas completas dependiendo de la composición de los electrodos y la configuración de las celdas. Mediante el montaje experimental utilizado no se pueden llegar a cuantificar estas contribuciones ni su grado de influencia. Las condiciones ambientales son, entonces, determinantes para evaluar la influencia cualitativa de cada una de las contribuciones. La variación ^[94] de la presión parcial del combustible o del aire de cada una de las cámaras modificará únicamente los procesos del ánodo o del cátodo, respectivamente. Cambios en la corriente demandada a la celda producen variaciones en la impedancia de cada uno de los procesos de la celda de combustible ^[95].

La comparativa entre las diferentes celdas con cátodos diferentes puede servir como determinación de los procesos catódicos que se mejoran al utilizar cátodos cuya composición posee menor resistencia de polarización.

4.4 Influencia de la incorporación de bario en diferentes perovskitas basadas en la composición $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (M = La, Pr, Sm)

4.4.1 Caracterización estructural

Los distintos materiales sintetizados, para determinar la influencia de la combinación binaria de bario y un lantánido en la resistencia de polarización de electrodo para la reacción de reducción del oxígeno, se enumeran en la Tabla 4.4, donde se detallan tanto la estequiometría del compuesto $(M_{1-x}Ba_x)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ como su correspondiente nomenclatura, además de los valores del radio iónico promedio teórico de la posición A y el valor del parámetro de red pseudocúbico. El radio iónico promedio (teórico) de la posición A de la perovskita de estudio \bar{r}_A , se corresponde con el resultante de ponderar estequiométricamente los radios iónicos de los lantánidos Ln^{+3} en la posición M, del Ba^{+2} y del Sr^{+2} según la relación $(M_{1-x}Ba_x)_{0.58}Sr_{0.4}$.

Tabla 4.4. Listado de las composiciones sintetizadas, su nomenclatura, el valor del radio iónico medio en la posición A (\bar{r}_A) y el parámetro de red pseudocúbico (a')

Composición	Nomenclatura	\bar{r}_A (Å)	a' (Å)
$La_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	L1	1.221	3.876
$Pr_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	P1	1.192	3.869
$Sm_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	S1	1.151	3.850
$Ba_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	B1	1.366	3.986
$La_{0.29}Ba_{0.29}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	L0.5B0.5	1.293	3.893
$La_{0.435}Ba_{0.145}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	L0.75B0.25	1.257	3.890
$Pr_{0.29}Ba_{0.29}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	P0.5B0.5	1.279	3.891
$Pr_{0.435}Ba_{0.145}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	P0.75B0.25	1.235	3.875
$Sm_{0.29}Ba_{0.29}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	S0.5B0.5	1.259	3.891
$Sm_{0.435}Ba_{0.145}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	S0.75B0.25	1.205	3.865

Teniendo presente el diseño composicional de la Figura 4.10, este estudio binario se corresponde con los puntos contenidos en los vértices y las aristas del tetraedro, como muestra la representación de la Figura 4.15.

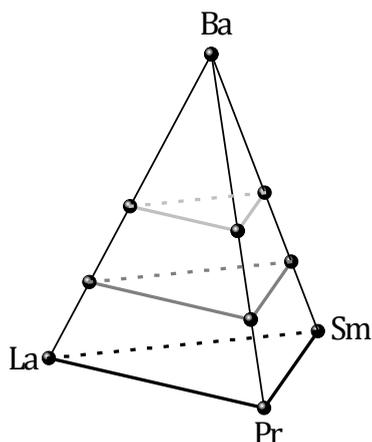


Figura 4.15. Descripción de las 10 composiciones correspondientes a la Tabla 4.4 en el tetraedro composicional marcadas como puntos

Los difractogramas registrados a temperatura ambiente de las composiciones con un único elemento en la posición M, las unitarias L1, P1, S1 y B1, se presentan en la Figura 4.16. Tras un proceso de calcinación a 1000 °C se obtiene la fase perovskita para los diferentes cationes empleados. Los picos de difracción marcados en las composiciones S1 y B1, se deben a la pequeña contribución de algunos dominios con perovskitas de simetrías ortorrómbica [7, 26, 70] y hexagonal [27, 69], respectivamente. Pese a que estas simetrías aparecen generalmente durante el proceso de enfriamiento tras la síntesis a elevada temperatura, evolucionan hacia la simetría cúbica tras el tratamiento a mayor temperatura durante el proceso de sinterización de los electrodos, como se ha corroborado en para el análisis preliminar (Figura 4.2). Por su parte, la composición L1 presenta picos de una pequeña impureza correspondiente a la espinela CoFe_2O_4 .

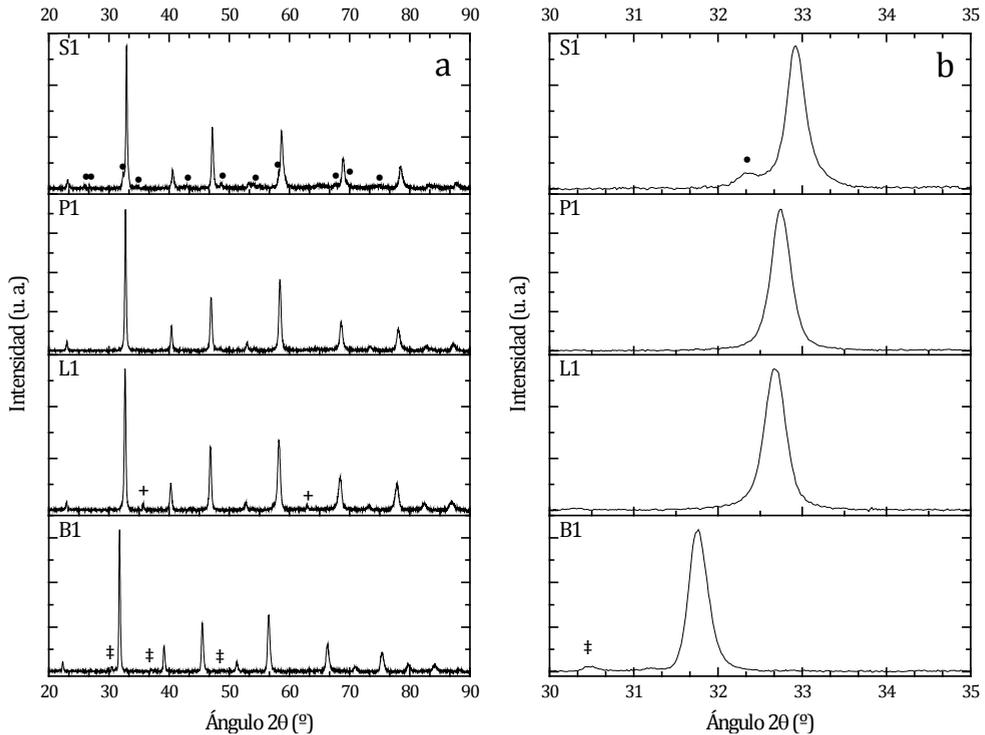


Figura 4.16. Difractogramas de los compuestos unitarios $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ ($M = Ba, La, Pr, Sm$) con sólo un componente en la posición M (a) y una ampliación de los mismos difractogramas en el rango $30-35^\circ$ (b). La leyenda es la nomenclatura de la composición para la que se ha obtenido cada difractograma. Los símbolos sobre los picos de difracción diferentes de la perovskita cúbica corresponden a las simetrías ortorrómbica (•) y hexagonal (‡) y a la espinela $CoFe_2O_4$ (+)

En la ampliación mostrada en la Figura 4.16.b, se puede observar cómo el tamaño del catión empleado en la posición M influye en las dimensiones de la celda unidad de la perovskita, produciéndose un desplazamiento de los picos de difracción: cuánto mayor es el tamaño de la celda unidad, más se desplazan los picos de difracción hacia ángulos 2θ menores.

Según el desplazamiento de los picos hacia ángulos 2θ más bajos de la Figura 4.16.b, la composición B1 posee una red cristalina con una celda unidad mayor que las basadas en lantánidos. El gran radio iónico [37] del catión Ba^{+2} (1.66 Å) en coordinación 12, genera una celda unidad mayor que la que se obtiene, por ejemplo, para la composición L1, en la que el radio iónico del La^{+3} , en la misma posición de red que el bario, es 1.36 Å. Este hecho se constata al comparar los

parámetros pseudocúbicos de la Tabla 4.4 para estas dos composiciones: 3.986 Å para B1 y 3.876 Å para L1.

Al comparar los difractogramas de las composiciones unitarias basadas en lantánidos, se observa que el desplazamiento hacia ángulos más bajos sigue el orden $L1 < P1 < S1$. Igualmente, al comparar los valores del parámetro pseudocúbico de la Tabla 4.4 siguen la misma ordenación y se corresponden con los calculados en [96]. Los valores de radio iónico [37] de los cationes La^{+3} y Sm^{+3} son 1.36 y 1.24 Å respectivamente; sin embargo no se describe, en esa base de datos, el correspondiente al del catión Pr^{+3} en coordinación 12. La ordenación previa sugiere que el compuesto P1 y, recíprocamente, el valor del radio iónico del catión Pr^{+3} deberían encontrarse entre los de lantano y samario. Además la evolución del radio iónico de los lantánidos viene determinado por su número atómico según describe la contracción de los lantánidos [97]. Esta observación experimental se confirma en otros ensayos [7] en los que se ha utilizado un radio iónico para el Pr^{+3} de 1.31 Å.

La ordenación obtenida para los compuestos unitarios de lantánidos, sugiere que el praseodimio y el samario, en las composiciones P1 y S1 respectivamente, deben estar, mayoritariamente, en su estado de oxidación +3. Un estado de oxidación mayor para el praseodimio (Pr^{+4}) o menor para el samario (Sm^{+2}) produciría un cambio tanto en (i) el ángulo de difracción de los picos del difractograma de rayos X como (ii) localmente en el estado de oxidación del hierro y el cobalto o en la concentración de vacantes de oxígeno; esto produciría, conjuntamente, cambios en los correspondientes valores de la celda unidad que no concordarían con la ordenación previamente descrita.

La sustitución parcial de los lantánidos por bario en las composiciones $(M_{1-x}Ba_x)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ produce un aumento generalizado en el valor calculado del parámetro a' respecto al de las composiciones unitarias, como muestra la Tabla 4.4. Estas composiciones binarias con contenidos variables de bario poseen radios iónicos promedio más grandes. Consecuentemente, se observa un desplazamiento hacia ángulos 2θ menores de los difractogramas de todos los compuestos basados en bario y un lantánido, respecto de los unitarios sólo con lantánidos. Esto se muestra en la Figura 4.17, donde se representa únicamente la ampliación de la zona de ángulos 2θ de 30 a 35° de los difractogramas. Cuanto mayor es la cantidad de bario que se introduce, mayor resulta el radio iónico promedio, mayor es la red cristalina resultante y más se desplazan los picos de difracción hacia menores ángulos 2θ .

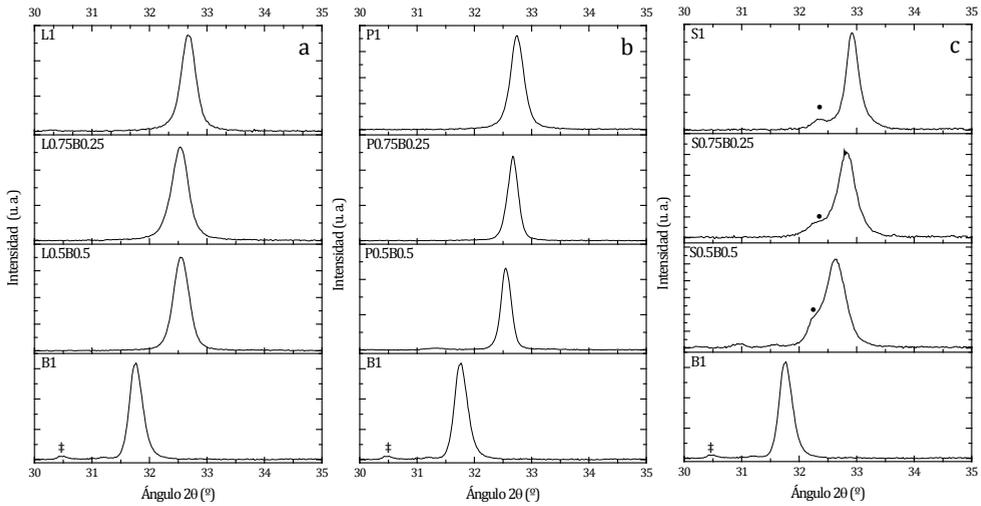


Figura 4.17. Ampliación de los difractogramas de los compuestos binarios lantánido-barario, para el rango de 30 a 35°. La leyenda es la nomenclatura de la composición para la que se ha obtenido cada difractograma. Los símbolos sobre los picos de difracción diferentes de la perovskita cúbica corresponden a las simetrías ortorrómbica (•) y hexagonal (#).

La ampliación de los difractogramas de la Figura 4.17 muestra que la adición de bario en estas composiciones binarias no resulta en la formación de la simetría hexagonal. Sin embargo, la simetría ortorrómbica aparece en los compuestos basados en samario. El aumento del contenido en bario produce un desplazamiento de los difractogramas hacia ángulos 2θ menores, influenciados por el radio iónico del catión Ba^{+2} .

Por tanto, como cabría esperar, existe una relación entre el tamaño de la celda unidad de la red cristalina y el tamaño de los cationes en la posición A de la perovskita.

En la Figura 4.18 se compara el radio iónico promedio teórico de la posición A con el valor del parámetro de red pseudocúbico calculado a partir de los difractogramas. A medida que se combina un lantánido con un mayor contenido en bario en la misma estructura, su radio iónico promedio teórico de la posición A aumenta, y así lo hace también su parámetro de red.

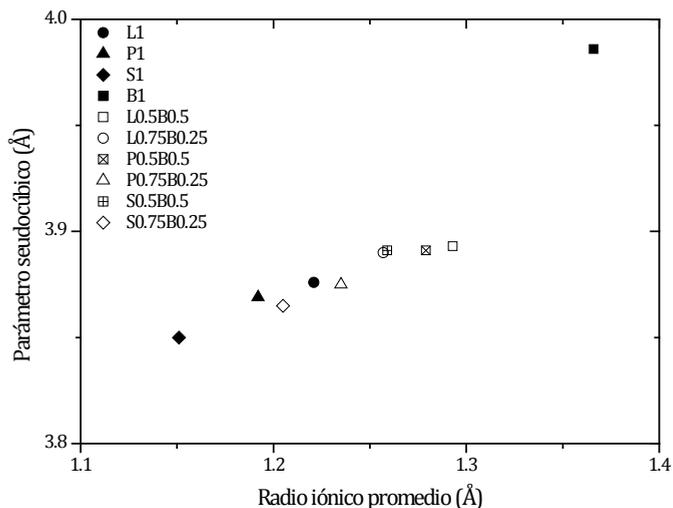


Figura 4.18. Representación del parámetro pseudocúbico a' calculado a partir de los difractogramas con el valor del radio iónico promedio teórico de la posición A.

Sin embargo, la tendencia parece no mantener la linealidad con respecto al valor del radio iónico del Ba^{+2} , pues la composición B1 con el mayor valor de \bar{r}_A presenta un parámetro pseudocúbico muy superior al esperado. Además, para los compuestos con 50% molar de bario, su parámetro a' no es tan grande como el que se esperaría según su radio iónico promedio teórico de la posición A. Por tanto, la determinación del parámetro de celda según los elementos de la posición A, puede servir como indicador de la tendencia esperada. No obstante, la capacidad de estos materiales, tanto para adecuar el estado de oxidación de la posición B o incrementar la concentración de vacantes de oxígeno, será los que verdaderamente determinarán el tamaño final de la celda unidad.

4.4.2 Microestructura de los electrodos

En la Figura 4.19 se muestran diferentes micrografías SEM de la sección transversal de los electrodos unitarios tras su análisis como celdas simétricas. La diferencia de tamaño de partículas entre la composición B1 (Figura 4.19.a) respecto de las de los lantánidos (Figura 4.19.b-d) queda patente tras su calcinación a 1060 °C. Como se ha comentado, las composiciones basadas en bario presentan, generalmente, una elevada sinterabilidad, y la temperatura durante su procesado no debe superar los 1150 °C porque podrían llegar a

fundirse, como se ha descrito, por ejemplo, para el BSCF [98]. El electrodo de composición B1 sigue este comportamiento, similar al descrito para el Ba68, pues presenta una microestructura de granos densificados y gruesos, como se observa en la Figura 4.19.a. Comparativamente, las partículas del electrodo del material B1 son mucho más grandes que las que corresponden a las de los compuestos primigenios con lantánidos (Figura 4.19.b-d). El aumento en el tamaño de la celda unidad de la red cristalina de los compuestos con bario provoca un mayor crecimiento de las partículas tras la sinterización, como se ha descrito para otros compuestos relacionados [99].

Por otro lado, las diferencias microestructurales de los electrodos de las composiciones unitarias de lantánidos (Figura 4.19.b-Figura 4.19.d) son mínimas. Estos electrodos presentan una estructura altamente porosa formada por partículas pequeñas de perovskitas aglomeradas. Existe no obstante un grado mayor de sinterización del electrodo L1 (Figura 4.19.b), despreciable si se comparara con la de la composición B1 (Figura 4.19.a).

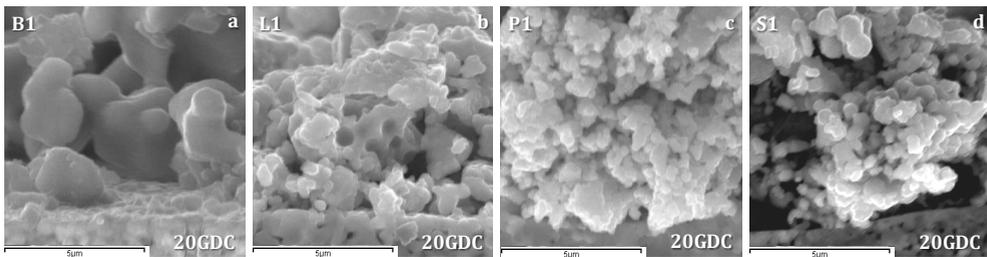


Figura 4.19. Micrografías SEM de los electrodos de los materiales unitarios, tras su calcinación a 1060 °C, sobre electrolitos de 20GDC: B1 (a), L1 (b), P1 (c) y S1 (d). La escala representa a 5 µm.

La combinación de lantánidos y bario en la misma posición M de la perovskita parece inhibir el crecimiento de los granos como ya se ha descrito para la perovskita BaTiO_3 [100]. La Figura 4.20 muestra las diferencias en porosidad y microestructura de los electrodos de las celdas simétricas al reemplazar parcialmente el lantánido por bario. La adición de bario hace que los granos sean ligeramente más grandes que los de los unitarios sin bario (Figura 4.19.b-d). Además, el compuesto L0.75B0.25 presenta granos ligeramente más sinterizados que sus homólogos con praseodimio y samario, en línea con lo descrito para estos elementos en las composiciones unitarias.

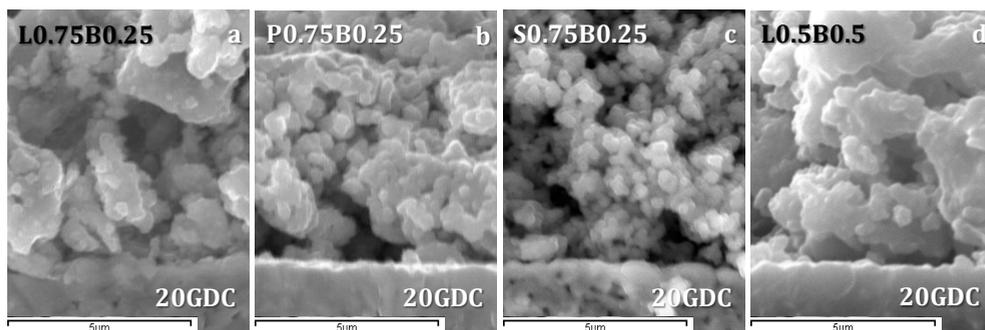


Figura 4.20. Micrografías SEM de los electrodos de los materiales con diferentes grados de sustitución por bario, tras su calcinación a 1060 °C, sobre electrolitos de 20GDC: L0.75B0.25 (a), P0.75B0.25 (b), S0.75B0.25 (c) y L0.5B0.5 (d). La escala representa a 5 μm .

Un mayor contenido en bario (Figura 4.20.d) en la estructura del electrodo tampoco genera electrodos tan sinterizados como los correspondientes a la composición B1 (Figura 4.19.a); sin embargo, las partículas del electrodo L0.5B0.5 son similares a las obtenidas para el electrodo binario de lantano-bario L0.75B0.25 (Figura 4.20.a) y mayores que los análogos de praseodimio y samario (Figura 4.20.b-c). La sinterabilidad, por tanto, parece estar ligada con la interacción entre los diferentes elementos de la posición M, más que en la presencia de bario. Consecuentemente, la combinación de bario y algún lantánido en la misma posición de la perovskita, inhibe parcialmente el crecimiento de los granos respecto de las composiciones basadas únicamente en bario.

4.4.3 Caracterización electroquímica de celdas simétricas

4.4.3.1 Cátodos binarios de lantano-bario

Los análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica de celdas simétricas de los compuestos unitarios L1 y B1 revelaron que el L1 posee una menor resistencia de polarización para la activación del oxígeno que el B1 para cualquier temperatura estudiada (450-650 °C). Este mismo comportamiento se observó con las densidades de potencia de las celdas La68 y Ba68. Pese a que se ha descrito el material BSCF como poseedor de unas características electrocatalíticas mejoradas ^[13], las diferencias de composición, que hacen variar su conductividad, y la sinterabilidad son las causantes de

estas discrepancias, como en el caso de las celdas completas. Por su parte, la resistencia de polarización de electrodo de la composición L1 se ajusta a los valores citados en la literatura ^[13] para el LSFC. La Figura 4.21 muestra la menor resistencia de polarización del electrodo L1 respecto del B1 a 500 y 650 °C, tomadas como dos temperaturas ejemplo. Asimismo, en la Figura 4.21 se observa que el electrodo B1 presenta unos espectros de impedancia con las dos contribuciones muy separadas. Por el contrario, los espectros de impedancia del electrodo L1 son el resultado de las dos contribuciones muy solapadas: en la ampliación de la Figura 4.21 se aprecia que el espectro del electrodo L1 no es un único semicírculo y el ajuste al modelo de la Figura 4.13 se sigue manteniendo.

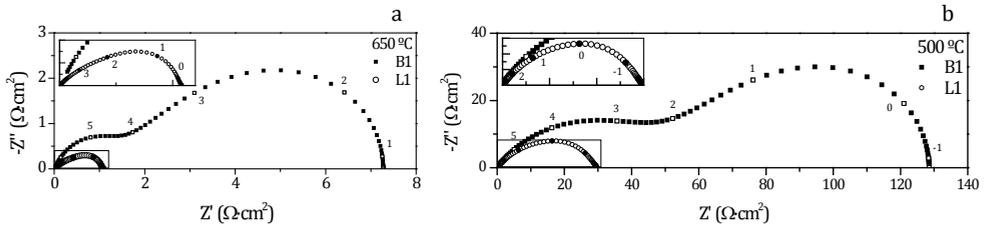


Figura 4.21. Diagramas de Nyquist de los espectros de impedancia para las composiciones L1 y B1 a dos temperaturas diferentes. Los valores numéricos representan el logaritmo de la frecuencia para los datos señalados.

La combinación de lantano y bario, en la misma estructura, permite obtener unos electrodos con una inesperadamente reducida resistencia de polarización para todas las temperaturas estudiadas. Esta reducción en el valor de R_p se observa en la Figura 4.22 donde se comparan los valores obtenidos para los compuestos de lantano-bario en una configuración tipo Arrhenius. La reducción en los valores de la resistencia de polarización de los electrodos binarios de lantano y bario se hace más notable cuanto menor es la temperatura. Concretamente, la resistencia de polarización de la composición L0.5B0.5 a 500 °C es cinco veces menor que la que se obtiene para la composición L1 a la misma temperatura (6.46 frente a 29.84 $\Omega \cdot \text{cm}^2$).

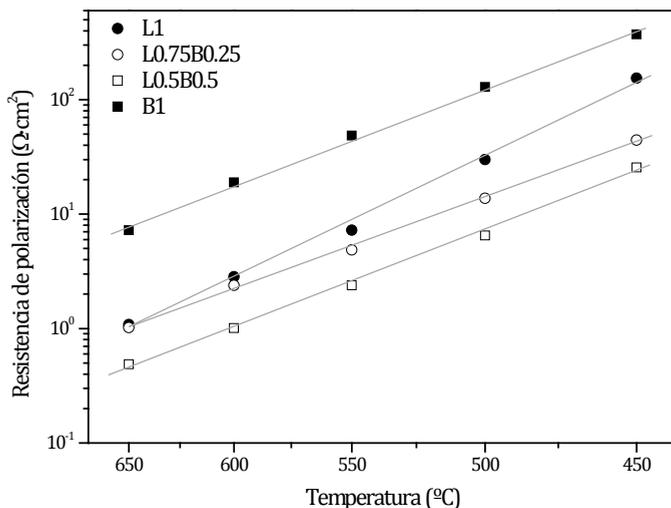


Figura 4.22. Gráfico en configuración Arrhenius de los valores de resistencia de polarización de los electrodos con composiciones basadas en lantano y bario y sus mezclas. Las líneas son el resultado del ajuste lineal de los datos.

La composición con mayor contenido de bario L0.5B0.5 tiene la menor resistencia de polarización en todo el rango de temperaturas de la Figura 4.22. Este hecho no es el que cabría esperar si la combinación de lantano y bario en la estructura fuera la mera adición lineal de sus propiedades. Esto implica la generación de efectos cooperativos.

La Figura 4.23 muestra el diagrama de Nyquist a 650 °C para las cuatro celdas simétricas con electrodos que contienen lantano y bario. La ampliación constata la reducción del valor de la resistencia de polarización al combinar lantano y bario, así como que los espectros de las nuevas composiciones binarias siguen manteniendo las dos contribuciones, aunque los valores de las frecuencias a los que tienen lugar varíen.

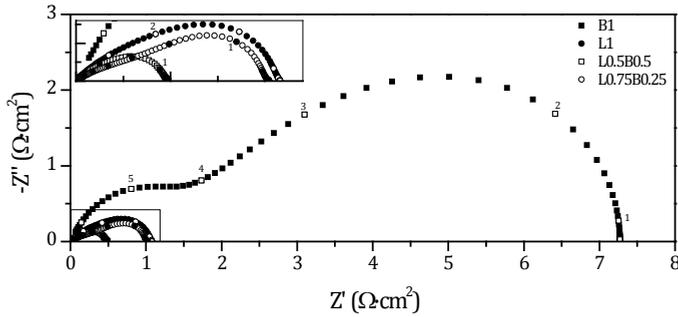


Figura 4.23. Diagrama de Nyquist de los espectros de impedancia a 650 °C de los compuestos L1, B1 y las mezclas binarias lantano-bario. Los valores numéricos representan el logaritmo de la frecuencia para los datos señalados.

La incorporación de Ba^{+2} en la estructura basada en lantano favorece, como se ha observado, un mayor tamaño de la celda unidad, puesto que el valor del parámetro a' prima calculado es mayor (Tabla 4.4). Por otra parte, la adición del catión divalente a esta composición con lantano puede incrementar la concentración de vacantes y/o modificar, ligeramente, el estado de oxidación de los elementos de la posición B hierro y cobalto. Por tanto, la movilidad del mayor número de vacantes es mayor y la presencia de centros activos básicos en la superficie (Ba) incrementaría la adsorción y difusión superficial de las especies $\text{O}_2/\text{O}^\times$.

4.4.3.2 Cátodos binarios de praseodimio-bario y de samario-bario

Las composiciones basadas en praseodimio y samario se comportan de manera similar, respecto de la evolución de la resistencia de polarización, cuando el lantánido se sustituye parcialmente por bario. La incorporación de pequeñas cantidades de bario en los compuestos P1 y S1 reduce significativamente la resistencia de polarización respecto de los compuestos sin bario, como también ocurre con las mezclas lantano-bario. Además, también parece existir una cantidad de bario óptima que minimiza la resistencia de polarización de los electrodos binarios. Para los compuestos con samario y praseodimio, esta cantidad óptima de bario, está alrededor del 25% molar, como se muestra en la Figura 4.24. Este comportamiento es diferente del observado para las composiciones binarias La-Ba, en las que la

composición con menor resistencia de polarización era aquella con el 50% molar de sustitución por bario.

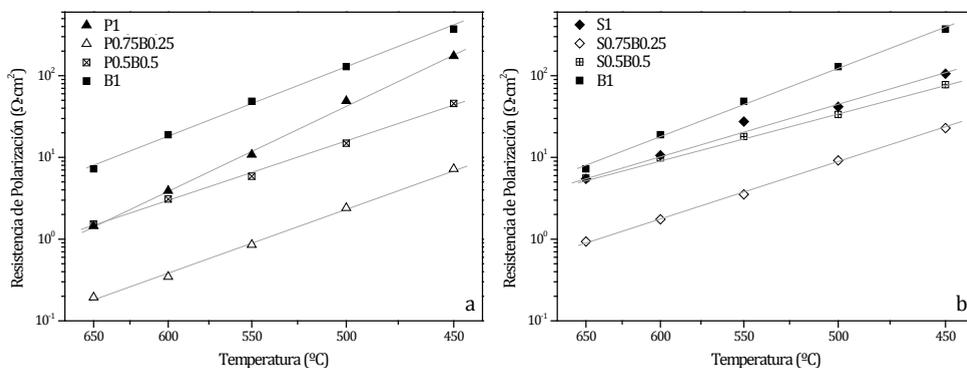


Figura 4.24. Gráficos en configuración Arrhenius de los valores de resistencia de polarización de los electrodos con composiciones binarias de praseodimio y bario (a) y de samario y bario (b). Las líneas son el resultado del ajuste lineal de los datos.

Pese a que los efectos de la adición de bario en la resistencia de polarización para los compuestos basados en praseodimio y samario, son análogos, las mezclas binarias Pr-Ba permiten obtener resistencias de polarización menores que las obtenidas con las mezclas equivalentes Sm-Ba. La capacidad de activación del oxígeno del praseodimio parece ser mejor que la del samario [101], sobre todo a elevadas temperaturas.

4.4.4 Impacto en la energía de activación de electrodo

Mediante la sustitución parcial de los lantánidos (Ln) de las perovskitas $\text{Ln}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ por bario se obtienen electrodos con menor resistencia de polarización que los no sustituidos. Esta reducción en el valor de R_p va acompañada de una reducción de la energía de activación, como se muestra en la Figura 4.25.

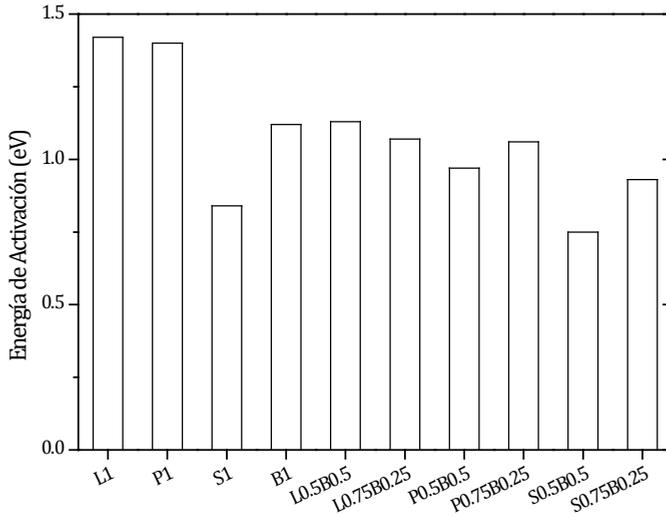


Figura 4.25. Energías de activación para todos los electrodos unitarios y binarios de lantánidos y bario analizados.

La energía de activación resultante de las combinaciones binarias lantánido-bario es similar a la que se obtiene para el compuesto unitario B1. Por consiguiente, la adición de bario, incluso en pequeñas proporciones, resulta en una sistemática reducción de la energía de activación de los nuevos electrodos hasta valores cercanos a 1.1 ± 0.2 eV. Sin embargo, si el material unitario presenta ya de por sí una baja energía de activación, como el compuesto S1, la adición de bario tiene un impacto más moderado en la reducción de la energía de activación. En este supuesto, los compuestos basados en samario y bario se postulan como unos cátodos interesantes para temperaturas intermedias, debido a la baja energía de activación, unida a una considerable reducción en la resistencia de polarización (Figura 4.24.b).

4.4.5 Electrodo con mejor comportamiento electroquímico

Se ha asignado ^[84] que los procesos que limitan la electrocatálisis en estos cátodos son dos, uno relacionado con la transferencia de carga y otro con el intercambio superficial y transporte del oxígeno, como se plantea en el ajuste de los espectros de impedancia de la sección 4.3.3. El interés suscitado en añadir bario a la estructura de las perovskitas radica, principalmente, en el incremento de la conductividad iónica, al generar una red cristalina más

grande, con mayor número de vacantes, y poseer centros más básicos que favorezcan las reacciones superficiales, a la vez que se modifica el estado de oxidación del hierro y el cobalto, cambiando su actividad redox intrínseca. Del mismo modo, la relativa pequeña cantidad de bario capaz de generar una notable reducción en la resistencia de polarización, podría minimizar los efectos negativos de la estabilidad de los electrodos con alto contenido en bario, como el BSCF, en atmósferas que contengan CO_2 [102].

Según la naturaleza del lantánido, la influencia en el comportamiento del electrodo debido al reemplazamiento por bario es diferente.

El lantano no puede variar su estado de oxidación bajo ninguna condición ambiental (presión parcial de oxígeno o temperatura). Su sustitución por un catión divalente como el Ba^{+2} produce un incremento de la conductividad iónica y la mejora de las propiedades electrocatalíticas. La presencia de bario en esta estructura permite generar un mayor número de vacantes de oxígeno y una red cristalina de mayor tamaño, sitios activos más básicos y modifica, de alguna manera, el entorno electrónico local de los cationes hierro y cobalto, que poseen también propiedades catalíticas intrínsecas. Las evidencias experimentales sugieren que cuánto más bario se introduce en la estructura, reduciendo el porcentaje de lantano, menor es la resistencia de polarización obtenida. La significativa reducción de la energía de activación de los nuevos electrodos binarios, indica una mejora de la combinación de los procesos de la reacción superficial con los de la difusión.

Por el contrario, el praseodimio y el samario son cationes trivalentes con capacidad para adoptar un estado de oxidación diferente de +3 cuando se someten a un estímulo eléctrico, térmico o de variación de la concentración gaseosa. Esto habilita la creación de pares redox locales que participan en los mecanismos de adsorción y reducción del oxígeno y que favorecen la conductividad eléctrica; asimismo, también estabilizan la red cristalina bajo diferentes temperaturas y condiciones ambientales. Sin embargo, al reemplazar parcialmente estos lantánidos por un gran catión divalente como el Ba^{+2} , la estabilización de la red cristalina se realizará, preferiblemente, generando un mayor número de vacantes de oxígeno. Las diferencias de radios iónicos permitirían unas longitudes mayores de los enlaces O-Ln y O-Sr y una presumible mayor movilidad de oxígeno [103]. Sorprendentemente, los menores valores de resistencia de polarización se obtienen para contenidos relativamente bajos de bario (25% molar), mientras que una mayor

sustitución produce un aumento de la resistencia de polarización. Probablemente, la elevada actividad electrocatalítica de los elementos praseodimio y samario para la activación del oxígeno, compite con la generada con la introducción de bario para mejorar los mecanismos de reducción del oxígeno en estos cátodos.

Los valores de los electrodos binarios con menores resistencias de polarización se comparan conjuntamente con los unitarios en la Figura 4.26.

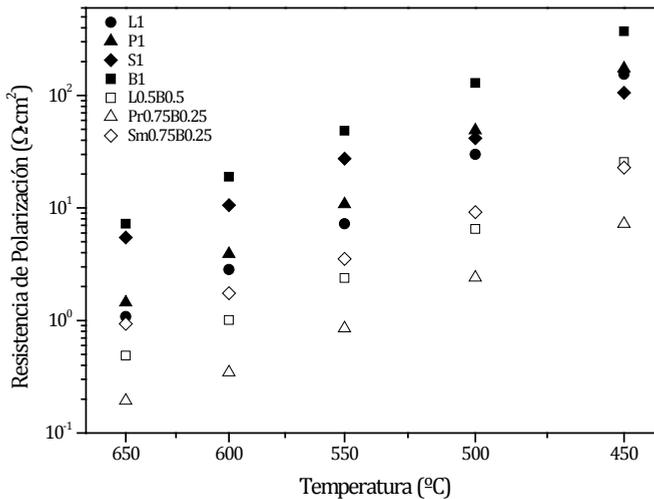


Figura 4.26. Gráfico en configuración Arrhenius de los valores de resistencia de polarización de los electrodos de composiciones unitarias y binarias con menores resistencias de polarización.

Los menores valores de resistencia de polarización se obtienen para el electrodo de composición P0.75B0.25. La elevada actividad electrocatalítica del praseodimio para la reducción del oxígeno, se suma a la elevada conductividad iónica y propiedades catalíticas de las perovskitas basadas en bario. Similarmente, el compuesto L0.5B0.5 muestra también valores bajos de R_p , poniendo de manifiesto los efectos cooperativos generados al combinar el LSFC, un buen electrocatalizador para la reducción del oxígeno, con el BSCF, mejor conductor iónico.

Pese a que la mejor composición de las mezclas binarias samario-bario no parece tener, comparativamente, bajos valores de resistencia de polarización, el comportamiento del cátodo S0.75B0.25 resulta interesante por varias razones: (i) la sustitución parcial del samario por bario reduce la resistencia

de polarización del compuesto final por debajo incluso de la composición L1, aún cuando el electrodo primigenio S1 se ha medido como un electrodo que comparativamente se comporta peor; (ii) la inclusión de un elemento con propiedades catalíticas y capaz de cambiar de estado de oxidación en determinadas condiciones; y (iii) su baja energía de activación, especialmente cuando se compara con el compuesto L0.5B0.5, que hace posible que los valores de R_p de ambas composiciones sean muy similares a la menor temperatura analizada (450 °C).

Sin embargo, la interpretación de la sustitución de la posición M, respecto de la influencia en el comportamiento final como cátodos, no es directa. Por una parte, la diferente ocupación de la posición M resulta en diferentes conductividades relativas, resistencias de polarización, reactividades de electrodo y mecanismos de reacción. Por otro lado, la microestructura del electrodo, la ligazón química con el electrolito de 20GDC y la estabilidad química en atmósferas que contengan CO_2 pueden resultar dramáticamente afectadas por la composición de la perovskita; concretamente esto ocurre en los electrodos cuyo contenido en bario es elevado.

4.4.6 Análisis de los parámetros del modelado

Las capacitancias equivalentes de los arcos de mayores frecuencias de las composiciones de la Tabla 4.4, calculadas según la Ecuación 4.5, se plasman frente a la temperatura en la Figura 4.27.a.

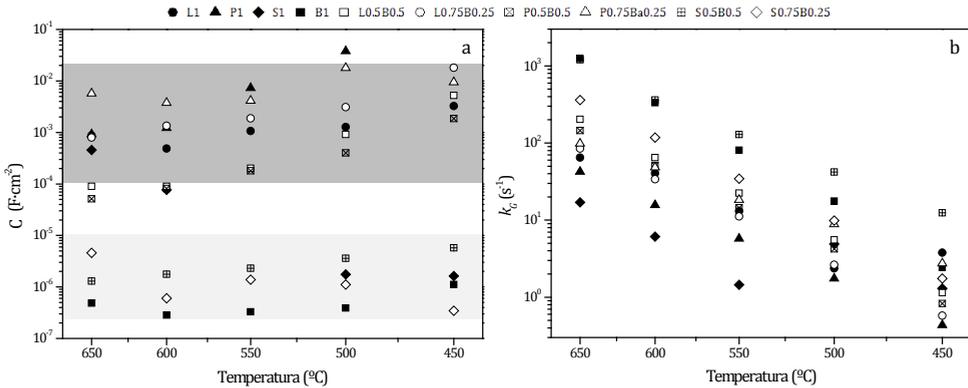


Figura 4.27. Dos de los parámetros del ajuste de circuitos eléctricos equivalente presentados en configuración tipo Arrhenius: (a) capacitancia de los procesos de elevada frecuencia y (b) constante de la velocidad de reacción de los procesos de bajas frecuencias (Gerischer)

Según esta representación, los electrodos pueden separarse en dos grupos, según los valores de la capacitancia equivalente de la contribución a altas frecuencias: los que poseen elevadas capacitancias (10⁻²-10⁻⁴ F·cm²) y aquellos cuyos valores son menores (10⁻⁵-10⁻⁷ F·cm²). Los electrodos enmarcados en el rango de bajas capacitancias, delimitados por la zona sombreada en gris claro de la Figura 4.27.a, son B1 y los basados en samario y bario. Por el contrario, el resto de composiciones poseen valores de capacitancia elevados y se localizan en la zona gris oscura de la Figura 4.27.a.

Por otra parte, la Figura 4.27.b muestra los valores correspondientes a la constante de velocidad de intercambio superficial k_G (Ecuación 4.6), obtenidos del modelado mediante circuitos eléctricos equivalentes de los procesos de bajas frecuencias. Al comparar entre las diferentes composiciones, se pueden encontrar relaciones con los resultados obtenidos para las capacitancias, del mismo modo que se ha explicado en el Capítulo 4.3.3.1. Los mayores valores de k_G se obtienen para los electrodos B1 y los compuestos de samario y bario, que se corresponden con electrodos que muestran unos valores de capacidad verdaderamente interfacial, ya que la difusión de especies oxígeno hacia el electrolito se realiza a través del seno del material. Por el contrario, los valores de k_G son menores para el resto de los compuestos. Y estos electrodos presentan valores de capacitancia correspondientes a los procesos pseudocapacitivos, puesto que la acumulación de especies en la superficie es mayoritaria y genera una difusión superficial.

4.4.7 Influencia de la presión parcial de oxígeno en los espectros de impedancia de celdas simétricas

La variación de la presión parcial de oxígeno del aire se realizó por medio de dilución con argón. Los espectros de impedancia de cuatro composiciones representativas (la de bario y las que poseen menores resistencias de polarización), es decir, B1, L0.5B0.5, P0.75B0.25 y S0.75B0.25, se presentan en la Figura 4.28 a 500 °C bajo diferentes presiones parciales de oxígeno.

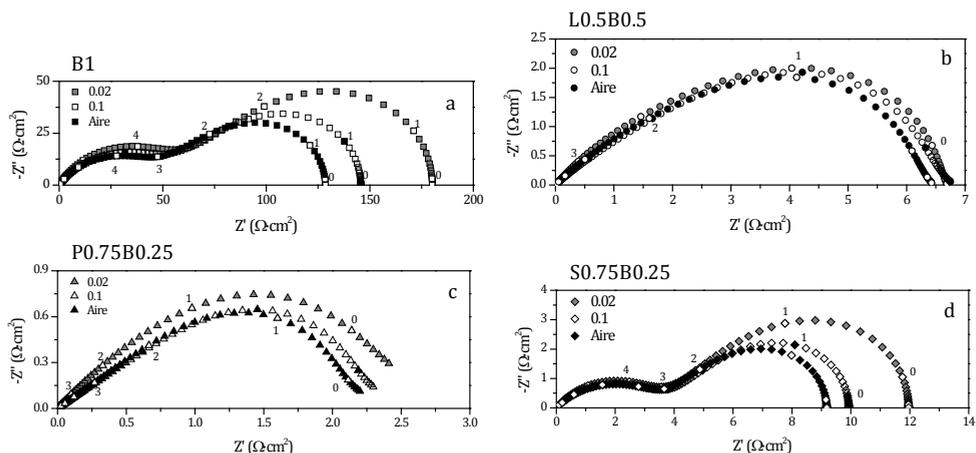


Figura 4.28. Comparativa de la evolución de los espectros de impedancia a 500 °C al variar la presión parcial de oxígeno p_{O_2} para los compuestos (a) B1, (b) L0.5B0.5, (c) P0.75B0.25 y (d) S0.75B0.25. La leyenda indica la presión parcial de oxígeno de cada espectro y los números el logaritmo de la frecuencia de cada punto.

Como se ha constatado en la Figura 4.27, los electrodos B1 y S0.75B0.25 poseen elevadas constantes de intercambio superficial y capacitancias en el rango de la capacitancia verdaderamente interfacial. Al reducir la cantidad de oxígeno presente, la elevada demanda de incorporación a la red de estos materiales se ve limitada. Por tanto, el proceso relacionado con la reducción del oxígeno se vuelve más resistivo, es decir, la contribución del elemento Gerischer de bajas frecuencias tiene una mayor impedancia (Figura 4.28.a, d). Por otra parte, la transferencia de iones a través del electrodo no está limitada por la variación de la presión parcial de oxígeno; por consiguiente, sólo hay ligeros cambios en el arco de bajas frecuencias de ambas composiciones B1 y S0.75B0.25.

Contrariamente, al reducir la presión parcial de oxígeno en electrodos con comportamiento pseudocapacitivo, como L0.5B0.5 y P0.75B0.25, el aumento de

los espectros de impedancia no es tan marcado (Figura 4.28.b, c). En estos electrodos se asume que el proceso que limita la electroquímica es la incorporación del oxígeno al seno del material, puesto que los valores obtenidos para la capacitancia son muy grandes y las constantes de la velocidad de reacción k_c son relativamente pequeñas (Figura 4.27). Por tanto, todo el oxígeno sigue quedando adsorbido en la superficie y se difunde rápidamente al electrolito, aunque la concentración total sea menor. Sólo cuando se reduce la presión parcial de oxígeno a 0.02 atm se puede observar un aumento significativo de todo el espectro de impedancia, como se muestra en la Figura 4.28.c.

Mediante la disminución de la presión parcial de oxígeno, los procesos de los espectros de impedancia de bajas frecuencias se hacen más grandes; esta observación es más directa en aquellos electrodos que poseen unas contribuciones bien diferenciadas. El aumento generalizado de la resistencia de polarización al disminuir la presión parcial de oxígeno, se manifiesta en que las frecuencias de relajación de los espectros obtenidos a menor concentración de oxígeno son menores. Por tanto, la reducción en la concentración de oxígeno dificulta los procesos de incorporación de oxígeno y los hace más lentos. Además, la variación en el valor de la resistencia, y recíprocamente, la conductividad, al variar la presión parcial de oxígeno indica que la conductividad mixta de este tipo de materiales es electrónica tipo "p".

4.4.8 Medidas voltamperométricas en celdas de combustible completas

La reducción en la resistencia de polarización de electrodo de las celdas simétricas estudiadas, debe comprobarse cuando los mismos electrodos se aplican en celdas de combustible completas.

Para ello, se eligieron dos composiciones para realizar un análisis voltamperométrico en celdas de combustible completas: P1 y P0.75B0.25. Esta última fue la que comparativamente menores valores de resistencia de polarización de electrodo ha mostrado en los análisis de impedancia electroquímica de celdas simétricas de compuestos binarios lantánido-bario.

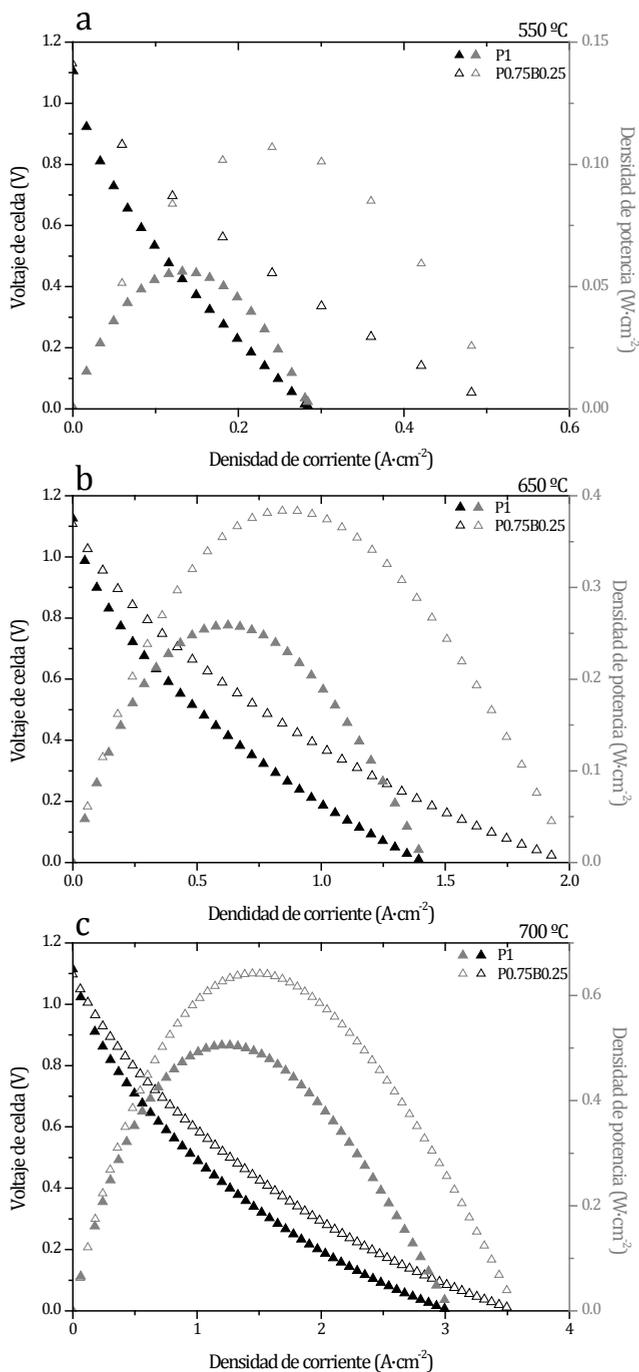


Figura 4.29. Voltamperometría de celda de combustible completas con electrodos de composición P1 (triángulos rellenos) y P0.75B0.25 (triángulos huecos), medidas a tres temperaturas intermedias diferentes: 550 (a), 650 (b) y 700 °C (c).

La menor resistencia de polarización mostrada por el electrodo P0.75B0.25 (Figura 4.26) permite que la celda de combustible sobre la que va aplicada ofrezca mayores valores de densidad de potencia en las diferentes temperaturas analizadas (Figura 4.29): $400 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, a medida que la temperatura de operación de la celda aumenta, la diferencia entre las densidades de potencia generadas por las celdas con estos dos electrodos se reduce: la mayor energía de activación del electrodo P1 comparada con la del P0.75B0.25 favorece su uso a elevadas temperaturas.

Del mismo modo, los valores de densidad de potencia obtenidos con la celda fabricada con el electrodo P0.75B0.25 no son tan elevados como los que cabría esperar tras el análisis de la resistencia de polarización obtenido para celdas simétricas. La celda de combustible sobre la que va soportada el cátodo está diseñada y optimizada para trabajar en el rango de temperaturas más elevadas ($>700 \text{ }^\circ\text{C}$), por lo que a menores temperaturas se deben tener en consideración las contribuciones del ánodo y, más concretamente, las del material 8YSZ, que posee conductividad iónica limitada en el rango de las temperaturas intermedias (Figura 1.8) y que forma parte tanto del ánodo como del electrolito.

4.5 Mejora de las propiedades electrocatalíticas de cátodos basados en el sistema perovskita $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ mediante combinaciones ternarias de lantánidos en la posición M (La-Pr-Sm)

4.5.1 Caracterización estructural

Los distintos materiales sintetizados, para determinar la influencia de la combinación de distintos lantánidos en la resistencia de polarización de electrodo para la reacción de reducción del oxígeno, se enumeran en la Tabla 4.5, donde se detallan tanto la estequiometría del compuesto como su correspondiente nomenclatura, parámetro de red pseudocúbico y radio iónico promedio de la posición A, que en este caso se calcula como el promedio ponderado estequiométricamente de la fórmula $(LaPr_pSm_s)_{0.58}Sr_{0.4}$, con los radios iónicos de los lantánidos Ln^{+3} y el Sr^{+2} . Se vuelven a introducir los electrodos unitarios para servir de referencia comparativa.

Tabla 4.5. Listado de las composiciones sintetizadas, su nomenclatura, radio iónico promedio y parámetro de red pseudocúbico

Composición	Nomenclatura	\bar{r}_A (Å)	a' (Å)
$La_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	L1	1.221	3.876
$Pr_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	P1	1.192	3.869
$Sm_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	S1	1.151	3.85
$La_{0.29}Pr_{0.29}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	L0.5P0.5	1.206	3.867
$La_{0.29}Sm_{0.29}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	L0.5S0.5	1.186	3.858
$Pr_{0.29}Sm_{0.29}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	P0.5S0.5	1.172	3.841
$La_{0.1914}Pr_{0.1914}Sm_{0.1914}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	L0.33P0.33S0.33	1.180	3.86
$La_{0.3828}Pr_{0.0986}Sm_{0.0986}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	L0.66P0.17S0.17	1.204	3.878
$La_{0.0986}Pr_{0.3828}Sm_{0.0986}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	L0.17P0.66S0.17	1.190	3.865
$La_{0.0986}Pr_{0.0986}Sm_{0.3828}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	L0.17P0.17S0.66	1.170	3.856

Considerando el diseño experimental cuaternario, las composiciones que se proceden a analizar no poseen bario, es decir, están contenidas en la base del tetraedro de la Figura 4.10, que es un diagrama ternario de composiciones, como se muestra específicamente en la Figura 4.30.

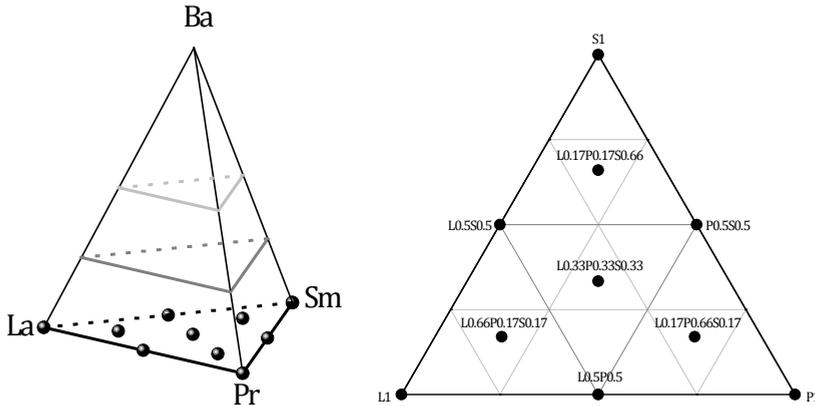


Figura 4.30. Representación de las composiciones en el tetraedro composicional (izda.) y diagrama ternario de composiciones de los mismos puntos de la base del tetraedro, en las que no existe bario

Los difractogramas de los electrodos en polvo obtenidos a temperatura ambiente se presentan en la Figura 4.31. A pesar de las diferentes combinaciones de elementos, la fase perovskita cúbica se obtiene para todos los elementos. Se pueden apreciar pequeñas señales (cruces) correspondientes a la espinela de hierro-cobalto en los difractogramas de las composiciones con elevados contenidos de lantano L0.5P0.5 (Figura 4.31.d) y L0.5S0.5 (Figura 4.31.e), como ya aparecieron para la composición L1 (Figura 4.16.a) y señalados en la Figura 4.31.a. La simetría ortorrómbica presente en el compuesto unitario S1 (Figura 4.16.a y Figura 4.31.c) también lo está en compuestos binarios que contienen un elevado porcentaje de samario combinado, o no, con praseodimio, como P0.5S0.5 (Figura 4.31.f) y L0.17P0.17Sm0.66 (Figura 4.31.j). La concurrencia de la simetría ortorrómbica se asigna a la reducción del radio iónico promedio de los cationes en la posición A de la perovskita debido a la introducción de cationes más pequeños ^[31] que el La^{+3} (cuyo radio iónico es 1.36 Å) como es el Sm^{+3} (1.24 Å). La composición L0.5S0.5, sin embargo, no presenta picos de simetría ortorrómbica debido a la presencia en cantidad considerable del catión de mayor tamaño como el La^{+3} .

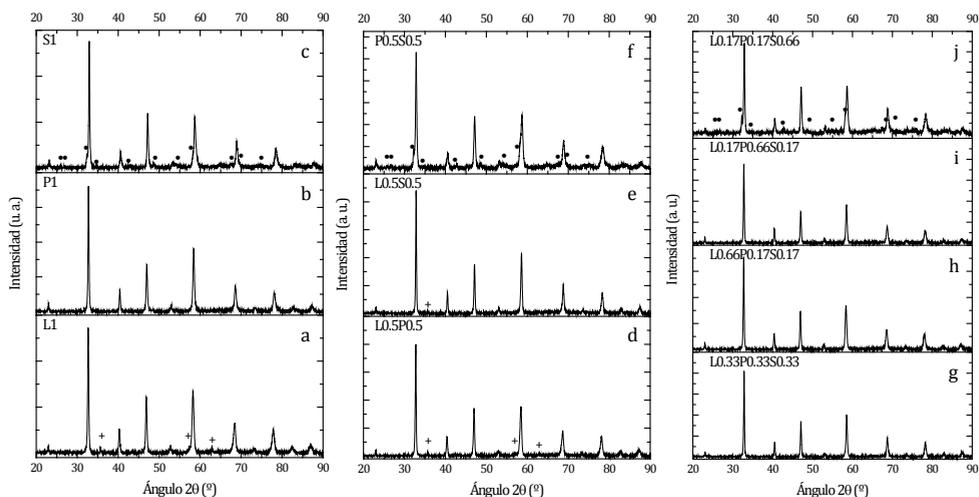


Figura 4.31. Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente de las composiciones sintetizadas. La leyenda de cada gráfico es la nomenclatura de la composición. Los círculos (•) corresponden a la perovskita de simetría ortorrómbica mientras que las cruces (+) son picos de impurezas menores asignadas a la espinela CoFe_2O_4 .

La introducción de cationes con radio iónico decreciente reduce el tamaño de la red cristalina, siguiendo un comportamiento aproximadamente lineal, como se observa en la Figura 4.32, en la que se representa el parámetro pseudocúbico calculado frente al radio iónico promedio teórico de la posición A. Por ejemplo, la composición L0.33P0.33S0.33 posee un parámetro de celda pseudocúbico intermedio respecto de los tres compuestos unitarios, como se esperaría según una tendencia lineal. Con todo, se debe destacar que las diferencias en el tamaño de la red cristalina no son muy grandes: los parámetros de celda varían entre 3.841 y 3.876 Å.

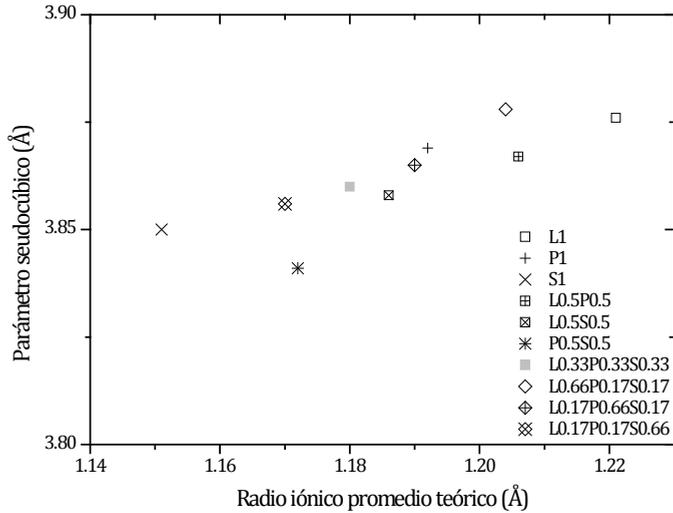


Figura 4.32. Comparativa del valor del parámetro pseudocúbico calculado con el radio iónico promedio teórico de la posición A basada en $(\text{LaPr}_p\text{Sm}_s)_{0.58}\text{Sr}_{0.4}$.

La similitud en las características y el estado de oxidación en la red cristalina de los lantánidos, hacen que la tendencia con el tamaño de celda unidad sea prácticamente lineal; no obstante, al asumir constantes los estados de oxidación de los elementos Pr y Sm, la estimación está simplificada, ya que ambos podrían adoptar otra valencia distinta de +3 y, por tanto, podrían modificar los estados de oxidación de los elementos de la posición B o la concentración de vacantes de oxígeno, modificando a su vez el tamaño de celda unidad.

4.5.2 Microestructura de los electrodos

La escasa diferencia en la microestructura de los electrodos basados en los compuestos unitarios de lantánidos (Figura 4.19) se hace mínima cuando éstos se combinan conjuntamente en la misma estructura perovskita, como se comprueba en las imágenes SEM de la Figura 4.33.

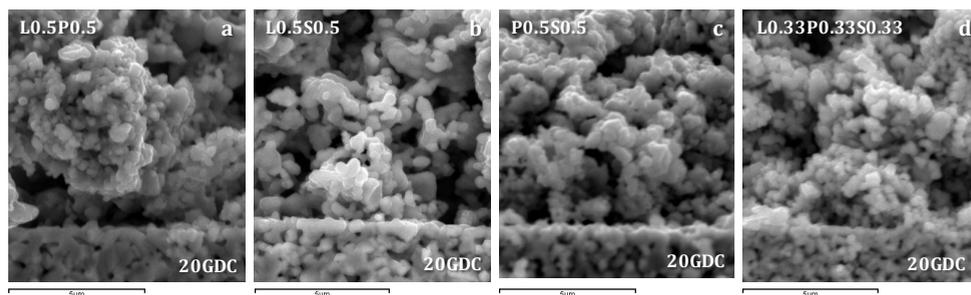


Figura 4.33. Imágenes SEM de la sección transversal de la fractura de las celdas simétricas tras su análisis electroquímico. Las micrografías muestran los electrodos L0.5P0.5 (a), L0.5S0.5 (b), P0.5S0.5 (c) y L0.33P0.33S0.33 (d) tras su síntesis a 1060 °C sobre electrolitos de 20GDC. La escala corresponde a 5 μm .

Ni la microestructura ni la porosidad de los electrodos de la Figura 4.33 se modifica aparentemente tras el sinterizado a 1060 °C, pese a la variación composicional en la red de la perovskita.

4.5.3 Caracterización electroquímica de celdas simétricas

La Figura 4.34 muestra la resistencia de polarización de electrodo para varias temperaturas de las composiciones de la Tabla 4.5, obtenida tras el análisis de los espectros de impedancia electroquímica de celdas simétricas. Los valores obtenidos para las composiciones binarias y ternarias son significativamente menores que los que se obtienen para el mejor de los electrodos unitarios L1. No obstante, la composición de electrodo L0.17Pr0.17Sm0.66 muestra una baja actividad hacia la reducción de oxígeno y su resistencia de polarización es superior a la de la composición S1.

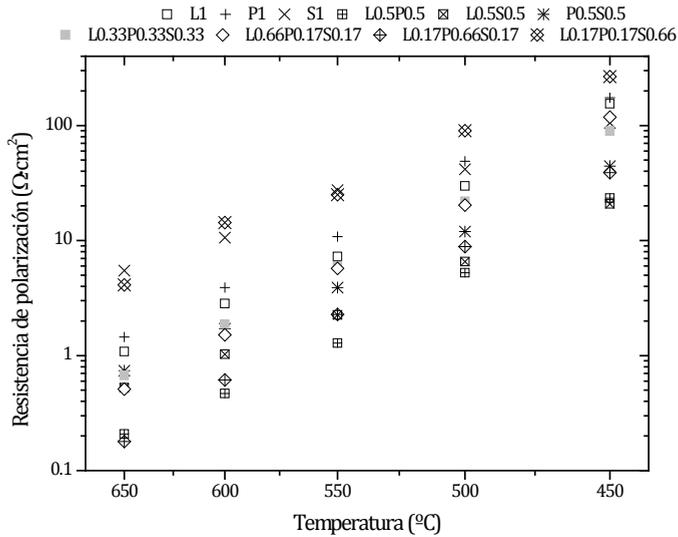


Figura 4.34. Resistencias de polarización de electrodo obtenidas a partir de la espectroscopia de impedancia electroquímica.

En el rango de temperaturas estudiadas, el electrodo de composición L0.5P0.5 posee los menores valores de resistencia de polarización. Otra composición de electrodo con valores bajos de resistencia de polarización es la basada en L0.17Pr0.66S0.17. Resulta interesante que la composición L0.5S0.5 posee comparativamente bajos valores de resistencia de polarización cuanto menor es la temperatura de operación, como refleja la Figura 4.34; otros electrodos con contenidos elevados de samario mejoran también sus resistencias de polarización al disminuir la temperatura, pero no poseen valores tan bajos. Por tanto, la combinación de dos o tres lantánidos en la misma posición de la estructura perovskita produce, generalmente, electrodos con menores resistencias de polarización que las composiciones unitarias, aunque sólo las tres mencionadas previamente producen una sustancial reducción.

En este punto se plantea el efecto de la reproducibilidad de los datos experimentales obtenidos, para garantizar la bondad de los datos de resistencia de polarización obtenidos, puesto que las diferencias pueden ser pequeñas entre composiciones. Se ha realizado todo el proceso de fabricación y caracterización electroquímica del material L0.17P0.17S0.66 por duplicado. En la Figura 4.35 se observan los valores de resistencia de polarización en función de la temperatura para dos celdas fabricadas separadamente en el tiempo pero con la misma composición de electrodo.

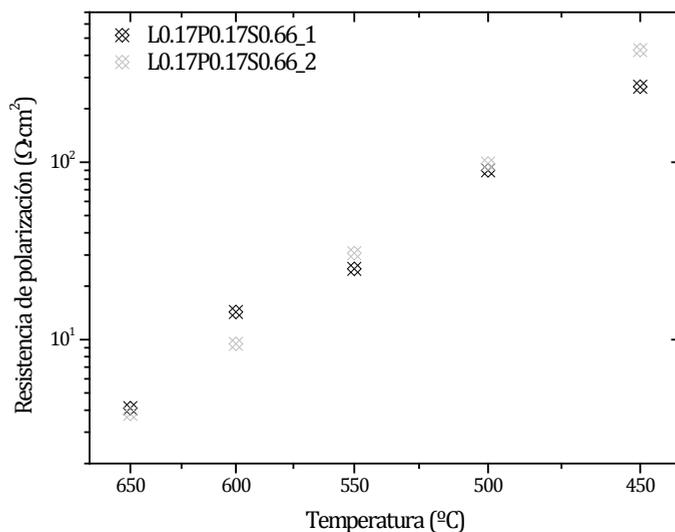


Figura 4.35. Resistencia de polarización de dos celdas de composición idéntica pero fabricadas separadamente en el tiempo.

Como se puede observar, la bondad de los datos de resistencia de polarización obtenidos a partir de los espectros de impedancia electroquímica es elevada: el error se cuantifica por debajo del 5%.

4.5.4 Impacto en la energía de activación de electrodo

La significativa reducción de la resistencia de polarización a menores temperaturas de las composiciones basadas en samario puede explicarse en términos de la energía de activación. Los valores aparentes de la energía de activación de todos los electrodos de la Tabla 4.5 se presentan en la Figura 4.36, donde también se presenta la cantidad de samario presente en cada perovskita en el eje secundario de ordenadas, como el valor s de la estequiometría $(\text{La}_1\text{Pr}_p\text{Sm}_s)_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$. Los electrodos que poseen menores valores de energía de activación son aquellos que mayor contenido en samario poseen. El compuesto unitario S1 ($s = 1$) posee la menor energía de activación y las composiciones con $s > 0.33$ tienen valores de energía de activación similares. Sin embargo, cuando la sustitución de samario es $s < 0.33$, los electrodos resultantes poseen energías de activación superiores, incluso, que las de los correspondientes L1 o P1.

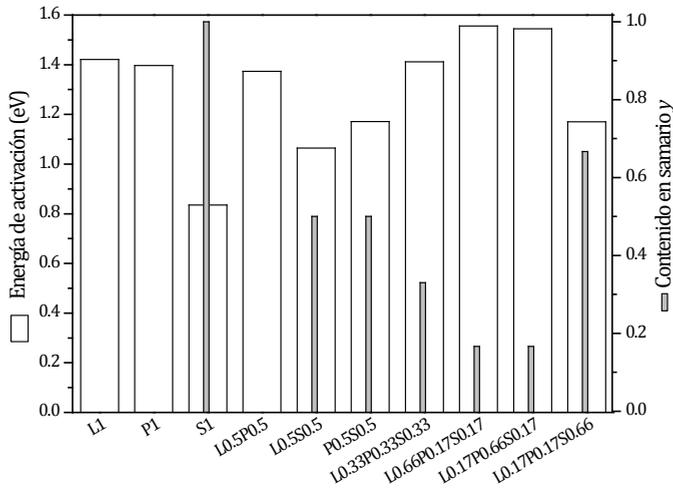


Figura 4.36. Energía de activación (barras gruesas oscuras) calculada para la resistencia de polarización de todos los electrodos analizados en celdas simétricas y el correspondiente contenido s de samario (barras finas claras)

Para aplicaciones a menores temperaturas, es deseable encontrar electrodos con bajos valores de energía de activación, siempre que sus valores de resistencia de polarización también lo sean. Por consiguiente, los electrodos de composiciones que contengan samario podrían resultar de gran interés para aplicaciones a muy bajas temperaturas (<450 °C): el electrodo L0.5S0.5 posee, según la comparativa de la Figura 4.34, el menor valor de R_p a 450 °C. Aunque la composición L0.17P0.17Sm0.66 tiene el mayor contenido en samario de las estudiadas y posee una energía de activación relativa baja, su resistencia de polarización en el rango de temperaturas estudiado no satisface las necesidades de operación; esto debe ser causado, como se ha descrito, por la presencia de la simetría ortorrómbica que es menos conductora que la cúbica ^[104, 105] en la perovskita.

4.5.5 Análisis de los parámetros del modelado

La incorporación de los elementos samario o praseodimio a la estructura cristalina de la perovskita, incrementa la constante de la velocidad de reacción de reducción de oxígeno k_G según se extrae de la comparativa de la Figura

4.37. Una explicación plausible es que la mejor actividad catalítica de los pares redox del samario ($\text{Sm}^{+3}/\text{Sm}^{+2}$) y del praseodimio ($\text{Pr}^{+3}/\text{Pr}^{+4}$) promuevan las etapas de reducción del oxígeno mediante diferentes especies superficiales O_2^- / O^- y su consecuente incorporación al seno de la perovskita. Además, la presencia de entornos electrónicos que generan especies Sm^{+2} en el seno del material conduce a (i) la formación de más vacantes de oxígeno y a (ii) la variación local de los estados de oxidación de los elementos catalíticos de la posición B (hierro y cobalto) de la perovskita [68]. Sin embargo, la composición con mayor abundancia de la simetría ortorrómbica L0.17P0.17S0.66 no presenta estas elevadas velocidades de reacción esperadas.

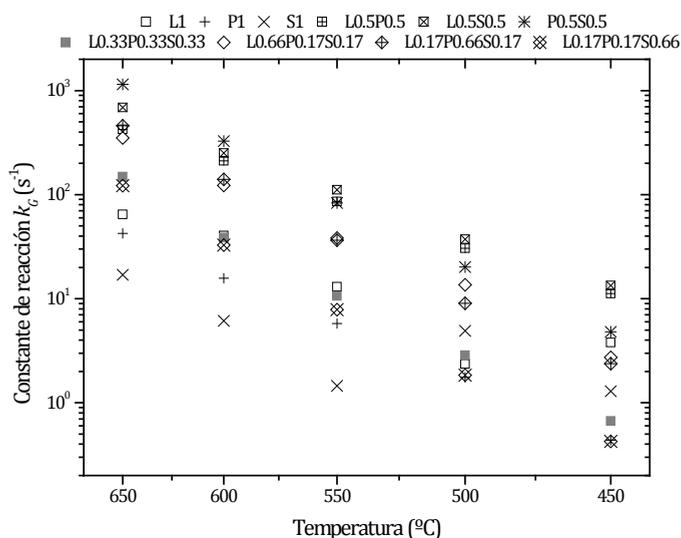


Figura 4.37. Constantes de velocidad de reacción obtenidas del ajuste de los espectros de impedancia electroquímica a partir del elemento Gerischer.

Dos de las composiciones que mayores constantes de velocidad de reacción presentan son L0.5S0.5 y L0.5P0.5, cuyos valores de resistencia de polarización son, consecuentemente, bajos. Contrariamente, los valores de resistencia de polarización de la composición P1 son elevados, y este electrodo presenta unos valores menores de la constante k_c . Esto evidencia que la reacción superficial es uno de las etapas limitantes en el funcionamiento de un cátodo de celdas de combustible de óxido sólido. Por tanto, el diseño cuidadoso de la superficie del catalizador contribuirá, marcadamente, a la mejora global del cátodo: la promoción superficial mediante Pd del cátodo Pr68 (Figura 4.9) ya ponía de manifiesto esta observación. Los elevados

valores de la constante de velocidad de reacción superficial están relacionados con bajos valores de resistencia de polarización de los electrodos. Sin embargo, esta relación no se puede predecir en base a las características propias de los elementos que conforman el electrodo. La adición de samario mejora ligeramente el valor de k_G cuando se compara con el mismo nivel de sustitución de praseodimio en perovskitas de base lantano. Sin embargo, la composición L0.5S0.5 no posee una menor resistencia de polarización que la composición L0.5P0.5 (Figura 4.34). El comportamiento de un cátodo se ve afectado por multitud de parámetros que se varían simultáneamente al modificar la composición: cambios en la conductividad del material (tanto iónica como electrónica), ligazón con el electrolito, porosidad, tortuosidad, etc.

4.5.6 Medidas voltamperométricas en celdas de combustible completas

La reducción efectiva en la resistencia de polarización de electrodos de celdas simétricas debe comprobarse en celdas de combustible completas. Para ello se utilizaron dos compuestos de cátodos (P1 y L0.5P0.5) y se aplicaron sobre celdas de combustible soportadas en ánodos de Ni-8YSZ y electrolito de 8YSZ con capa protectora de 20GDC ^[49]. La composición L0.5P0.5 se eligió por haber mostrado los menores valores de resistencia de polarización de entre las combinaciones lantánido-lantánido y P1 como referencia unitaria.

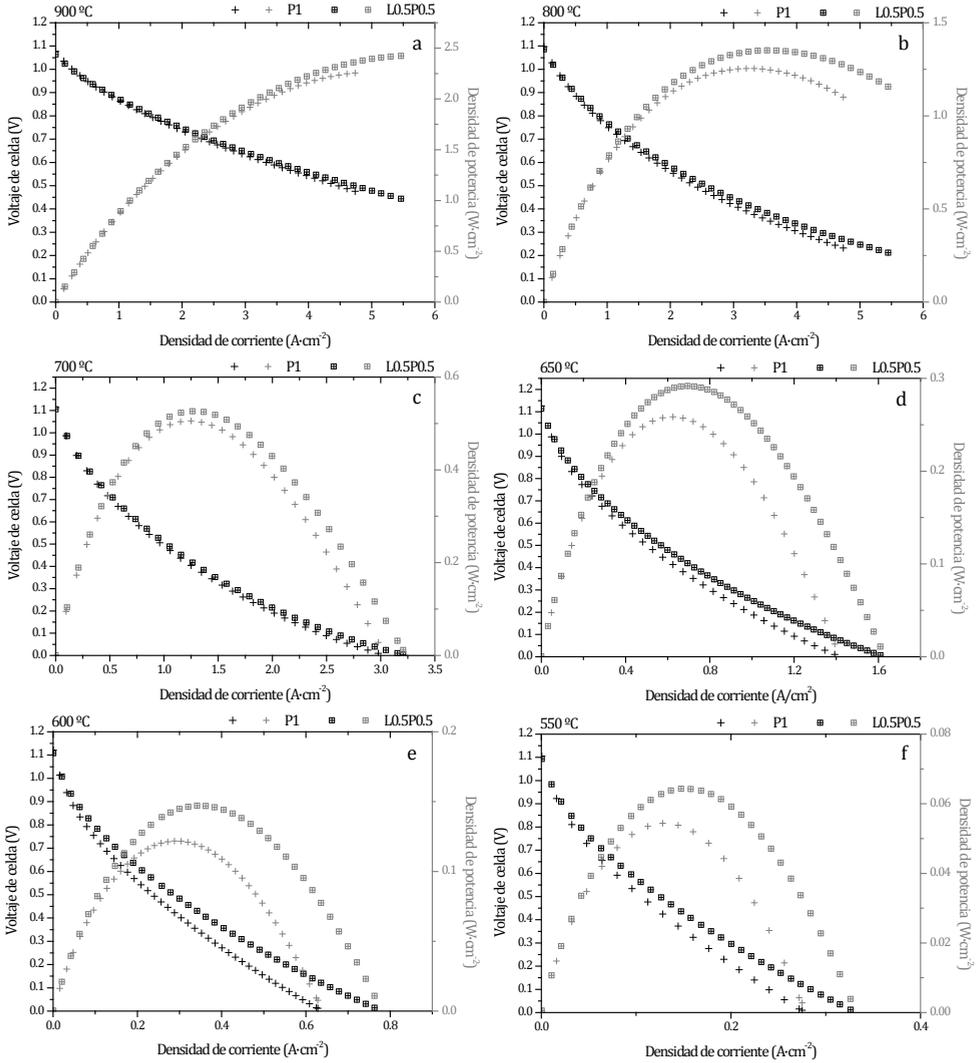


Figura 4.38. Voltamperometría y densidad de potencia obtenidos para las celdas soportadas en el ánodo basadas en la configuración de doble electrolito Ni-8YSZ/8YSZ/20GDC con dos cátodos diferentes en el rango de temperaturas 550-900 °C.

Como se observa en la Figura 4.38, la densidad de potencia de la celda con el electrodo binario (L0.5P0.5) es superior que la del unitario (P1) en todo el rango de temperaturas. Esta diferencia se hace mayor a menores temperaturas, pues el cátodo P1 posee una elevada energía de activación (Figura 4.36).

Sin embargo, el incremento en la densidad de potencia máxima no es tan grande como el que se esperaría a raíz del análisis de celdas simétricas: el empeoramiento tanto de la electrocatalisis de los procesos del ánodo como de la conducción del material del electrolito, al disminuir la temperatura, también deben ser tenidos en cuenta.

4.5.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica de celdas completas

Al comparar los espectros de impedancia de Nyquist de celdas completas a una temperatura dada (Figura 4.39.a), se observa que la celda con el cátodo de P1 tiene una resistencia total ligeramente mayor: la reacción electroquímica está más limitada y se obtienen menores valores de densidad de potencia que con la celda basada en el cátodo L0.5P0.5.

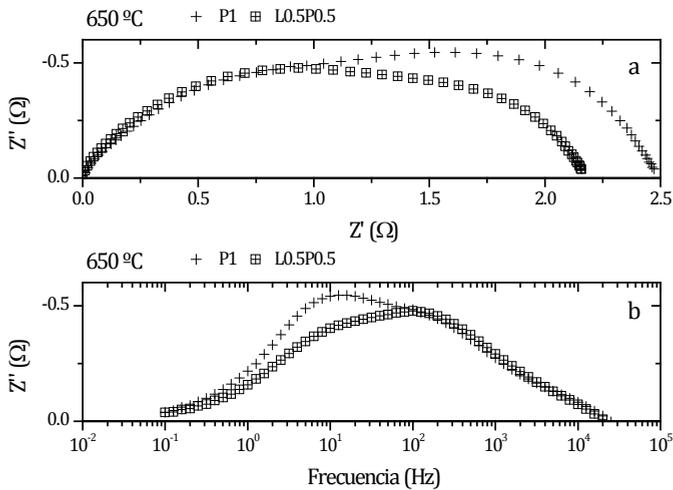


Figura 4.39. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) de los espectros de las celdas completas con cátodos P1 y L0.5P0.5 a 600 °C

Los procesos que ocurren a menor frecuencia son los que se reducen con la utilización del cátodo binario, como se observa en el diagrama de Bode de la Figura 4.39.b. Debido a que la única diferencia entre estas dos celdas es la composición del cátodo, estos procesos son los que están relacionados con la reacción superficial y difusión del oxígeno que tiene lugar en el electrodo del aire. Por tanto, en el proceso global, la mejora de las propiedades electrocatalíticas del cátodo disminuye la resistencia global de la celda y aumenta la densidad de potencia obtenida con la misma.

4.6 Mejora de las propiedades electrocatalíticas de cátodos basados en el sistema perovskita (M-Ba)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ mediante combinaciones ternarias de lantánidos en la posición M (La-Pr-Sm)

4.6.1 Caracterización estructural

Los distintos materiales sintetizados, para determinar la influencia de la combinación de distintos lantánidos y bario en la resistencia de polarización de electrodo para la reacción de reducción del oxígeno, se enumeran en la Tabla 4.6, donde se detallan tanto la estequiometría del compuesto (La_lPr_pSm_sBa_b)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ como su correspondiente nomenclatura, así como el parámetro de red pseudocúbico y el radio iónico promedio de la posición A, calculado estequiométricamente en este caso asumiendo el radio iónico de los lantánidos Ln⁺³, y los de bario y estroncio en +2, para la fórmula (La_lPr_pSm_sBa_b)_{0.58}Sr_{0.4}.

Tabla 4.6. Listado de las composiciones sintetizadas, su nomenclatura, el radio iónico promedio de la posición A (\bar{r}_A) y el valor del parámetro de red pseudo-cúbico (a')

Composición	Nomenclatura	\bar{r}_A (Å)	a' (Å)
La _{0.58} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	L1	1.221	3.876
Pr _{0.58} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	P1	1.192	3.869
Sm _{0.58} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	S1	1.151	3.850
Ba _{0.58} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	B1	1.366	3.986
La _{0.2175} Pr _{0.2175} Ba _{0.145} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	L0.375P0.375B0.25	1.246	3.882
La _{0.2175} Sm _{0.2175} Ba _{0.145} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	L0.375S0.375B0.25	1.231	3.873
Pr _{0.2175} Sm _{0.2175} Ba _{0.145} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	P0.375S0.375B0.25	1.220	3.865
La _{0.145} Pr _{0.145} Sm _{0.145} Ba _{0.145} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	L0.25P0.25S0.25B0.25	1.232	3.877
La _{0.29} Pr _{0.0725} Sm _{0.0725} Ba _{0.145} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	L0.5P0.125S0.125B0.25	1.245	3.873
La _{0.0725} Pr _{0.29} Sm _{0.0725} Ba _{0.145} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	L0.125P0.5S0.125B0.25	1.234	3.866
La _{0.0725} Pr _{0.0725} Sm _{0.29} Ba _{0.145} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	L0.125P0.125S0.5B0.25	1.219	3.865
La _{0.0967} Pr _{0.0967} Sm _{0.0967} Ba _{0.29} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	L0.17P0.17S0.17B0.5	1.284	3.872

Esta serie de composiciones está emplazada en el interior del tetraedro de la Figura 4.10, en los planos con contenidos en bario b constantes de 0.25 y 0.5 y se muestran en la Figura 4.40 donde los compuestos unitarios se añaden como referencias comparativas.

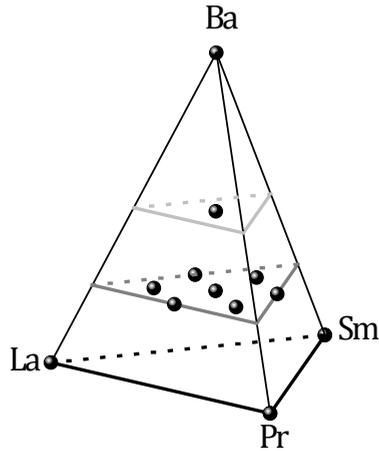


Figura 4.40. Composiciones de la Tabla 4.6 distribuida en el tetraedro composicional

No se observan fases secundarias distintas a la perovskita en los difractogramas medidos a temperatura ambiente de los compuestos listados en la Tabla 4.6, por lo que se ha decidido obviar la presentación de los difractogramas. Sólo algunos picos correspondientes a la simetría ortorrómbica presente en compuestos con elevados contenidos en samario que contienen praseodimio, como se ha descrito previamente.

Todos los compuestos muestran valores similares del parámetro de red seudocúbico (Tabla 4.6) y las pequeñas diferencias se originan principalmente por el promedio de los radios iónicos de los elementos de la posición A: las composiciones con un valor mayor del radio iónico promedio poseen una celda unidad más grande. Esta relación es aproximadamente lineal, según se observa en la Figura 4.41, y sigue la tendencia descrita para los compuestos analizados en los capítulos previos.

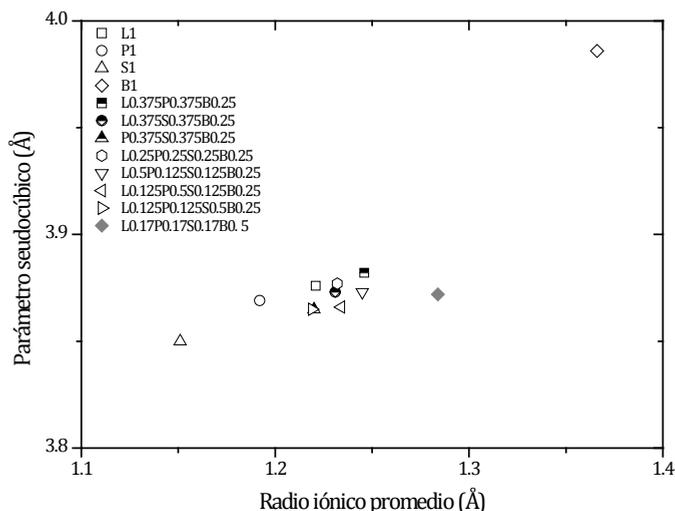


Figura 4.41. Comparativa del parámetro de red pseudocúbico con el radio iónico medio teórico de la posición A de una perovskita ABO_3 .

Todos los compuestos con tres o cuatro elementos (bario y lantánidos) en la misma posición A presentan valores del parámetro pseudocúbico muy similares variando entre 3.865 y 3.890 Å. Las pequeñas desviaciones se deben a la relación de los lantánidos en la perovskita [97]. Sorprendentemente, la composición L0.17P0.17S0.17B0.5 posee un parámetro de celda pseudocúbico menor del que cabría esperar, según la evolución del porcentaje de bario en la estructura. Esto mismo ocurre en las combinaciones de lantánido-bario binarias de la Figura 4.18 cuando el porcentaje de $b = 0.5$, poniendo de manifiesto la posibilidad de formación de vacantes de oxígeno o cambios en el estado de oxidación de los elementos de la posición B, influyendo en el tamaño final de la celda unidad, cuando el porcentaje de bario es elevado.

4.6.2 Microestructura de los electrodos

La microestructura de todos estos electrodos que combinan varios lantánidos y bario en la misma posición M es similar. La adición de bario en la perovskita, en un porcentaje fijo, no modifica el tamaño de los granos de los electrodos, que se mantienen similares a los de las composiciones binarias de lantánido-bario (Figura 4.20): con la combinación de varios lantánidos y bario en la

misma estructura también se consigue inhibir el crecimiento de los granos de los compuestos con contenidos mayores en bario [100].

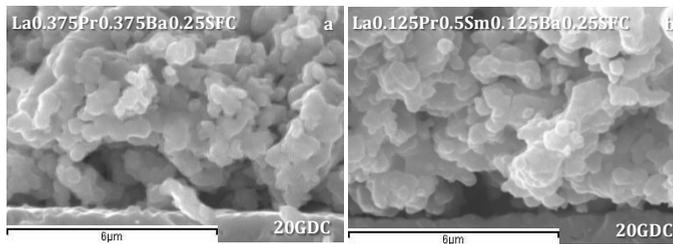


Figura 4.42. Micrografías SEM de los electrodos $\text{La}_{0.375}\text{Pr}_{0.375}\text{Ba}_{0.25}\text{SFC}$ (a) y $\text{La}_{0.125}\text{Pr}_{0.5}\text{Sm}_{0.125}\text{Ba}_{0.25}\text{SFC}$ (b) sobre electrolitos de 20GDC tras el análisis electroquímico. La escala corresponde a $6\ \mu\text{m}$.

Por consiguiente, la adición de más de dos lantánidos en la misma posición junto con el bario genera cátodos con microestructuras semejantes.

4.6.3 Caracterización electroquímica de celdas simétricas e impacto en la energía de activación

A partir de los espectros de impedancia electroquímica es posible obtener la resistencia de polarización de los electrodos basados en las composiciones de la Tabla 4.6. Los valores se obtuvieron para las temperaturas de 450 a 650 °C. En la Figura 4.43.a se representan, en configuración Arrhenius, los datos obtenidos en aire; asimismo, la energía de activación del ajuste lineal de estos datos se plasma en la Figura 4.43.b.

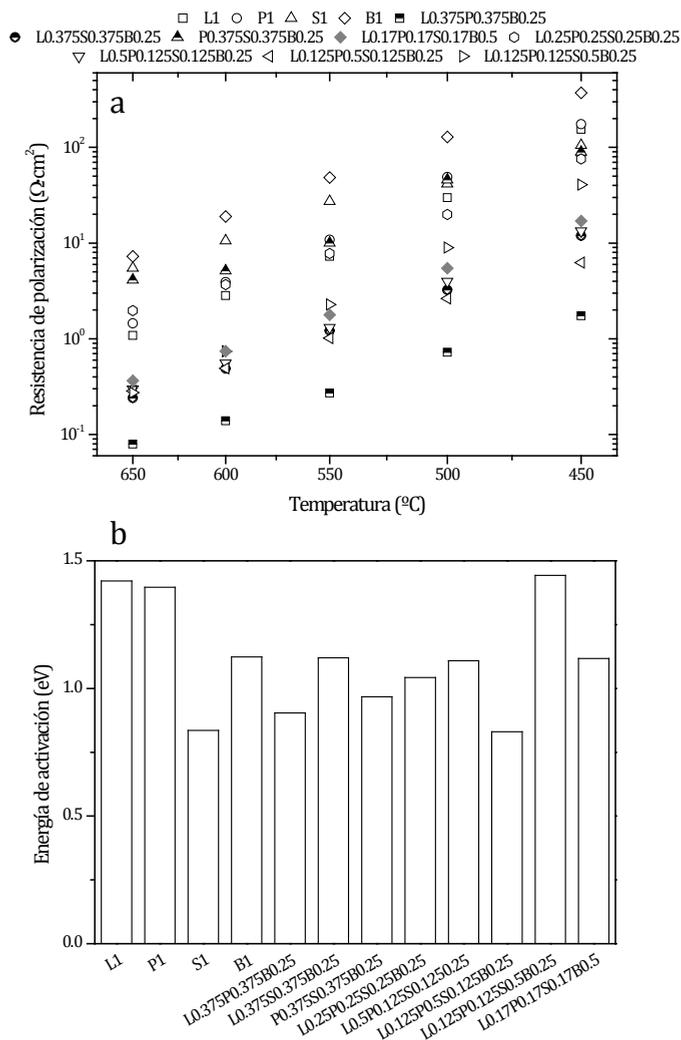


Figura 4.43. Resistencia de polarización de los compuestos lantánidos-bario comparados con los unitarios (a) y sus energías de activación correspondientes (b)

Como ya se ha descrito para otras composiciones del diseño experimental, las composiciones que combinan a la vez lantánidos con bario tienen menores resistencias de polarización que los compuestos unitarios (Figura 4.43.a). Además, las energías de activación de estos nuevos compuestos (Figura 4.43.b) se encuentran entre las de B1 y S1: suficientemente bajas para que su aplicación pueda enmarcarse en el rango de las temperaturas intermedias.

Comparativamente, la composición que hasta ahora menor resistencia de polarización había mostrado era la basada en la composición Pr_{0.75}Ba_{0.25}. La adición de lantano a este compuesto, en la formulación La_{0.375}Pr_{0.375}Ba_{0.25}, reduce aún más la resistencia de polarización de electrodo en la celda simétrica sobre la que va aplicada. A 650 °C se obtiene un valor de 0.07 Ω·cm² de resistencia de polarización, 50 veces inferior al del compuesto L1, descrito como un prometedor cátodo para IT-SOFC.

La reducción en la resistencia de polarización observada para los electrodos mostrados en la Figura 4.43 se asigna a efectos cooperativos: no podría haber sido anticipada por la mera adición de las propiedades de cada elemento por separado. Algunas combinaciones de lantánidos conllevan una reducción importante de la resistencia de polarización, mientras que otras tienen un efecto negativo en el comportamiento como electrodos. La existencia de composiciones de electrodo con mejoradas propiedades puede relacionarse con las propiedades equilibradas generadas entre los diferentes cationes de la posición M, es decir, (i) elevada conductividad tipo “p” (promovida por los elementos Pr y Sm), (ii) elevada conductividad iónica (promovida por el Ba), y (iii) elevadas propiedades electrocatalíticas para la activación de oxígeno, relacionadas posiblemente con la basicidad superficial (que le confieren el Ba y el La) y las propiedades redox (asociadas principalmente con los multivalentes Co^{+2/+3} y Pr^{+3/+4}). Del mismo modo, la evolución de los valores de la energía de activación se debe a procesos sinérgicos existentes en determinadas combinaciones. Esta evolución cooperativa no lineal se puede entender mejor al comparar, por ejemplo, la evolución de las composiciones L_{0.375}P_{0.375}Ba_{0.25}, L_{0.125}P_{0.5}S_{0.125}Ba_{0.25} y L_{0.125}P_{0.125}S_{0.5}Ba_{0.25}. La primera es la que menores resistencias de polarización posee con una de las menores energías de activación. La última, por el contrario, posee una relativamente elevada resistencia de polarización a cualquier temperatura. Además, su energía de activación es la mayor de todas, indicando una fuerte influencia térmica. Por su parte, la composición L_{0.125}P_{0.5}S_{0.125}Ba_{0.25} posee una baja resistencia de polarización (no tanta como la correspondiente a la composición L_{0.375}P_{0.375}Ba_{0.25}) combinada con una baja energía de activación comparable a la del compuesto S1.

La Figura 4.44 muestra el espectro corregido de dos celdas simétricas a 600 °C con diferentes composiciones de electrodo: P1 y L_{0.375}P_{0.375}Ba_{0.25}. La resistencia de polarización para el compuesto ternario es mucho menor

(nótese que en la Figura 4.44.a aparecen ambos espectros); sin embargo, la forma de los espectros permanece ya que se siguen observando las dos contribuciones.

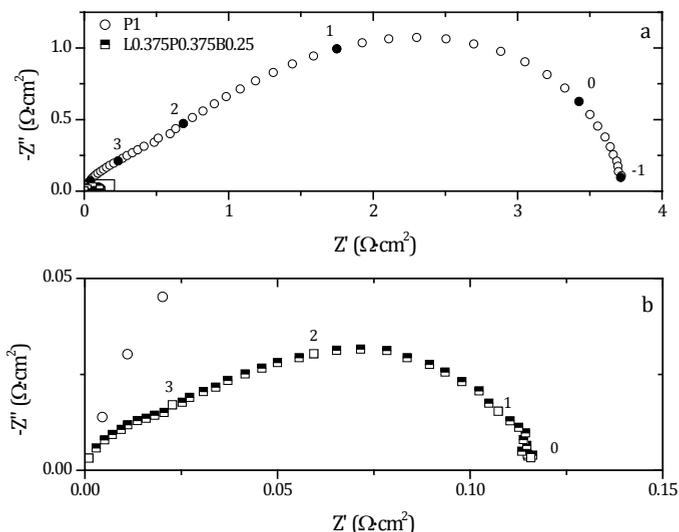


Figura 4.44. Diagramas de Nyquist para las celdas simétricas con cátodos de P1 y L0.375P0.375B0.25 a 600 °C. Los puntos marcados en cada espectro corresponden al logaritmo de la frecuencia. El diagrama (b) es una ampliación del diagrama (a) según la zona marcada.

La variación de los valores de frecuencia indica que el proceso limitante de bajas frecuencias, es decir, el relacionado con la activación, reducción e incorporación del oxígeno se mejora ostensiblemente.

4.6.4 Análisis de los parámetros del modelado

De la Ecuación 4.8 se ha concluido que la constante de velocidad de reacción k_G es directamente proporcional al coeficiente de intercambio superficial, mientras que la seudoresistencia está relacionada con el coeficiente de difusión: el valor Z_0^{-2} es proporcional al coeficiente D_i . Estos valores k_G y Z_0^{-2} , sin embargo, no son los valores absolutos de estos coeficientes de difusión e intercambio superficial, ya que se necesitaría estimar (o calcular) una serie de

factores geométricos y estructurales de los electrodos ⁽ⁱⁱⁱ⁾. De todos modos, sirven para poder comparar entre los diferentes electrodos de estudio, que tienen parámetros microestructurales similares (exceptuando el compuesto B1). Por este motivo, a los valores k_G y Z_0^{-2} se les denominará pseudocoefficientes de intercambio superficial y difusión, para no confundirlos con los verdaderos coeficientes que tienen en cuenta los parámetros estructurales de los electrodos.

Los valores de k_G y Z_0^{-2} se plasman en una configuración Arrhenius en la Figura 4.45.a-b para los electrodos analizados de la Tabla 4.6. Como se ha remarcado durante todo el capítulo, la composición de electrodo B1 es diferente en cuanto al comportamiento respecto del estándar BSCF, debido a los diferentes ratios Ba/Sr y Fe/Co. Esta estequiometría rica en hierro tiene menores valores de conductividad electrónica y una menor difusión de oxígeno en el seno del material mientras que mantiene una elevada velocidad de intercambio superficial ^[106]. De hecho, en la Figura 4.45 se observa que el valor del pseudocoefficiente de intercambio superficial k_G es uno de los mayores para cualquier temperatura, mientras que el pseudocoefficiente de difusión Z_0^{-2} es el más bajo. La composición P1, por ejemplo, muestra moderados valores de ambos pseudocoefficientes y posee valores de resistencia de polarización relativamente elevados. Las composiciones de mezclas de lantánidos y bario con menores resistencias de polarización que los compuestos unitarios combinan, a la vez, elevados valores de pseudocoefficientes de difusión e intercambio superficial. La composición que mostró los mayores valores de resistencia de polarización en todo el rango de temperaturas es L0.375P0.375B0.25. Ésta posee elevados valores de ambos pseudocoefficientes. El moderado valor de k_G del compuesto L0.125P0.5S0.125B0.25 se compensa con un elevado valor de Z_0^{-2} , siendo este electrodo uno de los que menor resistencia de polarización comparativa muestra (Figura 4.43).

ⁱⁱⁱ De la literatura se pueden extraer algunas aproximaciones de estos valores, pero son pocas las referencias y pocos los materiales analizados.

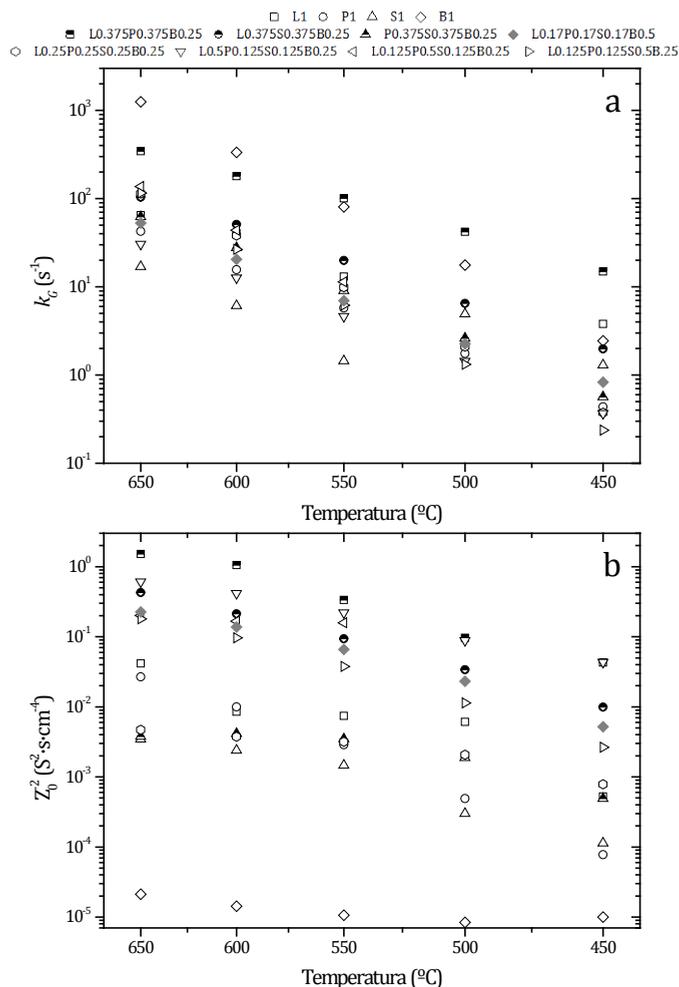


Figura 4.45. Seudocoefficientes calculados por el elemento Gersicher para todas las composiciones lantánidos-bario en el rango de temperaturas estudiadas. (a) seudocoefficiente de intercambio superficial, (b) seudocoefficientes de difusión

Con todo, la influencia de estos seudocoefficientes en la resistencia de polarización no es directa, y la combinación de ambos debería estar compensada para garantizar un comportamiento electroquímico óptimo del electrodo. Tanto es así, que el producto de los parámetros $k \cdot D$ es un indicador [84] de las propiedades de conducción de un cátodo. Cuanto mayor sea el producto de ambos para un compuesto, menores será la resistencia de polarización obtenida con ese electrodo. Por tanto, y asumiendo la equivalencia con los seudocoefficientes, el producto $k_c \cdot Z_0^{-2}$ se presenta también en la Figura 4.46. Esta representación se adecua más a los resultados

de resistencia de polarización obtenidos anteriormente (Figura 4.43.a) para las composiciones de estudio de una manera recíproca: los menores valores de resistencia de polarización se dan para los compuestos L0.375P0.375B0.25, L0.375S0.375B0.25 y L0.125P0.5S0.125B0.25, que son los que tienen mayores valores del producto $k_G \cdot Z_0^{-2}$. Del mismo modo, los electrodos S1 y B1, que poseen elevadas resistencias de polarización, tienen valores bajos del producto de los seudocoefficientes.

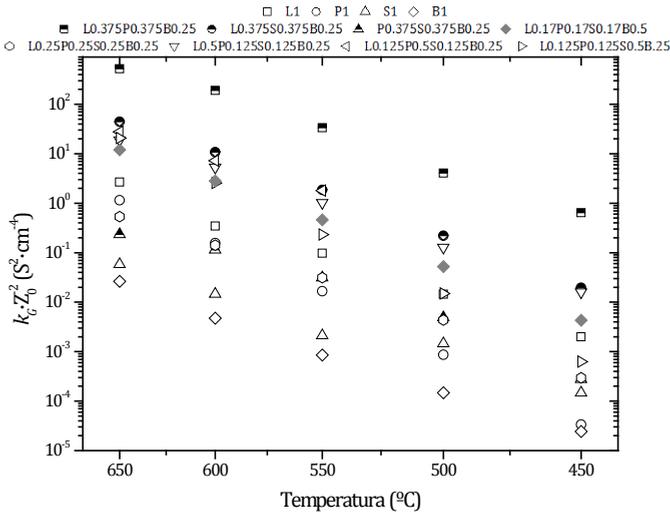


Figura 4.46. Producto de los seudocoefficientes de difusión e intercambio superficial de oxígeno obtenidos del elemento Gerischer.

La explicación de esta relación inversa, entre resistencia de polarización y el producto de los seudocoefficientes, se obtiene al operar matemáticamente el producto de $k_G \cdot Z_0^{-2}$, como muestra la Ecuación 4.10: este producto es, de hecho, el cuadrado de la inversa de la resistencia característica del modelo ALS (se debe tener en cuenta las relaciones de la Ecuación 4.8).

Ecuación 4.10. Desarrollo matemático del producto de los seudocoefficientes del elemento de Gerischer

$$k_G \cdot Z_0^{-2} = \left(\frac{\sqrt{k_G}}{Z_0} \right)^2 = \left(\frac{1}{Z_G|_{\omega=0}} \right)^2 = \left(\frac{1}{R_{chem}} \right)^2$$

Esta resistencia R_{chem} se corresponde con la contribución de los procesos que describe el elemento de Gerischer a toda la resistencia de polarización.

Durante todo el desarrollo del diseño experimental, se ha puesto de manifiesto la importancia del proceso de reducción del oxígeno en la resistencia de polarización de electrodo. Esta relación obtenida entre el producto de los pseudocoefficientes y la resistencia de polarización remarca la bondad del modelo electroquímico propuesto.

4.6.5 Medidas voltamperométricas en celdas de combustible completas

De entre los compuestos previamente analizados, se han seleccionado dos para determinar su comportamiento al ser aplicados sobre celdas de combustible completas: L0.375P0.375B0.25 y P1. El aumento de la densidad de potencia al disminuir la temperatura que se consigue con el cátodo ternario (Figura 4.47) se corresponde con los resultados obtenidos del análisis electroquímico de las celdas simétricas.

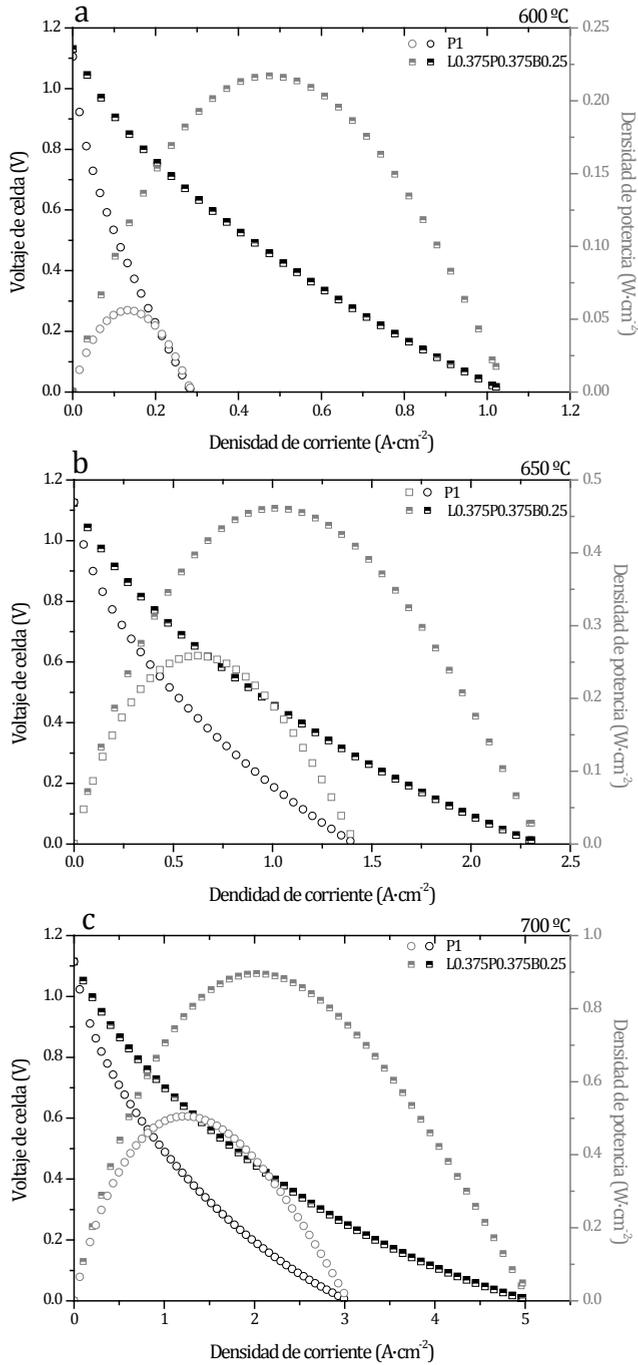


Figura 4.47. Datos de voltaje y densidad de potencia frente a la densidad de corriente para los dos cátodos seleccionados a tres temperaturas diferentes: (a) 600 °C, (b) 650 °C y (c) 700 °C.

La mejor composición ternaria de cátodo L0.375P0.375B0.25 permite obtener una densidad de potencia máxima de $0.9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, casi el doble que la correspondiente para la celda con el cátodo P1 (Figura 4.47.c) y un tercio superior que la obtenida inicialmente para los compuestos $\text{M}_{0.68}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ en ese rango de temperaturas (Figura 4.6.b).

La combinación de bajas resistencias de polarización de electrodo, con una menor energía de activación, permite que esta diferencia en la potencia máxima se incremente al disminuir la temperatura, como muestra la Figura 4.47.

4.6.6 Efecto de la temperatura en los espectros de impedancia de celdas completas

La evolución con la temperatura de los espectros de impedancia de las dos celdas analizadas en el OCV se plasma en la Figura 4.48. La mayor resistencia específica se obtiene para la celda con cátodo de P1, en todo el rango de temperaturas probadas. Por otra parte, la celda con el cátodo de L0.375P0.375B0.25 fue la que menor resistencia específica produjo, es decir, la que mayores densidades de potencia ofreció.

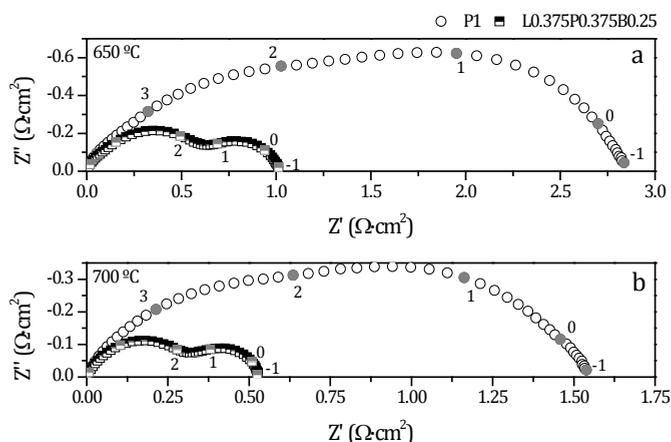


Figura 4.48. Comparativa de los espectros de impedancia de celdas completas basadas en los cátodos de composiciones descritas en la leyenda. Los puntos marcados se corresponden con el logaritmo de la frecuencia.

Esta resistencia específica, obtenida de los espectros de impedancia, es la que equivale a la pendiente de la curva V-I en las regiones cercanas a $0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (en el OCV), la que se correspondería a la zona de activación de la celda de combustible (Figura 3.17). De hecho, en la Figura 4.47, se puede observar cómo la pendiente es menor en la celda con el cátodo de composición ternaria L0.375P0.375B0.25.

Al mejorar el proceso de activación de la reacción de reducción del oxígeno, el funcionamiento global de la celda es mejor y las densidades de potencia obtenidas son mayores. Esto se puede observar en los espectros de la Figura 4.48: para la celda con el cátodo P1 las contribuciones de bajas frecuencias son predominantes, mientras que en la celda con el cátodo ternario, esta contribución es más pequeña, e incluso menor que la correspondiente a elevadas frecuencias.

Del modelo electroquímico propuesto (Capítulo 4.3.3) se asume que los procesos de menores frecuencias son los relacionados con la activación superficial, que es lo que se ha conseguido mejorar con este tipo de electrodos multielemento.

4.7 Modelado conjunto de los datos experimentales

4.7.1 Metodología del modelado y definición del espacio multivariable

La selección de varios elementos para su combinación en la misma estructura perovskita ha permitido obtener compuestos con propiedades interesantes para su aplicación en celdas de combustible de óxido sólido: resistencias de polarización bajas combinadas con energías de activación moderadas, en una estructura cristalina de una única fase que actúa como un catalizador multifuncional.

El amplio rango de caracterizaciones realizadas con estos compuestos requiere el uso de técnicas de modelado por aprendizaje de máquina (*machine learning* – ML – en inglés) para su integración conjunta. La ventaja de estas técnicas radica en su capacidad para procesar a la vez datos complejos, como los de la espectroscopia y sus ajustes asociados, la diversidad de las muestras y las posibles desviaciones generadas durante su preparación.

Este modelo ha tenido en cuenta dos tipos de análisis utilizados para caracterizar los materiales cristalinos. Por una parte la difracción de rayos X, que proporciona información acerca de la pureza de la fase y su simetría, la dimensión de la celda unidad y el tamaño de las partículas de polvo y por otra la espectroscopia de impedancia electroquímica que permite cuantificar el comportamiento de estos materiales cuando actúan como capas de activación de oxígeno. La mayor dificultad de esta técnica radica en la complejidad del modelado, así como en la tremenda influencia de factores experimentales, que son fuente de artificios. Esto resulta especialmente crítico cuando la impedancia total medida es pequeña, es decir, cuando la actividad electrocatalítica es elevada.

Ambos conjuntos de datos pueden integrarse en un mismo modelo para la optimización/descubrimiento de nuevas composiciones con propiedades mejoradas.

El tratamiento de los datos (incluyendo la reducción dimensional y el modelado) se ha realizado utilizando el programa SPSS Clementine 9.0. El ajuste mediante redes neuronales artificiales (*artificial network neural* – ANN – en inglés) se realizó siempre usando el 80% de los datos experimentales como entrenamiento y el resto como validación para minimizar los aspectos de

sobre-entrenamiento, como se implementa en la herramienta de entrenamiento del programa Clementine 9.0. Los gráficos se prepararon utilizando aplicaciones informáticas como Mathcad 2000, Origin 8 y TeeChart (Steema Software) integrados en la plataforma hITeQ.

Los datos experimentales para el modelado se pueden dividir en tres grupos: (i) datos composicionales de las estequiometrías de La, Pr, Sm y Ba, (ii) parámetros obtenidos del análisis de los difractogramas de rayos X, y (iii) resultados electroquímicos. Primeramente, los datos se procesaron para detectar y eliminar errores y discontinuidades, de tal modo que se consigue un campo descriptor totalmente comparable con el espacio muestral. Estos errores necesitaron el re-procesado de los datos de espectroscopia de impedancia, para obtener datos consistentes de resistencia de polarización y energías de activación. Posteriormente, estos datos se tratan para reducir la dimensión y resumir la información contenida en reducidos descriptores por medio de métodos basados en el conocimiento no supervisado. Finalmente, varias técnicas de modelado (principalmente, regresión lineal y redes neuronales artificiales) se utilizaron tanto para confeccionar modelos predictivos, como para encontrar relaciones cuantitativas entre los diferentes descriptores y sus combinaciones.

El modelado cuantitativo ^[19] basado en relaciones estructura-propiedad (*quantitative structure-property relationship* – QSPR – en inglés) se basa en los resultados experimentales obtenidos a través del análisis fenomenológico de los resultados espectroscópicos originales.

4.7.2 Modelado del tetraedro composicional

Como se describe en la Figura 4.10, el tetraedro del diseño experimental está formado por un espacio tridimensional de composiciones; no obstante, puede ser analizado como una consecución de planos de diagramas ternarios de composiciones en las que se va variando la concentración del otro elemento. Por tanto, la mejor visualización de los datos del modelo se consigue a lo largo de estos planos, más que en la visión 3D del tetraedro, si bien el modelado no lineal de los datos se hizo simultáneamente para todos los datos y se obtuvo un único modelo para todo el rango de composiciones.

4.7.2.1 Análisis de los resultados estructurales

El espacio muestral de los difractogramas se muestra en la Figura 4.49. La Figura 4.49.a muestra todos los espectros ordenados según el parámetro de celda creciente. El desplazamiento de los picos hacia ángulos menores de difracción a medida que el tamaño de celda unidad aumenta se observa en la Figura 4.49.b al comparar la región del pico de mayor intensidad con una línea recta de referencia.

La presencia de una zona sombreada a un ángulo 2θ de 35.2° se debe a la participación del difractograma de la composición B1, cuyo parámetro de celda no sigue la evolución lineal del resto de composiciones con menor contenido en bario.

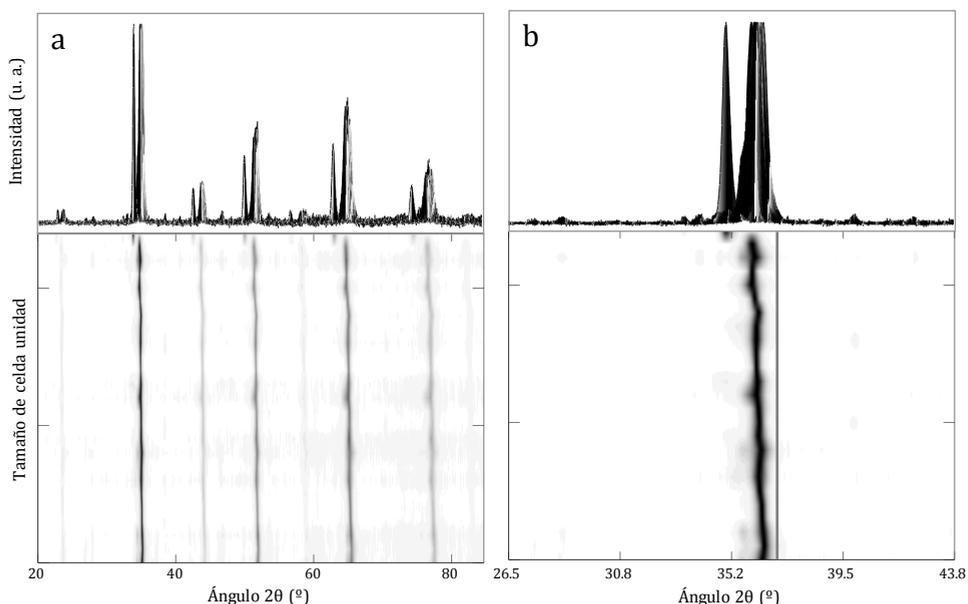


Figura 4.49. Difractogramas de todos los compuestos ordenados según su celda unidad (a) ampliación de la zona correspondiente al pico de mayor intensidad (b), en el que se muestra una línea vertical de referencia.

Tras el análisis previo de estos difractogramas se pueden obtener los parámetros de celda correspondientes, con lo que se puede modelar la evolución del tamaño de celda unidad para todas las composiciones sintetizadas, así como interpolar las de las composiciones intermedias.

Se ha utilizado el parámetro de celda pseudocúbica a' como indicador del tamaño de celda unidad, así como los valores de los radios iónicos de los compuestos de la posición A de la perovskita tipo ABO_3 , es decir, los de la fórmula $(La_pPr_pSm_sBa_b)_{0.58}Sr_{0.4}$. En principio, se puede predecir el valor a' de una composición suponiendo una combinación lineal de los radios iónicos de los elementos presentes en la estructura; esto es válido para compuestos simples con pocos elementos, pero hay otros factores no lineales que modifican el valor experimental final de este parámetro de red. Estos factores son la concurrencia de otras simetrías de la perovskita, la alteración de los estados de oxidación de diferentes cationes (Fe, Co, Sm y/o Pr) y la consiguiente variación de la concentración de vacantes de oxígeno. La presencia de simetrías distintas de la cúbica, es decir, ortorrómbica y hexagonal en los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente se ha contemplado en el modelo mediante una cuantificación discreta: se han establecido niveles de abundancia de la presencia de estas simetrías, cuyos valores varían desde su ausencia hasta la mayor proporción en una composición, que será el valor máximo.

Con todo esto, el comportamiento no lineal observado para la caracterización estructural se puede modelar satisfactoriamente utilizando una red neuronal simple. Los resultados para el parámetro de red pseudocúbica muestran una influencia de cada uno de los elementos acorde con el radio iónico de los mismos en coordinación 12. El modelado de la presencia relativa de la simetría ortorrómbica es más complejo debido a que se da en composiciones con elevados contenidos en samario y praseodimio, pero el contenido en samario es combinación lineal del resto de elementos. No obstante, el modelo se ajusta adecuadamente y relaciona la presencia de simetría ortorrómbica para composiciones con elevados contenidos de samario y sus combinaciones con praseodimio. La predicción para la ocurrencia de la simetría hexagonal, sin embargo, es más sencilla ya que se da en compuestos con elevados contenidos en bario.

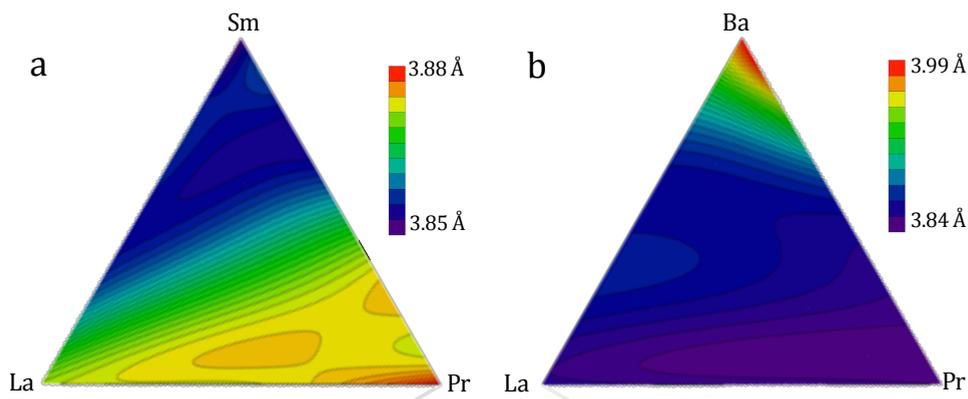


Figura 4.50. Modelado de los parámetros de red seudocúbicos para dos planos del tetraedro composicional: (a) base del tetraedro sin Ba y (b) cara del tetraedro sin Sm. La escala de color representa diferente magnitud del parámetro a' .

En el plano correspondiente a la base del tetraedro (Figura 4.50.a) para el parámetro de celda, la linealidad está patente en la zona central de diagrama triangular. La presencia de la fase ortorrómbica en las zonas de composiciones con elevado valor de samario, así como la impureza de CoFe_2O_4 detectada en algunos compuestos de lantano produce la curvatura de las líneas de contorno en esas regiones. No obstante, la diferencia de escala es sólo de 0.03 \AA por lo que se mantiene prácticamente el mismo tamaño de celda, como se ha explicado para los compuestos sintetizados basados en mezclas de lantánidos en la misma posición. Por otro lado, en la Figura 4.50.b se observa que, para el plano del tetraedro correspondiente a la cara sin samario, la mayor linealidad en los valores de a' se obtiene en los compuestos con elevado contenido en bario, puesto que su radio iónico domina el valor promedio \bar{r}_A . Del mismo modo se observa una amplia zona de valor constante del parámetro seudocúbico en el centro del diagrama ternario, que se corresponde con las composiciones con el 50% molar de sustitución por bario, que poseen similares valores de a' como se ha mencionado previamente (Figura 4.18 y Figura 4.41)

Del mismo modo, la presencia de la perovskita en simetría ortorrómbica también se ha incluido y se ha podido modelar. La abundancia relativa de la simetría ortorrómbica de la perovskita se observa según la cuantificación discreta realizada en la Figura 4.51. La presencia de un mayor contenido en perovskita con simetría ortorrómbica se observa en composiciones con elevados contenidos en samario y se extiende a regiones de composiciones

con moderados contenidos en praseodimio para compuestos La-Pr-Sm (Figura 4.51.a). La presencia de bario en la estructura cristalina con contenidos elevados de samario y moderados de praseodimio genera composiciones con menor proporción de simetría ortorrómbica (Figura 4.51.b).

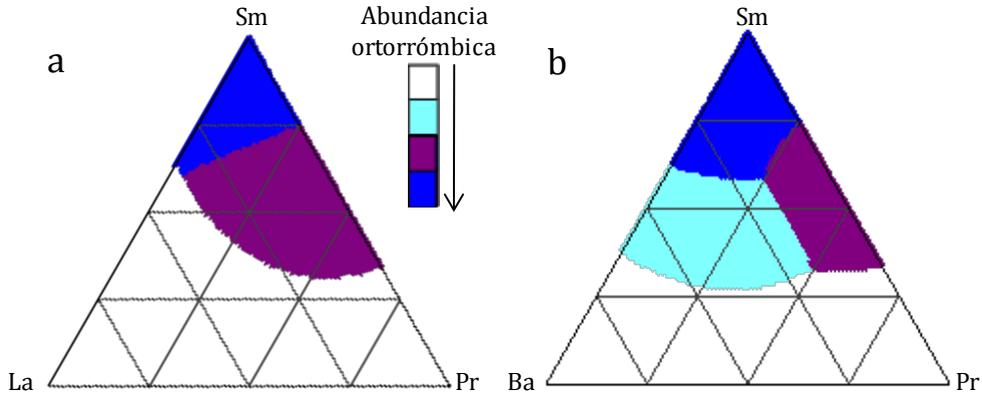


Figura 4.51. Planos del tetraedro composicional para la presencia de simetría ortorrómbica: (a) base del tetraedro sin bario y (b) cara sin lantano. Las zonas blancas corresponden a la simetría cúbica.

Como se describió previamente la combinación de samario y praseodimio favorece la aparición de esta simetría ortorrómbica, que son las zonas en las que mayor proporción existe (zonas moradas/más oscuras del diagrama).

La simetría hexagonal sólo se ha podido observar para la composición B1, y su presencia deja de ser detectada cuando las composiciones tienen más elementos en la posición M.

4.7.2.2 *Análisis de los resultados electroquímicos*

Para el modelado de los datos obtenidos tras el análisis de los espectros de impedancia electroquímica de las celdas simétricas, se han utilizado los valores de resistencia de polarización y las energías de activación como los descriptores del espacio muestral. La variación de los valores de la resistencia de polarización hace necesario el uso del logaritmo de los mismos para mejorar la visualización de los gráficos. En el caso de la energía de activación no es necesario ese cambio, y los datos se grafican en escala lineal.

Para este conjunto de datos, el modelado lineal no permite describir los datos experimentales con suficiente precisión, mientras que las redes neuronales sí son capaces de validar los datos obtenidos. Esto es aplicable a los datos de la resistencia de polarización mientras que para la energía de activación los datos modelados ofrecen un menor grado de detalle: se llegan a distinguir unas zonas de elevada energía de activación (cuando no existe bario en la estructura) y otras de menor valor (cuando el bario sí está presente).

El modelado en conjunto de los datos obtenidos del análisis electroquímico de celdas simétricas, permite identificar varias regiones de composiciones con comportamientos variados respecto de la resistencia de polarización a 650 °C (Figura 4.52), que se mantienen también a temperaturas menores:

- La combinación de dos o más elementos de entre La, Pr, Sm y Ba en una misma composición reduce la resistencia de polarización del electrodo formado respecto de los compuestos unitarios con un solo elemento en la posición M.
- Los electrodos con elevados contenidos en bario o samario tienen elevados valores de resistencia de polarización
- Por el contrario, los compuestos con elevados contenidos en lantano o praseodimio poseen resistencias de polarización menores
- Las combinaciones de lantano y praseodimio poseen menores resistencias de polarización que sus homólogas de lantano y samario (Figura 4.52.b-d)
- Las combinaciones de praseodimio y samario con bario generan electrodos con resistencias de polarización mayores que las de sus compuestos unitarios (Figura 4.52.c-d), debido, principalmente, a la presencia de una mayor proporción de la simetría ortorrómbica de la perovskita.
- Al combinar praseodimio y lantano con samario o bario en la misma estructura, se obtienen electrodos con resistencias de polarización muy bajas (Figura 4.52.a-b)
- La combinación La-Pr-Ba conteniendo pequeñas cantidades de bario y mayores de praseodimio genera electrodos con las menores resistencias de polarización (Figura 4.52.a).

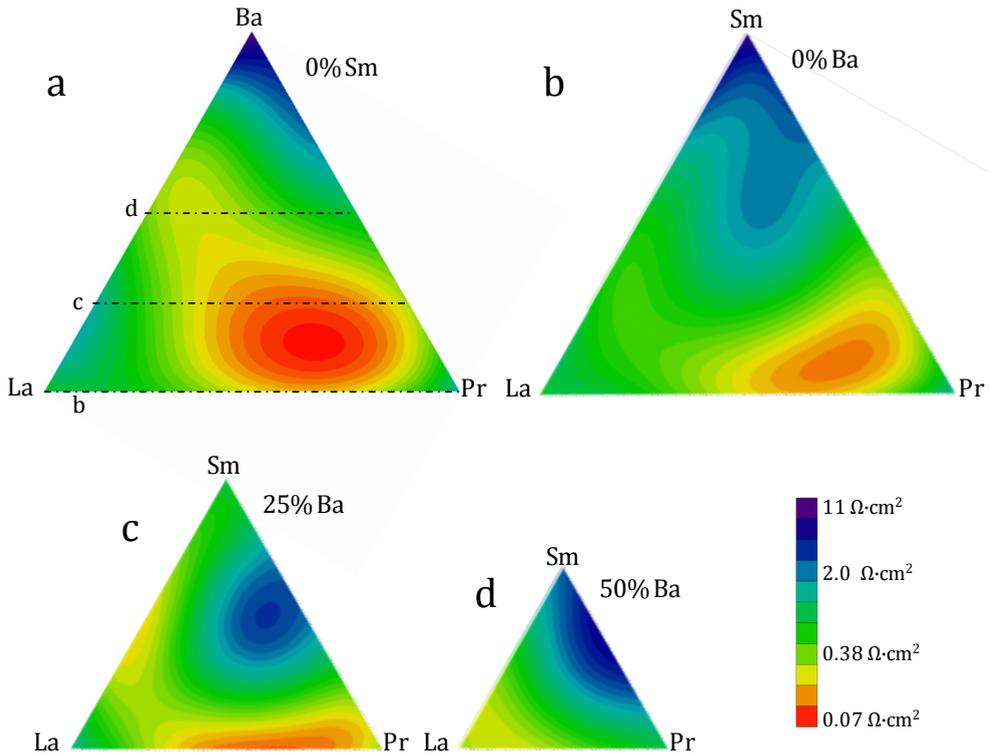


Figura 4.52. Planos de ajuste de los datos de resistencia de polarización a 650 °C: (a) cara del tetraedro sin samario, en la que se representan los cortes de los planos correspondientes a (b) la base del tetraedro sin bario y a planos paralelos a la base del tetraedro con 25% molar (c) y 50% molar (d) de contenido en bario.

Mediante el análisis de las composiciones fabricadas según el diseño experimental, se ha comprobado que la composición L0.375P0.375B0.25 posee valores de resistencia de polarización 50 veces inferiores [2] que las descritas para el LSFC a 650 °C, y muy similares [13] al BSCF. Esta reducción en los valores de la resistencia de polarización se observa comparativamente en la Figura 4.43, y se corresponde con la región del modelo de composiciones con menores valores de resistencia de polarización.

Siguiendo esta misma metodología, se pueden analizar las energías de activación de los electrodos correspondientes a estas resistencias de polarización en todo el rango de temperaturas analizados (450-650 °C). Del mismo modo también existen relaciones interesantes (Figura 4.53):

- Los compuestos con elevados contenidos de samario o contenidos medios y altos de bario tienen menores energías de activación, aunque

los compuestos unitarios de samario y bario son los que tienen las energías de activación más bajas.

- Las composiciones con elevados contenidos en praseodimio o lantano y sus combinaciones son electrodos con elevadas energías de activación
- Bajo el mismo nivel de dopaje, las composiciones ternarias de lantano-praseodimio-bario generan electrodos con menores energías de activación (Figura 4.53.a) que las correspondientes a los compuestos lantano-praseodimio-samario (Figura 4.53.b)

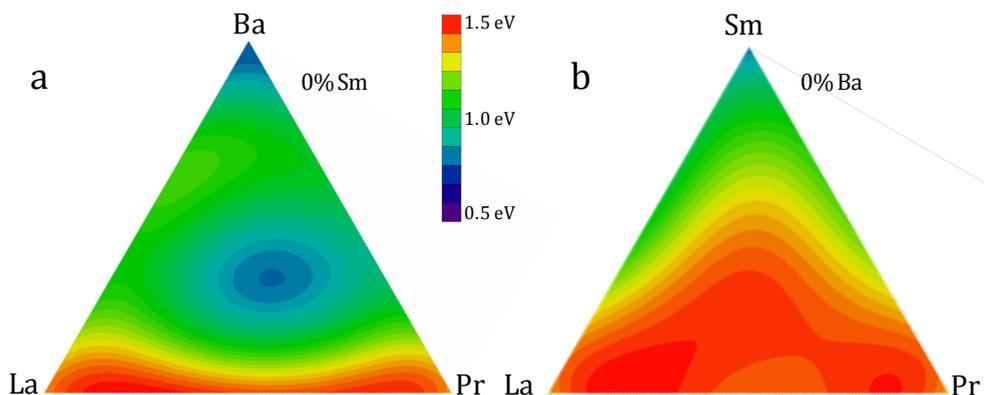


Figura 4.53. Modelado de las energías de activación para dos planos de composiciones correspondientes a la cara sin samario (a) y base sin bario del tetraedro (b) composicional

Las composiciones susceptibles de actuar como capas activas para la reducción del oxígeno, tanto en celdas de combustible como en membranas cerámicas ^[107], en el rango de temperaturas intermedias necesitan aunar bajos valores de resistencia de polarización y energía de activación. Mediante el modelado de ambos parámetros para el diseño experimental cuaternario, se pueden extraer, al combinar los resultados obtenidos (Figura 4.52 y Figura 4.53), que las composiciones de lantano y praseodimio con contenidos relativamente pequeños de bario son electrodos que combinan muy bajos valores de resistencia de polarización y energía de activación. La elevada electrocatálisis de estos compuestos se une a la pureza de la fase cúbica obtenida (Figura 4.51), mejorando los procesos de conducción. La sinergia generada al combinar estos elementos en nuevos compuestos no hubiera

podido ser anticipada tomado como referencia las propiedades y resultados obtenidos con los electrodos unitarios.

4.8 Caracterización avanzada de materiales

La composición L0.375P0.375B0.25, sintetizada en el diseño experimental cuaternario, combina muy bajos valores de resistencia de polarización con bajos valores de energía de activación, ofreciendo valores de densidad de potencia muy superiores a los mostrados por celdas con cátodos de P1 (Figura 4.47) y a los descritos para los compuestos LSFC y BSCF.

El interés suscitado por ésta, y otras composiciones similares, ha llevado a la solicitud de una patente de este material como capa catalítica activa para la reducción del oxígeno ^[108] debido también a los resultados obtenidos tras el modelado conjunto de los datos experimentales.

Para poder profundizar en el conocimiento de las propiedades electrocatalíticas optimizadas de estos compuestos, se plantean una tanda de ensayos de caracterización específicos, centrados en la composición L0.375P0.375B0.25, para justificar los interesantes resultados obtenidos.

4.8.1 Reactividad con el material del electrolito

Uno de los aspectos más a tener en cuenta a la hora de diseñar un cátodo es su compatibilidad con el electrolito sobre el que irá sinterizado. El compuesto $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ y otros relacionados reaccionan con el material YSZ a elevadas temperaturas ^[109, 110] formando una solución sólida menos conductora; por el contrario, son químicamente estables con electrolitos de GDC ^[3]. Los compuestos cuaternarios sintetizados en este estudio poseen muchos elementos en la estructura, y su reactividad no puede asumirse igual a la de compuestos con la misma estructura pero con menos elementos. En una comprobación de compatibilidad química, se ha estudiado el difractograma de una mezcla de los materiales de cátodos al 50% en peso con el material de electrolito 20GDC, tras calcinarlos conjuntamente a 1100 °C durante 10h. Los compuestos seleccionados han sido L0.25P0.25S0.25B0.25, La0.5P0.125S0.125B0.25 y L0.125P0.5S0.125B0.25. En los difractogramas de la Figura 4.54, no se observa reacción alguna tras calcinación conjunta a elevada temperatura, es decir, no aparece ningún otro pico que no corresponda bien a la fase perovskita bien a la fluorita del 20GDC.

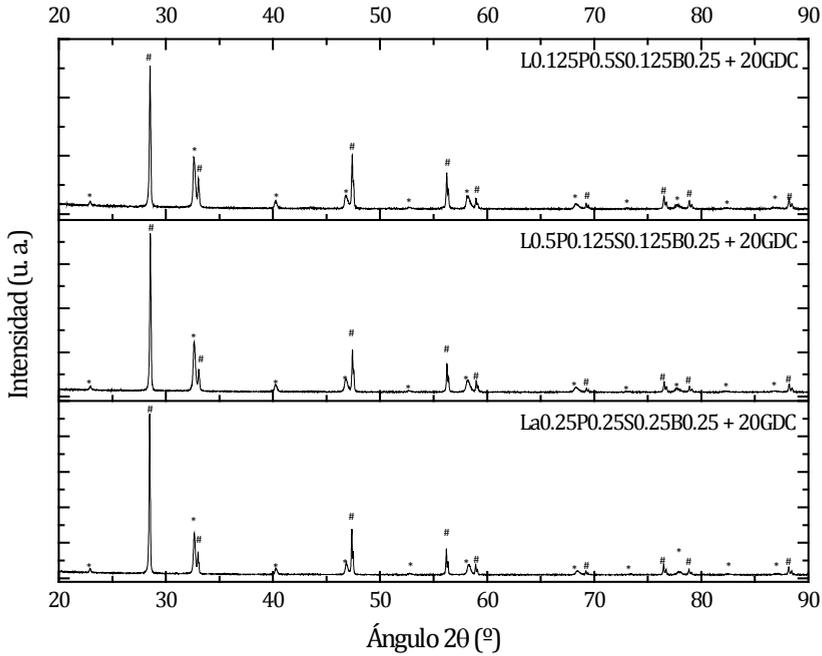


Figura 4.54. Difractogramas de las mezclas al 50% en peso de materiales de cátodo de estudio con material de electrolito 20GDC tras calcinar a 1100 °C durante 10h. Los picos de la perovskita (*) y la fluorita (#) se indican sin observarse otros nuevos.

La elección del 20GDC como material de electrolito se fundamenta en la aplicación final de este tipo de materiales cuaternarios como cátodos para celdas IT-SOFC. Para su uso con otros materiales de electrolito, como el 8YSZ, es necesario aplicar una capa/barrera de difusión de 20GDC.

La estabilidad química de los cátodos cuaternarios con el material 20GDC permite su aplicación directa sobre celdas de base GDC (simétricas o completas) o de base YSZ mediante la aplicación de capas protectoras/barreras de difusión.

4.8.2 Coeficiente de expansión térmica

La compatibilidad térmica también debe ser la adecuada para evitar la deslaminación o fractura de los electrodos una vez sinterizados sobre los electrolitos. Por tanto, los valores del coeficiente de expansión térmico (CET) de los compuestos utilizados para los cátodos no deben diferir mucho de los

correspondientes al resto de los componentes de la celda de combustible, especialmente, de los del electrolito. En la Figura 4.55 se presentan los valores de expansión del volumen de la celda cristalina de varios compuestos cuaternarios de cátodos con respecto del correspondiente al del material de electrolito 20GDC, calculados a partir de los difractogramas obtenidos a distintas temperaturas.

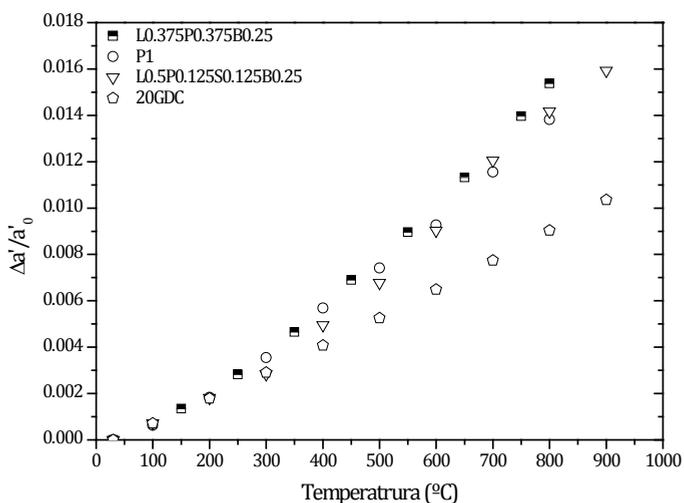


Figura 4.55. Expansión térmica del parámetro de celda de los compuestos de cátodo y electrolito obtenidos tras difracción de rayos X a diferentes temperaturas en aire.

Los valores del coeficiente de expansión térmica para los materiales de cátodo P1, L0.375P0.375B0.25 y L0.5P0.125S0.125B0.25 varían entre 18 y $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el rango térmico de 25 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para el 20GDC es de $12.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Se puede observar que a partir de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ los compuestos de electrodo sufren un cambio continuado en la pendiente de la expansión térmica, según la Ecuación 4.3 que describe la expansión química, que es la responsable del desajuste de los valores con los del electrolito 20GDC a mayores temperaturas. Sin embargo, este desajuste del CET estructural no afecta a la integridad de las celdas, como se observa en la buena adhesión de estos electrodos cuaternarios con el electrolito 20GDC de la Figura 4.19, Figura 4.20, Figura 4.33 y Figura 4.42.

4.8.3 Difracción de rayos X a elevada temperatura en atmósfera controlada

Utilizando la misma técnica de caracterización anterior, se ha determinado la evolución del parámetro de red en función de la temperatura en diferentes composiciones gaseosas. Se ha obtenido una serie de difractogramas para los materiales en polvo de las composiciones L0.375P0.375B0.25 y P1 cuando se someten a un incremento de la temperatura en presencia de aire o helio (Figura 4.56).

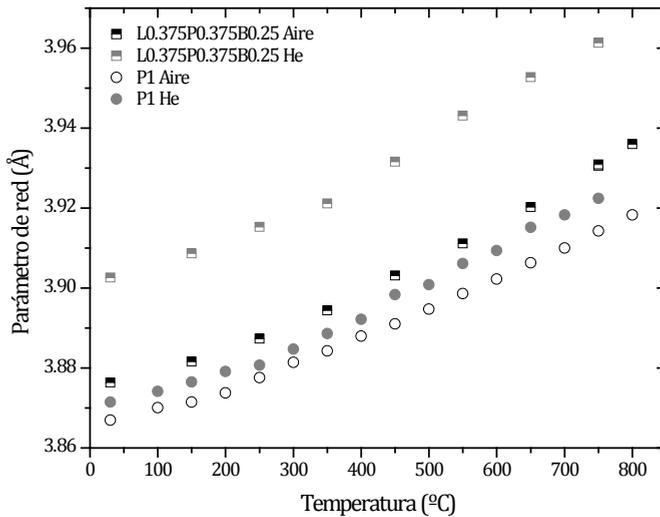


Figura 4.56. Evolución del parámetro de red seudocúbico en función de la temperatura y la atmósfera gaseosa para dos composiciones L0.375P0.375B0.25 y P1

Tras obtener los difractogramas en aire, las muestras se sometieron a un cambio de atmósfera gaseosa a 800 °C: se cambió de aire a helio. El compuesto L0.375P0.375B0.25 sufre un incremento de celda unidad que es 3.5 veces superior al que sufre el compuesto P1. Esta expansión química observada está directamente relacionada con la reducibilidad de los cationes y se asocia a la liberación de oxígeno a elevada temperatura.

Como se ha descrito previamente, un incremento de la temperatura produce un aumento de la celda unidad, debido tanto a la expansión térmica como a la química asociada a la reducibilidad del hierro, cobalto (Ecuación 4.3) y otros elementos con pares redox, como el praseodimio y el samario.

Sin embargo, la expansión química que sufre el material ternario se comprobó reversible puesto que al volver a una atmósfera de aire a elevadas temperaturas se obtuvieron de nuevo los mismos valores del parámetro de celda unidad que los medidos inicialmente en aire.

Esta capacidad de liberación de oxígeno manteniendo la estructura, le confiere al compuesto L0.375P0.375B0.25 las propiedades de conducción y electrocatálisis que permiten que tenga baja resistencia de polarización, pero también requieren de la adecuación de la microestructura y proceso de fabricación del electrodo para asegurar su integridad durante la fabricación y operación.

4.8.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La capacidad de liberación de oxígeno descrita previamente está relacionada con el incremento en la concentración de vacantes de oxígeno cuando el cátodo está en operación, es decir, al estar sometido a temperatura y corriente. Estas vacantes de oxígeno se generan por liberación de oxígeno de red y reducción parcial de los elementos. La técnica de XPS permite analizar el espectro del oxígeno en busca de diferencias en los tipos y concentraciones del elemento oxígeno en la superficie de los distintos electrodos. Se realizaron los análisis en cuatro composiciones del diseño experimental, incluyendo la prometidora L0.375P0.375B0.25 y tres referencias de sus componentes L1, P1 y B1.

Se han observado dos bandas de oxígeno superficial cuyas energías de enlace son 527.5 eV y 530 eV. La primera de ellas se asigna al oxígeno de red mientras que la banda a mayores energías de enlace se corresponde con especies oxígeno adsorbidas [111, 112]. Ambos picos aparecen en todas las composiciones estudiadas (Figura 4.57) por XPS.

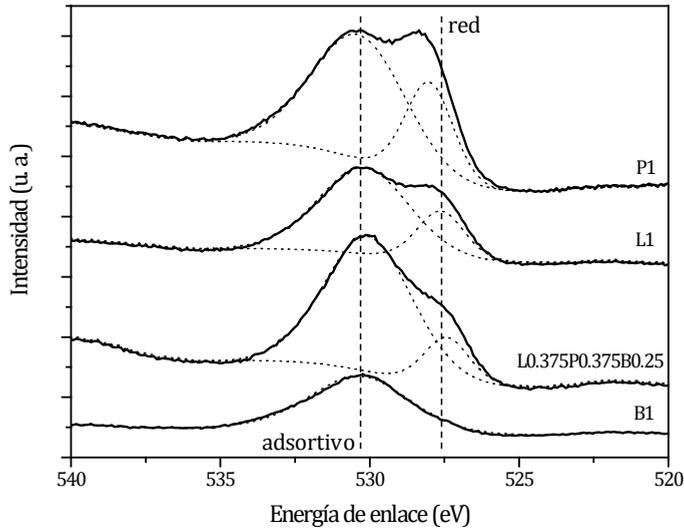


Figura 4.57. Espectros XPS de los compuestos B1, L1, P1 y L0.375P0.375B0.25 de la región O1s

La concentración relativa de oxígeno adsortivo aumenta en el orden $B1 > L0.375P0.375B0.25 > La > Pr$, y se corresponde con el orden teórico del número de vacantes de oxígeno calculadas considerando el promedio de estados de oxidación de los elementos en la posición M, es decir, $Ba^{+2} > La^{+3} > Pr^{+3/+4}$. La incorporación de pequeñas cantidades de Ba^{+2} en el compuesto ternario incrementa notablemente la proporción de oxígeno adsortivo. Por tanto, el catión de bario permitiría incrementar la adsorción de oxígeno y mejorar los pasos de difusión involucrados en la activación superficial del mismo, que están asociados con la concentración de vacantes de oxígeno en la superficie y los planos adyacentes. La diferencia en los procesos de reacción de reducción del oxígeno se han observado como un cambio sustancial en la energía de activación aparente para este compuesto ternario respecto de los electrodos libres de bario (Figura 4.43)

4.8.5 Propiedades de transporte e intercambio superficial de oxígeno

De los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para los electrodos aplicados en celdas simétricas (véase la Figura 4.11 como ejemplo), se ha obtenido que la mayor contribución a la resistencia de polarización es la debida al elemento Gerischer, asociado a la reducción superficial y difusión del

oxígeno en el electrodo. De éste, se pueden obtener parámetros que relacionan las propiedades de conducción e intercambio superficial del material (Ecuación 4.8).

Sin embargo, otras técnicas experimentales permiten la determinación de estos parámetros de manera más específica. El intercambio isotópico de oxígeno, seguido de un análisis por espectroscopia de masas de los iones secundarios de esa muestra tratada se utiliza para obtener los parámetros anteriormente descritos.

Este fue el trabajo desarrollado durante la estancia en el Departamento de Materiales del Imperial College London: aprender a utilizar la técnica de intercambio isotópico y su análisis mediante un equipo ToF-SIMS (*Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometer*) para determinar los coeficientes de difusión e intercambio superficial del compuesto L0.375P0.375B0.25. Esta técnica se asume precisa para el coeficiente de difusión, mientras que el cálculo del coeficiente de intercambio superficial puede ser más difícil.

El procedimiento experimental consistió en fabricar especímenes densos del material L0.375P0.375B0.25 que, una vez pulidos especularmente, fueron tratados con una corriente gaseosa de isótopos de ^{18}O a diferentes temperaturas. Posteriormente, utilizando un cañón de iones primario de Cesio fue posible bombardear la superficie del material en frío y analizar la composición de los iones secundarios generados mediante el equipo ToF-SIMS. El esquema de la generación de iones secundarios se puede observar en la Figura 4.58. Según la distancia al borde de la superficie intercambiada se produce un gradiente de concentración de isótopos ^{18}O contenidos en el material que puede ser modelada y ajustada ^[113, 114, 115, 116] para obtener los coeficientes de difusión e intercambio superficial.

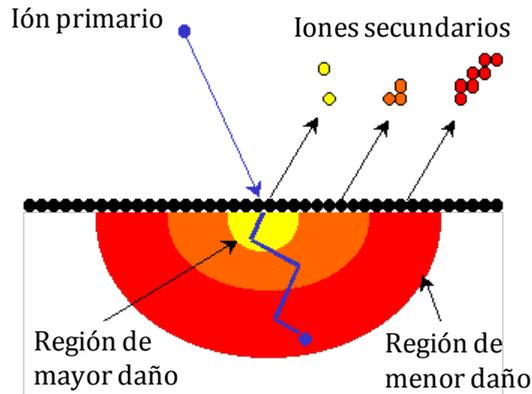


Figura 4.58. Esquema ^[117] del proceso de generación de iones secundarios

Utilizando esta técnica se obtuvieron los valores del coeficiente de difusión e intercambio superficial de oxígeno para el compuesto L0.375P0.375B0.25 en el rango de temperaturas 450-650 °C y se comparan con aquellos descritos en la literatura (Figura 4.59) para materiales similares.

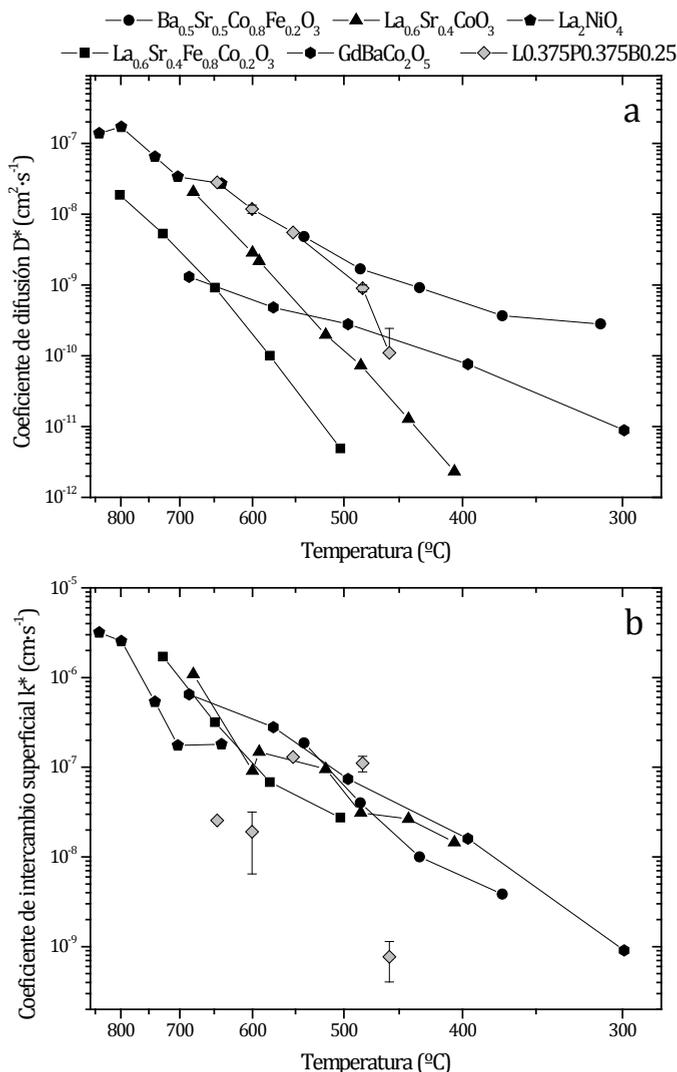


Figura 4.59. Coeficientes de difusión (a) e intercambio superficial (b) para el compuesto L0.375P0.375B0.25 comparados con los de materiales similares: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ [118], $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ [119], $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ [120], La_2NiO_4 [121] y $\text{GdBaCo}_2\text{O}_5$ [114]. Los datos se han representado en configuración tipo Arrhenius.

Como se observa en la Figura 4.59.a, el coeficiente de difusión del material L0.375P0.375B0.25 se ajusta a una recta y sus valores son superiores a los de las perovskitas de lantano/estroncio y del mismo orden que el del BSCF. Sin embargo, el coeficiente de intercambio superficial no sigue una tendencia definida (Figura 4.59.b), poniendo de manifiesto la dificultad de la obtención de este parámetro mediante esta técnica de caracterización. Además, durante

el análisis del material L0.375P0.375B0.25 realizado en la estancia en el Imperial College London surgieron varias discusiones asociadas que se están intentando explicar para poder presentar estos resultados ^[122] en una contribución científica.

Mediante el análisis de los datos de la espectroscopia de impedancia electroquímica se pudieron obtener los pseudocoeeficientes del material L0.375P0.375B0.25 y otros compuestos (Figura 4.45). Sin embargo no se consideró el cálculo de los valores de los correspondientes coeficientes de difusión e intercambio superficial de oxígeno (Ecuación 4.9) debido al desconocimiento de los valores de los parámetros estructurales de cada electrodo como la porosidad o la tortuosidad. Asumiendo para el compuesto L0.375P0.375B0.25 los valores de la tortuosidad, porosidad, factor termodinámico, etc del LSFC ^[123], ambas series de parámetros se pueden comparar directamente, puesto que este material es rico en electrones ^[124, 125] o huecos electrónicos.

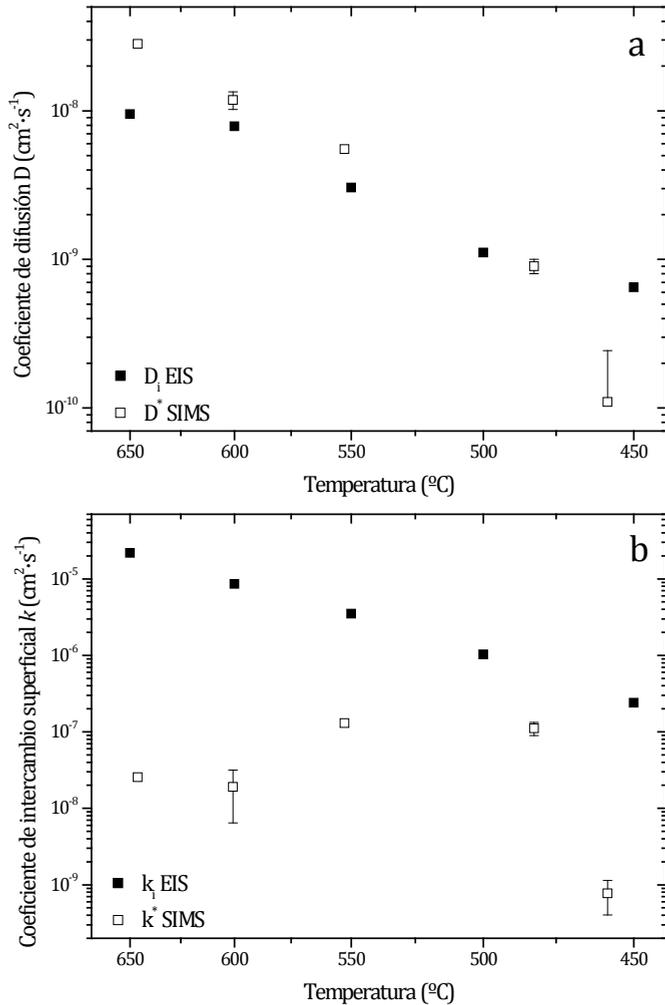


Figura 4.60. Comparativa de los coeficientes de difusión (a) e intercambio superficial (b) obtenidos tras el análisis por ToF-SIMS de las muestras intercambiadas isotópicamente y los parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia electroquímica

Como se ha comentado el ajuste del coeficiente de difusión es más preciso y los valores obtenidos se corresponden con los estimados por espectroscopia de impedancia como muestra la Figura 4.60.a: ambas series de datos llevan asociados el error típico de cada medida (5%). Por el contrario, los valores del coeficiente de intercambio superficial no se pueden correlacionar directamente (Figura 4.60.b) a la espera de explicar las discusiones asociadas surgidas; no obstante, para la temperatura cuyos perfiles de concentración se obtuvieron más precisos (500 °C), la diferencia entre los obtenidos por el

método de intercambio isotópico y de impedancia electroquímica es de sólo un orden de magnitud.

Aún así, si se asumen los valores obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 4.60.b) y se comparan con los de la literatura obtenidos por intercambio isotópico (Figura 4.59.b), los correspondientes al material L0.375P0.375B0.25 son un orden de magnitud superiores al resto, indicando la mejora de la reacción superficial que se obtiene con estos materiales multielemento.

4.8.6 Influencia de la densidad de corriente en los espectros de impedancia de celdas completas

Bajo elevadas densidades de corriente, los cationes del cátodo de una celda de combustible pueden sufrir localmente una reducción [126, 127]. Esto aumenta la concentración de vacantes de oxígeno y tiene un impacto directo en la conductividad iónica de oxígeno. Además, esta reducción parcial de algunos cationes, modifica las especies catalíticas superficiales, es decir, los sitios activos involucrados en la adsorción, disociación y reducción del oxígeno. La combinación de ambos efectos produce una reducción en la resistencia de las celdas completas.

Esta reducción de la resistencia específica de una celda se observa en la disminución de la pendiente de la curva V-i a medida que la densidad de corriente aumenta.

Utilizando la celda completa con el cátodo de L0.375P0.375B0.25 se hizo el análisis de la evolución del espectro de impedancia a 600 °C para diferentes corrientes demandadas. La curva V-i de esta celda a la temperatura de 600 °C se grafica en la Figura 4.47.a. Y a lo largo de esa curva se realizaron mediciones de la espectroscopia de impedancia con diferentes corrientes sobrepuestas (denominado *bias* en inglés) para comprobar la influencia de la corriente en la resistencia de la celda

Como se observa en la evolución de los espectros de las celdas completas de la Figura 4.61, el aumento de la intensidad sobrepuesta reduce notablemente la resistencia específica de la celda. Sin embargo, la relación entre las contribuciones de altas y bajas frecuencias se mantiene hasta el máximo de la

corriente analizada: las contribuciones a elevadas frecuencias siguen siendo mayores que las de bajas frecuencias, es decir, los procesos anódicos son mayoritarios en la celda con el cátodo optimizado L0.375P0.375B0.25, como se mostró previamente (Figura 4.48).

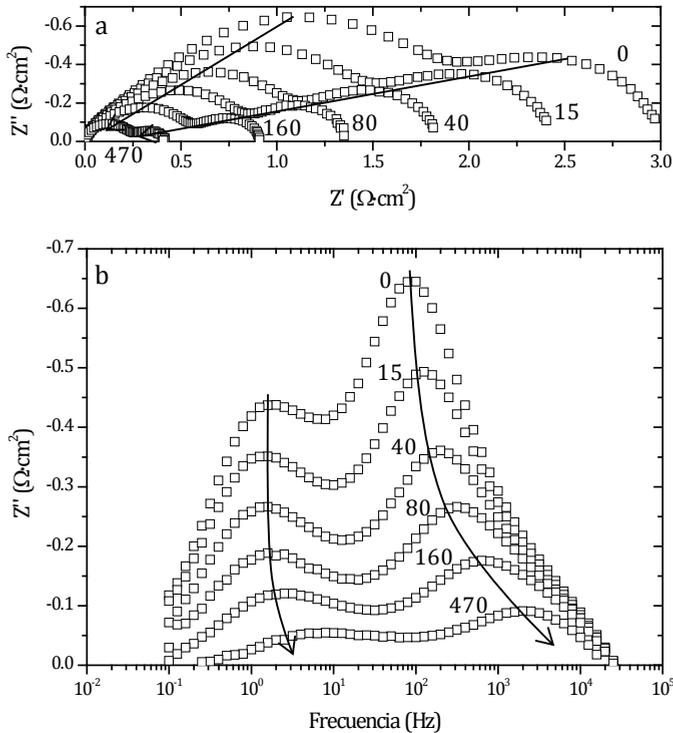


Figura 4.61. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) para los espectros de la celda completa basada en el cátodo L0.375P0.375B0.25 a 600 °C bajo diferentes densidades de corriente. Los valores numéricos de cada espectro son las densidades de corriente aplicada en mA·cm⁻².

La reducción de la resistencia total de la celda se consigue no sólo por una reducción local en el cátodo, sino por una mejora en la reacción de oxidación del combustible. Por esa razón, la magnitud de ambas contribuciones disminuye.

La resistencia específica de la celda entera se reduce a un sexto al incrementar la densidad de corriente, es decir, al pasar del OCV (0 A·cm⁻²) a 470 mA·cm⁻².

El incremento de la densidad de corriente genera una disminución en la resistencia por unidad de área total de la celda. Como se observa en la Figura

4.61.b, la reducción de la resistencia específica va acompañada de un desplazamiento de los procesos limitantes, cada vez menores, hacia frecuencias más elevadas, indicando cambios en los procesos que limitan el funcionamiento de la celda a esos niveles de densidad de corriente: estos nuevos procesos se producen con mayores velocidades de reacción, puesto que la barrera de activación de la reacción electroquímica se supera al aumentar la demanda de corriente de la celda.

4.8.7 Influencia de la composición gaseosa en los espectros de impedancia de celdas completas

Mediante el análisis de los espectros de impedancia de las celdas completas en función de la composición gaseosa, se pretenden distinguir la participación de cada electrodo al variar las condiciones de operación, como se ha explicado en el Capítulo 4.3.4.

Para esta comparativa se han utilizado cuatro celdas completas con cátodos diferentes, previamente analizadas según la densidad de potencia: P1, L0.5P0.5, P0.75B0.25 y L0.375P0.375B0.25. Los espectros de cada una de las celdas completas a 650 °C funcionando con los gases sin diluir, diluyendo sólo la corriente de aire (1% O₂ en volumen) o sólo la corriente de combustible (5% H₂ en volumen) se presentan en la Figura 4.62, tanto en configuración de Nyquist, como de Bode de la parte imaginaria de la impedancia.

La dilución de la corriente de combustible altera principalmente las contribuciones que se suceden a elevadas frecuencias, mientras que la disminución de la presión parcial del oxígeno afecta a los procesos que ocurren a menores frecuencias, análogamente a lo descrito para los materiales probados como electrodos de celdas simétricas.

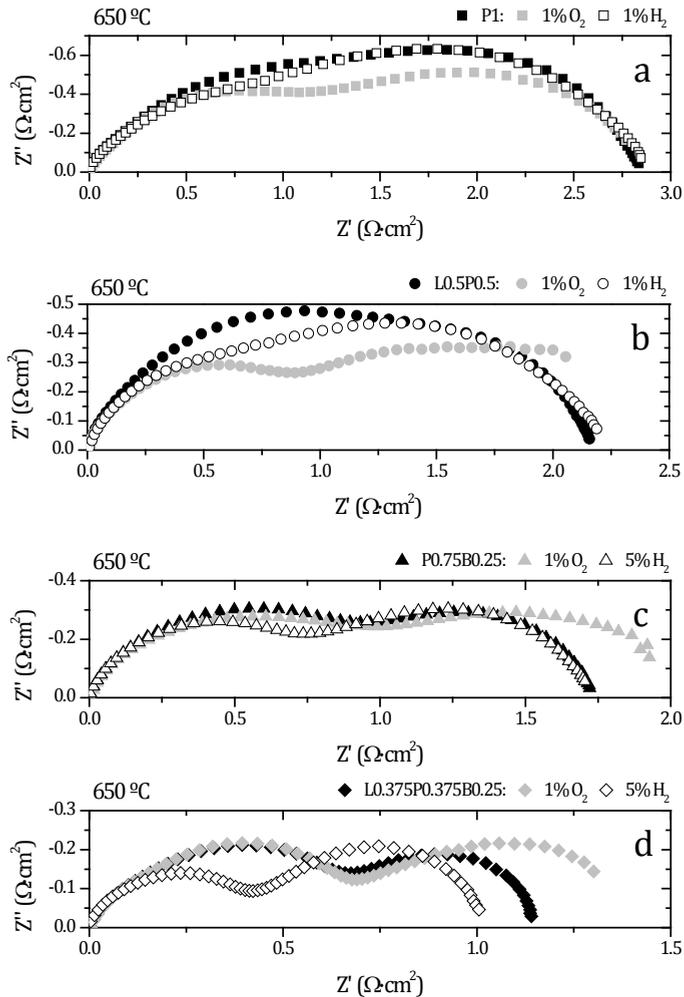


Figura 4.62. Diagramas de Nyquist (a-d) y de Bode de la parte imaginaria (e-h) de los espectros de impedancia electroquímica para las cuatro celdas completas con diferentes cátodos cuando se diluye la corriente de aire (símbolos grises) o la de hidrógeno (símbolos huecos) respecto de la celda funcionando con aire e hidrógeno sin diluir (símbolos negros). P1 (a, e), L0.5P0.5 (b, f), P0.75Ba0.25 (c, g) y L0.375P0.375B0.25 (d, h). (Continúa)

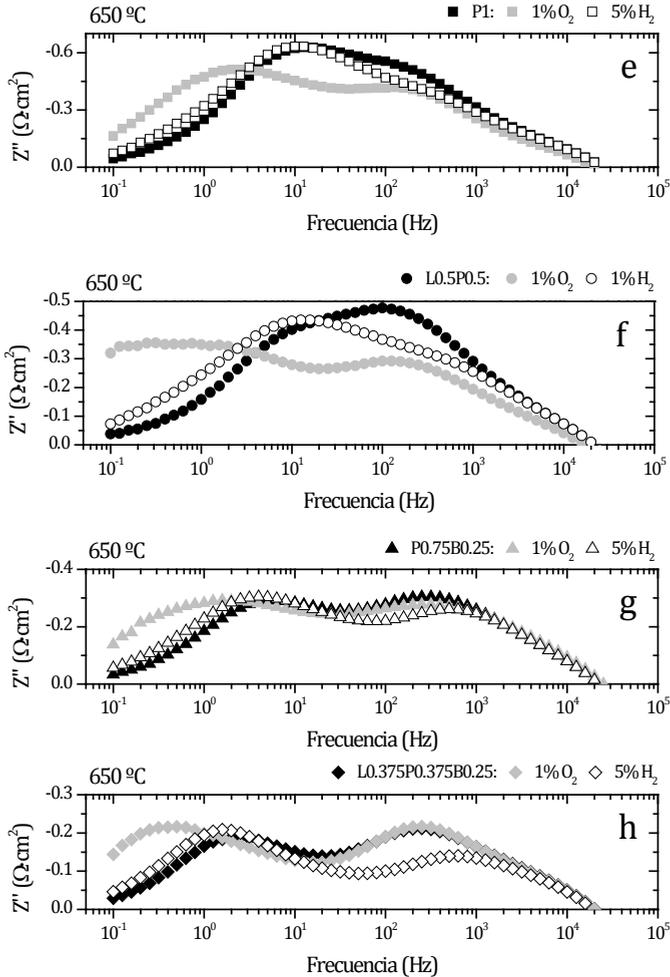


Figura 4.62. (Continuación)

Al reducir la presión parcial de hidrógeno de la cámara del ánodo se produce una ligera reducción de los procesos de elevadas frecuencias, mientras que la contribución de menores frecuencias se mantiene prácticamente inalterada. Esta influencia en la dilución de hidrógeno es más visible en la celda con el cátodo ternario L0.375P0.375B0.25. Los procesos que resultan afectados al diluir la corriente de combustible son los correspondientes al ánodo [93, 128, 129, 130, 131]. Éstos podrían asignarse a (i) la transferencia de carga entre el níquel y el 8YSZ y (ii) la difusión de las especies cargadas hacia regiones en las que coinciden la fase gas (H_2), el conductor iónico (8YSZ) y el conductor electrónico (Ni) del ánodo, es decir, hacia el TPB. La oxidación superficial de

hidrógeno no parece verse afectada puesto que no se detectan cambios en los procesos de medias-bajas frecuencias^[132] al diluir el hidrógeno.

Por otra parte, la disminución de la presión parcial de oxígeno en la cámara del cátodo produce, principalmente, cambios en los procesos asignados a bajas frecuencias. Estas contribuciones están ligadas a los procesos de reducción y difusión del oxígeno que resultan más limitados al reducir la presión parcial de oxígeno. El relativo aumento de la magnitud de los procesos de bajas frecuencias es más notorio en celdas que poseen cada vez cátodos más activos para la reducción del oxígeno. De hecho, este comportamiento se ha observado también en las celdas simétricas (Figura 4.28). Sin embargo, los procesos de elevada frecuencia también parecen resultar modificados al diluir la presión parcial de oxígeno en la cámara de los cátodos P1 y L0.5P0.5, indicando un desplazamiento del proceso dominante a menores frecuencias: un proceso que se sucedía más rápido, al disminuir la presión parcial del oxígeno se torna más limitado. La activación del praseodimio superficial, probablemente resulte más limitada al diluir la concentración de oxígeno puesto que estos dos cátodos contienen mayor cantidad de praseodimio.

4.9 Resumen

La obtención de composiciones prometedoras para su uso como electrocatalizadores para la activación de oxígeno a temperaturas moderadas se ha conseguido mediante el desarrollo de un diseño experimental cuaternario.

Un primer estudio previo permitió seleccionar, de entre una decena de elementos, aquellos cuyas composiciones ofrecían mayores densidades de potencia, al ser analizados como cátodos de celdas de combustible completas. Del mismo modo, la estabilidad estructural de estos compuestos se ha probado satisfactoriamente. El interés de los nuevos compuestos radica en su capacidad para mejorar la catálisis superficial, como se ha demostrado al promover la superficie de un cátodo con un catalizador, dando mejores resultados.

La confección del diseño experimental se ha restringido a la combinación de cuatro elementos en la misma posición de una estructura perovskita, basada

en la composición $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ descrita como prometedora por un gran número de investigadores.

El análisis de la resistencia de polarización obtenido a través de los espectros de impedancia electroquímica de celdas simétricas ha permitido obtener no sólo el grado de reducción de la resistencia del electrodo ante la reducción de oxígeno, sino una explicación de esta mejoría.

Se plantea reducir la concentración de bario en la estructura perovskita conocida su reactividad con atmósferas ricas en CO_2 . Esta elección ha sido propiciada por la bondad en los resultados obtenidos para las composiciones con menores porcentajes de bario en su estructura.

Como regla general, se ha obtenido que la combinación de dos o más elementos en la misma posición M de una perovskita tipo $\text{M}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, reduce sensiblemente la resistencia de polarización de electrodo respecto de los materiales con un solo elemento en esta posición M, pues se mejora, de manera sinérgica, la activación superficial y la difusión de oxígeno en el material.

De entre los elementos elegidos, el bario y el samario han mostrado una gran aplicabilidad para reducir la energía de activación de los electrodos formados con ellos, siendo la reducción de la resistencia de polarización moderada.

En cuanto a las composiciones que contienen lantano y praseodimio, se mejora la electrocatálisis a elevadas temperaturas, pero estos electrodos poseen valores elevados de resistencia de polarización al disminuir la temperatura.

La combinación de lantano, praseodimio y bario en un mismo electrodo ofrece los mejores resultados. Al modelar todo el espacio muestral mediante redes neuronales, las composiciones con elevados contenidos de praseodimio, presencia de lantano y porcentajes bajos de bario o samario ofrecen los menores valores de resistencia de polarización y unas energías de activación relativamente bajas, siendo estos compuestos muy apropiados para su aplicación como capas activas para la reducción de oxígeno, ya sea como cátodos de celdas de combustible o como membranas de separación de oxígeno.

El estudio de las constantes de intercambio superficial y de difusión de oxígeno en el material, permite comprobar que, aquellos compuestos con menores resistencias de polarización, son los que combinan valores elevados de ambos coeficientes. El mejor compuesto sintetizado ha sido estudiado en detalle mediante técnicas específicas, que corroboran la bondad de lo obtenido mediante el análisis de los espectros de impedancia electroquímica.

Se han llevado a cabo caracterizaciones adicionales de este material, augurando unas características superficiales prometedoras, debido a la reversibilidad de la reducción y formación de vacantes de oxígeno. Sin embargo, el conocimiento profundo del comportamiento de este tipo de cátodos es complejo, por la elevada cantidad de elementos que contiene. Se proponen una serie de caracterizaciones más exhaustivas que incluirían termogravimetría, medición de la compensación de vacantes, degradación temporal y química en condiciones de operación y estudio superficial mediante escaneado de iones de baja energía (*low energy ion scattering* - LEIS - en inglés) como complementos de la caracterización.

Summary

Promising compositions for its use as oxygen activation electrocatalysts at moderate temperatures have been obtained by developing an experimental quaternary design.

A first preliminary study allowed selecting, from among ten items, those whose compositions offered higher power densities, when tested as full fuel cell cathodes. Similarly, the structural stability of these compounds has been tested successfully. The interest of the new compounds is the ability to improve the catalyst surface, as shown by promoting a cathode surface with a catalyst, giving better results.

The experimental mixture design has been restricted to a combination of four elements in the same position of a perovskite structure, based on the composition $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, described as a promising material by many researchers.

The analysis of the polarization resistance obtained from electrochemical impedance spectra of symmetrical cells allowed obtaining not only the degree

of reduction of electrode resistance towards the oxygen reduction, but an explanation of this improvement.

The concentration of barium in the structure has been planned to be due to the fact the barium-rich perovskites react with CO₂-containing atmospheres. This choice was prompted by the good results obtained in compositions with lower rates of barium in its structure.

As a general rule, the combination of two or more elements in the same M-position of a perovskite $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ significantly reduces the electrode polarization resistance compared to a single M-element materials, due to the synergic improvement of the surface activation and oxygen diffusion of the material.

Among the chosen elements, barium and samarium have shown great capability to reduce the activation energy of the electrodes formed with them, being the reduction of polarization resistance moderate.

Compositions containing lanthanum and praseodymium have improved electrocatalysis at high temperatures, but these electrodes possess high values of polarization resistance with decreasing temperature.

The combination of lanthanum, praseodymium and barium in the same electrode offers the best results. By modeling the entire sample space using artificial neural networks, compositions with high contents of praseodymium, lanthanum and the presence of low percentages of barium or samarium offer the lowest values of electrode polarization resistance and relatively low activation energies. These compounds are highly suitable for application as active layers for oxygen reduction, either as fuel cell cathodes or as oxygen separation membranes.

The study of the surface exchange and oxygen diffusion coefficients of these materials has revealed that compounds with lower polarization resistances are those that combine high values of both coefficients. The best synthesized compound has been studied in detail by specific techniques, which confirm the results obtained from the electrochemical impedance spectra analyses.

Additional characterizations of this material have carried out, then predicting promising surface characteristics due to the reversibility of the reduction and formation of oxygen vacancies. However, deep knowledge of the behavior of

this type of cathode is complex because of the high number of elements it contains. More comprehensive series of characterizations involving thermogravimetry, vacancy compensation measurement, temporal and chemical degradation in operating conditions and surface study by low-energy ions scanning (LEIS) are proposed.

4.10 Referencias

- ¹ S. C. Singhal, K. Kendall, "Handbook of High Temperature Solid Oxide Fuel Cells", Elsevier (2003)
- ² A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1847 (2004)
- ³ A. Mai, V. A. C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics* **176**, 1341 (2005)
- ⁴ J. M. Serra, H.-P. Buchkremer, *J. Power Sources* **172**, 768 (2007)
- ⁵ L. Qui, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, *Solid State Ionics* **158**, 55 (2003)
- ⁶ H. Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **117**, 277 (1999)
- ⁷ K. Kammer, *Solid State Ionics* **177**, 1047 (2006)
- ⁸ C. Xia, W. Rauch, F. Chen, M. Liu, *Solid State Ionics* **149**, 11 (2002)
- ⁹ J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, P. Núñez, *Electrochim. Acta* **52**, 2950 (2007)
- ¹⁰ J. Piao, K. Sun, N. Zhang, X. Chen, S. Xu, D. Zhou, *J. Power Sources* **172**, 633 (2007)
- ¹¹ V. N. Tikhonovich, V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. A. Savitsky, *Solid State Ionics* **106**, 197 (1998)
- ¹² V. A. C. Hannappel, A. Mai, S. Uhlenbruck, F. Tietz, *J. Fuel Cell Sci. Tech.* **6**, 011007-1 (2009)
- ¹³ Z. Shao, S. M. Haile, *Nature* **431**, 170 (2004)
- ¹⁴ S. Yakovlev, C.-Y. Yoo, S. Fang, H. J. M. Bouwmeester, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 254101 (2010)
- ¹⁵ A. Corma, J. M. Serra, *Catal. Today* **107-108**, 3 (2005)
- ¹⁶ W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angew. Chem.* **119**, 6122 (2007) / *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 6016 (2007)
- ¹⁷ S. M. Senkan, S. Ozturk, *Angew. Chem.* **111**, 867 (1999) / *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 791 (1999)
- ¹⁸ J. M. Serra, V. B. Vert, M. Betz, V. A. C. Haanappel, W. A. Meulenber, F. Tietz, *J. Electrochem. Soc.* **155**, B207 (2008)
- ¹⁹ J. M. Serra, V. B. Vert, *Catalysis Today* **159**, 47 (2011)
- ²⁰ V. B. Vert, J. M. Serra, *Fuel Cells* **9**, 663 (2009)
- ²¹ V. B. Vert, J. M. Serra, *Fuel Cells* **10**, 693 (2010)
- ²² J. M. Serra, V. B. Vert, *J. Electrochem. Soc.* **157**, B1349 (2010)
- ²³ J. M. Serra, V. B. Vert, *ChemSusChem* **2**, 957 (2009)
- ²⁴ J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, S. Liu, Y. S. Lin, J. C. Diniz da Costa, *J. Membr. Sci.* **320**, 13 (2008)

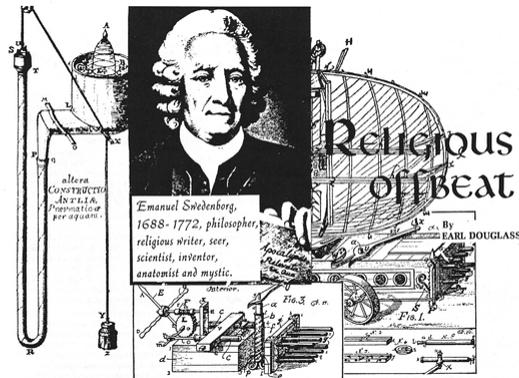
- ²⁵ F. Riza, Ch. Fitkos, F. Tietz, W. Fischer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1769 (2001)
- ²⁶ H. Ullmann, N. Trofimenko, *J. Alloys Compd.* **316**, 153 (2001)
- ²⁷ S. Švarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H. J.M. Bouwmeester, T. Grande, *Solid State Ionics* **178**, 1787 (2008)
- ²⁸ W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, *J. Power Sources* **192**, 231 (2009)
- ²⁹ M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P.V. Hendriksen, F.W. Poulsen, *Solid State Ionics* **174**, 279 (2004)
- ³⁰ T. Ishihara, "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells", Springer Science+Business Media LLC (2009)
- ³¹ N. Trofimenko, H. Ullmann, *Solid State Ionics* **118**, 215 (1999)
- ³² S. Yamanaka, K. Kurosaki, T. Maekawa, T. Matsuda, S. Kobayashi, M. Uno, *J. Nucl. Mater.* **344**, 61 (2005)
- ³³ H. Yang, Y. Ohishi, K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **504**, 201 (2010)
- ³⁴ U. Müller, "Inorganic Structural Chemistry", Wiley & Sons Ltd. (1993)
- ³⁵ M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* **101**, 1981 (2001)
- ³⁶ P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, "The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry", CRC Press, Inc., (1997)
- ³⁷ R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **32**, 751 (1976)
- ³⁸ M.W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176405 (2006)
- ³⁹ M. Johnsson, P. Lemmens, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 264001 (2008)
- ⁴⁰ C. Li, K. C. K. Soh, P. Wu, *J. Alloys Compd.* **316**, 153 (2001)
- ⁴¹ L. M. Feng, L. Q. Jiang, M. Zhu, H. B. Liu, X. Zhou, C. H. Li, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 967 (2008)
- ⁴² Ch.-Y. Tsai, A. G. Dixon, Y. H. Ma, W. R. Moser, M. R. Pascucci, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1437 (1998)
- ⁴³ P. Zeng, Z. Chen, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, S. Liu, *J. Membr. Sci.* **291**, 148 (2007)
- ⁴⁴ F. Tietz, *Ionics* **5**, 129 (1999)
- ⁴⁵ Q. Zhu, T. Jin, Y. Wang, *Solid State Ionics* **177**, 1199 (2006)
- ⁴⁶ F.A. Kröger and H.J. Vink, "Solid State Physics - Advances in Research and Applications", Academic Press (1957)
- ⁴⁷ Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, H. Dong, W. Yang, *Sep. Purif. Technol.* **25**, 419 (2001)
- ⁴⁸ A. S. Harvey, F. J. Litterst, Z. Yang, J. L. M. Rupp, A. Infortuna, L. J. Gauckler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3090 (2009)
- ⁴⁹ D. Stöver, H.-P. Buchkremer, F. Tietz, N. H. Menzler, *Proceedings of the Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, J. Huijsman, Editor, 1-5 de Julio de 2000, European Fuel Cell Forum (2002)
- ⁵⁰ L. A. Sazonov, Z. V. Moskvina, E. V. Artamonov, *Kinet. Katal.* **15**, 100 (1974)
- ⁵¹ J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **129**, 13 (2000)
- ⁵² F. Tietz, V.A.C. Haanappel, A. Mai, J. Mertens, D. Stöver, *J. Power Sources* **156**, 20 (2006)
- ⁵³ E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1039 (2008)
- ⁵⁴ E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1367 (2008)

- ⁵⁵ C. K. N. Narula, L. P. Haack, W. Dhun, H. W. Jen, G. W. Grahan, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3634 (1999)
- ⁵⁶ B. P. Barbero, L. E. Cadús, *Appl. Catal., A* **252**, 133 (2003)
- ⁵⁷ T. Hyodo, M. Hayashi, S. Misutake, *J. Appl. Electrochem.* **27**, 745 (1997)
- ⁵⁸ H. W. Nie, T.-L. Wen, S. R. Wang, Y. S. Wang, U. Guth, V. Vashook, *Solid State Ionics* **177**, 1925 (2006)
- ⁵⁹ T. Ishiara, M. Honda, T. Shibayama, H. Minami, H. Nishiguchi, Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3177 (1998)
- ⁶⁰ Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and G. Xiong, *J. Membr. Sci.* **172**, 177 (2000)
- ⁶¹ K. T. Lee, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **153**, A794 (2006)
- ⁶² V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. A. Vecher, A. Nikolaev, *J. Solid State Chem.* **120**, 128 (1995)
- ⁶³ J. Gao, X. Liu, D. Peng, G. Meng, *Catal. Today* **82**, 207 (2003)
- ⁶⁴ J. M. Serra, S. Uhlenbruck, W. A. Meulenber, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, *Top. Catal.* **40**, 123 (2006)
- ⁶⁵ E. Girdauskaite, H. Ullmann, M. Al Daroukh, V. Vashook, M. Bülow, U. Guth, *J. Solid State Electrochem.* **11**, 469 (2007)
- ⁶⁶ X'Pert HighScore Plus software v. 2.2b; PANalytical B. V., Almelo, Holanda (2006)
- ⁶⁷ N. Dasgupta, R. Krishnamoorthy, K. Thomas Jacob, *Mater. Sci. Eng.* **B90**, 278 (2002)
- ⁶⁸ L.-W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S. R. Sehlin, *Solid State Ionics* **76**, 273 (1995)
- ⁶⁹ J. He, R. Wang, J. Gui, C. Dong, *Phys. Status Solidi B*, **229**, 1145 (2002)
- ⁷⁰ A. N. Nadeev, S. V. Tsybulya, G. N. Kryukova, I. S. Yakoleva, L. A. Isapova, *Z. Kristallogr.*, **2007**, 381 (2007)
- ⁷¹ K. K. Hansen, K. Vels Hansen, *Solid State Ionics*, **178**, 1379 (2007)
- ⁷² J. W. Erning, T. Hauber, U. Stimming, K. Wippermann, *J. Power Sources* **31**, 205 (1996)
- ⁷³ S. B. Adler, *Chem. Rev.* **104**, 4791 (2004)
- ⁷⁴ K. Masuda, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, H. Yugami, H. Arashi, *Proc. Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)* **97**, 473 (1997)
- ⁷⁵ E. Ivers-Tiffée, A. Weber, H. Schichlein, in *Handbook of Fuel Cells Volume 2*, W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, Editors, p. 587-600, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (2003)
- ⁷⁶ M. Martin, *Diffusion Fundamentals* **6**, 39.1 (2007)
- ⁷⁷ H. Gu, H. Chen, L. Gao, Y. Zheng, X. Zhu, L. Guo, *Electrochim. Acta* **54**, 3532 (2009)
- ⁷⁸ C. Fu, K. Sun, N. Zhang, X. Chen, D. Zhou, *Electrochim. Acta* **52**, 4589 (2007)
- ⁷⁹ E. Magnone, M. Miyayama, E. Traversa, *J. Electrochem. Soc.* **157**, B357 (2010)
- ⁸⁰ S. B. Adler, *Solid State Ionics* **111**, 125 (1998)
- ⁸¹ S. Ricciardi, J. C. Ruiz-Morales, P. Núñez, *Solid State Ionics* **180**, 1083 (2009)
- ⁸² J. Fleig, *Solid State Ionics* **150**, 181 (2002)
- ⁸³ P. Holtappels, M. C. Verbraeken, D. H. Blank, B. A. Boukamp, *Proceedings of the 26th Risø International Symposium on Materials Science: Solid State Electrochemistry*, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark (2005).
- ⁸⁴ S. B. Adler, J. A. Lane, B. C. H. Steele, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3554 (1996)

- ⁸⁵ B. A. Boukamp, M. Verbraeken, D. H. A. Blank, P. Holtappels, *Solid State Ionics* **177**, 2539 (2006)
- ⁸⁶ M. González-Cuenca, W. Zipprich, B. A. Boukamp, G. Pudmich, F. Tietz, *Fuel Cells* **1**, 256 (2001)
- ⁸⁷ B. A. Boukamp, H. J. M. Bowmeester, *Solid State Ionics* **157**, 29 (2003)
- ⁸⁸ M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol. 9 Electrode: Experimental Techniques", Plenum (1984)
- ⁸⁹ V. Dusastre, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **126**, 163 (1999)
- ⁹⁰ J.-S. Kim, S.-I. Pyun, J.-W. Lee, R.-H. Song, *J. Solid State Electrochem.* **11**, 117 (2007)
- ⁹¹ T. Kenjo, K. Wada, *Solid State Ionics* **67**, 249 (1994)
- ⁹² R. Barfod, M. Mogensen, T. Klemensø, A. Hagen, Y.-L. Liu, P. V. Hendiksen, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B371 (2007)
- ⁹³ A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B36 (2008)
- ⁹⁴ S. H. Jensen, A. Hauch, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, N. Bonanos, T. Jacobsen, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B1325 (2007)
- ⁹⁵ D. Pérez-Coll, A. Aguadero, M. J. Escudero, L. Daza, *J. Power Sources* **192**, 2 (2009)
- ⁹⁶ Q. Xu, D. Huang, W. Chen, F. Zhang, B. Wang, *J. Alloys Compd.* **429**, 34 (2007)
- ⁹⁷ M. A. Alario-Franco, R. Ruiz-Bustos, A. J. Dos Santos-García, *Inorg. Chem.* **47**, 6475 (2008)
- ⁹⁸ H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro, *J. Membr. Sci.* **262**, 20 (2005)
- ⁹⁹ T. Mokkelbost, I. Kaus, R. Haugrud, T. Norby, T. Grande, M.-A. Einarsrud, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 879 (2008)
- ¹⁰⁰ L. A. Xue, Y. Chen, R. J. Brook, *Mat. Sci. Eng., B* **1**, 193 (1998)
- ¹⁰¹ A. M. Gaffney, C. A. Jones, J. J. Leonard, J. A. Sofranko, *J. Catal.* **114**, 422 (1988)
- ¹⁰² A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song, P. Tsiakaras, *App. Catal., B* **66**, 64 (2006)
- ¹⁰³ K. T. Lee, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **153**, A794 (2006)
- ¹⁰⁴ N. Trofimenko, H. Ullman, *Solid State Ionics* **118**, 215 (1999)
- ¹⁰⁵ R. L. Cook, A. F. Sammels, *Solid State Ionics* **45**, 311 (1991)
- ¹⁰⁶ Z. Chen, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, and S. Liu, *Electrochim. Acta*, **52**, 7343 (2007)
- ¹⁰⁷ J. M. Serra, V. B. Vert, O. Büchler, W. A. Meulenber, H. P. Buchkremer, *Chem. Mater.* **20**, 3867 (2008)
- ¹⁰⁸ J. M. Serra, V. B. Vert, S. Escolástico, Patente ES 2331828 - WO 2009156546 (2011)
- ¹⁰⁹ A. Mai, A.C. Haanappel, F. Tietz, I.C. Vinke, D. Stöver, *SOFC VIII* 525, (2003)
- ¹¹⁰ E.P. Murray, S.A. Barnett, *Solid State Ionics* **148**, 27 (2002)
- ¹¹¹ T. Tian, M. Zhan, W. Wang, C. Che, *Catal. Commun.* **10**, 513 (2009)
- ¹¹² N. Gunasekaran, N. Bakshi, C. B. Alcock, J. J. Carberry, *Solid State Ionics* **83**, 145 (1996)
- ¹¹³ J. A. Kilner, B. C. H. Steele, L. Ilkov, *Solid State Ionics* **12**, 89 (1984)
- ¹¹⁴ A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez, J. A. Kilner, *J. Mater. Chem.* **17**, 3175 (2007)
- ¹¹⁵ R. J. Chater, S. Carter, J. A. Kilner, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **53-56**, 859 (1992)
- ¹¹⁶ R. H.E. van Doorna, I. C. Fullarton, R. A. de Souza, J. A. Kilner, H. J.M. Bouwmeester, A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **96**, 1 (1997)
- ¹¹⁷ www.phil.com/surface-analysis-techniques/tof-sims.html
- ¹¹⁸ A. Esquirol, J. A. Kilner, N. Brandon, *Solid State Ionics* **175**, 63(2004)

- ¹¹⁹ A. Berenov, A. Atkinson, J. A. Kilner, E. Bucher, W. Sitte, "Oxygen tracer diffusion in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ", *Proc. 8th European Fuel Cell Forum*, Lucerne, Suiza (2008)
- ¹²⁰ A. V. Berenov, A. Atkinson, J. A. Kilner, E. Bucher, W. Sitte, *Solid State Ionics* **181**, 819 (2010)
- ¹²¹ S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **135**, 709 (2000)
- ¹²² V. B. Vert, M. Burriel, J. M. Serra, J. A. Kilner, en proceso
- ¹²³ A. Leonide, "SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy", *Tesis doctoral*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, Alemania (2010)
- ¹²⁴ J. Maier, *Solid State Ionics* **112**, 197 (1998)
- ¹²⁵ J. Maier, *Solid State Ionics* **135**, 575 (2000)
- ¹²⁶ X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, *Solid State Ionics*, **167**, 379 (2004)
- ¹²⁷ H. Y. Lee, W. S. Cho, S. M. Oh, H.-D. Wiemhöfer, W. Göpel, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2659 (1995)
- ¹²⁸ S. Primdahl, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3409 (1997)
- ¹²⁹ S. P. Jiang, S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* **123**, 209 (1999)
- ¹³⁰ R. Barfod, A. Hagen, S. Ramousse, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, *Fuel Cells* **6**, 141 (2006)
- ¹³¹ V. Sonn, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* **155**, B675 (2008)
- ¹³² M. Mogensen, T. Lindegaard, *Proc. Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, PV 94-3, p. 484, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, Nueva Jersey (1993)

5



Cátodos para celdas de combustible con muy bajo coeficiente de expansión térmica basados en swedenborgita

5 Cátodos para celdas de combustible con muy bajo coeficiente de expansión térmica basados en swedenborgitas

Sinopsis

La activación electroquímica de oxígeno a elevadas temperaturas se ha estudiado para un nuevo tipo de materiales con elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno basado en el sistema YBaCo_4O_7 . Tres capas porosas compuestas de $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$, $\text{ErBaCo}_3\text{ZnO}_7$ y $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ han mostrando una actividad muy prometedora como recubrimientos para la activación de oxígeno. El comportamiento electroquímico siguió el orden $\text{Tb} > \text{Y} > \text{Er}$ para cualquiera de las temperaturas analizadas. La resistencia de polarización de electrodo del mejor material $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ fue de $30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ y de $0.46 \Omega\cdot\text{cm}^2$ a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Los ensayos de difracción de rayos X realizados a elevadas temperaturas revelaron que el coeficiente de expansión térmica en aire del compuesto $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ es de $9.45\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, lo cual evidencia la apropiada compatibilidad térmica de este electrocatalizador enriquecido en cobalto con los electrolitos YSZ y GDC. La sinterización de los electrodos por encima de los $900 \text{ }^\circ\text{C}$ produce un significativo aumento de la resistencia de polarización de electrodo. La consecuencia del aumento de la temperatura de calcinación del compuesto $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ en la resistencia de polarización es superior al producido por la sustitución del Tb por otros elementos. La presencia de CO_2 en la corriente de aire produce un incremento del 10% en la resistencia de polarización de electrodo en el rango $500\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$; este efecto resulta ser reversible al eliminar el CO_2 . Los análisis de los datos de impedancia electroquímica muestran que la constante de velocidad de reacción superficial (k_G del elemento Gerischer) resulta afectada a temperaturas por debajo de los $700 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de CO_2 , mientras que el parámetro relacionado con el coeficiente de difusión resulta menos afectado a menores temperaturas. Además, este material de cátodo exhibe una elevada tolerancia al CO_2 comprobada mediante un tratamiento termoprogramado en un flujo constante de aire con un 5% en volumen de CO_2 . El electrodo $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ se degrada a $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$ tras 60 h de funcionamiento en aire.

Abstract

The electrochemical oxygen activation at high temperature was studied on a new class of oxygen-store material based on the system YBaCo_4O_7 . Three different porous layers made of $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$, $\text{ErBaCo}_3\text{ZnO}_7$ and $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ were electrochemically tested as oxygen activation coatings and they showed a very promising activity. The electrochemical performance followed the order $\text{Tb} > \text{Y} > \text{Er}$ at any tested temperature. Electrode polarization resistance for the best performing material ($\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$) ranges from $30 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ at $850 \text{ }^\circ\text{C}$ to $0.46 \Omega \text{ cm}^2$ at $650 \text{ }^\circ\text{C}$. High temperature XRD showed that the thermal expansion coefficient ($25\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$) in air of $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ is $9.45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, which evidences the good thermal compatibility of this cobalt-rich electrocatalyst with YSZ/GDC electrolytes. Electrode sintering at temperatures above $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (e.g. $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) leads to a significant increase in the electrode polarization resistance. The effect of the sintering temperature on the polarization resistance of the $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ cathode seems to be more important than the effect produced by the Tb substitution by other elements. The presence of CO_2 in the air flow leads to an increase of 10% in the polarization resistance for the whole studied temperature range ($500\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$) whilst this effect is reversible after CO_2 removal. Analysis of the impedance spectroscopy measurements shows that the exchange surface reaction rate constant (k_c from Gerischer element) is significantly affected by CO_2 at temperatures below $700 \text{ }^\circ\text{C}$, while the diffusion coefficient related parameter is less influenced at low temperatures. Furthermore, this cathode material exhibits high CO_2 tolerance, as shown by temperature programmed treatment under a continuous gas flow of air with 5% CO_2 . Electrode degrades with a low constant rate of $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$ after 60 h operation under air.

5.1 Contexto y justificación

Los materiales comúnmente empleados como electrocatalizadores de oxígeno de altas prestaciones están basados en compuestos que albergan cobalto en su estructura. De hecho, los óxidos multimetálicos que contienen cobalto se caracterizan por tener elevada conductividad mixta, es decir, elevadas conductividades de electrones y de iones oxígeno conjuntamente. Esta característica los hacen unos materiales muy prometedores para su aplicación

tanto como cátodos ^[1] de celdas de combustible como capas activas de membranas de separación ^[2]. Los óxidos más utilizados ^[3, 4, 5] para estas aplicaciones se basan en perovskitas, $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Co-M})\text{O}_3$, o estructuras relacionadas, como las perovskitas dobles, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$, y las series de Ruddlesden-Popper $(\text{Ln-Sr})_{n+1}(\text{Co-M})_n\text{O}_{3n+1}$, siendo posible combinar diferentes lantánidos y/o alcalinotérreos en la posición Ln y otros metales de transición en M.

Sin embargo, estos materiales basados en cobalto poseen coeficientes de expansión térmica elevados; por ejemplo, el compuesto $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ posee un valor de $20.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el rango 200-1000 °C ^[6], mientras que el valor para el material $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ varía entre $(19.5-20.8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ calculado para el rango 600-1000 °C ^[7]. Estos coeficientes son muy superiores a los de los electrolitos ^[8] frecuentemente utilizados en aplicaciones SOFC, como el 8YSZ ($10.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) o el 20GDC ($12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Esta diferencia puede llevar a la deslaminación en las capas porosas del cátodo durante el ciclado térmico de las celdas de combustible ^[9].

El valor tan elevado del coeficiente de expansión térmica de estas perovskitas y estructuras relacionadas, se debe a la transición progresiva de bajo a alto espín de los cationes Co^{+3} en posición octaédrica ^[10], con el consecuente aumento del radio iónico.

La adecuación de las características térmicas de estas cobaltitas se realiza mezclando el material del cátodo con el del electrolito o sustituyendo parcialmente el cobalto por otros metales de transición, como el hierro o el manganeso: el coeficiente de expansión térmica del compuesto $\text{La}_{0.68}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, por ejemplo, es ^[11] de $12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Sin embargo, la sustitución del cobalto resulta una solución de compromiso entre el comportamiento catalítico del cátodo y la compatibilidad térmica, puesto que la reducción efectiva del valor del coeficiente de expansión térmica conlleva, en este caso, una disminución de la actividad electrocatalítica. Por tanto, la adecuación del coeficiente de expansión térmica de los compuestos con elevados contenidos de cobalto sigue siendo un aspecto mejorable para su aplicación extensiva como cátodos SOFC.

Recientemente, los materiales basados en la composición YBaCo_4O_7 han sido sugeridos como potenciales cátodos de celdas SOFC ^[12, 13], debido a (i) la elevada capacidad de almacenamiento y movilidad de oxígeno, y a (ii) la

presencia de cantidades elevadas de cobalto. La estructura del compuesto YBaCo_4O_7 es una swedenborgita, que presenta una simetría hexagonal. La descripción de la misma se basa en dos tipos de tetraedros de CoO_4 que comparten los vértices, emplazados en capas alternas del tipo triangular y kagome. Además, los cationes de itrio están en coordinación octaédrica formando parte de la capa kagome, mientras que los cationes de bario aparecen coordinados por 12 átomos de oxígeno. La posición estructural del cobalto, en este tipo de materiales, es en coordinación tetragonal, a diferencia de las cobaltitas ^[10]. Esto les confiere, teóricamente, un bajo coeficiente de expansión térmica, debido a la inhibición de la transición de espín del cobalto catiónico. No obstante, esta familia de compuestos presenta una baja estabilidad estructural por encima de los 800°C , debido a la elevada reducibilidad del Co^{+3} a elevadas temperaturas, como también le ocurre a las perovskitas (Ecuación 4.3). Esta limitación se puede mitigar mediante diferentes estrategias: (i) sustituir parcialmente el cobalto por zinc, como en el compuesto $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$, lo que permite obtener compuestos con mayor estabilidad por encima, incluso, de los 900°C ^[14, 15, 16]; y (ii) reemplazar el itrio por otros lantánidos, con menor radio iónico, como el iterbio o el lutecio, lo que permite desplazar también la descomposición del material hacia mayores temperaturas ^[57, 17].

Se investigan a continuación las propiedades electroquímicas de activación de oxígeno de materiales de la familia $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$, en la que la combinación de la sustitución parcial de Co por zinc y la variación del elemento M entre Y, Er o Tb desplazan la descomposición del material hacia temperaturas más elevadas reduciendo, a su vez, la resistencia de polarización de los electrodos fabricados con estos materiales ^[18]. Del mismo modo, se estudiarán también la estabilidad y la compatibilidad de estos materiales sometidos a diferentes condiciones de operación como cátodos de celdas de combustible de óxido sólido.

5.2 Caracterización estructural

La nomenclatura utilizada para distinguir a cada uno de los distintos materiales estudiados, se basará en el elemento de la posición M del

compuesto $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$; así, los diferentes materiales se nombrarán como MBCZ, siendo M elemento sustituido, es decir, Y, Er o Tb.

Los materiales sintetizados, tras una etapa de calcinación a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, se obtuvieron como fase cristalográfica swedenborgita en simetría hexagonal del grupo $\text{P6}_3\text{mc}$. La síntesis de estos materiales se llevó a cabo mediante el método cerámico, en la que las cantidades necesarias de los óxidos de los metales que formarán cada material se mezclaron y prensaron conjuntamente, para llevar a cabo la reacción en estado sólido correspondiente. Los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente, tras la síntesis, se muestran en la Figura 5.1 para los tres compuestos analizados.

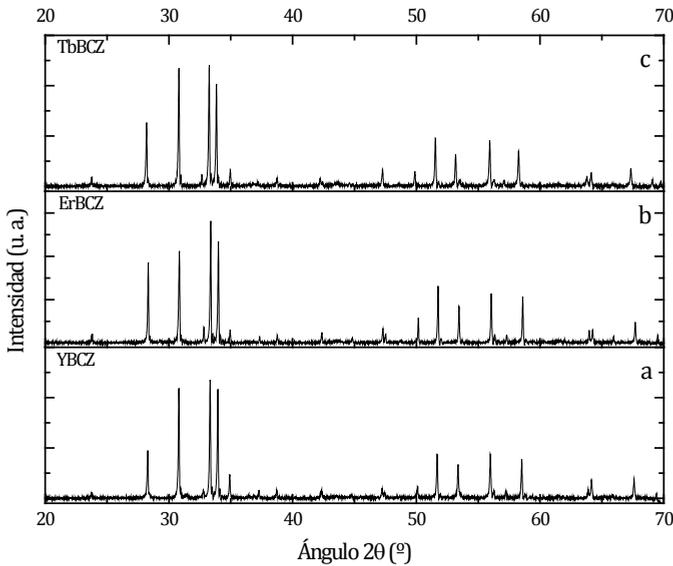


Figura 5.1. Difractogramas a temperatura ambiente de los compuestos sintetizados: YBCZ (a), ErBCZ (b) y TbBCZ (c).

Los materiales así sintetizados no presentan ninguna impureza proveniente de los óxidos precursores, hasta el límite de detección del equipo de difracción. A diferencia de la simetría cúbica de las perovskitas, en la que el descriptor de la celda unidad fue un único parámetro a' , la simetría hexagonal de estos compuestos, hace que los descriptores del tamaño de celda unidad sean dos: los parámetros a y c . Estos parámetros se plasma en la Tabla 5.1, para cada compuesto, en la que también se presentan los radios iónicos de los elementos M en su valencia +3 y coordinación octaédrica [19].

Tabla 5.1. Parámetros cristalográficos de los compuestos sintetizados y radio iónico del elemento M^{+3} de la composición $MBaCo_3ZnO_7$

Composición	$r_{M^{+3}}$ (Å)	a (Å)	c (Å)
ErBCZ	1.004	6.297	10.261
YBCZ	1.019	6.305	10.267
TbBCZ	1.040	6.329	10.272

El tamaño del catión M^{+3} influye directamente en el tamaño de la celda unidad de estos compuestos, análogamente a lo comentado para los cátodos basados en perovskitas (Capítulo 4). Por tanto, cuanto mayor es el radio iónico de este elemento en la posición M mayor es el valor de ambos parámetros cristalográficos del compuesto resultante: la ordenación creciente ErBCZ>YBCZ>TbBCZ, de los parámetros de red, es la misma que la que se obtiene para el radio iónico de sus elementos M^{+3} . Sin embargo, al igual que se ha descrito para los elementos Pr y Sm en las perovskitas previamente analizadas (Capítulo 4), se debe tener en cuenta la posible desviación existente en el tamaño de la celda unidad por la presencia de Tb^{+4} (cuyo radio iónico en coordinación octaédrica es 0.88 Å) incluso cuando la ocurrencia de Tb^{+4} se diera en pequeñas proporciones. Pese a todo, y sin profundizar en el análisis cristalográfico, cuanto mayor es el catión M^{+3} , mayores son los parámetros de celda del compuesto resultante.

5.3 Coeficiente de expansión térmica

Se ha utilizado el equipo de difracción capaz de calentar la muestra para calcular el coeficiente de expansión térmica de uno de los compuestos sintetizados. En la Figura 5.2.a se muestra la expansión térmica del volumen de celda que sufre el compuesto TbBCZ al calentarlo progresivamente en aire y posteriormente en helio. Al ajustar la expansión del volumen de la celda con la temperatura se obtiene un valor del coeficiente de expansión térmica de $9.45 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, que es la mitad del valor de los compuestos basados en LSC, y que, por tanto, se ajusta mejor al de los electrolitos convencionales [20]. Además, este valor es similar al calculado para otros compuestos de la misma familia [58], si bien es ligeramente superior y más cercano al de los materiales de electrolito convencionales.

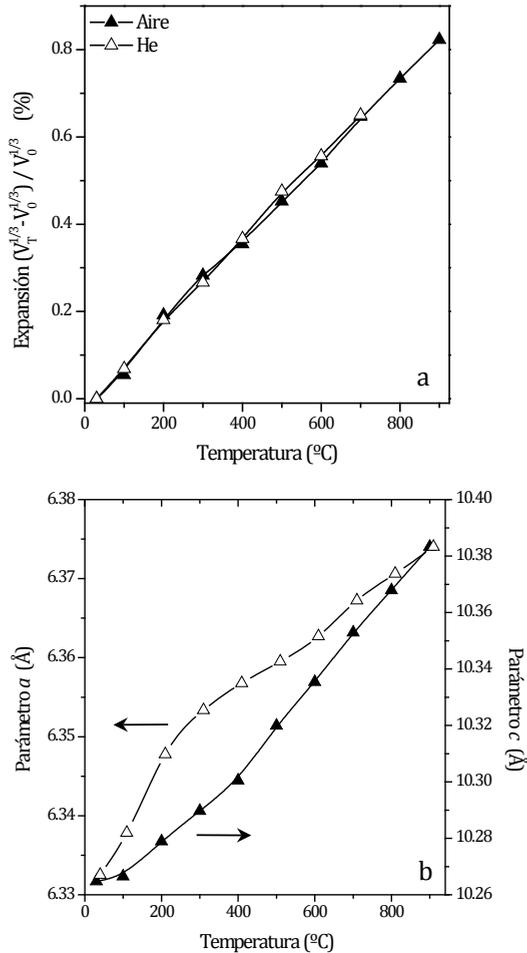


Figura 5.2. Expansión térmica del volumen de celda (a) en aire y helio y de los parámetros de celda (b) en aire del material TbBCZ.

El comportamiento de expansión es similar en aire y helio (Figura 5.2.a), indicando una elevada estabilidad estructural del electrodo ante cambios en la presión parcial de oxígeno ambiental, a diferencia del comportamiento de las perovskitas análogas. Además, la evolución de la expansión del volumen de celda es lineal con la temperatura. Sin embargo, y como se comprueba en la Figura 5.2.b, la expansión del material tiene un elevado grado de anisotropía, según los distintos ejes de la red cristalina, como también se ha descrito para el compuesto de itrio ^[58] YBaCo₃ZO₇.

5.4 Termogravimetría

Estos materiales basados en la estructura cristalina swedenborgita destacan por su elevada capacidad para absorber y liberar oxígeno [14] en diferentes rangos de temperatura. En la Figura 5.3 se muestran los resultados de los análisis termogravimétricos en aire para los tres materiales de estudio en polvo, tras un proceso de acondicionamiento previo a 900 °C. Se puede observar que los tres compuestos tienen un comportamiento similar con la temperatura, pero el material TbBCZ muestra unos cambios de incorporación/liberación de oxígeno más abruptos.

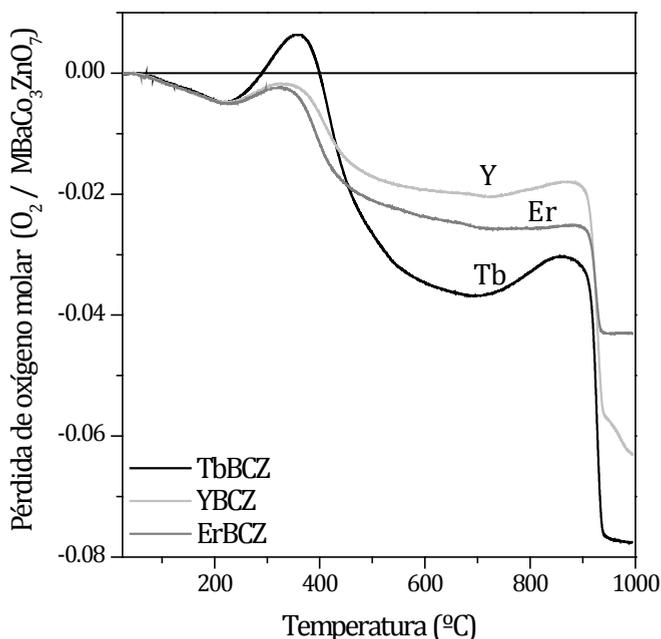


Figura 5.3. Termogravimetría de los compuestos analizados representada como la pérdida de oxígeno de la red en función de la temperatura

Los tres compuestos incorporan oxígeno a temperaturas entre 250 y ~400 °C y lo liberan progresivamente hasta que la temperatura alcanza los 700 °C. Por encima de esta temperatura, vuelven a incorporar oxígeno hasta los 900 °C, temperatura a la que se produce, para todos, una liberación abrupta de oxígeno. Los resultados previos obtenidos para distintos compuestos $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ muestran que la cantidad de oxígeno incorporado en el rango 250-400 °C disminuye más de un orden de magnitud cuando más zinc se incorpora [15]

a la estructura cristalina. Este particular comportamiento de incorporación/liberación de oxígeno es totalmente reproducible y reversible para todos los compuestos estudiados. De hecho, la pérdida abrupta de oxígeno que se sucede cuando la temperatura es superior a los 900 °C, no se debe a un artificio del equipo de medición, y es reproducible para diferentes lotes del mismo material.

A la vista de estos resultados, en el rango de operación que se utilizará para el análisis electroquímico de las celdas simétricas (500-850 °C), ocurren dos procesos diferentes, según el rango de temperatura: la liberación de oxígeno entre 500 y 700 °C y su incorporación entre 700 y 850 °C.

5.5 Reactividad con los materiales de electrolito

Se ha establecido la potencial compatibilidad térmica de este tipo de materiales con los de los electrolitos. No obstante, la compatibilidad química también es determinante: se debe comprobar si ambos tipos de materiales reaccionan al sinterizar el electrodo sobre el electrolito, es decir, si existe interdifusión catiónica o segregación de nuevas fases cristalinas por reacción en estado sólido. Para ello, dos materiales de electrolito comercialmente disponibles se han mezclado con el material de electrodo TbBCZ, al 50% en peso, y se han tratado a 1150 °C durante 10 h en aire. La comparación entre los difractogramas de las mezclas antes y tras la calcinación, permitirá identificar el grado de reactividad entre ambos tipos de materiales. En la Figura 5.4 se muestran los difractogramas de los materiales TbBCZ, 8YSZ y 20GDC por separado, así como el correspondiente a las mezclas electrodo/electrolito antes y después de la calcinación conjunta.

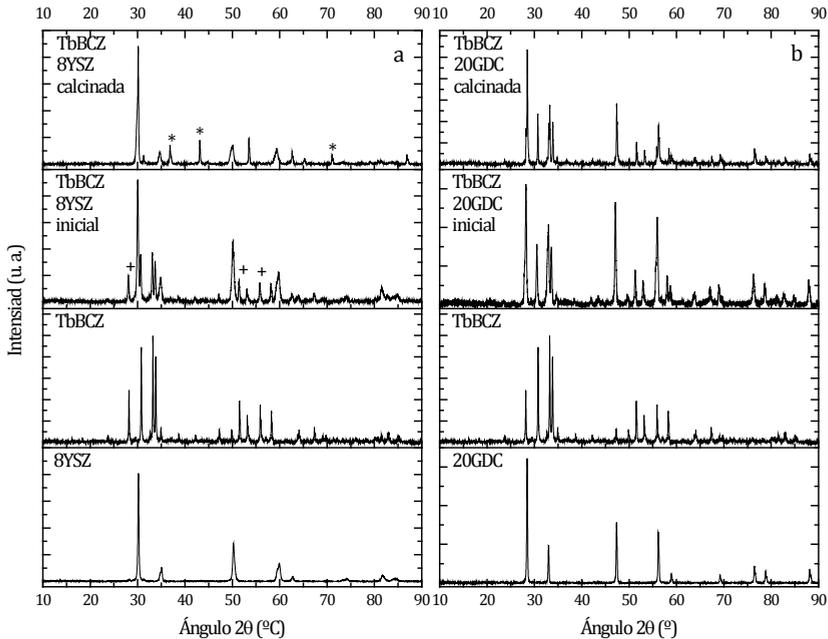


Figura 5.4. Difractogramas de los diferentes materiales de electrolito y electrodo analizados, así como los de las mezclas antes y tras la calcinación conjunta: TbBCZ con 8YSZ (a) y TbBCZ con 20GDC (b)

La reactividad del TbBCZ con el material 8YSZ es evidente tras el tratamiento térmico (Figura 5.4.a). En el difractograma de la mezcla tras la calcinación, aparecen algunos nuevos picos sin identificar (*), mientras que otros (+), correspondientes al TbBCZ, desaparecen tras el tratamiento térmico a 1150 °C durante 10 h de la mezcla. Por otro lado, el compuesto TbBCZ parece ser un buen candidato para el material de electrolito 20GDC. No se han encontrado otros picos que no sean los de los componentes de la mezcla inicial tras someterla a elevadas temperaturas, como muestra la Figura 5.4.b.

5.6 Caracterización electroquímica mediante espectroscopia de impedancia de celdas simétricas

Utilizando los mismos electrolitos que para el análisis de las celdas simétricas de los cátodos de perovskitas, discos densificados de 20GDC, se aplicaron las pastas obtenidas tras la síntesis y molienda de los diferentes compuestos MBCZ. La síntesis de los electrodos se realizó a 900 °C, aunque se comprobó la

influencia en la resistencia de polarización al incrementar la temperatura de sinterización. La conductividad ^[14] descrita para el compuesto $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ es suficiente para su funcionamiento como cátodo de celdas SOFC y está dominada por la conductividad electrónica tipo “p”.

5.6.1 Influencia de la composición y el tamaño de partícula

Las pastas se fabricaron a partir de los polvos obtenidos tras sintetizarlos en pastillas a 1200 °C y molerlos enérgicamente en un mortero de ágata. El refinado del tamaño de partícula se hizo utilizando el molino de tres rodillos empleado para obtener la tinta serigráfica.

Las elevadas temperaturas utilizadas para la síntesis, unido a la elevada cantidad de cobalto y bario del material, hacen que los compuestos resultantes tengan un elevado grado de sinterabilidad. Los valores de resistencia de polarización obtenidos para los tres electrodos MBCZ, plasmados en la Figura 5.5, resultan superiores a los descritos para los cátodos $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (L1) y $\text{La}_{0.2175}\text{Pr}_{0.2175}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (L0.375P0.375B0.25) basados en perovskitas (Capítulo 4). Del mismo modo, también son más grandes que los descritos ^[21] para un electrodo de composición $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$.

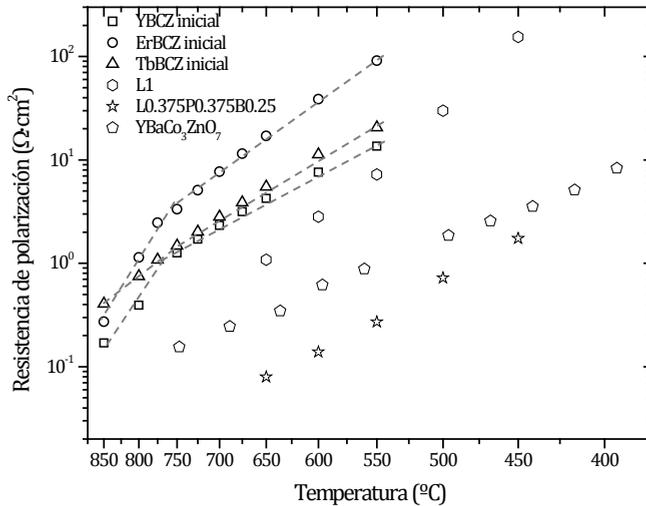


Figura 5.5. Resistencia de polarización de electrodo de los diferentes compuestos sintetizados comparados con algunos de referencia. L1 y L0.375P0.375B0.25 son los

electrodos del diseño experimental cuaternario (la estequiometría se indica en el texto) y el electrodo $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ ha sido también analizado por otros autores [21].

Al observar la microestructura de uno de estos cátodos MBCZ, se comprobó que los granos del material eran muy grandes, del orden de $10\ \mu\text{m}$, como muestra la Figura 5.6.

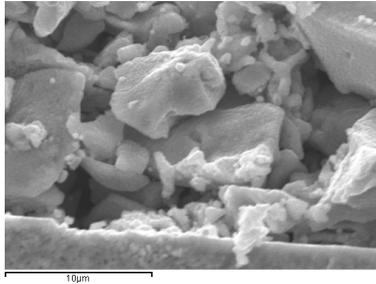


Figura 5.6. Microestructura del electrodo de TbBCZ inicial tras su sinterizado a $900\ ^\circ\text{C}$. La escala corresponde a $10\ \mu\text{m}$.

Comparativamente, estos granos son mucho mayores que los que se obtuvieron para los compuestos basados en perovskitas del capítulo anterior y también que los observados [21] para la composición $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$. Esta disminución del área superficial disponible para la activación de oxígeno podría ser la causa de la no correlación con los valores de la literatura y de los elevados valores de la resistencia de polarización.

Por ello, es necesario un proceso de molienda automática mediante bolas de óxido de zirconio. La influencia en el comportamiento de electrodo de la molienda queda patente en la Figura 5.7, donde se observa que la reducción del tamaño de partícula mejora los procesos de difusión e intercambio gaseosos, es decir, disminuye la resistencia de polarización de electrodo: la comparación de esta Figura 5.7 con la Figura 5.5 es directa puesto que los ejes están en la misma escala.

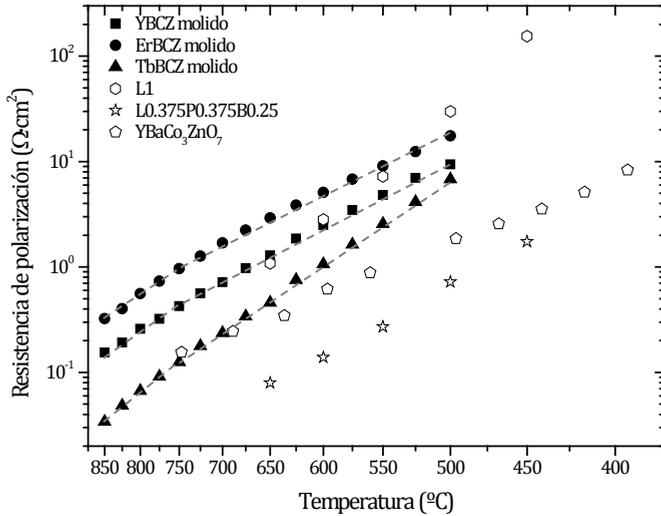


Figura 5.7. Resistencia de polarización de electrodo de los diferentes compuestos sintetizados y molidos respecto de algunos de referencia. L1 y L0.375P0.375B0.25 (la estequiometría se indica en el texto) son los electrodos del diseño experimental cuaternario y el electrodo $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ ha sido también analizado por otros autores [21].

Esta diferencia entre los valores de la resistencia de polarización de los electrodos fabricados con los polvos tras la síntesis y tras molerlos se debe, principalmente, a su microestructura. Como se puede observar en la micrografía SEM de la Figura 5.6Figura 5.8, la elevada temperatura necesaria para la síntesis del material, realizada por estado sólido a 1200 °C durante 12 h, hace que los granos del material obtenido sean muy grandes ⁽ⁱ⁾. La molienda automática con bolas de zirconio, durante un periodo moderado de 15 h, consigue reducir el tamaño de algunas de estas partículas grandes, como se comprueba en la Figura 5.8.a-c.

ⁱ El refinamiento realizado con el molino de tres rodillos no sirve para romper las partículas de material, sino más bien para desmenuzar los aglomerados de partículas

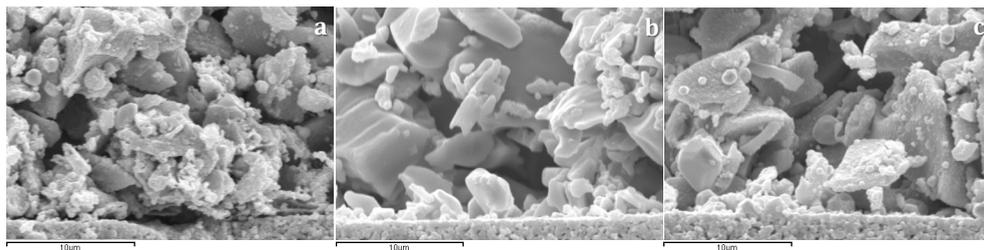


Figura 5.8. Micrografías SEM de la fractura transversal de los electrodos analizados, fabricados tras el molido de los polvos iniciales: TbBCZ molido (a), YBCZ molido (b) y ErBCZ molido (c). La escala corresponde a 10 μm .

Por tanto, la diferencia entre los electrodos sin moler y molidos es la presencia de un mayor número de partículas pequeñas, ya que no se ha logrado la reducción efectiva del tamaño de las partículas mayores. Esto se evidencia al comparar las dos micrografías del electrodo de la misma composición TbBCZ de la Figura 5.6 (inicial) y Figura 5.8.a (molido). La microestructura de los electrodos molidos mediante bolas de óxido de zirconio posee dos tipos de partículas bien diferenciados: una distribución mayoritaria de partículas grandes ($\sim 8 \mu\text{m}$) sobre las que aparecen dispersas otras partículas de menor tamaño (menores de $1 \mu\text{m}$). La síntesis del material por el método cerámico a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, tras prensar los óxidos precursores en tabletas es necesaria para la obtención de la fase pura ⁽ⁱⁱ⁾; por otra parte, esto también facilita el crecimiento de las partículas. El posterior molido, manual seguido del mecánico, utilizando bolas de 3YSZ durante 15 h, no consigue reducir y homogeneizar la distribución del tamaño de partículas de los materiales pulverulentos tras la síntesis por reacción en estado sólido. Este hecho pone de manifiesto la necesidad del empleo de técnicas de síntesis avanzadas, alternativas al método cerámico, que permitan controlar el tamaño de partícula.

Comparando la microestructura de los tres electrodos molidos (Figura 5.8), el de TbBCZ presenta una distribución más uniforme de partículas, con partículas grandes más pequeñas y una mayor cantidad de partículas más pequeñas que las de los electrodos YBCZ y ErBCZ. Esta mejora en la microestructura, respecto del electrodo sin moler (Figura 5.6), genera un mayor grado de reducción en la resistencia de polarización de este electrodo,

ⁱⁱ La fase pura no se obtuvo tras calcinaciones a menores temperaturas ni empleado el método Pechini utilizado anteriormente para los cátodos basados en perovskitas

llegando, incluso, a tener valores menores que los que corresponden al de la composición YBCZ molida. La presencia de mayor área activa disponible para el intercambio gaseoso combinada con la presencia de especies de Tb en la estructura/superficie del electrodo, son las causantes de este mejorado comportamiento como electrodo. La capacidad redox del elemento Tb, análogamente a lo que sucede con el elemento Pr, puede activar procesos alternativos de reducción del oxígeno adicionales a los propios del cobalto [22].

Pese a la microestructura de estos electrodos, la adherencia con el electrolito de 20GDC es muy elevada, como se muestra en todas las micrográficas de la Figura 5.6 y la Figura 5.8, puesto que existe una buena compatibilidad termoquímica entre ambos materiales, como ya se ha analizado. Por otro lado, la presencia de partículas grandes, aunque reduce el área activa de intercambio superficial, produce macroporos, que favorecen la difusión gaseosa y la conducción a través del seno del material, con granos bien conectados entre sí y al electrolito.

En consecuencia, el análisis de los datos electroquímicos de los compuestos MBCZ con diferentes elementos en la posición M se realizará para los electrodos molidos. En la comparativa de la Figura 5.7 se observa que el electrodo TbBCZ molido es el que menor resistencia de polarización ofrece en todo el rango de temperaturas, mientras que los otros dos compuestos MBCZ molidos tienen valores ligeramente superiores: la clasificación, en cuanto a resistencia de polarización, sigue la ordenación $Tb < Y < Er$. Aparentemente, esta ordenación parece ligada al valor del radio iónico del catión M^{+3} (Tabla 5.1), es decir, al tamaño de la celda unidad.

Con respecto a los materiales de referencia basados en perovskitas, se observa que (Figura 5.7) los tres electrodos MBCZ molidos tienen valores similares o inferiores que los que corresponden al compuesto de cátodo L1, es decir, al electrodo de composición ampliamente estudiada LSFC, en el rango de menores temperaturas. Sin embargo, son un orden de magnitud superiores respecto del compuesto optimizado L0.375P0.375B0.25.

Por otro lado, la composición $YBaCo_3ZnO_7$ basada en la misma estructura cristalina tiene menores resistencias de polarización [21] que la estudiada YBCZ molida según la comparativa de la Figura 5.7, pese a que los valores de la energía de activación son muy similares. El tamaño de partícula del electrodo

[21] de referencia, es de ~ 300 nm, mientras que las partículas del YBCZ molido rondan los $8 \mu\text{m}$ (Figura 5.8.b).

Para los tres electrodos MBCZ molidos analizados, se puede observar un cambio en la pendiente de los datos de la Figura 5.7 (también distinguible y más marcada en la Figura 5.5 para los electrodos unciales no molidos), que indica un cambio en la energía de activación (los datos se presentan en una configuración tipo Arrhenius). Este cambio de pendiente se encuentra en la región comprendida entre los 700 y 750 °C, y es más pronunciada para los compuestos YBCZ y ErBCZ molidos (Figura 5.7). Para ambos, el valor de la energía de activación en el rango de 500 a 750 °C es de 0.8 eV, mientras que para los datos a mayores temperaturas (750 - 850 °C), el valor es de ~ 1 eV. Este cambio en la energía de activación indica un cambio en la naturaleza del proceso limitante del proceso electroquímico en el cátodo. Para el material probado en la literatura [21], en el rango de bajas temperaturas, el valor de la energía de activación está cercano a los 0.7 eV. Por otro lado para el electrodo de TbBCZ molido el cambio de pendiente no es tan marcado, aunque éste se produce en el mismo rango de temperatura; los valores de la energía de activación para el rango de alta y baja temperatura del electrodo TbBCZ molido son 1.28 y 1.1 eV respectivamente. Por tanto, se aprecia que pese a los menores valores de resistencia de polarización del electrodo TbBCZ molido en todo el rango de temperaturas estudiado, este cátodo presenta una activación con la temperatura mayor. De hecho a 500 °C la diferencia en los valores de la resistencia de polarización de electrodo para los tres compuestos molidos es menor que la mostrada a elevadas temperaturas.

Este cambio en la energía de activación (Figura 5.7) sucede a los 750 °C para los tres compuestos MBCZ molidos (y sin moler). Como se ha comentado previamente, en los análisis termogravimétricos, los tres materiales sufren, a esa temperatura, un cambio en el proceso de incorporación de oxígeno intersticial, pasando de liberar oxígeno a incorporarlo a su estructura. Por tanto, el cambio en la pendiente de la resistencia de polarización de la Figura 5.5, coincide con la temperatura en la que los materiales cambian sus procesos de intercambio con el oxígeno. La más abrupta liberación de oxígeno del material TbBCZ en el rango de 500 - 750 °C explicaría los elevados valores de energía de activación de este electrodo TbBCZ molido.

La variación de los procesos limitantes involucrados en el cambio de la energía de activación de la Figura 5.7, según el rango de temperaturas, se

pueden analizar por medio de los espectros de impedancia electroquímica de las diferentes celdas simétricas.

La comparativa entre celdas con diferentes electrodos y a diferentes temperaturas puede indicar los procesos que se ven afectados al variar la composición y la temperatura. Se han tomado dos temperaturas representativas de cada uno de los rangos en los que la energía de activación es diferente: 600 y 800 °C. Los espectros de impedancia se muestran en la Figura 5.9, donde se representan tanto los diagramas de Nyquist como los de Bode de la parte imaginaria de los electrodos molidos con bolas.

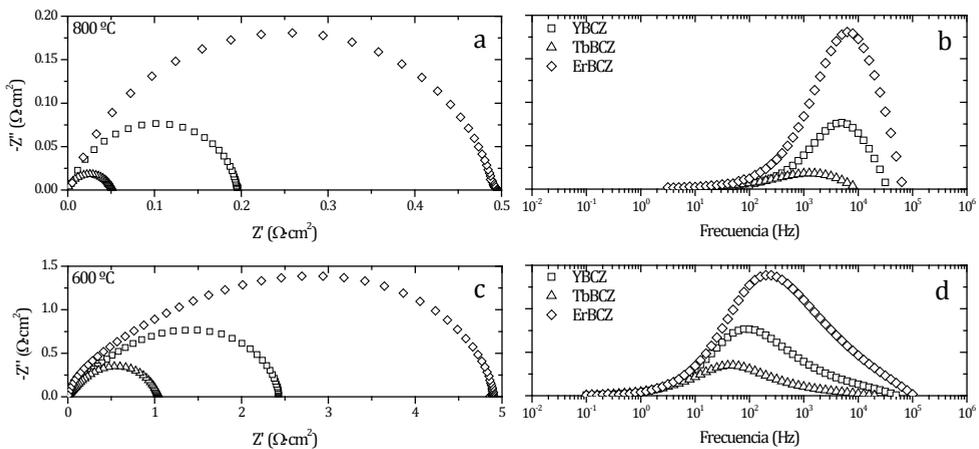


Figura 5.9. Espectros de impedancia electroquímica para las tres celdas analizadas con diferentes electrodos molidos (ver leyenda) a dos temperaturas diferentes: 800 (a-b) y 600 °C (c-d). Los diagramas de Nyquist (izda.) se complementan con los de Bode (dcha.) de la parte imaginaria de la resistencia

Como se ha extraído de la comparativa de las resistencias de polarización de la Figura 5.5, la composición con mejor comportamiento como electrodo es la de TbBCZ molido, en todo el rango de temperaturas estudiado. Esto queda reflejado en los espectros de la Figura 5.9.a y Figura 5.9.c. Por otro lado, la forma de los espectros de todas las celdas es similar pero la magnitud de la impedancia varía. A 800 °C, la frecuencia de relajación⁽ⁱⁱⁱ⁾ de las celdas con electrodos YBCZ y ErBCZ se sitúan a 10⁴ Hz; para la celda con el electrodo TbBCZ, esta frecuencia es de 10³ Hz. Al disminuir la temperatura de operación,

ⁱⁱⁱ La frecuencia de relajación se corresponde con la frecuencia para la que la parte imaginaria de la impedancia alcanza el máximo valor. Ésta es equivalente al tiempo de relajación de cada proceso y representativo del espectro de impedancia

se observa un cambio en la frecuencia del proceso dominante de todos los electrodos hacia rangos de menores frecuencias (Figura 5.9.d).

A elevadas temperaturas, los procesos predominantes se localizan en el rango considerado de elevadas frecuencia. Estos procesos se pueden relacionar con los procesos de transporte a través de las interfaces gas/electrodo y electrodo/electrolito, ya que la reacción superficial (electrocatalisis) no está limitada a estas temperaturas. Por el contrario, a menores temperaturas, los procesos limitantes se desplazan hacia menores frecuencias (del orden de 10^2 Hz) y se pueden relacionar con la reacción superficial acoplada a la difusión de especies que ocurre en los conductores mixtos iónicos y electrónicos [21, 23, 18]. Esto es una analogía con lo que ocurre con los electrodos conductores mixtos basados en perovskitas, ya que no se han realizado estudios específicos para este tipo de materiales. Sin embargo, la forma de los datos del diagrama de Nyquist a 600 °C (Figura 5.11.c) es muy similar a la obtenida para los espectros de los electrodos del diseño experimental cuaternario (Figura 4.11).

Al comparar entre distintos materiales a una misma temperatura se observa que el cátodo TbBCZ molido tiene, en ambas temperaturas, los procesos limitantes ocurrentes a menores frecuencias; de hecho, la ordenación obtenida para la resistencia de polarización se cumple al comparar las frecuencias de los procesos limitantes para estos compuestos, sobre todo a bajas temperaturas (Figura 5.9.d), que se corresponde con el radio iónico y el tamaño de la red cristalina: cuanto menor es el radio iónico del catión M^{+3} , más baja es la frecuencia de relajación del proceso limitante. Esta ordenación coincide también con la observada para los procesos de liberación/incorporación de oxígeno en el análisis termogravimétrico de la Figura 5.3.

La decisión de analizar los datos de los electrodos molidos se hizo según los valores de resistencia de polarización obtenidos. No obstante, los espectros de impedancia de los electrodos iniciales sin moler son los mismos que sus análogos molidos, pero de magnitud mayor como muestra la Figura 5.10. Pese a que existe una mayor resistencia global a la conducción y reducción de oxígeno, por tener menor área activa para el intercambio gaseoso, los procesos que limitan la electrocatalisis son los mismos (ocurren a las mismas frecuencias) y dependen del tipo de material. La mejora de la microestructura reduce la resistencia de polarización de electrodo pero los procesos limitantes continúan siendo los mismos.

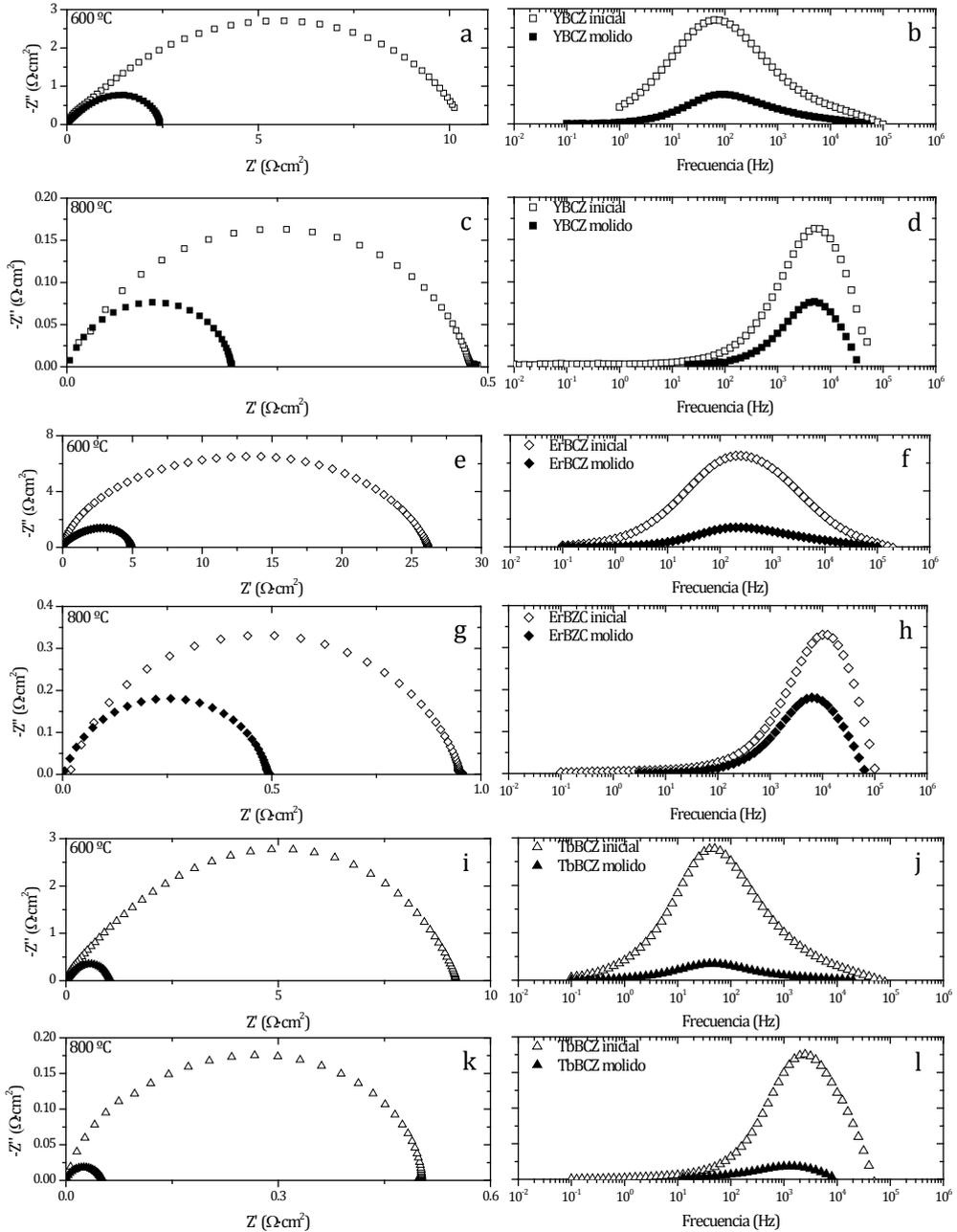


Figura 5.10. Diagramas de Nyquist (izda.) y Bode de la parte imaginaria de los datos de impedancia (dcha.) para los diferentes electrodos molidos y sin moler a dos temperaturas diferentes

Como se ha observado en las micrográficas de la Figura 5.8, el cátodo TbBCZ molido es el que mayor grado de reducción de tamaño de partícula ha sufrido, presentando una mayor proporción de partículas pequeñas. En la comparativa de los espectros de la Figura 5.10 se puede observar que esta composición TbBCZ molida es la que mayor grado de reducción de la impedancia posee al molerse (Figura 5.10.i, k), aunque sigue manteniendo las frecuencia de relajación de los procesos limitantes. De nuevo, se pone de manifiesto la importancia de la microestructura en la resistencia de polarización de los cátodos.

5.6.2 Influencia de la temperatura de sinterizado

Tomando como base el compuesto que mejor comportamiento electroquímico mostró, TbBCZ molido, se propuso investigar la influencia de la temperatura de sinterización del electrodo en la resistencia de polarización. Para ello se fabricó otra celda con la misma tinta serigráfica de TbBCZ molido, pero se calcinó el electrodo a 1000 °C. La nueva celda con este cátodo sinterizado a mayor temperatura se denominará TbBCZ1000.

El aumento de la temperatura de sinterización tiene un efecto negativo en el comportamiento de electrodo ya que aumenta su resistencia de polarización respecto del electrodo sinterizado a 900 °C, en todo el rango de temperaturas estudiado (Figura 5.11) en cinco veces. Aun así, el cambio en la energía de activación de los datos de este electrodo sinterizado a mayor temperatura TbBCZ100 se sigue produciendo a la misma temperatura de 750 °C.

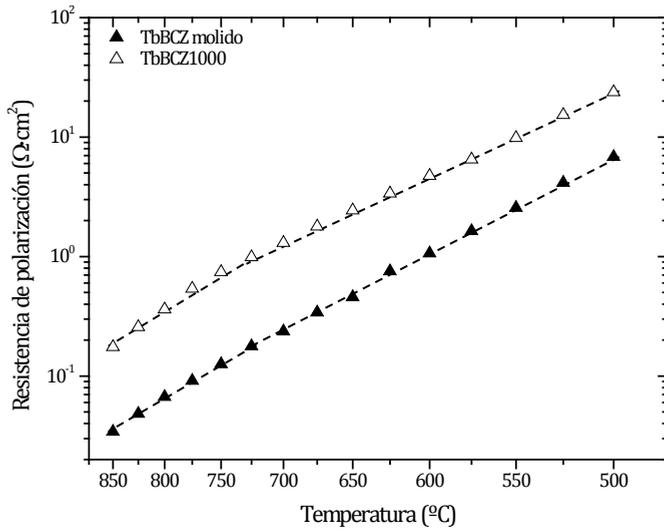


Figura 5.11. Resistencia de polarización de dos celdas con el mismo electrodo pero calcinados a 900 °C (TbBCZ molido) y a 1000 °C (TbBCZ1000).

Pese a este cambio en el valor de la resistencia de polarización, la energía de activación en el rango de bajas temperaturas es la misma para ambas celdas, indicando procesos limitantes similares. Para el rango de mayores temperaturas, la energía de activación de la celda con el electrodo TbBCZ1000 es ligeramente superior.

El valor global de la resistencia de polarización del electrodo sinterizado a mayor temperatura TbBCZ1000 es muy superior que el que se obtiene para celdas con electrodos molidos basados en otros elementos en la posición M sinterizados a 900 °C: el efecto del aumento de la temperatura es más desventajoso que el generado al cambiar el elemento Tb de la composición.

Al comparar la microestructura de este cátodo TbBCZ1000 (Figura 5.12) con la del electrodo molido sinterizado a 900 °C (Figura 5.8.a) se puede observar que no existen en el electrodo de TbBCZ1000 partículas de menor tamaño dispersas sobre la superficie de las de mayor tamaño. Por tanto, se disminuye, de algún modo, el área superficial activa para la reducción del oxígeno. Esto podría ser una explicación del efecto negativo del aumento de la temperatura de sinterización del electrodo.

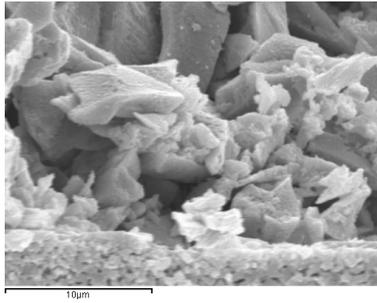


Figura 5.12. Micrografía SEM del electrodo TbBCZ sinterizado a 1000 °C (TbBCZ1000). La escala corresponde a 10 µm.

De hecho, los valores de la resistencia de polarización de este electrodo TbBCZ1000 (Figura 5.11) son muy similares a los obtenidos con la celda fabricada con el material de electrodo sin moler (TbBCZ inicial) de la Figura 5.5, recalcando, una vez más, la influencia de la microestructura y el área activa en el comportamiento final del electrodo.

Como se ha planteado al describir la evolución de la resistencia de polarización de dos electrodos sinterizados a temperaturas diferentes (Figura 5.11), existe una variación en los procesos limitantes de ambas celdas según la temperatura de operación. Esta ligera variación se puede observar al comparar los espectros de impedancia de estos cátodos obtenidos a dos temperaturas diferentes (Figura 5.13). Para el rango de bajas temperaturas, pese a que la forma del diagrama de Nyquist (Figura 5.13.c) se mantiene, la contribución de los procesos de bajas frecuencias es mayor en el cátodo calcinado a más temperatura TbBCZ1000; no obstante, los procesos siguen estando en el rango de los 30 Hz (Figura 5.13.d). Por el contrario, los espectros de impedancia obtenidos a mayores temperaturas muestran cómo el cátodo sinterizado a 1000 °C tiene los procesos dominantes desplazados hacia mayores frecuencias (Figura 5.13.b), indicando una mayor limitación de transferencia/conducción de las especies activas de oxígeno.

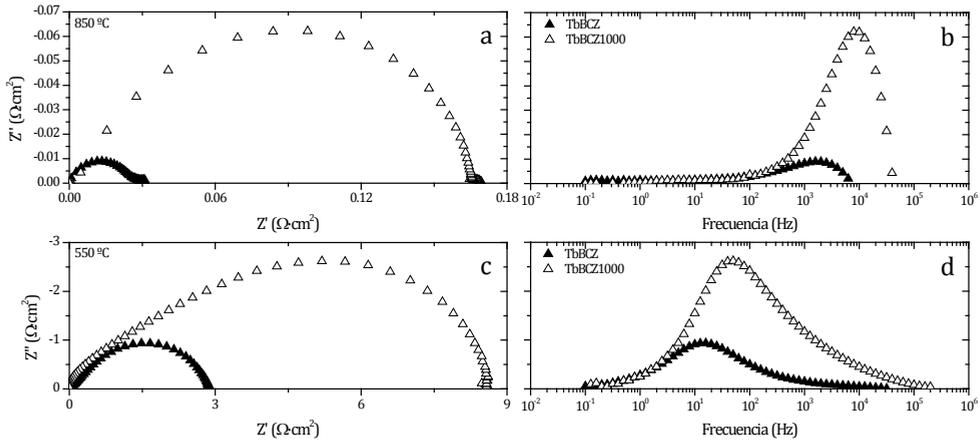


Figura 5.13. Espectros de impedancia electroquímica en aire de la misma composición de electrodo, pero sinterizados a dos temperaturas diferentes medidos a 850 (a-b) y 550 °C (c-d). Los diagramas de Nyquist (izda.) se complementan con los de Bode de la parte imaginaria (dcha.)

Pese a las pequeñas diferencias respecto de los procesos limitantes, el valor global de la resistencia de polarización del electrodo sinterizado a mayor temperatura TbBCZ1000 es muy superior que el que se obtiene para celdas con electrodos basados en otros elementos en la posición M: el efecto del aumento de la temperatura es más desventajoso que el generado al cambiar el elemento Tb de la composición, como se ha observado al comparar la Figura 5.7 y la Figura 5.11.

5.6.3 Influencia de la presión parcial de oxígeno

Como se ha realizado para los cátodos basados en perovskitas, se puede analizar la influencia de la presión parcial de oxígeno en los procesos que aparecen en los espectros de impedancia. Para ello se han seleccionado dos temperaturas, en cada uno de los rangos de las diferentes energías de activación, y se ha realizado una dilución progresiva del aire con nitrógeno. En la Figura 5.14 se presentan los espectros obtenidos para al a celda simétrica con el electrodo de TbBCZ a dos temperaturas distintas, cuando se varía la presión parcial de oxígeno.

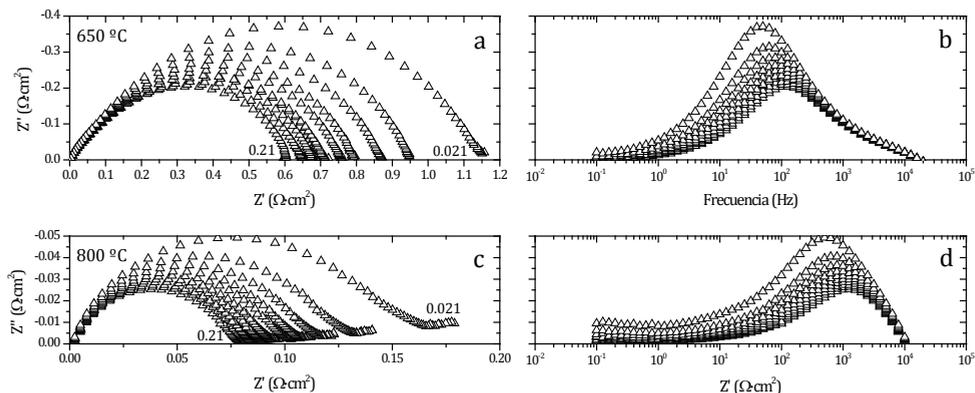


Figura 5.14. Espectros de impedancia del electrodo TbBCZ cuando se disminuye gradualmente la presión parcial de oxígeno, a dos temperaturas diferentes. Se marcan los espectros correspondientes al aire (0.21 atm de oxígeno) y a la dilución al 10% (0.021 atm de oxígeno)

La variación del valor de la impedancia total de la Figura 5.14 (análogamente, la resistencia de polarización de electrodo o, recíprocamente, su conductividad), con la variación de la presión parcial de oxígeno para cualquier temperatura estudiada, indica la componente mixta de conducción, tanto iónica como electrónica, del material TbBCZ. Al reducir la cantidad de oxígeno disponible en la atmósfera de reacción, los diferentes procesos predominantes se tornan más dificultosos: tanto la incorporación como la difusión del oxígeno empeoran cuando se disminuye su concentración. De los diagramas de Bode de la parte imaginaria de la impedancia se puede extraer que la dilución moderada de la presión parcial de oxígeno hace que la frecuencia de relajación del proceso limitante a cada temperatura se reduzcan, es decir, hace es proceso más lento.

Si se analiza la resistencia de polarización obtenida con cada dilución, y se representa el logaritmo de este valor frente al logaritmo de la presión parcial de oxígeno, se pueden obtener los gráficos de la Figura 5.15, en los que se pueden extraer conclusiones al relacionar la resistencia de polarización según la presión parcial de oxígeno de manera potencial como se expone en la Ecuación 5.1. Al realizar linealizar la expresión de la Ecuación 5.1 aplicando logaritmos en ambas partes, se puede obtener la pendiente m del ajuste de los datos del logaritmo de la resistencia de polarización frente al logaritmo de la presión parcial de oxígeno (diagramas logarítmicos dobles).

Ecuación 5.1. Relación potencial de la resistencia de polarización de electrodo con la presión parcial de oxígeno

$$R_p = k \cdot p_{O_2}^{-m}$$

La pendiente de la Figura 5.15.a es de $\sim 1/4$, lo que se puede asignar [24] a la adsorción y el intercambio superficial en los que se encuentran involucrados huecos electrónicos y vacantes de oxígeno. El valor ligeramente superior de esta pendiente m a mayor temperatura (Figura 5.15.b) indica un cambio progresivo en el proceso dominante hacia la difusión [25] de oxígeno atómico a lo largo de la interfase electrodo/electrolito. Esta asignación se ha realizado según lo obtenido para compuestos también laminares como el La_2NiO_4 , en los que existe la posibilidad de albergar oxígeno en los intersticios de su estructura cristalina. Mediante este análisis se confirma la asumida limitación de la electrocatalisis de estos compuestos debida a la reacción superficial acoplada a la difusión de oxígeno, análoga al modelo ALS/Gerischer descrito en el Capítulo 4.3.3.

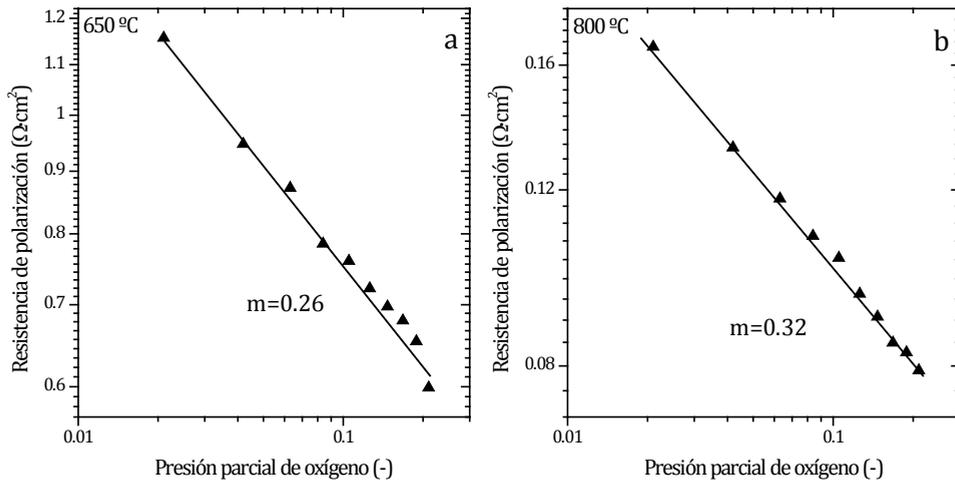


Figura 5.15. Resistencia de polarización frente a la presión parcial de oxígeno en escala doble logarítmica del electrodo TbBCZ a dos temperaturas diferentes: 650 (a) y 800 °C (b). El valor m del ajuste se indica en cada gráfica.

El aumento de la resistencia de polarización al diluir un 10% la presión parcial de oxígeno del aire es aproximadamente el doble (Figura 5.15), para cualquiera de las temperaturas estudiadas. Este aumento de la resistencia de polarización es reversible, puesto que al volver a cambiar a una atmósfera de

aire no diluido, el valor inicial de la resistencia de polarización y el espectro de impedancia se recuperan.

5.6.4 Estabilidad temporal

La degradación temporal de la actividad electrocatalítica de otro electrodo molido y sinterizado a 900 °C de composición $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ denominado TbBCZ2, se analizó en función de la evolución de la resistencia de polarización, tras varias horas funcionando en continuo. Para ello se obtuvieron los espectros de impedancia electroquímica de esta celda simétrica en aire durante 60 h de funcionamiento continuado. La Figura 5.16 muestra los espectros inicial, intermedio y final obtenidos. Tras 60 horas de análisis, la impedancia total sólo aumentó en $65 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, que se corresponde con una degradación de $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$. Este ratio de degradación es bajo si se tiene en cuenta la pobre estabilidad a elevadas temperaturas del compuesto originario YBaCo_4O_7 . La sustitución parcial del cobalto por zinc y el uso de un lantánido como el terbio mejora la estabilidad a elevadas temperaturas, como ya se había postulado.

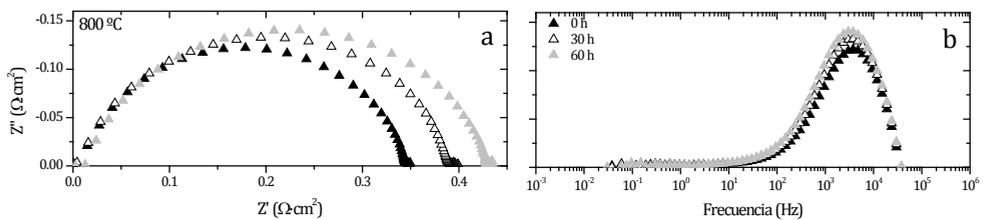


Figura 5.16. Espectros de impedancia de la celda simétrica con un electrodo TbBCZ2 molido y sinterizado a 900 °C tras varias horas de funcionamiento en continuo en un diagrama de Nyquist (a) y de Bode (b) de la parte imaginaria de la impedancia.

De hecho, la evolución temporal de la impedancia a 3 Hz (la que se correspondería con la resistencia de polarización) se muestra en la Figura 5.17. La resistencia de polarización de electrodo aumenta monótonamente con el tiempo; sin embargo, como se observa de la escala del eje X, este aumento es pequeño.

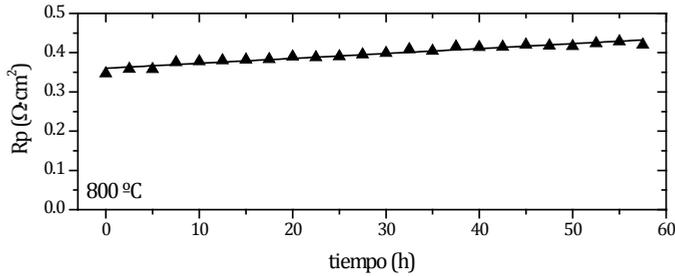


Figura 5.17. Evolución de la resistencia de polarización a 800 °C de una celda con el cátodo TbBCZ2 molido y calcinado a 900 °C.

Pese a la observable degradación del electrodo, según el aumento de la resistencia de polarización, el proceso que limita el funcionamiento del cátodo a esa temperatura parece no cambiar, como se observa del diagrama de Bode de la Figura 5.16, en donde la frecuencia de relajación del electrodo se mantiene con el tiempo, aunque el valor de la componente imaginaria de la impedancia aumente progresivamente.

5.7 Comportamiento en atmósferas con CO₂

Dependiendo de las condiciones de operación, estos materiales basados en MBCZ pueden estar sometidos a atmósferas con bajos contenidos en oxígeno (localmente, en los cátodos operando a elevadas corrientes o en una de las caras de una membrana de separación) o con presencia de gases reactivos (como el CO₂ presente en el aire o en corrientes exhaustas de combustión).

La estabilidad de esta estructura rica en bario y cobalto en atmósferas con bajos contenidos de oxígeno, a elevadas temperaturas, se ha comprobado por medio del análisis de la expansión química del volumen de la celda unidad (Figura 5.2.a) y por la determinación de la impedancia de la celda simétrica sometida a diluciones del aire (Figura 5.14).

Sin embargo, un proceso crítico para compuestos con elevados contenidos en bario, como el descrito para el BSCF [26, 27, 28], es la reactividad con el CO₂, que influye en la actividad superficial y la estabilidad cristalina, llegando, incluso, a la descomposición del material por su carbonatación. Este aspecto es importante no sólo en aplicaciones de purificación de corrientes exhaustas de

combustión, sino en aplicaciones de separación de oxígeno atmosférico o celdas de combustible, puesto que el aire contiene, aproximadamente, 380 ppm de CO₂: la reactividad de los compuestos de BSCF con el CO₂ se ha descrito que ocurre a partir de una concentración de 300 ppm [29] de gas.

El efecto de la presencia de CO₂, en contacto con los materiales MBCZ, se ha estudiado por medio de dos tipos de análisis [30]: su comportamiento electroquímico como electrodo de una celda simétrica y la reactividad del material cuando se somete a una corriente que contiene CO₂.

5.7.1 Comportamiento electroquímico en atmósferas con CO₂

Para este estudio se fabricó otra celda simétrica con un material nuevamente sintetizado de la misma composición TbBaCo₃ZnO₇. Tras sinterizar el electrodo molido aplicado por serigrafía a 900 °C, se realizaron una serie de medidas de impedancia en aire en el rango de 850 °C hasta los 500 °C. Esta nueva celda se denominará TbBCZ3, para no confundirla con las previamente analizadas. Tras el estudio por espectroscopia de impedancia electroquímica de la celda simétrica de TbBCZ3 en aire, partiendo de 850 °C y bajando hasta 500 °C, se volvió a subir la temperatura de la celda hasta 850 °C y se cambió el gas a una mezcla de aire con el 5% de CO₂ en volumen (20% O₂, resto N₂). Entonces, se repitió el proceso de análisis por espectroscopia de impedancia a las mismas temperaturas, usando la misma celda y cuyos datos obtenidos se marcarán como TbBCZ3CO₂. La resistencia de polarización calculada para la celda en ambas atmósferas se presenta en la Figura 5.18. El efecto negativo de la presencia de CO₂ en la cámara de operación del electrodo se hace más importante a menores temperaturas, mientras que a temperaturas mayores (750-850 °C) el efecto es menos acusado.

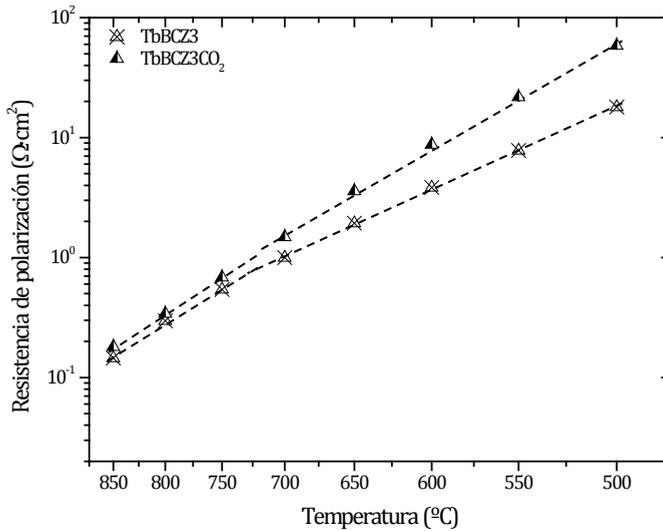


Figura 5.18. Resistencia de polarización de una misma celda simétrica con electrodos de composición TbBCZ3 en aire y bajo la influencia de una atmósfera de CO₂.

El proceso limitante a bajas temperaturas de este material se ha asociado principalmente a la contribución de los procesos superficiales, que en los espectros de impedancia de las celdas simétricas (Figura 5.10) corresponde a los procesos de bajas frecuencias; la presencia de CO₂ puede influir en estos procesos, debido a la fuerte adsorción de CO₂ en los cationes de bario accesibles en la superficie del material [31]. Esto provoca una menor cobertura de oxígeno en la superficie de electrodo, que conlleva una disminución en la velocidad neta de reducción del oxígeno. Por otro lado, es asumible que el CO₂ no afecte a la difusión del oxígeno a través del seno del electrodo. Consiguientemente, el proceso específico limitante a bajas temperaturas resulta de algún modo modificado al introducir CO₂, como demuestra el cambio en la energía de activación de la zona por debajo de 700 °C de la Figura 5.18. No ocurre así para elevadas temperaturas, en las que la pendiente se mantiene constante: la presencia de dióxido de carbono no afecta a los procesos de transporte de las especies activas de oxígeno formadas en la superficie del electrodo, que es el proceso que limita el funcionamiento de estos cátodos en ese rango de elevadas temperaturas.

De manera análoga al modelo propuesto para los electrodos basados en perovskitas $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$, los procesos involucrados en la reacción de electrocatálisis de estos compuestos MBCZ pueden diferenciarse entre los de

altas frecuencias (relacionados con el transporte) y los de bajas frecuencias (ligados a la reducción e incorporación de oxígeno). Por tanto, utilizando el mismo modelo de circuitos eléctricos equivalentes (Capítulo 4.3.3) para este tipo de compuestos se pueden obtener los parámetros del elemento Gerischer que relacionan, a la vez, los procesos de intercambio superficial y difusión del oxígeno.

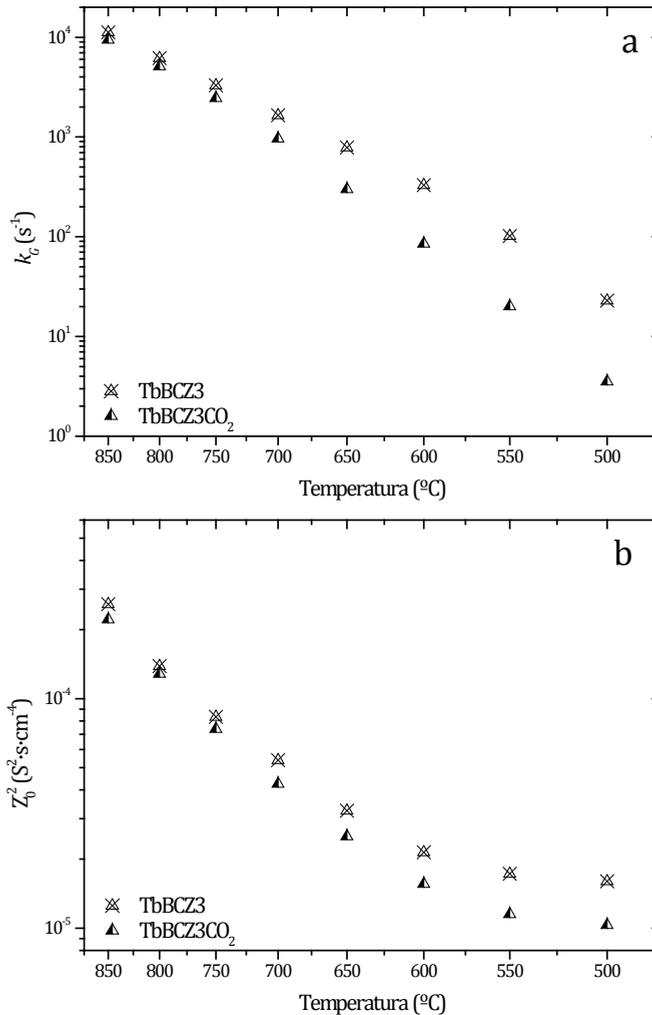


Figura 5.19. Parámetros del elemento Gerischer obtenidos del ajuste por circuitos equivalentes para el electrodo TbBCZ3 funcionando en aire y aire con un 5% de CO₂: constante de velocidad de reacción (a) y pseudocoefficiente de difusión (b)

La adsorción competitiva [32] existente entre el O_2 y el CO_2 implica que en atmósferas con presencia de CO_2 los valores de la constante de reacción de intercambio son menores que los correspondientes a atmósferas libres de dióxido de carbono, como muestra la Figura 5.19.a. Estas diferencias se hacen más notorias a medida que la temperatura disminuye, puesto que los procesos superficiales son más importantes. Por otro lado, la disminución del pseudocoefficiente de difusión Z_0^{-2} del electrodo (Ecuación 4.9) en atmósferas con CO_2 se hace más acusada a menores temperaturas (Figura 5.19.b). Este hecho se puede relacionar con la limitación de la difusión superficial del oxígeno hacia el electrolito causada por la presencia de anhídrido carbónico en la superficie del electrodo, así como a posibles cambios en el contenido del oxígeno de red debido al cambio de atmósfera. La limitación predominante de los procesos superficiales a menores temperaturas se hace visible a partir de 600 °C, donde la pendiente de la gráfica Arrhenius de ambos coeficientes sufre un cambio abrupto: la disminución de los valores del parámetro relacionado con la difusión (seudocoefficiente Z_0^{-2}) se suaviza al disminuir la temperatura, indicando que la reacción superficial es el proceso dominante.

Los valores de k_G y Z_0^{-2} de la celda de TbBCZ3 son comparables con los del compuesto B1, en el que las limitaciones microestructurales también están presentes (Figura 4.45.a).

5.7.1.1 Reversibilidad

La adsorción competitiva entre el O_2 y el CO_2 parece ser responsable de la reducción de la resistencia de polarización tras cambiar de aire a una atmósfera con dióxido de carbono. Sin embargo, este proceso no parece ser destructivo para el funcionamiento de la celda. Además, la reversibilidad de este proceso se ha comprobado mediante una serie de ciclos entre atmósferas con y sin CO_2 realizados con una celda simétrica en funcionamiento. La temperatura seleccionada fue 750 °C para permitir la posible formación de carbonatos y/o su adsorción. Los espectros de impedancia se obtuvieron con el tiempo mientras se intercambiaban los gases y se calculó la resistencia de polarización de cada uno de ellos. Como se ha descrito, la adición de CO_2 a la atmósfera de reacción produce un aumento en la resistencia de polarización del electrodo TbBCZ3 (Figura 5.18), mientras que la operación en continuo produce una ligera degradación (Figura 5.17 para el electrodo TbBCZ2). Esa

combinación de efectos se observa en los tramos I y II de la Figura 5.20, en la que se representa la variación de la resistencia de polarización con el tiempo mientras se realizan ciclos de cambios de atmósfera gaseosa. Sin embargo, al volver a introducir aire libre de CO_2 (tramo III), la respuesta de la celda es muy rápida y la actividad electroquímica original se recupera totalmente.

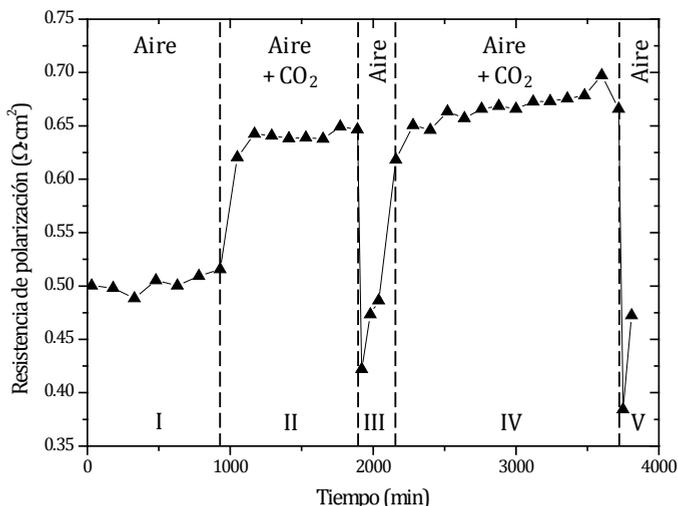


Figura 5.20. Evolución de la resistencia de polarización bajo diferentes ciclos de gases con y sin CO_2 .

Un nuevo cambio hacia atmósferas con de CO_2 muestra que la pérdida de actividad catalítica es incluso mayor que el observado para el primer cambio de atmósfera (tramo IV de la Figura 5.20), pese a que la resistencia de polarización inicial se recupera de nuevo al volver a cambiar a aire (tramo V). La evolución obtenida mediante este ciclado muestra (i) el efecto reversible de la presencia de CO_2 y (ii) que la magnitud de degradación relacionada con el CO_2 es baja. El progresivo efecto negativo de la adición de CO_2 no puede relacionarse, por tanto, con la destrucción de la fase cristalina, sino con los procesos de adsorción competitiva de O_2 y CO_2 en la superficie del electrodo y los cambios de la estequiometría de oxígeno en la red asociados.

5.7.2 Estabilidad frente a la carbonatación

Para completar el análisis de la estabilidad de este tipo de materiales ante la carbonatación, se ha realizado un análisis por medio del consumo

termoprogramado de CO₂ del material en polvo. Así, una muestra (100 mg) de material se colocó en reactor de lecho fijo y fue sometido a una corriente de CO₂ (5% en volumen) en aire bajo una rampa constante de calentamiento; la variación de la cantidad de CO₂ a la salida del reactor se monitorizó mediante la intensidad de la señal m/z = 44 en un espectrómetro de masas.

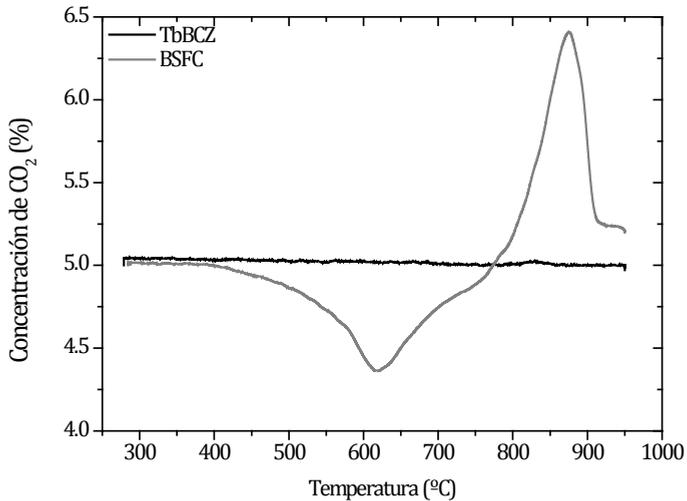


Figura 5.21. Evolución de la concentración de CO₂ a la salida del reactor de lecho fijo, utilizando 100 mg de sólido, con un flujo de 100 mL·min⁻¹ de gas y una rampa de calentamiento de 5 K·min⁻¹.

La evolución del consumo de CO₂ para el material TbBCZ se compara con la del BSCF en las mismas condiciones; el BSCF se ha seleccionado por ser un material de referencia, que posee una elevada cantidad de bario y cobalto, siendo un conductor iónico con grandes propiedades de activación de oxígeno. De la Figura 5.21 se desprende que el BSCF sufre una importante incorporación de CO₂ entre 350 y 780 °C, que es liberado a mayores temperaturas. El BSCF, en presencia de CO₂ y en el rango de temperaturas analizado, se descompone para formar por una parte carbonatos mixtos de estroncio y bario y, por otra, otros óxidos simples o mixtos de hierro y cobalto [31]. Estos carbonatos formados se descomponen, a su vez, a partir de 800 °C, pero la estructura perovskita original del BSFC queda destruida. Sin embargo, el compuesto TbBCZ muestra un ligero (casi inapreciable) consumo y liberación de CO₂ alrededor de los 830 °C. Por tanto, este consumo y liberación se podría relacionar con la adsorción superficial de CO₂, puesto que la estructura swedenborgita se mantiene en todo el rango de temperaturas estudiado, y tras el análisis realizado.

5.8 Resumen

Tres materiales diferentes basados en la estructura swedenborgita $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$ ($M = \text{Y}, \text{Er}$ y Tb) se han probado como electrodos de celdas simétricas en aire. Los análisis termogravimétricos han mostrado un comportamiento complejo de incorporación/liberación de oxígeno, con dos procesos diferenciados a 400 y 800 °C.

La resistencia de polarización obtenida para el mejor compuesto probado $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$, es menor que la correspondiente al material de referencia LSFC en el rango de temperaturas intermedias 500-650 °C; por ejemplo, a 600 °C, el valor de la resistencia de polarización que se obtuvo para el compuesto $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ es de $2.83 \Omega\cdot\text{cm}^2$, mientras que para el $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ es de $1.07 \Omega\cdot\text{cm}^2$.

Una característica favorable de esta familia de compuestos es su bajo coeficiente de expansión térmica: para el compuesto $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ se ha obtenido un valor tan bajo como $9.45\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ en el rango de 25-900 °C. Este valor es anormalmente bajo para compuestos con un elevado contenido en cobalto, y se atribuye a la diferente coordinación de los cationes de cobalto en la estructura cristalina. Pese a la anisotropía de la expansión de los parámetros de la celda cristalina con la temperatura, asociada al carácter laminar de estos óxidos, el volumen de la misma no varía al cambiar las condiciones ambientales, es decir, al cambiar de aire a helio a elevadas temperaturas.

Esta estructura cristalina es resistente a la carbonatación, al contrario que lo que ocurre con otros compuestos con elevados contenidos en bario y cobalto como el BSCF. De hecho, esta estabilidad se ha comprobado por medio de la cantidad de CO_2 absorbida al hacer pasar una corriente gaseosa de aire y dióxido de carbono en un reactor de lecho fijo. Además, la interacción del CO_2 , que se describe como una adsorción superficial del CO_2 , en lugar de una reacción de carbonatación, resulta un proceso reversible al volver a aplicar una corriente gaseosa libre de CO_2 . La corroboración de la adsorción superficial del CO_2 en este material se ha comprobado mediante el análisis de los parámetros de ajuste de los espectros de impedancia. La mayor diferencia se da para el coeficiente de velocidad de reacción superficial, por lo que se comprueba la influencia de la adsorción competitiva ente el oxígeno y el dióxido de carbono.

El comportamiento electroquímico de este electrodo TbBCZ se mantiene durante 60 h, con un ratio de degradación de $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$.

La compatibilidad de este material con el electrolito de 20GDC se ha comprobado estable, pero no así con el 8YSZ porque parece formar una solución sólida a elevadas temperaturas.

La presencia de partículas grandes en la microestructura de los electrodos limita el valor global de la resistencia de polarización. La reducción parcial del tamaño de las mismas reduce notablemente los valores de resistencia de polarización de electrodo, aunque la presencia de partículas grandes garantiza la macroporosidad necesaria para la difusión gaseosa.

Summary

Three different materials based on the swedenborgite structure $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$ ($M = \text{Y, Er, and Tb}$) have been tested as electrodes in symmetrical cells in air. Thermogravimetric analyses have shown a complex behavior of incorporation/release of oxygen, with two differentiated processes at 400 and 800 °C.

Electrode polarization resistance obtained for the best compound $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ is lower than the corresponding for the reference LSFC in the intermediate temperature range 500-650 °C; for example, at 600 °C, the value of the polarization resistance for the compound $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ is $2.83 \Omega\cdot\text{cm}^2$, while for the $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ is $1.07 \Omega\cdot\text{cm}^2$.

A positive feature of this family of compounds is its low thermal expansion coefficient: for the $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ compound the TEC value is as low as $9.45\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the 25-900 °C range. This value is abnormally low for cobalt-rich compounds, and it is attributed to the different coordination of cobalt cations in the crystal structure. Despite the anisotropy expansion of the crystalline cell parameters with temperature, associated with the laminar behavior of these oxides, the cell volume does not vary after changing the environmental conditions, i.e., after changing from air to helium at high temperatures.

This crystalline structure is resistant to carbonation, unlike other compounds with high content in barium and cobalt, as BSCF. In fact, this stability was

checked by the amount of absorbed CO₂ after passing an air and CO₂ gas flow through a fixed bed reactor. Moreover, the interaction of CO₂, which is described as a surface adsorption of CO₂ instead of a carbonation reaction, is a reversible process after returning to CO₂-free gas flow. The corroboration of the surface adsorption of CO₂ in this material has been proved by the analysis of impedance spectra fitting parameters. The biggest difference is due to the surface reaction rate coefficient, which shows the influence of competitive adsorption between oxygen and carbon dioxide.

The electrochemical behavior of this electrode TbBaCo₃ZnO₇ stands for 60 hours, with a degradation rate of 1 mΩ·cm²·h⁻¹. The compatibility of this material with 20GDC electrolyte material has been proven stable, but not so with 8YSZ then forming a solid solution at high temperatures.

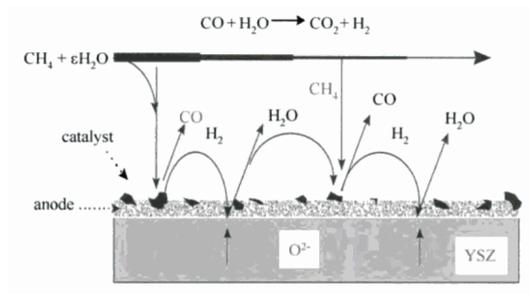
The presence of large particles in the microstructure of synthesized electrodes limits the overall values of polarization resistance. The partial reduction in the size of these particles dramatically reduces electrode polarization resistance values, although the presence of large particles guarantees the necessary macroporosity for gaseous diffusion.

5.9 Referencias

- ¹ J. M. Serra, V. B. Vert, *ChemSusChem* **2**, 957 (2009)
- ² J. M. Serra, V. B. Vert, O. Büchler, W. A. Meulenberg, H. P. Buchkremer, *Chem. Mater.* **20**, 3867 (2008)
- ³ Z. Shao, S. M. Haile, *Nature* **431**, 170 (2004)
- ⁴ A. Tarancón, M. Burriel, J. Santiso, S. J. Skinner, J. A. Kilner, *J. Mater. Chem.* **20**, 3799 (2010)
- ⁵ E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1367 (2008)
- ⁶ K. Huang, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **148**, E203 (2001)
- ⁷ W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, *J. Power Sources* **192**, 231 (2009)
- ⁸ F. Tietz, *Ionics* **5**, 129 (1999)
- ⁹ N. Q. Minh, T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier (1995)
- ¹⁰ M. A. Señarís-Rodríguez, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **118**, 323 (1995)
- ¹¹ J. M. Serra, V. B. Vert, M. Betz, V. A. C. Haanappel, W. A. Meulenberg, F. Tietz, *J. Electrochem. Soc.* **155**, B207 (2008)
- ¹² S. Kadota, M. Karppinen, T. Motohashi, H. Yamauchi, *Chem. Mater.* **20**, 6378 (2008)
- ¹³ J. Kim, A. Manthiram, *Chem. Mater.* **22**, 822 (2008)
- ¹⁴ H. Hao, X. Zhang, Q. He, Ch. Chen, X. Hu, *Solid State Commun.* **141**, 591 (2007)

- ¹⁵ H. Hao, L. Zhao, X. Hu, H. Hou, *J. Therm. Anal. Calorim.* **95**, 585 (2009)
- ¹⁶ M. Valldor, *Solid State Chem.* **6**, 251 (2004)
- ¹⁷ N. Nalayama, T. Mizota, Y. Ueda, A. N. Sokolov, A. N. N. Vasiliev, *J. Magn. Mater.* **300**, 98 (2006)
- ¹⁸ V. B. Vert, J. M. Serra, J. L. Jordá, *Electrochem. Commun.* **12**, 278 (2010)
- ¹⁹ R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **32**, 751 (1976)
- ²⁰ F. Tietz, *Ionics* **5**, 129 (1999)
- ²¹ J.-H. Kim, Y. N. Kim, S. M. Cho, H. Wang, A. Manthiram, *Electrochim. Acta* **55**, 5312 (2010)
- ²² C. K. N. Narula, L. P. Haack, W. Dhun, H. W. Jen, G. W. Grahan, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3634 (1999)
- ²³ S. B. Adler, A. Lane, B. C. H. Steele, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3554 (1996)
- ²⁴ A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1847 (2004)
- ²⁵ M. J. Escudero, A. Aguadero, J. A. Alonso, L. Daza, *J. Electroanal. Chem.* **611**, 107 (2007)
- ²⁶ M. Arnold, H. Wang, A. Feldhoff, *J. Membr. Sci.* **293**, 44 (2007)
- ²⁷ Z. Yang, A. S. Harvey, L. J. Gaukler, *Scripta Mater.* **61**, 1083 (2009)
- ²⁸ J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J. C. Ruiz Morales, P. Núñez, C. Sánchez-Bautista, A. J. Dos Santos-García, J. Canales-Vázquez, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 9486 (2009)
- ²⁹ J. H. Park, J. P. Kim, S. H. Son, *Energy Proc.* **1**, 369 (2008)
- ³⁰ V. B. Vert, J. M. Serra, *J. Power Sources* **196**, 4270 (2011)
- ³¹ K. Nomura, Y. Ujihira, T. Hayakawa, K. Takehira, *Appl. Catal. B: Gen.* **137**, 25 (1996)
- ³² A. Yan, B. Liu, Y. Dong, Z. Tian, D. Wang, M. Cheng, *Appl. Catal. B: Environ.* **80**, 24 (2008)

6



Cromitas de lantano dopadas con níquel y estroncio como ánodos de celdas de combustible funcionando con hidrógeno y metano

6 Cromitas de lantano dopadas con níquel y estroncio como ánodos de celdas de combustible funcionando con hidrógeno y metano

Sinopsis

La influencia de la incorporación de níquel y estroncio en el compuesto LaCrO_3 se ha estudiado según la evolución de su estructura cristalina, el comportamiento redox y las características electroquímicas en celdas simétricas. Concretamente, se ha investigado las composiciones obtenidas según la fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ con $x = 0, 0.15$ e $y = 0.05, 0.1, 0.2$. La evolución de la estructura cristalina ante un ciclo redox se ha analizado por difracción de rayos X en muestras oxidadas y reducidas. Las muestras reducidas mantienen la estructura perovskita inicial. Algunas nanopartículas metálicas de níquel se detectaron en la superficie de los granos de perovskita reducida mediante análisis por TEM. La superficie de los granos re-oxidados no presentaba partículas de níquel, lo que sugiere que el níquel se re-incorpora a la red perovskita, implicando una difusión de cationes. Los diferentes materiales sintetizados fueron probados como ánodos en celdas simétricas operando en hidrógeno y metano. Los valores de resistencia de polarización de electrodo dependieron de la cantidad estequiométrica de níquel y de la temperatura inicial de reducción. El compuesto $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ reducido a $800\text{ }^\circ\text{C}$ presenta la menor resistencia de polarización en el rango de temperaturas estudiado, tanto en hidrógeno como en metano. De hecho, esta composición mostró una conversión de metano del 30% a $900\text{ }^\circ\text{C}$ tras un ensayo de reformado con vapor de metano realizado en un reactor de lecho fijo. Los materiales fueron también analizados por TPR y XPS (en muestras oxidadas y reducidas) para poder identificar las posibles especies implicadas en los procesos electrocatalíticos.

Abstract

The influence of nickel and strontium incorporation in LaCrO_3 has been studied based on the crystalline structure evolution, redox behavior and electrochemical performance on symmetrical cells. Namely, the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($x=0, 0.15$; $y=0.05, 0.1, 0.2$) system was investigated. Structural evolution after redox cycling has been monitored by X-ray diffraction in oxidized and reduced samples.

Reduced samples kept the initial perovskite structure. Metallic nickel nanoparticles were detected on the reduced perovskite grain surface by TEM analysis. The re-oxidized grain surface did not present nickel particles, suggesting the nickel re-incorporation into perovskite lattice and involving cation diffusion. Synthesized materials were tested as SOFC anodes in symmetrical cells under hydrogen and methane. The electrode polarization resistance values depended on the amount of nickel stoichiometry and the initial reduction temperature. $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ reduced at 800 °C presented the lowest polarization resistance in the whole studied temperature range, both in hydrogen and methane. In fact, this composition showed a 30% methane conversion at 900 °C for the methane steam reforming tested in a fixed bed reactor. Materials were further analyzed by TPR and XPS (as oxidized and reduced samples) in order to identify the possible species involved in the electrocatalytic processes.

6.1 Contexto y justificación

El hidrógeno está considerado como el combustible más eficiente y con menor impacto medioambiental en celdas de combustible; sin embargo, resulta difícil de transportar, peligroso de almacenar y debe producirse ^[1, 2, 3, 4] a partir de electricidad o recursos fósiles, ya que no es una energía primaria. Una de las posibles ventajas de las celdas de combustible de óxido sólido sobre el resto de celdas es su capacidad para funcionar con diferentes tipos de combustible. La utilización de pilas de celdas de combustible de óxido sólido que operen directamente con otros combustibles más disponibles y manejables, como gas natural, biogás o bioalcoholes, resulta de gran interés para ampliar su campo de aplicación. Por tanto, a la elevada eficiencia, la modularidad y el funcionamiento silencioso de los sistemas basados en celdas de combustible de óxido sólido, se le podría añadir el uso de combustibles basados en hidrocarburos. Del mismo modo, el proceso de oxidación de hidrocarburos en celdas de combustible de óxido sólido genera como productos gaseosos, principalmente, H_2O y CO_2 libres de nitrógeno. Este CO_2 puede ser fácilmente separado y capturado reduciendo así las emisiones de CO_2 en el proceso de generación de energía a partir de hidrocarburos en celdas SOFC respecto de las centrales térmicas convencionales.

Los ánodos convencionales de celdas de combustible de óxido sólido se basan en *composites* cerámico-metálicos (*cermets*) de níquel y óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ). La elevada actividad catalítica del níquel para la conversión/reformado de hidrocarburos se combina con la gran conductividad iónica y electrónica de este tipo de ánodos. Sin embargo, el alto contenido de níquel de este ánodo cataliza también la formación de depósitos de carbono; asimismo, puede oxidarse parcialmente si las condiciones de operación implican el uso de atmósferas con concentraciones elevadas de vapor de agua, como ocurre para el reformado de metano. Principalmente, la actividad catalítica y la conductividad de estos ánodos disminuyen en atmósferas de hidrocarburos debido a la formación de coque que bloquea los centros activos de níquel. La regeneración redox de estos ánodos Ni/YSZ no es factible debido a que la consecuente oxidación de níquel provoca ^[5] el fallo mecánico de la celda. Se han propuesto varios metales alternativos como electrocatalizadores para la activación de hidrocarburos que sean menos susceptibles a la coquización: Cu, Ru, Pt, Pd, Rh ^[6]. Aún así, combinar un bajo coste global del material con elevadas estabilidad y actividad catalítica sigue siendo un desafío para el desarrollo de ánodos alternativos para SOFC.

Una posible opción es reemplazar el ánodo *cermet* por un conductor iónico como el óxido de cerio dopado con óxido de gadolinio (GDC). En atmósferas reductoras, el material GDC actúa ^[7] como un conductor mixto iónico y electrónico (MIEC) aunque su conductividad global es baja. Por tanto, deben agregarse nuevamente metales a la superficie del GDC para aumentar su conductividad eléctrica y su actividad catalítica, por lo que vuelve a surgir el problema de la regeneración de ánodos *cermet*. Además, la reducción de los compuestos de cerio va acompañada de procesos de expansión, que pueden resultar en el fallo mecánico debido a la incompatibilidad con los otros componentes de la celda.

Para evitar los problemas asociados a los ánodos *cermet*, se han analizado materiales activos de una sola fase. Los titanatos y cromitas con estructura de perovskita (ABO_3) son óxidos estables ^[8, 9, 10] en atmósferas reductoras. Un adecuado dopaje de estas perovskitas puede mantener la estabilidad y proporcionar suficiente conductividad de oxígeno (O^{2-}) y de electrones para actuar como ánodos de SOFC. Para esta aplicación, los titanatos han mostrado ^[8] una menor actividad electrocatalítica que las cromitas.

En el caso de las cromitas, el material LaCrO_3 ha sido comúnmente usado como interconector en celdas de combustible de óxido sólidos, debido a su alta estabilidad y elevada conductividad en ambientes reductores (y oxidantes). El dopaje con estroncio aumenta su conductividad y reduce la temperatura de sinterización debido a la formación ^[11] de fases líquidas como SrCrO_4 . La presencia de cationes divalentes también aumenta el número de vacantes de oxígeno y mejora la conductividad iónica. Una mayor actividad electrocatalítica se logra mediante la introducción ^[12, 13] de otros metales de transición, como Ni, Co, Mg, Ru o V, bien en la red perovskita, por sustitución parcial de cromo, o en la superficie de los granos, por impregnación. Además, otros lantánidos parecen mejorar la estabilidad redox, la conductividad y la electrocatalisis de las cromitas de níquel, como se ha demostrado ^[14] para el compuesto $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$. La presencia de níquel en la estructura mejora la electrocatalisis, pero podría también catalizar depósitos de coque. Sin embargo, la estabilidad de estos óxidos en atmósferas oxidantes y reductores, les confieren una potencial regenerabilidad: cuando la actividad resultara mermada por la presencia de depósitos de coque en la superficie del ánodo, un adecuado cambio de atmósfera, pasando del combustible a una mezcla más oxidante, podría oxidar los restos de carbón y dejar de nuevo la superficie del ánodo lista para seguir el proceso de oxidación del hidrocarburo.

Seguidamente se muestran los resultados obtenidos al dopar una serie de cromitas de estroncio-lantano con diferentes contenidos de níquel según el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$. Las composiciones resultantes han sido probadas como ánodos en celdas simétricas en diferentes atmósferas de hidrógeno o metano. Además, la actividad para el reformado de metano con vapor ha sido probada en un reactor de lecho fijo. Se han utilizado diferentes técnicas de caracterización para determinar la influencia del contenido de níquel (y estroncio) en la estructura cristalina, en el comportamiento redox y la activación del combustible.

6.2 Caracterización estructural

Las diferentes composiciones fabricadas para determinar su potencial aplicación como ánodos regenerables de celdas de combustible de óxido sólido se listan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Composiciones de las cromitas sintetizadas

Composición
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$

La síntesis de estos materiales requirió de varios pasos de calcinación para minimizar la presencia de impurezas: después de la calcinación inicial del precursor de la síntesis obtenido por Pechini a 1050 °C durante 10 h, los polvos fueron calcinados consecutivamente a 1100, 1150 y 1200 °C durante 12 h a cada temperatura en aire en crisoles de alúmina tapados. Sin embargo, durante la síntesis de las cromitas se forman inevitablemente ^[15, 16] impurezas, que promueven el proceso de sinterizado ^[17, 11] como el SrCrO_4 . Estas fases cristalinas aparecen como impurezas menores en los difractogramas de los materiales tras su síntesis. Sin embargo, la principal fase cristalográfica de los materiales es ^[15] una perovskita con simetría ortorrómbica. En la Figura 6.1.a se muestran los difractogramas de los compuestos obtenidos tras su síntesis. Las impurezas se indican en el cada difractograma y contienen, principalmente, la fase espinela SrCrO_4 previamente mencionada, marcada como * en Figura 6.1.a.

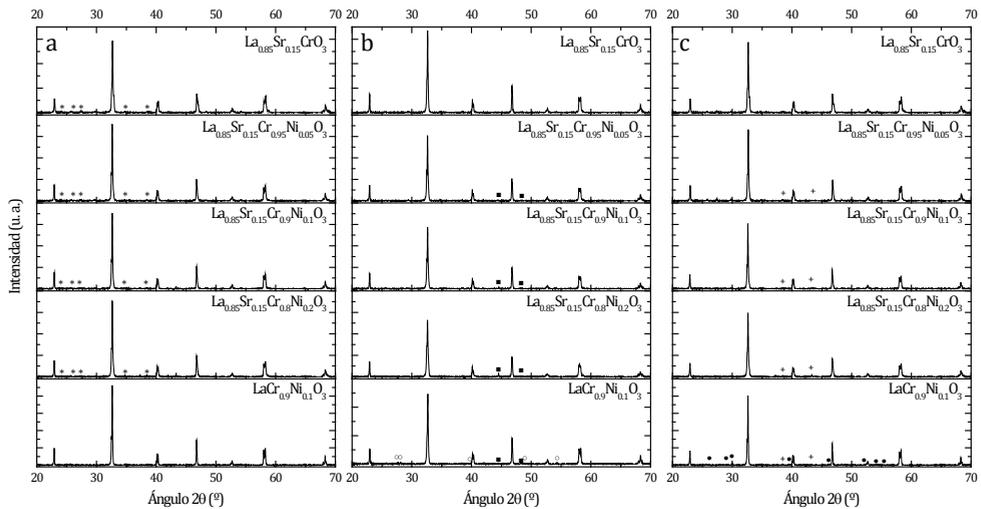


Figura 6.1. Difractogramas de los distintos compuestos tras la síntesis (a), tras la reducción a 900 °C en hidrógeno (b) y tras su re-oxidación en aire a 900 °C (c). Los diferentes símbolos se corresponden con los picos de las fases SrCrO₄ (*), Ni metálico (■) y NiO (+).

La cantidad relativa de la impureza SrCrO₄ presente en los compuestos con estroncio (obviamente) disminuye a medida que el contenido en níquel aumenta, como se puede observar específicamente en la ampliación de los difractogramas de los materiales tras la síntesis plasmada en la Figura 6.2: la intensidad relativa de los picos de 26 y 27.5 ° (marcados como *) respecto de los de la perovskita se hace menor a medida que el contenido en níquel aumenta.

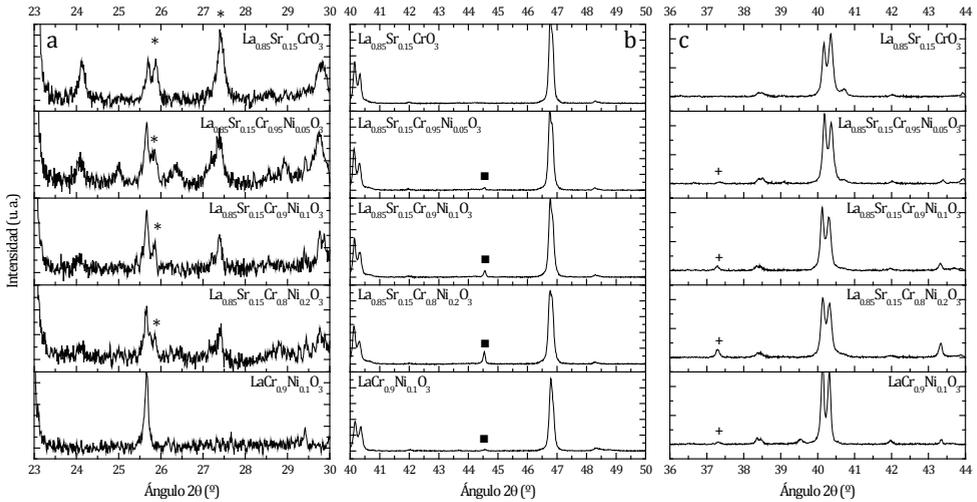


Figura 6.2. Ampliación de diferentes rangos de ángulo 2θ de los difractogramas de las diferentes composiciones tras la síntesis (a), la reducción (b) y la re-oxidación (c). Los diferentes símbolos se corresponden con los picos de las fases SrCrO_4 (*), Ni metálico (■) y NiO (+).

La estructura perovskita principal se mantiene incluso después de la reducción de los materiales a $900\text{ }^\circ\text{C}$ en hidrógeno seco, como se observa en la Figura 6.1.b para todas las composiciones. Los picos de difracción de la impureza SrCrO_4 desaparecen tras la reducción del material, como se observa al comparar los difractogramas de la Figura 6.1.a y Figura 6.1.b. Para los compuestos con níquel se pueden detectar picos de difracción correspondientes a níquel metálico (marcados como cuadrados en la Figura 6.1.b) tras la reducción a $900\text{ }^\circ\text{C}$. La intensidad relativa de estos picos aumenta cuando así lo hace el contenido en níquel en la red perovskita del compuesto (Figura 6.2.b). Al re-oxidar las muestras, se pueden observar picos de difracción correspondientes al NiO (Figura 6.1.c), cuya intensidad relativa se corresponde con la descrita para los picos de níquel metálico (comparando la la Figura 6.2.b y la Figura 6.2.c) mientras que los correspondientes al níquel metálico desaparecen. De todos modos, estos picos de las especies Ni/NiO en los estados reducido y re-oxidado se relacionan con la intensidad relativa de los picos de difracción del NiO presentes en los materiales tras la síntesis (Figura 6.1.a). De hecho, el límite ^[13] de solubilidad del níquel en la red de la perovskita se ha descrito por debajo del 20% molar en la posición B, y el exceso puede aparecer en forma de NiO.

Por otro lado, la perovskita basada en el compuesto sin estroncio $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ muestra en el difractograma de su estado reducido (gráfico inferior de la Figura 6.1.b) picos correspondientes a La_2O_3 (Hexagonal, P-3m1, ref. 00-040-1281 [18]), que se mantiene tras la re-oxidación (Figura 6.1.c inferior), pero en un estado cristalográfico diferente (Hexagonal, P-3m1, ref. 00-005-0602). Esto es indicativo de la baja estabilidad redox de estas perovskitas sin estroncio, como se ha observado [19] para la perovskita LaNiO_3 . La justificación de este comportamiento se analiza más adelante (Capítulo 6.4).

6.3 Análisis mediante reducción a temperatura programada

La reducibilidad de esta serie de cromitas se analizó mediante reducción a temperatura programada (*Thermo Programmed Reduction* – TPR – en inglés). La presencia de estroncio en la estructura LaCrO_3 facilita la reducción del material, como se puede extraer al comparar los diferentes consumos de hidrógeno de las muestras LaCrO_3 de referencia y $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ de la Figura 6.3: el material LaCrO_3 parece no reducirse, incluso a 900 °C, mientras que el compuesto con estroncio $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ presenta un pico de reducción (análogamente, de consumo de hidrógeno) a ~500 °C. Este aumento en la educibilidad se debe, principalmente, a la mayor concentración de especies Cr^{+4} en la perovskita generadas para mantener el balance de cargas cuando el lantano se sustituye parcialmente por cationes Sr^{+2} , como se ha descrito [20] para el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$. La sustitución parcial del lantano por estroncio estabiliza la cromita de lantano en atmósferas reductoras. Sin embargo, la asimetría del pico de consumo de hidrógeno para el compuesto $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$, con un hombro a temperaturas relativamente bajas ~300 °C, podría asignarse a la pequeña participación de la impureza de SrCrO_4 puesto que en los análisis por difracción de rayos X (Figura 6.1), esta impureza no se detecta en los difractogramas de los materiales reducidos (Figura 6.1.b). Además, la reducción de las especies Cr^{+6} debería ocurrir a menores temperaturas, dada su mayor facilidad de reducción.

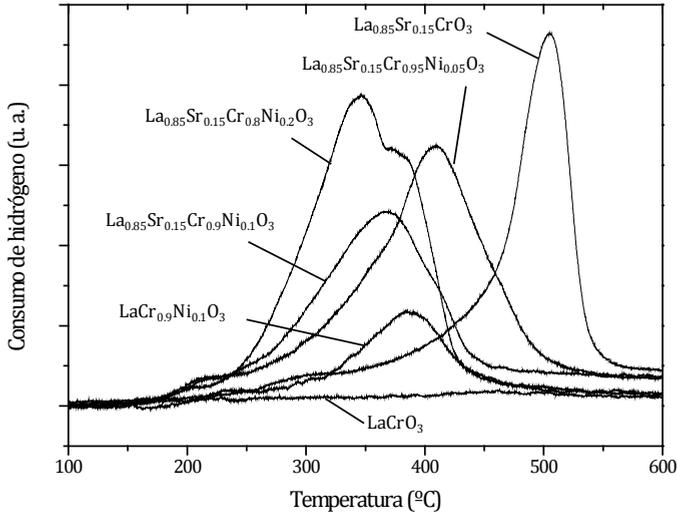


Figura 6.3. Consumos de hidrógeno de los diferentes materiales sintetizados tras su análisis mediante reducción a temperatura programada.

Para las composiciones con níquel $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cr-Ni})\text{O}_3$, el pico principal de reducción se desplaza progresivamente hacia menores temperaturas a medida que el contenido en níquel aumenta, como se observa en la Figura 6.3. Además, estos picos de consumo de hidrógeno son más simétricos y anchos que los de la composición sin níquel $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$. A medida que el contenido en níquel aumenta, la presencia de la impureza SrCrO_4 es menor (Figura 6.2.a) y su contribución, cada vez menor, que aparece a menores temperaturas de reducción, se solapa con los picos principales de reducción. La actividad catalítica del níquel para la disociación del hidrógeno facilita la reducción del cromo de la perovskita (especies Cr^{+4}), como se ha descrito [21] para la adición de rutenio en las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$. Por este motivo los picos de reducción aparecen a menores temperaturas con contenidos crecientes de níquel.

La amplitud de la señal de los consumos de hidrógeno indica que ésta debe estar compuesta por varios picos de reducción muy solapados, es decir, diferentes especies susceptibles de reducirse deberían estar presentes en las muestras. De hecho, el perfil de TPR para el material $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (Figura 6.3) muestra que este material consume una gran cantidad de hidrógeno en picos separados de reducción (345 y 375 °C). Además del cromo, como ocurre en el compuesto $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$, el níquel presente en la red cristalina de estos materiales puede llegar a reducirse a níquel metálico, como

se ha descrito [22] para cromitas con níquel de lantano dopado con calcio. Por consiguiente, tanto el níquel y el cromo de los planos exteriores de los granos de perovskita como el níquel contenido en el seno de la perovskita podrían llegar a reducirse. Del mismo modo, la participación de la impureza de SrCrO_4 en el consumo de hidrógeno debe sumarse a la de la pequeña cantidad correspondiente al NiO en exceso.

El aumento del contenido en Ni^{+2} induce el aumento [8] de la concentración de especies Cr^{+4} en la posición B de la perovskita. La señal de TPR de la composición estudiada con el mayor contenido en níquel ($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$) tiene un área mucho mayor que las de las composiciones con menor contenido en níquel. La cantidad total de hidrógeno consumido no está, sin embargo, proporcionalmente relacionada con el contenido en níquel puesto que puede estar influenciada por las impurezas presentes. El difractograma de la perovskita con el menor contenido en níquel presenta unos picos de la impureza SrCrO_4 relativamente más intensos (Figura 6.2.a), así que la cantidad total del Cr^{+6} disponible para la reducción aumenta, y el consumo de hidrógeno asociado es superior al esperado basado en el contenido de níquel, es decir, mayor que el de la composición $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$. Por otro lado, el material con el mayor contenido en níquel consume incluso más hidrógeno que $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ como consecuencia de su mayor contenido en níquel, si bien la cantidad de la impureza SrCrO_4 es relativamente menor (Figura 6.2.a). Por tanto, y pese a que la cantidad de hidrógeno consumida no parece seguir una tendencia lineal con el contenido en níquel, debido a la presencia de impurezas, la temperatura de reducción sí disminuye con el aumento del contenido de níquel presente en estas cromitas.

El área de reducción del compuesto sin estroncio $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ es similar al de su homólogo con estroncio $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, puesto que poseen el mismo contenido en níquel y la contribución de las impurezas es relativamente pequeña. Sin embargo, el pico de reducción del compuesto sin estroncio está desplazado a mayores temperaturas: el estroncio facilita la reducción del cromo, como se ha explicado previamente al comparar los compuestos LaCrO_3 y $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$. No obstante, la ausencia de estroncio impide que exista la impureza SrCrO_4 por lo que la cantidad total de cromo accesible para la reducción es menor, es decir, sólo el Cr^{+4} formado para la compensación por la presencia de Ni^{+2} . Aún así, el consumo de hidrógeno debe estar principalmente

relacionado con la reducción del níquel de red. El estroncio, por otra parte, estabiliza la perovskita en atmósferas reductoras, mediante la compensación de la formación de vacantes de oxígeno. De hecho, para la perovskita sin estroncio con níquel $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ en su estado reducido, se forma (difractograma inferior en la Figura 6.1.b) una pequeña cantidad de La_2O_3 . Una formación similar de La_2O_3 se ha detectado ^[19] en perovskitas de lantano sin estroncio con elevados contenidos en níquel.

La participación de la impureza de SrCrO_4 en la señal de TPR de la Figura 6.3 se ha inferido de la ausencia de los correspondientes picos de difracción de las muestras reducidas (Figura 6.1.b). Lo mismo ocurre para el NiO: se observan picos de difracción asignados al níquel metálico en los materiales tras la reducción a 900 °C (Figura 6.1.b). Por tanto, en el estado reducido de los compuestos con níquel y estroncio, no se observa otra fase que no sea la de la perovskita ortorrómbica y el níquel metálico. Sin embargo, para la composición sin estroncio $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, la elevada reducibilidad del níquel de la red promueve la formación de La_2O_3 , puesto que los picos de difracción correspondientes aparecen tras la reducción. La re-oxidación de las muestras reducidas produce el mismo difractograma que el inicial oxidado, es decir, las impurezas de SrCrO_4 y NiO vuelven a aparecer para las muestras con estroncio y níquel. Sin embargo, para la muestra $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ la fase La_2O_3 formada al reducir se mantiene tras la re-oxidación.

Los resultados previos de TPR y difracción de rayos X permiten concluir que las impurezas residuales de la perovskita son las que primero se reducen (a menor temperatura) y que parte del níquel de la red perovskita se reduce a níquel metálico. La reducción de la fase SrCrO_4 sigue un mecanismo descrito en ^[23] para formar probablemente una fase amorfa, ya que desaparece de los difractogramas; sin embargo, el consiguiente paso de re-oxidación hace que esta fase vuelva a aparecer. Un comportamiento similar se observa para el NiO no disuelto, que se reduce a níquel metálico cristalino y se re-oxida a óxido de níquel detectable por difracción. El comportamiento de la muestra con níquel sin estroncio es más dramático puesto que la reducibilidad del níquel de red es mucho mayor y esta reducción conlleva a la destrucción de la estructura perovskita: la fase La_2O_3 aparece y se mantiene tras la re-oxidación. El níquel metálico extraído del seno del material no se reincorporará y se recombinará, probablemente, como pequeñas partículas de NiO.

6.4 Análisis mediante microscopía electrónica de transmisión

Las observaciones previas basadas en la evolución de los materiales a través de los ciclos redox pueden confirmarse mediante el análisis de las micrografías TEM de las muestras en su estado inicial (oxidado), reducido y re-oxidado. Las imágenes TEM de la Figura 6.4 muestran granos de diferentes materiales en los estados inicial y re-oxidado. Incluso a estos aumentos (véase la escala) se puede observar una superficie continua y suavizada para las muestras de $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ en sus estados inicial y re-oxidado (Figura 6.4.a, b). Esta misma superficie continua se obtiene para todas las muestras analizadas inicialmente y tras su re-oxidación.

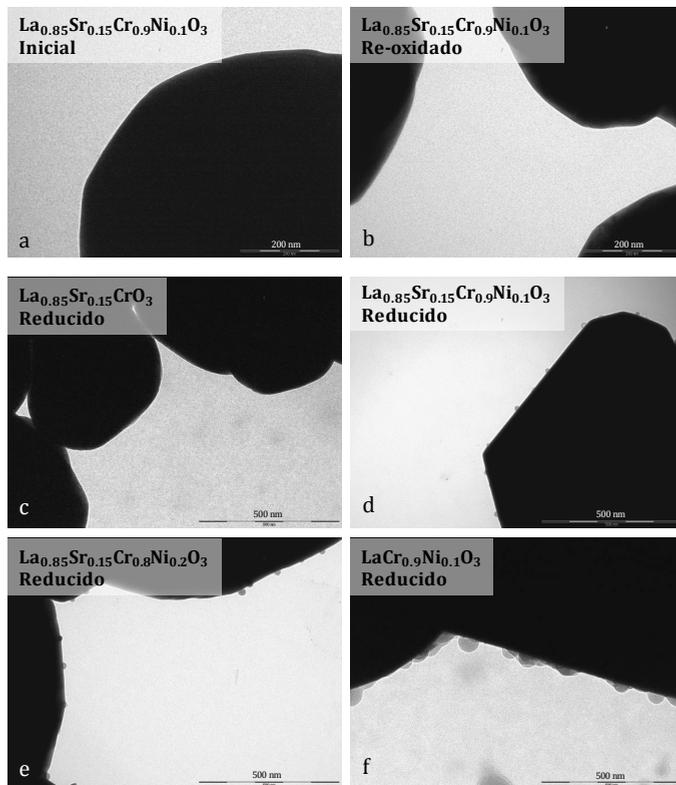


Figura 6.4. Imágenes TEM de diferentes materiales en su estado inicial (a) y re-oxidado (b) y las muestras reducidas (c-f). $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (a, b y d), $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ (c), $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (e) y $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (f).

Cuando las muestras que contienen níquel en su estructura cristalina se exponen a atmósferas reductoras la superficie de las mismas cambia (Figura 6.4.d-f), mientras que no ocurre lo mismo para la composición $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ (Figura 6.4.c). Las muestras que contienen níquel presentan partículas nanométricas dispersas en la superficie de sus granos (Figura 6.4.d-f) en su estado reducido. Se han descrito resultados similares para las perovskitas $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ utilizadas para la oxidación de metano [24] y también en los compuestos $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ utilizados como ánodos SOFC [13], asignándose a la formación de nanopartículas de níquel. A medida que el contenido en níquel aumenta, las partículas de níquel sobre la superficie de la perovskita se hacen mayores para las perovskitas con estroncio (Figura 6.4.d, e). El estroncio permite la estabilidad de la fase de las cromitas de lantano con níquel en atmósferas reductoras, como se ha inferido anteriormente de los análisis de difracción de rayos X y TPR. Concretamente, el mismo contenido de níquel en una cromita de lantano sin estroncio conlleva a la formación de un mayor número de nanopartículas de níquel que tienen una mayor tamaño (~ 60 nm), como se observa en la Figura 6.4.f, pese a que el perfil de TPR (Figura 6.3) muestra un consumo de hidrógeno menor. Por tanto, la ausencia de estroncio facilita la mayor reducción del níquel y la consiguiente formación del óxido de lantano, explicado previamente y descrito también para la perovskita [19] LaNiO_3 y el sistema [25] $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. Una gran cantidad de níquel de la red puede migrar como nanopartículas de níquel metálico a la superficie de los compuestos reducidos sin estroncio. El lantano en exceso/no compensado de la posición A puede reordenarse como óxido en el proceso de enfriamiento en hidrógeno. Cuando se lleva a cabo un proceso de re-oxidación, parte de las nanopartículas de níquel se re-oxidan como NiO (Figura 6.1.c) y el La_2O_3 formado puede volver a formar parte de la perovskita. La migración del níquel de red como nanopartículas metálicas en la cromita sin estroncio genera una gran concentración de defectos catiónicos que desestabilizan la estructura y conllevan a la formación de La_2O_3 . Por otro lado, para las cromitas con estroncio, la adición de un catión divalente (Sr^{+2}) genera vacantes de oxígeno que estabilizan el resto de los elementos de la red en condiciones reductoras, es decir, previene la reducción excesiva del níquel de la red a partículas metálicas y la consiguiente desestabilización de la estructura. Sin embargo, cuando estos materiales con níquel son re-oxidados no se observan partículas en su superficie (Figura 6.4.b), lo cual sugiere una nueva incorporación de las partículas de níquel metálico a la red cristalina, como se

ha descrito para otros catalizadores [26, 27] $\text{BaCe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$ ($x < 0.1$) y $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.28}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ con respecto al Pd.

6.5 Análisis por espectroscopia de fotoemisión de rayos X

Los ensayos de XPS se realizaron para las muestras sintetizadas (oxidadas) tras un proceso de acondicionamiento in situ a 900 °C en aire; del mismo modo, las mismas muestras fueron reducidas dentro del equipo de medición, analizadas por XPS y nuevamente re-oxidadas in situ para su posterior análisis por XPS. La comparativa de los espectros XPS de las muestras $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ y $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ se grafica en la Figura 6.5. El bajo contenido en níquel de la perovskita $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ unido al solapamiento [28] de las señales de la región La3d y Ni2p impide el estudio de la evolución del níquel en el ciclado redox por medio de XPS. De hecho, el espectro obtenido para la región La3d/Ni2p para ambas muestras en sus estados inicial, reducido y re-oxidado permaneció invariable. Esto permitió corregir la energía de enlace (BE) para el resto de los espectros XPS en las diferentes zonas de análisis. A pesar de la diferencia química entre los dos materiales estudiados por XPS (el contenido en níquel es 10% en la posición del cromo en la composición $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$), los espectros para las regiones Cr2p, Sr3d y O1s en los estados oxidados y reducido son muy similares para ambas muestras como se observa en la Figura 6.5.

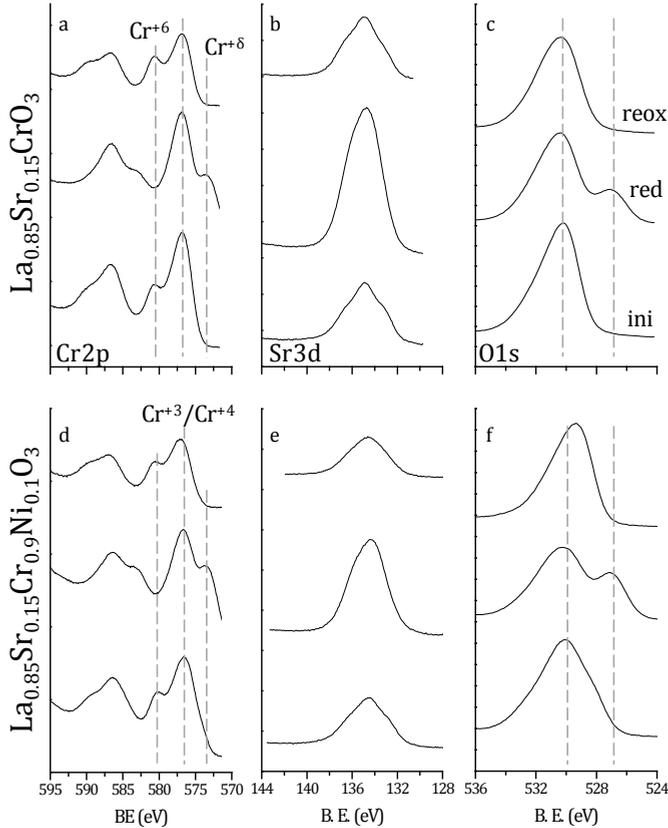


Figura 6.5. Espectros XPS para las muestras $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ (a-c) y $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (d-f) para la región Cr2p (a, d), Sr3d (b, e) y O1s (c, f) en sus estados inicial (inferior en cada gráfica), reducido (medio) y re-oxidado (superior).

El análisis de cada una de las regiones del espectro XPS se analiza por separado.

6.5.1 Región Cr2p

Para la zona del cromo del espectro de XPS, para ambas muestras en sus estados inicial y re-oxidado, se pueden observar dos picos dobles (Figura 6.5.a, d). Estos dos picos se pueden asignar ^[29] a especies Cr^{+6} y $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+4}$. Las dos últimas especies son difíciles de distinguir ^[30] debido a sus cercanas energías de enlace. Además, la presencia de éstas en la perovskita depende de la concentración de vacantes de oxígeno o los estados de oxidación de los diferentes cationes en la red cristalina. La presencia de Cr^{+6} se asigna,

principalmente, a las impurezas de SrCrO_4 , ya detectadas por difracción de rayos X.

Cuando ambos materiales están en su estado reducido, el pico correspondiente a Cr^{+6} (580 eV) desaparece. Esto se corresponde con la observación previa de los difractogramas de rayos X, es decir, la impureza cristalina de SrCrO_4 se descompone [22] en cromatos y óxidos de estroncio amorfos. Como se ha comentado previamente, la presencia de estroncio en la red de la cromita de lantano estabiliza la estructura en condiciones reductoras. La estructura cristalina de la perovskita se mantiene en el estado reducido (Figura 6.1.b) por lo que existe una compensación de cargas realizada por medio de la formación de vacantes de oxígeno. En las cercanías de estas vacantes de oxígeno de la red cristalina, la valencia efectiva del cromo debería ser una especie “más electronegativa”, como podría ser $\text{Cr}^{+3-\delta}$, ya que no se asumirán reducciones a especies Cr^{+2} . Esta especie se detecta como un nuevo pico en el espectro XPS, como muestra la Figura 6.5.a y la Figura 6.5.d, asignado a la especie $\text{Cr}^{+\delta}$, con una energía de enlace de 574 eV. Para el caso de la cromita de lantano y estroncio con níquel $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, el aumento de la concentración inicial de especies Cr^{+4} unido a la reducción de parte del níquel de la red, posibilitaría que el compuesto, en su estado reducido, poseyera una mayor concentración de entornos $\text{Cr}^{+\delta}$ (por haberse generado más vacantes), como se extrae de la intensidad relativa de los picos $\text{Cr}^{+3/+4}/\text{Cr}^{+\delta}$ de la Figura 6.5.a y la Figura 6.5.d.

6.5.2 Región Sr3d

Los espectros XPS para la región del estroncio de las dos muestras de materiales en sus diferentes estados del ciclo redox se muestran en la Figura 6.5.b y la Figura 6.5.e. Ambos materiales muestran los mismos espectros XPS, tanto en su estado inicial como re-oxidado, en los que coexisten los entornos oxídicos de estroncio [24] presentes en SrCrO_4 y la perovskita. La anchura de estas señales puede atribuirse al doblete solapado existente para $\text{Sr}3d_{5/2}$ y $\text{Sr}3d_{3/2}$, similar al existente [31] en el compuesto LSM. El proceso de reducción de esta impureza, presente en ambas muestras, a otros entornos oxídicos de estroncio y cromo [24] es el responsable de la diferencia en la intensidad de las señales de los espectros XPS de la región Sr3d, puesto que el pico principal se sigue manteniendo a 134 eV.

6.5.3 Región O1s

La Figura 6.5.c y la Figura 6.5.f muestra la región del espectro XPS correspondiente al oxígeno para los dos materiales estudiados en sus diferentes estados del ciclo redox. Los espectros de las muestras oxidadas muestran una señal ancha cuya máxima intensidad está cercana a los 529 eV. Esto se corresponde [32] con el oxígeno de red presente en este tipo de materiales combinado con la posibilidad de existencia de algún tipo de oxígeno superficial [33] en forma de peroxo, denominado también [34] “oxígeno activo”. La presencia de carbonatos se debe suponer nula puesto que las muestras fueron pre-tratadas *in situ* en aire a 900 °C a alto vacío antes de su análisis por XPS. Cuando las muestras se someten a un entrono reductor aparece en su espectro XPS un nuevo pico alrededor de los 527 eV, que desaparece tras la re-oxidación. La intensidad relativa de este nuevo pico se corresponde con de las contribuciones $\text{Cr}^{+\delta}$ y $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+4}$ de las muestras con y sin níquel de la Figura 6.5.a y la Figura 6.5.d. La presencia de este nuevo pico a menores energías de enlace en los espectros XPS del oxígeno de las muestras en su estado reducido puede deberse a dos fenómenos diferentes: (i) la reducción de la impureza SrCrO_4 puede probablemente resultar en la segregación de SrO amorfo. El espectro XPS en la región O1s de este óxido de catión divalente, correspondiente al oxígeno de red, podría presentar picos a valores menores de energía de enlace como se ha descrito [35] para las perovskitas basadas en bario; (ii) la reducción de la perovskita implica un aumento de la concentración de vacantes de oxígeno y/o de especies $\text{Cr}^{+\delta}$, por lo que pueden existir entornos superficiales de la red perovskita donde los oxígenos pueden estabilizarse como especies altamente “electropositivas”, es decir, con una menor densidad de carga negativa, llevando a la aparición [36] de la señal de 527 eV. El espectro en estado reducido de la composición con níquel $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ muestra una mayor intensidad relativa de esta especie de oxígeno de menor energía de enlace, que puede estar relacionada con el mayor número de vacantes de oxígeno y/o defectos catiónicos producidos por la formación de nanopartículas de níquel metálico en su superficie, respecto de la muestra sin níquel $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$.

6.6 Estudio electroquímico de los ánodos en hidrógeno y metano

Los ensayos electroquímicos de los materiales de ánodos se han llevado a cabo por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica de celdas simétricas. La sección transversal de una de estas celdas se puede observar en la Figura 6.6, donde se aprecia el electrolito denso de 8YSZ en la parte inferior sobre el que se ha depositado una capa porosa de electrodo. Se serigrafizó también una malla de oro sobre el electrodo poroso como colector de corriente.

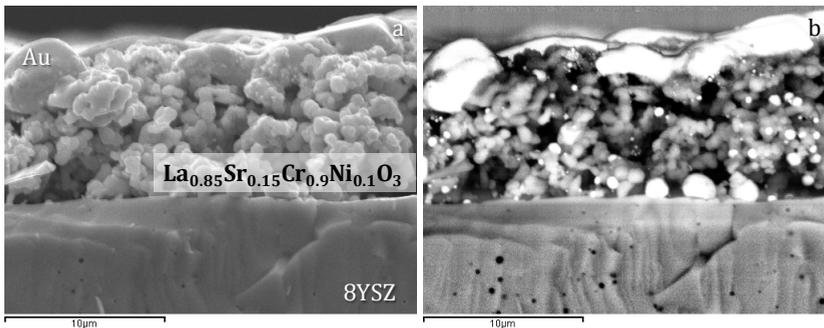


Figura 6.6. Micrografías SEM del corte transversal de una celda simétrica basada en electrolito de 8YSZ según el detector de electrones secundarios (a) o retrodispersados (b). La escala corresponde a 10 μm .

Pese a la necesidad de aumentar la temperatura de calcinación de los materiales iniciales a 1200 $^{\circ}\text{C}$, la fabricación inicial del material por el método Pechini y la molienda automática permiten obtener tamaños de grano del orden de micras (Figura 6.6.a). Además, la temperatura de síntesis de los electrodos de 1050 $^{\circ}\text{C}$ mantiene las partículas pequeñas, bien adheridas entre sí y al electrolito y con una porosidad suficiente para permitir el flujo de los gases y un área específica elevada.

Los electrolitos comerciales de 8YSZ son altamente densos y sólo presentan algunos pequeños poros ocluidos (Figura 6.6).

La micrografía de la Figura 6.6.b permite distinguir algunas de las partículas de oro del colector de corriente (más brillantes) presentes en el ánodo, cuyo tamaño y sinterabilidad son diferentes. Al realizar la fractura de la celda para su análisis por SEM pudieron depositarse sobre la superficie de fractura de la capa porosa del ánodo.

6.6.1 Resistencia de polarización de electrodo

La resistencia de polarización de electrodo se ha obtenido para los diferentes materiales de ánodo cuando operaban en hidrógeno o metano, a través de los valores obtenidos de la espectroscopia de impedancia a diferentes temperaturas en celdas simétricas. Se han utilizado tres atmósferas diferentes de combustible humedecido al 3%: (i) hidrógeno puro, (ii) 10% de hidrógeno en argón y (iii) 10% de metano en argón. La baja concentración de metano se seleccionó para evitar los procesos de coquización. Consecuentemente se diluyó el hidrógeno a la misma concentración para poder comparar resultados. La resistencia de polarización de electrodo obtenida para cada material y combustible se presenta en la Figura 6.7. El procedimiento estándar de medición de impedancias implicó una reducción in situ de los electrodos a 900 °C durante 4 h en una atmósfera de hidrógeno puro, humedecido al 3%. Además, se fabricó otra celda de composición $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ que se redujo inicialmente a una temperatura inferior de 800 °C. Los valores de resistencia de polarización obtenidos en hidrógeno puro (Figura 6.7.a) para todas las celdas analizadas son significativamente superiores a los obtenidos [37, 38, 39] para los ánodos de Ni/YSZ probados en celdas simétricas con electrolito de YSZ.

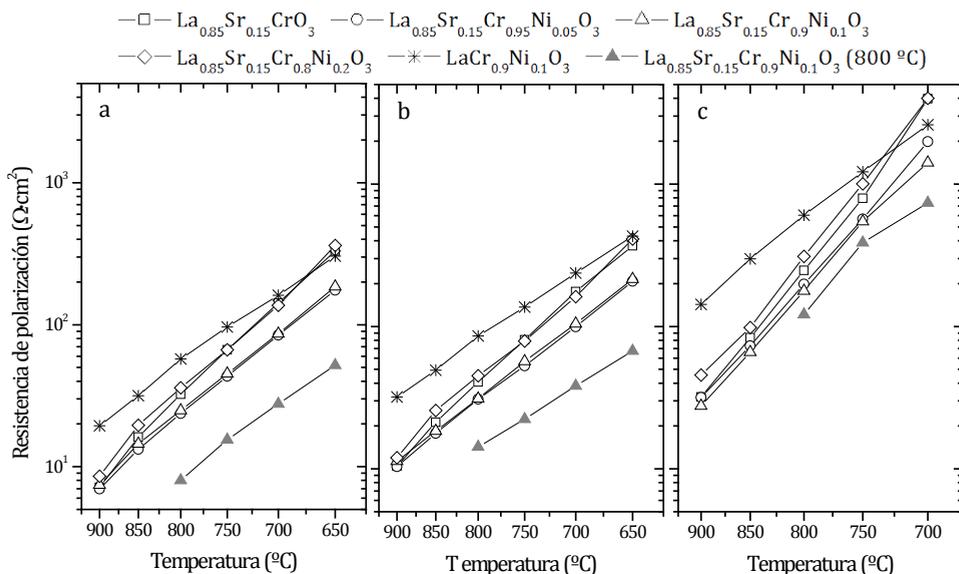


Figura 6.7. Resistencia de polarización de electrodo de las diferentes celdas analizadas en atmósferas humedecidas de hidrógeno puro (a), 10% H₂ en argón (b) y 10% CH₄ en argón (c). Configuración Arrhenius de los datos. Las líneas de conexión entre los puntos sirven como ayuda visual.

La Figura 6.7 muestra que la sustitución parcial del cromo de este compuesto $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ por níquel genera composiciones con menores resistencias de polarización, especialmente a las menores temperaturas analizadas, para los compuestos con estroncio reducidos inicialmente a 900 °C. Sin embargo, el compuesto con el mayor contenido en níquel $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ se comporta de manera muy similar al compuesto sin níquel $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ de base. La elevada reducibilidad del material (Figura 6.3), y la consecuente mayor cantidad de nanopartículas de níquel (Figura 6.4.e) que se forman en su superficie [20], podría resultar en una elevada densidad de defectos en la perovskita y una reducción de la conducción iónica de oxígeno. Por tanto, parece existir un contenido óptimo de níquel que hace que la resistencia de polarización de electrodo sea mínima relacionado con su límite de solubilidad [13] en la cromita de lantano.

Por otro lado, el electrodo sin estroncio $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ tiene un comportamiento inferior (Figura 6.7) que todos los compuestos con estroncio, independientemente de su contenido en níquel y del combustible utilizado, como cabría esperar debido a su menor conductividad iónica [40] y baja estabilidad ante la reducción del material: la fase cristalina no es estable y las

nanopartículas formadas en la superficie son grandes y muy numerosas (Figura 6.4.f), es decir, se generan muchos defectos estructurales.

La dificultad para la activación de electroquímica de metano se pone de manifiesto en el aumento tanto de (i) la resistencia de polarización de electrodo (Figura 6.7.c comparada con la Figura 6.7.b) como (ii) en los mayores valores de su energía de activación asociada. Esta observación se extrae de la comparativa de la Figura 6.8 para los valores de la energía de activación calculados para los datos de resistencia de polarización obtenidos al 10% de hidrógeno y al 10% de metano.

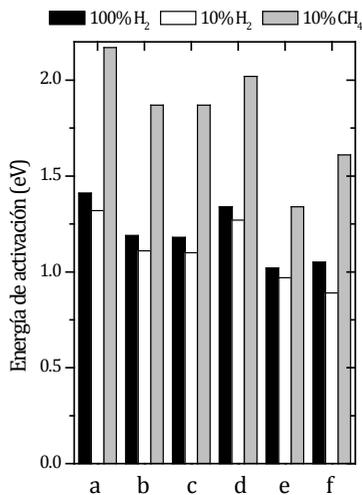


Figura 6.8. Energía de activación asociada a la resistencia de polarización de electrodo de los compuestos $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ (a), $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ (b), $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (c), $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (d), $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (e) y $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ reducido a 800 °C (f).

Sin embargo, y pese a este aumento de la energía de activación y la resistencia de polarización, al cambiar de hidrógeno a metano, el orden de actividad relativo se sigue manteniendo entre los diferentes materiales de ánodo: los menores valores se obtienen para los compuestos con estroncio y moderados contenidos de níquel ($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$) reducidos a 900 °C.

Por su parte el ánodo $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ reducido a 800 °C exhibe los menores valores de resistencia de polarización y de energía de activación para cualquiera de los combustibles probados. De hecho, la disminución de la temperatura inicial de reducción permite disminuir el valor de la resistencia

de polarización un tercio en hidrógeno y la mitad en metano (Figura 6.7) con un ligero descenso en la energía de activación (Figura 6.8).

6.6.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Las diferencias en los valores de la resistencia de polarización y la energía de activación, existentes entre las diferentes composiciones, se relacionan con los distintos procesos que limitan el comportamiento de cada ánodo.

6.6.2.1 *Influencia de la composición del ánodo*

En la Figura 6.9 se muestran los espectros de impedancia para cuatro composiciones de ánodo diferentes a 750 °C, obtenidos en una atmósfera húmeda de hidrógeno puro, tras su reducción inicial a 900 °C. La variación de la frecuencia de relajación para cada composición diferente permite explicar los cambios que se suceden en las contribuciones de la resistencia total de polarización. El electrodo $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, con menor resistencia de polarización de los ánodos reducidos a 900 °C, está principalmente controlado (Figura 6.9) por los procesos de bajas frecuencias (~10 Hz) atribuidos a reacciones catalíticas superficiales. Contrariamente, el compuesto $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, con mayor resistencia de polarización, muestra (Figura 6.9) una menor contribución de los procesos de bajas frecuencias, estando principalmente limitado por los procesos que se suceden a medias frecuencias (~200 Hz) que se relacionan con el transporte de iones a través del seno del electrodo, como cabría esperar debido a la limitada conducción iónica de este compuesto [40]. Los otros dos electrodos muestran un comportamiento intermedio con procesos de bajas y medias frecuencias compensados (Figura 6.9).

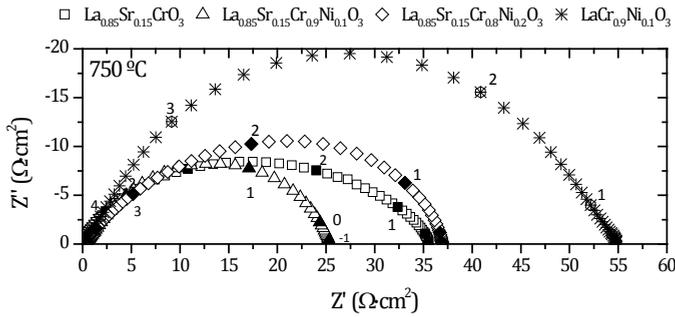


Figura 6.9. Diagrama de Nyquist para diferentes composiciones de ánodo de celdas simétricas reducidas inicialmente a 900 °C operando en hidrógeno puro húmedo al 3% a 750 °C. Los valores en el gráfico se corresponden con el logaritmo de la frecuencia del valor de impedancia resaltado.

Los ánodos con los menores valores de resistencia de polarización son los que poseen estroncio y relativamente bajos valores de níquel: $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$. Estos ánodos combinan suficiente conductividad iónica y eléctrica (inherente a este tipo de compuestos [41, 42]), una reducibilidad aceptable (Figura 6.3) y una adecuada dispersión de nanopartículas de níquel en la superficie del electrodo (Figura 6.4).

6.6.2.2 Influencia de la temperatura inicial de reducción

La influencia de la formación de nanopartículas de níquel metálico se ha estudiado para la composición de electrodo $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ mediante la reducción inicial a dos temperaturas distintas: 900 y 800 °C. La reducción del material llevada a cabo a menor temperatura produce la formación de nanopartículas de níquel de menor tamaño y con un mayor grado de dispersión en la superficie, como se observa en las micrografías TEM de las partículas del mismo material reducido a dos temperaturas diferentes (Figura 6.10). El aumento del número y el mayor grado de dispersión de las menores nanopartículas de níquel metálico en la superficie del material reducido a menor temperatura (Figura 6.10.b) se consigue al evitar la rápida nucleación de estas nanopartículas.

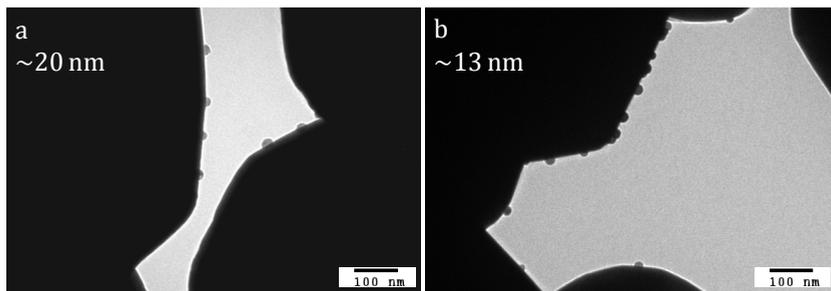


Figura 6.10. Micrográficas TEM de las partículas del material $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ reducido a dos temperaturas distintas: 900 (a) y 800 °C (b). El valor del tamaño de partícula medio se indica en cada micrografía.

La mayor dispersión y menor tamaño de las partículas de níquel metálico en la superficie del ánodo (reducido a menor temperatura) produce que la resistencia de polarización de electrodo sea menor en hidrógeno y, en menor medida, en metano (Figura 6.7). La microestructura y la conductividad de ambos electrodos, con la misma composición pero reducidos inicialmente a temperaturas diferentes, es la misma y la mayor dispersión y menor tamaño de estas nanopartículas de níquel debe afectar a los procesos superficiales sin modificar otros procesos de transporte. Esto se confirma en la Figura 6.11, donde se comparan los diagramas de Nyquist obtenidos a 750 °C en hidrógeno puro húmedo para estos dos ánodos de la misma composición pero reducidos inicialmente a temperaturas diferentes.

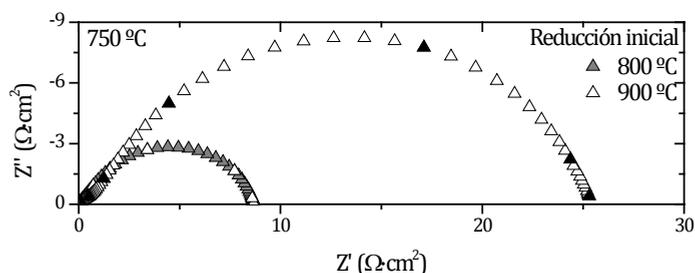


Figura 6.11. Diagramas de Nyquist de los espectros obtenidos a 750 °C en hidrógeno húmedo de dos ánodos de composición $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ inicialmente reducidos a dos temperaturas diferentes. Los valores en el gráfico se corresponden con el logaritmo de la frecuencia del valor de impedancia resaltado.

La Figura 6.11 muestra la sustancial reducción de la resistencia de polarización de electrodo obtenida, como ya se observó en el diagrama de Arrhenius de la Figura 6.7.a, para el ánodo reducido inicialmente a menor

temperatura. Respecto de las contribuciones que limitan el funcionamiento de ambos electrodos, la mejorada dispersión de menores partículas de níquel metálico hace decrecer significativamente los procesos de bajas frecuencias (~ 10 Hz) asociados a la catálisis superficial, siendo la contribución más importante para el ánodo reducido a 800 °C la correspondiente a los procesos de medias frecuencias (~ 100 Hz).

6.6.2.3 *Influencia del combustible*

La reducción de la concentración gaseosa de hidrógeno del 100 al 10% implica un aumento en la resistencia de polarización para todas las composiciones analizadas (Figura 6.7.a, b), que resulta más notoria al aumentar la temperatura, es decir, la energía de activación en una atmósfera al 10% de hidrógeno es ligeramente menor (Figura 6.8). Esta disminución en la energía de activación puede estar ligada a un cambio en las etapas que limitan el funcionamiento del ánodo: presumiblemente las de los procesos de la reacción superficial deberían ser más lentos en hidrógeno diluido. De hecho, al comparar los espectros de la Figura 6.12 para la dilución de hidrógeno de la misma composición de ánodo $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, se observa que la disminución de la concentración de hidrógeno produce un aumento de la influencia de los procesos de bajas frecuencias a cualquier temperatura, que resultan ser más limitantes a mayores temperaturas de operación.

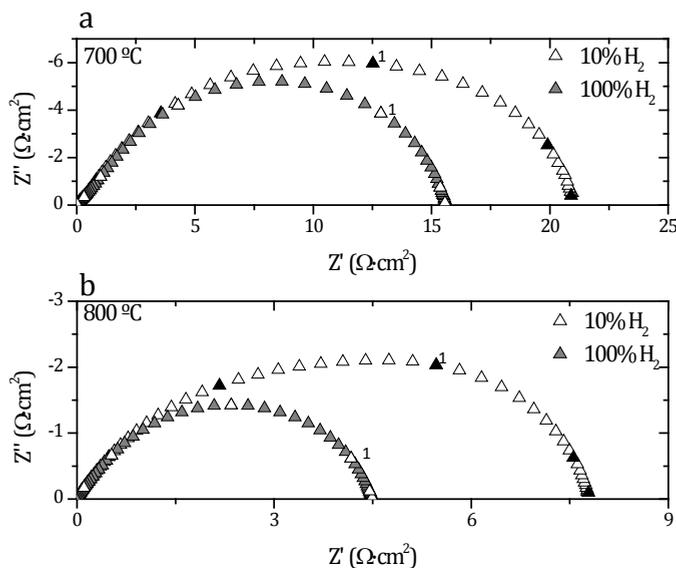


Figura 6.12. Diagramas de Nyquist de los espectros de la misma celda (ánodo $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ reducido inicialmente a 900 °C) cuando se diluye la corriente de hidrógeno obtenidos a dos temperaturas diferentes: 700 (a) y 800 °C (b). Los valores en el gráfico se corresponden con el logaritmo de la frecuencia del valor de impedancia resaltado.

Por otra parte, la activación de metano es más costosa [40] y, consecuentemente, tanto la resistencia de polarización de los electrodos probados (Figura 6.7) como su correspondiente energía de activación (Figura 6.8) aumentan considerablemente respecto de la operación con 10% de hidrógeno, como ya se ha comentado previamente. A la dificultad para la activación de metano en este tipo de compuestos anódicos hay que añadir también la posible formación de carbono, debido a la presencia de nanopartículas de níquel [24] en la superficie del electrodo. Sin embargo, la mayor ventaja de estos ánodos basados en perovskitas estables redox es la posibilidad de regenerar su actividad mediante un adecuado cambio a una atmósfera gaseosa oxidante, eliminando los depósitos de carbono sin destruir la estructura cristalina ni la macroscópica, como se ha demostrado previamente mediante los análisis de difracción, microscopía y XPS.

6.7 Estudios catalíticos de reformado de metano con vapor

Para validar la potencial aplicación de este tipo de materiales como catalizadores para la activación de metano, se llevaron a cabo una serie de experimentos de reformado de metano con vapor (*methane steam reforming* – MSR – en inglés) en un reactor de lecho fijo. Se han realizado estudios similares [43] en cromitas de lantano-estroncio con bajos contenidos en níquel. La conversión de metano obtenida a diferentes temperaturas y condiciones de operación para el material $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ se muestra en la Figura 6.13.a. Tres cargas de catalizador se redujeron inicialmente en hidrógeno diluido a 900 °C y se realizaron los experimentos de reformado a temperaturas decrecientes bajo diferentes ratios de vapor/metano. La máxima conversión de metano de este catalizador para la reacción de reformado de metano con vapor fue del ~30% a 900 °C, utilizando la menor relación vapor/metano (S/C = 1). Este valor, no obstante, está lejos del obtenido con los catalizadores optimizados [44] para este tipo de reacción.

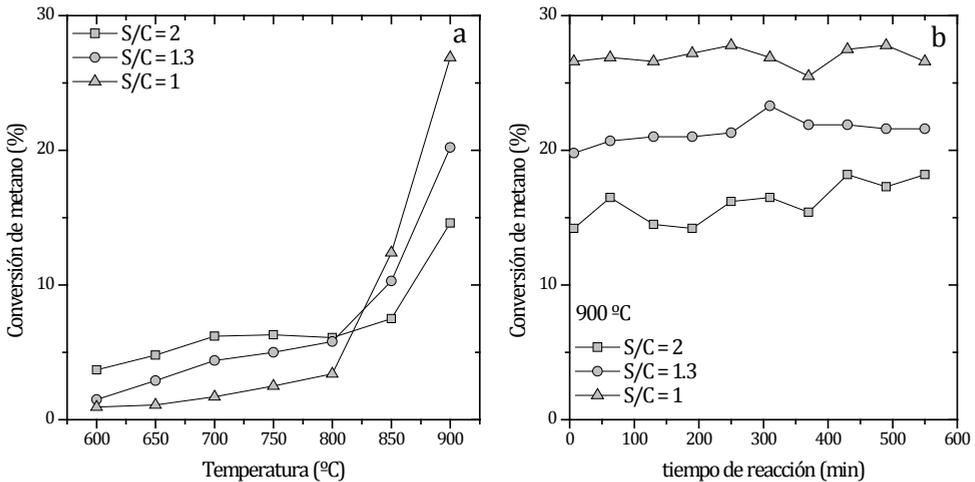


Figura 6.13. Conversión de metano obtenida a diferentes temperaturas y para diferentes ratios de vapor/metano para el material $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ en un reactor de lecho fijo según la temperatura de operación (a) y a 900 °C durante 600 minutos de operación continuada (b).

En el rango de menores temperaturas (600-800 °C) la conversión de metano es mayor al incrementar los ratios de vapor/metano, como cabría esperar [45]; no obstante, este comportamiento cambia cuando la temperatura de reacción es superior a los 800 °C.

La relación estequiométrica para el reformado de metano con vapor es 1:1, por lo que el exceso de agua es un oxidante efectivo del níquel metálico a elevadas temperaturas. Las nanopartículas de níquel formadas al reducirse el catalizador son muy susceptibles de oxidarse a 900 °C debido a su tamaño y dispersión. Sin embargo, a menores temperaturas de reacción (600-800 °C), la elevada concentración de agua también impide la formación de depósitos de carbono, que en ese rango de temperaturas es más acusado. Por tanto, a menores temperaturas es más favorable para el reformado de metano tener concentraciones elevadas de agua, mientras que a elevadas temperaturas, el exceso de agua puede resultar un oxidante perjudicial para las nanopartículas de níquel metálico.

Aún así, como se observa en la Figura 6.13.b, la reacción de reformado de metano con vapor utilizando estos materiales de ánodo como catalizadores se mantuvo estable tras 600 minutos de reacción, independientemente de la relación vapor/metano a 900 °C. Pese a la relativamente baja conversión de metano con respecto de los catalizadores comerciales, la gran ventaja de estos materiales reside en su aplicación como ánodos capaces de ser regenerados cambiando el gas de reacción por una mezcla oxidante tras su operación con hidrocarburos.

6.8 Resumen

Una serie de materiales basados en la estructura perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ se ha probado como ánodos en celdas simétricas operando en hidrógeno y metano. La estabilidad de estos compuestos se ha comprobado por medio de ensayos de difracción de rayos X, microscopía TEM y análisis por XPS.

La estructura cristalina perovskita se mantiene tras la reducción y re-oxidación de los materiales. La composición sin estroncio ($x=0$) sufre una degradación estructural durante este ciclo redox. Las imágenes obtenidas por TEM confirman que los compuestos que contenían níquel en su estructura presentan nanopartículas de níquel metálico en la superficie de los granos tras su reducción. La etapa de re-oxidación permite a estas nanopartículas volver a incorporarse a la estructura cristalina: la superficie de los granos en este caso vuelve a ser continua como la mostrada en el estado inicial.

Los espectros XPS de los materiales en sus estados inicial y re-oxidado coinciden, como se observó al analizar las muestras $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ y $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$. Los espectros XPS de las muestras reducidas son diferentes en cuanto a la evolución de las especies Cr^{+6} y $\text{Cr}^{+4}/\text{Cr}^{+3}$ y la formación de defectos en la estructura perovskita. La formación de nanopartículas de níquel metálico no puede analizarse mediante XPS en este caso.

La reducibilidad de estas cromitas se ha analizado por medio de la reducción a temperatura programada (TPR). El aumento del contenido de níquel en la perovskita disminuye la temperatura de reducción mientras que la presencia de estroncio facilita la reducción global del material y estabiliza la estructura cristalina. La activación de metano es posible en este tipo de materiales, como se extrae del análisis de la resistencia de polarización de celdas simétricas.

La actividad hacia la conversión de combustible está fuertemente influenciada por el contenido de estroncio y níquel: por una parte, la ausencia de estroncio limita la reducción del cromo y facilita la formación de níquel metálico y por otra, el exceso de níquel en la red de la perovskita conlleva una mayor reducción del cromo y el níquel, pese a que la estructura cristalina sigue estabilizada por la presencia del estroncio (formación de vacantes de oxígeno).

El análisis por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica permitió obtener que para la composición $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ existe un óptimo del contenido de níquel que minimiza la resistencia de polarización de electrodo. Bajos contenidos de níquel son suficientes para aumentar la electrocatálisis de estos ánodos regenerables. La disminución de la temperatura de reducción inicial mejora la activación electroquímica de hidrógeno y de metano.

La conversión catalítica de metano para el material $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ se probó para la reacción de reformado de metano con vapor. Se obtuvieron valores cercanos al 30% de conversión de metano a 900 °C que se mantuvieron durante 10 h de reacción. El control de la concentración de vapor es clave para controlar la reducibilidad del níquel, la formación de carbono y su asociada actividad electrocatalítica para la conversión de combustibles.

Summary

Different anodes based on the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ perovskitic materials have been tested on symmetrical cells under hydrogen and methane atmospheres. Redox stability of these materials has been checked by XRD, TEM and XPS.

Perovskite crystallographic structure is maintained upon reduction and re-oxidation. Strontium-free composition ($x=0$) suffers from structure degradation during redox cycling. TEM images confirm that all nickel-containing materials present metallic nickel nanoparticles on the surface of the perovskite grains after reduction. Material re-oxidation permits these Ni nanoparticles being incorporated again to the perovskite grains and the resulting surface is as smooth as the initial oxidized materials surface.

XPS spectra for initial and re-oxidized materials coincide, as observed for the two analyzed samples $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ and $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$. The XPS spectra of the reduced samples show differences ascribed to chromium (Cr^{+6} , $\text{Cr}^{+4}/\text{Cr}^{+3}$) and the consequent formation of defects in the perovskite structure. Nickel reduction to metallic nanoparticles could not be followed by XPS.

Reducibility of these chromites has been tested by TPR experiments. Increase of nickel content decreases the reduction temperature whilst strontium in the lattice facilitates the whole material reduction. Methane activation is possible with these anodes materials as concluded by the calculated polarization resistance on symmetrical cells.

Activity towards fuel conversion is severely influenced by the nickel and strontium content: on the one hand, lack of strontium limits the chromium reduction and it facilitates the metallic nickel formation, and on the other hand, lattice nickel excess implies a higher chromium and nickel reduction although crystalline structure is still stabilized by means of strontium (oxygen vacancy formation).

Electrochemical impedance spectroscopy measurements allow finding that nickel content in the $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ structure has an optimum value that reduces the polarization resistance. Low nickel contents are enough for increase the performance of these regenerable anodes at low temperatures. Decreasing the reduction temperature benefits the electrochemical activation of hydrogen and methane.

Methane catalytic conversion for the most promising $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ material has been tested for the methane steam reforming reaction. Values around 30% methane conversion have been found at 900 °C and they were kept after 10 hours on reaction stream. Steam concentration control is identified as a key issue for the nickel reducibility and the associated catalytic activity for fuel conversion.

6.9 Referencias

- ¹ D. B. Levin, L. Pitt, M. Love, *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, 173 (2004)
- ² J. N. Armor, *App. Catal. A* **176**, 159 (1999)
- ³ M. A. Peña, J. P. Gomez, J. L. G. Fierro, *App. Catal. A* **144**, 7 (1996)
- ⁴ J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* **71**, 243 (2002)
- ⁵ D. Fouquet, A.C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffé, *Ionics* **8**, 103 (2003)
- ⁶ A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. Mcevoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs, *Nat. Mater.* **3**, 17 (2004)
- ⁷ S. P. Jiang, S. H. Chan, *J. Mater. Sci.* **39**, 4405 (2004)
- ⁸ S. Tao, J. T. S. Irving, *Nature Materials* **2**, 320 (2003)
- ⁹ O. A. marina, N. L. Canfield, T. W. Stevenson, *Solid State Ionics* **149**, 21 (2002)
- ¹⁰ H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, *Solid State Ionics* **52**, 43 (1992)
- ¹¹ M. Mori, Y. Hiei, N. M. Sammes, *Solid State Ionics* **135**, 743 (2000)
- ¹² E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1367 (2008)
- ¹³ W. Kobsiriphat, B. D. Madsen, Y. Wang, M. Slah, L. D. Marks, S. A. Barnett, *J. Electrochem. Soc.* **157**, B271 (2010)
- ¹⁴ S. Tao, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* **179**, 725 (2008)
- ¹⁵ B. I. Lee, R. K. Gupta, C. M. Whang, *Mater. Res. Bull.* **43**, 207 (2008)
- ¹⁶ D. H. Peck, M. Miller, K. Hilpert, *Solid State Ionics* **123**, 59 (1999)
- ¹⁷ S. Simner, J. Ardí, J. Stevenson, T. Armstrong, *J. Mater. Sci.* **34**, 5721 (1999)
- ¹⁸ X'Pert HighScore Plus software v. 2.2b; PANalytical B. V., Almelo, Holanda (2006)
- ¹⁹ R. Pereñíguez, V. M. González-DelaCruz, J. P. Holgado, A. Caballero, *Appl. Catal. B-Environ.* **93**, 346 (2010)
- ²⁰ A. Yan, B. Liu, B. Tu, Y. Dong, M. Cheng, S. Song, P. Tsiakaras, *J. Fuel Cell Sci. Tech.* **4**, 79 (2007)
- ²¹ A.-L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard, M. Primet, *J. Catal.* **209**, 25 (2002)
- ²² R. T. Baker, I. S. Metcalfe, *App. Catal. A-Gen.* **126**, 319 (1995)
- ²³ M. Mori, T. Yamamoto, T. Ichikawa, Y. Takeda, *Solid State Ionics* **148**, 93 (2002)
- ²⁴ J. Sfeir, P. A. Buffet, P. Möcli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. J. Mathieu, J. Van herle, K.R. Thampi, *J. Catal.* **202**, 229 (2001)
- ²⁵ M. Stojanović, R. G. Haverkamp, C. A. Mims, H. Moudallal, A. J. Jacobson, *J. Catal.* **165**, 315 (1997)
- ²⁶ J. Li, U. G. Singh, J. W. Bennett, K. Page, J. C. Weaver, J.-P. Zhang, T. Proffen, A. M. Rappe, S. Scott, R. Seshadri, *Chem. Mater.* **19**, 1418 (2007)

- ²⁷ Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature* **418**, 164 (2002)
- ²⁸ R. M. García de la Cruz, H. Falcón, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal B* **33**, 45 (2001)
- ²⁹ K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M. A. Peña, A. Martínez-Arias, *Catal. Commun.* **7**, 963 (2006)
- ³⁰ R. Merryfield, M. McDaniel, G. Parks, *J. Catal.* **77**, 348 (1982)
- ³¹ Q.-H. Wu, M. Liu, W. Jaegermann, *Mater. Lett.* **59**, 1480 (2005)
- ³² J. L. G. Fierro, *Catal. Today* **8**, 153 (1990)
- ³³ A. F. Carley, M. W. Roberts, A. K. Santra, *J. Phys. Chem. B* **101**, 9978 (1997)
- ³⁴ G. Vovk, X. Chen, C. A. Mims, *J. Phys. Chem. B* **109**, 2445 (2005)
- ³⁵ J.-H. Kim, B. Tsuchiya, S. Nagata, T. Shikama, *Solid State Ionics* **179**, 1182 (2008)
- ³⁶ A. F. Carley, M. W. Roberts, A. K. Santra, *J. Phys. Chem. B* **101**, 9978 (1997)
- ³⁷ S. P. Jiang, S. H. Chan, *J. Mater. Sci.* **39**, 4405 (2004)
- ³⁸ P. Blennow, K. K. Hansen, L. R. Wallenberg, M. Mogensen, *ECS Trans.* **13**, 181 (2008)
- ³⁹ S.-W. Baek, J. Bae, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 689 (2011)
- ⁴⁰ P. Vernoux, *Ionics* **3**, 270 (1997)
- ⁴¹ A. Ruangvittayanon, S. Kuharuangrong, *Suranaree J. Sci. Technol.* **16**, 319 (2009)
- ⁴² X. Liu, W. Su, Z. Lu, J. Liu, L. Pei, W. Liu, L. He, *J. Alloys Compd.* **305**, 21 (2000)
- ⁴³ A. L. Sauvet, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* **167**, 1 (2004)
- ⁴⁴ www.topsoe.com/products/CatalystPortfolio.aspx
- ⁴⁵ F. Melo, N. Morlanés, *Catal. Today* **107**, 458 (2005)

7

Conclusiones

7 Conclusiones

Los resultados mostrados en la presente memoria han motivado una serie de conclusiones basadas en los objetivos marcados al comienzo de la tesis doctoral. Como se ha descrito, han sido varias las tipologías de electrodos estudiadas, por lo que las conclusiones se agruparán según el tipo de material.

7.1 Cátodos basados en perovskitas

7.1.1 $M_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$; M = Ba, Dy, Er, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Sm

- a Los estudios de difracción de rayos X revelaron algunas limitaciones en la estabilidad de la fase perovskita para algunas composiciones (M = Dy, Er, Eu, Gd y Nd)
- b La conductividad eléctrica de las diferentes composiciones es suficiente para su aplicación como cátodos de celdas de combustible, variando entre 10 y 300 $S \cdot cm^{-1}$
- c El comportamiento electroquímico de estos materiales, cuando operaban como cátodos de celdas de combustible de óxido sólido, mostró dos escenarios diferentes según la temperatura de operación
- d En el rango de elevadas temperaturas (800-900 °C) las celdas con cátodos de $La_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$, $Pr_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ o $Eu_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ ofrecieron los mayores valores de densidad de potencia
- e Al disminuir la temperatura (650-750 °C) las celdas con cátodos de $Sm_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ y $Ba_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ presentaron valores similares a los que se obtuvieron con las celdas anteriores
- f Este efecto se ha relacionado con las propiedades electrocatalíticas intrínsecas de los cátodos estudiados y las de los elementos variados en la posición M
- g Todas las celdas estudiadas tienen limitaciones de activación superficial cuando la temperatura disminuye
- h La densidad de potencia máxima obtenida en celdas con estos cátodos fue de 0.38 $W \cdot cm^{-2}$ a 650 °C
- i La promoción superficial del cátodo de $Pr_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ con nanopartículas de Pd, incorporadas por impregnación, mejoró el

comportamiento de la celda correspondiente en todo el rango de temperaturas analizado y, especialmente, por debajo de 700 °C.

- j) Por tanto, aún hay margen para la mejora de la electrocatálisis de este tipo de compuestos, sobre todo para aplicaciones de menores temperaturas

7.1.2 $(M_{1-x}Ba_x)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$; M = La, Pr, Sm; x = 0, 0.25, 0.5

- a) La resistencia de polarización de los electrodos basados en el sistema $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ (M = La, Pr, Sm) se redujo notablemente al introducir diferentes cantidades de bario en la red de la perovskita
- b) Este efecto sinérgico se ha atribuido a la mejora de la conductividad iónica, a la presencia de diferentes pares redox potencialmente activos en la misma red cristalina, a un mayor número de vacantes de oxígeno, a un mayor tamaño de la celda unidad para la incorporación de oxígeno y a sitios básicos más fuertes
- c) Todas estas características están involucradas en la secuencia de reacciones del mecanismo de absorción, reducción, disociación e incorporación del oxígeno en la red cristalina del electrodo, que tienen lugar en los cátodos de celdas de combustible de óxido sólido
- d) El grado de reducción de la resistencia de polarización de los electrodos binarios lantánido-bario no ha sido consecuencia directa de la suma de las propiedades individuales de cada elemento, sino debido a efectos cooperativos generados por la presencia conjunta de múltiples elementos en la misma red cristalina
- e) Dependiendo de las propiedades intrínsecas del lantánido, existe un óptimo valor para la cantidad de bario que minimiza la resistencia de polarización
- f) Para el lantano, el óptimo composicional está cerca del 50% molar de contenido en bario ($[La_{0.5}Ba_{0.5}]_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$)
- g) Para los compuestos basados en praseodimio y samario, el óptimo se acerca al 25% molar de sustitución por bario ($[Ln_{0.75}Ba_{0.25}]_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$, con Ln = Pr o Sm)
- h) La menor resistencia de polarización en todo el rango de temperaturas se ha obtenido para el electrodo $(Pr_{0.75}Ba_{0.25})_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$, con valores de 0.19 y 0.85 $\Omega \cdot cm^2$ a 650 y 550 °C respectivamente

- i La composición $(\text{Sm}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ha mostrado unos valores relativamente bajos de energía de activación
- j Los valores de resistencia de polarización para las composiciones $(\text{Sm}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ y $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ son similares a temperaturas tan bajas como 450 °C
- k Los compuestos que contienen samario podrían considerarse como cátodos prometedores para aplicaciones a muy bajas temperaturas (<450 °C)
- l La adición de pequeñas cantidades de bario a perovskitas basadas en lantano o praseodimio también reduce su energía de activación en el rango de temperaturas 450-650 °C
- m El efecto en la reducción de la energía de activación tras la adición de bario a compuestos basados en samario no es tan acusado debido a la baja energía de activación inherente de los compuestos de samario
- n La reducción efectiva de la resistencia de polarización de estos electrodos binarios se ha comprobado en celdas de combustible completas en las que se obtienen valores de densidad de potencia máxima superiores que los obtenidos en celdas con cátodos con un solo elemento en la posición: para la celda con el cátodo de $(\text{Pr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ fue de $0.4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 650 °C mientras que para la celda con cátodo $\text{Pr}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ fue de $0.25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ a la misma temperatura

7.1.3 $(\text{La}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Sm}_y)_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$; $x = 0, 0.17, 0.33, 0.5, 0.66, 1$; $y = 0, 0.17, 0.33, 0.5, 0.66, 1$

- a La incorporación simultánea de varios lantánidos en la posición M de la perovskita $\text{M}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ permite reducir la resistencia de polarización de manera significativa, si se compara con la de los compuestos unitarios de un único lantánido en la posición M
- b Las propiedades intrínsecas de cada elemento (La, Pr o Sm) se mejoran al combinar dos o tres de estos lantánidos en la misma estructura de electrodos para la activación de oxígeno de una manera cooperativa no lineal
- c La composición $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ posee la menor resistencia de polarización como electrodo de una celda simétrica en

todo el rango de temperaturas estudiado (450-650 °C), siendo de 0.21 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 650 °C

- d La composición ternaria $(\text{La}_{0.17}\text{Pr}_{0.66}\text{Sm}_{0.17})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ también posee bajos valores de resistencia de polarización, 0.18 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 650 °C, pero su energía de activación es superior a las de los compuestos unitarios de lantano y praseodimio
- e La composición $(\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ actúa mejor a menores temperaturas teniendo valores de resistencia de polarización similares a los de la composición $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$
- f La baja energía de activación observada para el compuesto unitario $\text{Sm}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ se mantiene (e incluso disminuye) cuando el samario se combina con lantano y/o praseodimio
- g Estos cátodos con múltiples lantánidos en la misma posición M mejoran los procesos asociados a la activación superficial de oxígeno
- h Esta reducción en la resistencia de polarización de los electrodos con múltiples lantánidos produce unos valores elevados de densidad de potencia de las celdas de combustible fabricadas con estos cátodos a bajas temperaturas (0.3 $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 650 °C para la celda con cátodo de $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$)

7.1.4 $(\text{La}_{1-x-y-z}\text{Pr}_x\text{Sm}_y\text{Ba}_z)_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$; x = 0, 0.125, 0.17, 0.25, 0.375, 1; y = 0, 0.125, 0.17, 0.25, 0.375, 1; z = 0, 0.25, 0.5, 1

- a La combinación de dos o tres lantánidos con bario produce composiciones con menores resistencias de polarización a temperaturas moderadas (450-650 °C) que los compuestos unitarios
- b Los compuestos con elevados contenidos en praseodimio mostraron las menores resistencias de polarización
- c La composición $(\text{La}_{0.125}\text{Pr}_{0.5}\text{Sm}_{0.125}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ combina unos valores relativamente bajos de resistencia de polarización (0.28 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 650 °C) con una muy baja energía de activación, similar a la del compuesto $\text{Sm}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$
- d La resistencia de polarización de electrodo de todos estos compuestos está dominada por la reducción superficial de oxígeno y su difusión, según se extrajo de los análisis de los espectros de impedancia electroquímica

- e Los materiales con menores resistencias de polarización combinan elevados coeficientes de intercambio superficial y de difusión
- f La composición más prometedora para la activación de oxígeno es $(\text{La}_{0.375}\text{Pr}_{0.375}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, con valores de resistencia de polarización de electrodo de $0.08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $650 \text{ }^\circ\text{C}$
- g Este electrodo se probó como cátodo en una celda completa ofreciendo una densidad de potencia máxima de $\sim 0.9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $650 \text{ }^\circ\text{C}$
- h La superior actividad hacia la reducción de oxígeno de los cátodos que combinan múltiples lantánidos y bario permitió reducir la resistencia específica de las celdas de combustible sobre las que se aplicaron
- i La contribución predominante en celdas de combustible completas con cátodos multielemento en M es la debida a los procesos del ánodo de Ni-YSZ a estas temperaturas de operación ($600\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$)

7.1.5 Modelado conjunto de los datos de los electrodos con múltiples elementos en la posición M

- a El diseño experimental cuaternario ha permitido analizar la totalidad de composiciones sintetizadas como un conjunto
- b Utilizando un modelado basado en redes neuronales artificiales se ha podido ajustar razonablemente los diferentes parámetros descriptores del conjunto de datos obtenidos: simetrías cristalográficas, parámetros de red, resistencias de polarización y energías de activación
- c Los parámetros de celda unidad de los materiales cristalinos han mostrado una tendencia aproximadamente lineal
- d La concurrencia de las simetrías ortorrómbica y hexagonal de la perovskita se ha restringido a las composiciones con elevadas concentraciones de samario y bario respectivamente
- e El modelado conjunto de los datos de resistencia de polarización y de energía de activación ha permitido encontrar composiciones que combinan, a la vez, bajas resistencias de polarización y energías de activación en el rango de $450\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$
- f De entre todos los materiales probados como electrodos de activación de oxígeno el compuesto $(\text{La}_{0.375}\text{Pr}_{0.375}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ha mostrado los menores valores de resistencia de polarización y de energía de activación, como electrodo en celdas simétricas en el rango

de 450-650 °C, y las mayores densidades de potencia como cátodo de celdas completas en el rango de 500-700 °C

- g La resistencia de polarización de este electrodo $(\text{La}_{0.375}\text{Pr}_{0.375}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ es 50 veces inferior que la asociada al compuesto $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (LSFC) a 500 °C

7.1.6 Caracterización avanzada de electrodos con múltiples elementos en la posición M

- a La compatibilidad química y térmica de este tipo de materiales con el material de electrolito $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ se ha comprobado satisfactoria
- b No hay reacción en estado sólido evidente entre estos dos tipos de materiales a elevadas temperaturas
- c Las diferencias en el coeficiente de expansión térmico existente entre los materiales de electrodo y el del electrolito de $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ no genera problemas de adherencia de los electrodos al electrolito como se ha constatado por el análisis micrográfico
- d La expansión química elevada y totalmente reversible de estos cátodos multimetálicos le confieren interesantes propiedades electrocatalíticas para la activación de oxígeno
- e La elevada concentración de oxígeno adsorbtivo detectado por XPS en este tipo de materiales indica el elevado número de vacantes de oxígeno presentes en la superficie del cátodo
- f La elevada concentración de metales susceptibles de ser reducidos en el seno del material también promueve la generación de vacantes de oxígeno superficiales
- g Los coeficientes de difusión obtenidos mediante marcado isotópico para el material $(\text{La}_{0.375}\text{Pr}_{0.375}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ son superiores a los de los materiales similares descritos como cátodos prometedores en el rango de temperaturas moderadas
- h Los parámetros obtenidos por espectroscopia de impedancia coinciden con los coeficientes de difusión e intercambio superficial obtenidos por marcado isotópico
- i La aplicabilidad de este material $(\text{La}_{0.375}\text{Pr}_{0.375}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ en celdas de combustible en condiciones de operación se ha comprobado mediante el análisis de los espectros de impedancia a lo largo de la curva voltamperométrica a diferentes corrientes

- j La dilución de las corrientes gaseosas de cada una de las cámaras de celdas de combustible completas permite identificar que la limitación del ánodo de Ni-YSZ predomina en las celdas de combustible completas fabricados con estos cátodos multimetálicos

7.1.7 Conclusiones finales

- a Se han obtenido electrocatalizadores para la activación de oxígeno con propiedades mejoradas a temperaturas moderadas mediante el desarrollo de un diseño experimental cuaternario basado en el sistema $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$
- b El interés de los nuevos compuestos radica en la mejorada catálisis superficial y el transporte de oxígeno
- c La combinación de dos o más elementos en la misma posición M de una perovskita tipo $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$, reduce sensiblemente la resistencia de polarización de electrodo respecto de los materiales con un solo elemento
- d El bario y el samario han mostrado una gran capacidad para reducir la energía de activación de los electrodos formados con ellos
- e Las composiciones que contienen lantano y praseodimio, mejoran la electrocatálisis a elevadas temperaturas, pero poseen valores elevados de resistencia de polarización de electrodo al disminuir la temperatura
- f Al modelar todo el espacio composicional, los materiales con elevados contenidos de praseodimio, presencia de lantano y porcentajes bajos de bario o samario ofrecen los menores valores de resistencia de polarización y unas energías de activación relativamente bajas en el rango de 450-650 °C
- g Los compuestos con menores resistencias de polarización combinan valores elevados de los coeficientes de difusión e intercambio superficial de oxígeno
- h Estos compuestos con varios elementos en la posición M del sistema $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ son muy apropiados para su aplicación como capas activas para la reducción de oxígeno, ya sea como cátodos de celdas de combustible o como membranas de separación de oxígeno que operen en el rango de las temperaturas intermedias

7.2 Cátodos basados en swedenborgitas

7.2.1 $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$, $M = \text{Y, Er, Tb}$

- a Estos compuestos se plantean como cátodos alternativos para las celdas de combustible de óxido sólido debido a las interesantes propiedades de incorporación de oxígeno, presumiblemente en posiciones interfaciales, así como al probado bajo coeficiente de expansión térmica
- b La estructura cristalina basada en swedenborgitas se obtiene para las tres composiciones sintetizadas tras una calcinación a 1200 °C
- c Los análisis termogravimétricos han mostrado un comportamiento complejo de incorporación/liberación de oxígeno, con dos procesos diferenciados a 400 y 800 °C para los tres compuestos estudiados
- d El proceso a elevada temperatura se corresponde con un cambio en la energía de activación asociada a la resistencia de polarización que estos compuestos sufren a 750 °C
- e El compuesto que menores resistencias de polarización como electrodo de celdas simétricas ha ofrecido es el basado en $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$, con valores de $0.46 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 650 °C
- f El electrodo basado en $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ presentó valores de resistencia de polarización similares a los del compuesto de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ($1.29 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 650 °C)
- g El coeficiente de expansión térmica calculado para el $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ es $9.45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el rango de temperaturas 25-850 °C
- h Este valor es anormalmente bajo para compuestos con un elevado contenido en cobalto, y se atribuye a la diferente coordinación de los cationes de cobalto en la estructura cristalina
- i La expansión térmica de la celda cristalina del $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ es diferente según el eje de la red cristalina considerado
- j El material $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ ha mostrado ser estructuralmente estable con la temperatura y en atmósferas con bajo contenido en oxígeno
- k El volumen de la celda cristalina del $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ no varía al cambiar las condiciones ambientales, es decir, al cambiar de aire a helio a elevadas temperaturas: no existe expansión química en el rango de 25-850 °C

- l La ligera disminución de la electrocatálisis que el electrodo $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ sufre en atmósferas con CO_2 se asocia a un proceso de adsorción competitiva entre el oxígeno y el CO_2
- m La naturaleza competitiva de la adsorción ente el oxígeno y el dióxido de carbono se comprueba por los menores valores de la constante de velocidad de reacción superficial en atmósferas con CO_2
- n Este proceso es reversible al reemplazar la atmósfera por una libre de CO_2
- o El comportamiento electroquímico del electrodo $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ se mantiene durante 60 h con una velocidad de degradación de $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$
- p La compatibilidad química de este material con el electrolito de $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ se ha comprobado estable a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, pero no así con el de $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.98}$
- q La presencia de partículas grandes en la microestructura de los electrodos sintetizados limita el valor global de la resistencia de polarización
- r La reducción parcial del tamaño de las mismas reduce notablemente los valores de resistencia de polarización de electrodo

7.2.2 Conclusiones finales

- a Los compuestos $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$ ha mostrado valores de resistencia de polarización de electrodo comparables a los descritos para el compuesto $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ en el rango de $500\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$
- b El coeficiente de expansión térmica del compuesto $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ es la mitad que el calculado para el compuesto $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$
- c El material $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ es compatible químicamente con el del electrolito $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ a elevada temperatura
- d La reducción de la actividad electrocatalítica del compuesto $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ en presencia de CO_2 resulta reversible y se asocia a una adsorción competitiva de oxígeno y CO_2
- e La optimización microestructural podría mejorar las propiedades electrocatalíticas de estos cátodos para la activación de oxígeno

7.3 Ánodos basados en perovskitas

7.3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$; $x = 0, 0.15$; $y = 0, 0.05, 0.1, 0.2$

- a Estos compuestos se plantean como ánodos alternativos para la operación con hidrocarburos en celdas de combustible de óxido sólido
- b La fase cristalina perovskita se alcanza tras un proceso de calcinación progresiva hasta los 1200 °C para todos los compuestos sintetizados
- c Es inevitable la aparición de impurezas de SrCrO_4 en los compuestos con estroncio
- d La intensidad relativa de los picos de la impureza de SrCrO_4 disminuye a medida que el contenido en níquel aumenta en los compuestos $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$
- e La cantidad de níquel admisible por la estructura cristalina $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ posee un límite del 20% molar
- f La estructura cristalina principal de perovskita se mantiene tras reducir el material a 900 °C en hidrógeno y volver a oxidarlo en aire a la misma temperatura
- g El compuesto sin estroncio $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ no es estable en atmósferas reductoras
- h El aumento progresivo del contenido en níquel en la estructura perovskita (hasta el 20% molar) permite que el material se reduzca a menores temperaturas, cercanas a los 400 °C
- i Las impurezas presentes de SrCrO_4 y NiO se reducen a menores temperaturas y contribuyen al consumo total de hidrógeno de reducción
- j La presencia de estroncio en la red cristalina favorece la formación de vacantes de oxígeno en el estado reducido de los materiales, lo que mejora su estabilidad estructural
- k La reducción de los compuestos con níquel genera la formación de nanopartículas metálicas de níquel en la superficie de los granos de la perovskita, que se re-incorporan a la red cristalina tras la re-oxidación
- l El aumento del contenido en níquel en el material de ánodo incrementa el tamaño y el número de las nanopartículas de níquel metálico en su superficie

- m La reducción inicial del material a menor temperatura aumenta la dispersión de las nanopartículas y hace que sean de menor tamaño
- n Los materiales basados en $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ son capaces de activar electroquímicamente tanto el hidrógeno como el metano actuando como electrodos de celdas simétricas
- o El compuesto que menor resistencia de polarización ofrece en todo el rango de temperaturas y para cualquier combustible es el $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ reducido a $800\text{ }^\circ\text{C}$
- p La presencia de un mayor número de nanopartículas de níquel metálico más pequeñas y distribuidas mejora sustancialmente los procesos de reacción superficial
- q Se pueden conseguir conversiones de metano cercanas al 30% a $900\text{ }^\circ\text{C}$ con este tipo de materiales manteniéndose durante 10 h

7.3.2 Conclusiones finales

- a Las cromitas de lantano con estroncio y níquel $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ son estables estructuralmente a ciclos redox
- b La temperatura inicial de reducción y el contenido de níquel y estroncio en la perovskita influyen en el tamaño y el número de nanopartículas metálicas de níquel, que tiene un impacto directo en la electrocatálisis de estos materiales
- c La composición $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ reducida inicialmente a menor temperatura ha mostrado poseer la menor resistencia de polarización de electrodo en celdas simétricas operando en hidrógeno y metano
- d Además, esta composición es capaz de actuar como catalizador para el reformado húmedo de metano hacia gas de síntesis
- e La capacidad de exudar y re-absorber nanopartículas de níquel en la superficie de estos electrodos les confieren propiedades interesantes para su funcionamiento como ánodos regenerables en celdas de combustible de óxido sólido alimentadas con hidrocarburos.

8

Conclusions

8 Conclusions

Results shown in this report have led to several conclusions regarding the objectives described at the beginning of the thesis. As described, different types of electrodes have been studied and therefore the conclusions will be grouped depending on each type of material

8.1 Perovskite-based cathodes

8.1.1 $M_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$; M = Ba, Dy, Er, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Sm

- a X-ray diffraction analyses revealed some limitation in the perovskite phase stability for some compositions (M = Dy, Er, Eu, Gd y Nd)
- b Electrical conductivity of different materials is high enough for their application as fuel cell cathodes, ranging 10 to 300 S·cm⁻¹
- c Fuel cell cathodes electrochemical behavior showed two differentiated scenarios with operating temperature
- d In the high temperature range (800-900 °C) cells with $La_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$, $Pr_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ or $Eu_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ cathodes offered the highest power density values
- e At lower temperatures (650-750 °C) fuel cells based on $Sm_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ y $Ba_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ cathodes showed similar power density values than those obtained with previous cells
- f This effect has been related to the intrinsic electrochemical properties of the studied cathodes and those arising from the different M-site elements
- g All tested cells have superficial activation limitations at lower temperatures
- h Superficial promotion of $Pr_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ cathode with impregnated Pd nanoparticles enhanced the fuel cell performance in the whole temperature range and, mainly, below 700 °C.
- i Therefore it is still room for further electrocatalysis enhancement of these compounds, especially for low temperature applications.

8.1.2 (M_{1-x}Ba_x)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃; M = La, Pr, Sm; x = 0, 0.25, 0.5

- a Electrode polarization resistance of M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ (M = La, Pr, Sm) compounds decreased after introducing different amounts of barium into the perovskite structure.
- b This synergetic effect arise from a better ionic conductivity, the presence of potentially active redox couples in the perovskite sub-lattice, the higher oxygen vacancy concentration, the higher unit cell for oxygen mobility and the stronger basic sites
- c All these characteristics are involved in the adsorption, reduction, dissociation and incorporation of oxygen to the electrode crystal lattice mechanisms occurring in solid oxide fuel cell cathodes
- d Polarization resistance reduction degree for binary lanthanide-barium electrodes comes from cooperative effects of multiple elements in the same crystalline lattice, better than addition of individual properties
- e Intrinsic lanthanide properties influence the optimum value of barium amount for minimizing the electrode polarization resistance
- f For lanthanum, optimum is close to the 50% mol barium content ([La_{0.5}Ba_{0.5}]_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃)
- g For praseodymium and samarium based compounds, optimum is close to the 25% mol barium substitution ([Ln_{0.75}Ba_{0.25}]_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃, with Ln = Pr or Sm)
- h Lowest polarization resistance has been obtained for the (Pr_{0.75}Ba_{0.25})_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ electrode in the whole temperature range, having values of 0.19 and 0.85 Ω·cm² at 650 y 550 °C respectively
- i (Sm_{0.75}Ba_{0.25})_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ composition has shown relatively low activation energy values
- j Polarization resistance values for (Sm_{0.75}Ba_{0.25})_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ and (La_{0.5}Ba_{0.5})_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ compositions are similar at the lowest tested temperature 450 °C
- k Samarium-containing compounds should be taken into account for very low temperature applications (<450 °C)
- l Addition of small amounts of barium to lanthanum or praseodymium based perovskites also reduce the activation energy values in the 450-650 °C temperature range

- m Activation energy reduction after barium addition to samarium-based electrodes is moderate due to the inherent low activation energy values of samarium compounds
- n Effective reduction of electrode polarization resistance of binary materials has been checked in full fuel cells, obtaining maximum power density values higher than those obtained in fuel cells with one M-site element cathodes: for the $(\text{Pr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ cathode-based cell it was $0.4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ at $650 \text{ }^\circ\text{C}$ whilst for the $\text{Pr}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ -based it was $0.25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ at the same temperature

8.1.3 $(\text{La}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Sm}_y)_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$; $x = 0, 0.17, 0.33, 0.5, 0.66, 1$; $y = 0, 0.17, 0.33, 0.5, 0.66, 1$

- a Simultaneous incorporation of various lanthanides in the M-site of the $\text{M}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite allows reducing electrode polarization resistance compared to the single M-site lanthanide compositions
- b Intrinsic element properties are enhanced after combining two or three of them in the same structure of electrodes for oxygen activation in a cooperative non-linear way
- c $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ composition has the lowest electrode polarization resistance in symmetrical cells in the whole temperature range ($450\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$) showing $0.21 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ at $650 \text{ }^\circ\text{C}$
- d $(\text{La}_{0.17}\text{Pr}_{0.66}\text{Sm}_{0.17})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ composition has also low polarization resistance values ($0.18 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ at $650 \text{ }^\circ\text{C}$) but it has activation energy values higher than parent lanthanum and praseodymium compounds
- e $(\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ performs better at lower temperatures with similar electrode polarization resistance values than $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$
- f Low activation energy values observed for $\text{Sm}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ are kept (or even decreased) after samarium is combined with lanthanum and/or praseodymium
- g Multiple M-site lanthanide cathodes enhance the superficial oxygen activation processes
- h Multiple lanthanide cathodes with lower electrode polarization resistance produce high power density values at lower temperatures

when applied on fuel cells ($0.3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ at $650 \text{ }^\circ\text{C}$ for the $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ cathode cell)

8.1.4 $(\text{La}_{1-x-y-z}\text{Pr}_x\text{Sm}_y\text{Ba}_z)_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$; $x = 0, 0.125, 0.17, 0.25, 0.375, 1$; $y = 0, 0.125, 0.17, 0.25, 0.375, 1$; $z = 0, 0.25, 0.5, 1$

- a Combinations of two or three lanthanides and barium produce compositions having lower polarization resistances than parent unitary compounds at moderated temperatures ($450\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$)
- b Praseodymium-rich compounds showed the lowest electrode polarization resistance
- c $(\text{La}_{0.125}\text{Pr}_{0.5}\text{Sm}_{0.125}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ composition combines both relatively low polarization resistances ($0.28 \Omega\cdot\text{cm}^2$ at $650 \text{ }^\circ\text{C}$) and very low activation energy similar to those of $\text{Sm}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ compound
- d Electrode polarization resistance of all compositions is limited by surface reduction and diffusion of oxygen, as extracted after electrochemical impedance spectra analysis
- e Materials with lower polarization resistances combine high diffusion and surface exchange coefficients
- f Most promising composition for oxygen activation is $(\text{La}_{0.375}\text{Pr}_{0.375}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ composition with polarization resistance value of $0.08 \Omega\cdot\text{cm}^2$ at $650 \text{ }^\circ\text{C}$
- g This electrode was applied on full fuel cell and the obtained power density was $0.9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ at $650 \text{ }^\circ\text{C}$
- h Enhanced oxygen reduction activity of multiple lanthanide and barium electrodes allowed to reduce the area specific resistance of fuel cells using these cathodes
- i Rate limiting contribution in full fuel cells having multielement M-site is attributed to the Ni-YSZ anode processes at these operating temperatures ($600\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$)

8.1.5 Multiple M-site element electrode data modeling

- a Experimental quaternary design allowed analyzing the whole synthesized compositions as a group

- b Various descriptor parameters (crystallographic symmetries, lattice parameters, polarization resistances and activation energies) could be adjusted properly by using an artificial neural network modeling
- c Lattice parameters of crystalline materials have shown a rather lineal trend
- d Appearance of orthorhombic and hexagonal perovskite symmetries are restricted to compositions with high concentration of samarium and barium respectively
- e Combined modeling of polarization resistance and activation energy values allows finding compositions with both low polarization resistances and low activation energies in the 450-650 °C temperature range
- f Among all synthesized materials tested as oxygen activation electrodes $(\text{La}_{0.375}\text{Pr}_{0.375}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ composition has shown the lowest polarization resistances and also activation energy values in the temperature range 450-650 °C, as well as the highest power densities as cathode in full fuel cells in the 500-700 °C range
- g Polarization resistance value calculated for this $(\text{La}_{0.375}\text{Pr}_{0.375}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ electrode is 50 times lower than the corresponding for the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ composition at 500 °C

8.1.6 Advanced characterization of multiple M-site element electrodes

- a Chemical and thermal compatibility of these materials with the $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte material have been proved satisfactory
- b There is no evident reaction between these two types of materials at high temperature
- c The differences in the thermal expansion coefficient existing between the electrode materials and the $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte does not generate electrode/electrolyte adhesion problems, as it has been stated by microscopic analysis
- d The high and completely reversible chemical expansion of these M-site multimetallic cathodes give interesting oxygen activation electrocatalytic properties
- e The high concentration of adsorptive oxygen detected by XPS in this type of M-site multimetallic materials indicates the high number of oxygen vacancies present on the cathode surface

- f The high concentration of metals able to be reduced within the material also promotes the generation of surface oxygen vacancies
- g Isotopic tracer diffusion coefficients for $(\text{La}_{0.375}\text{Pr}_{0.375}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ are superior to those obtained for similar materials described as promising cathodes at moderate temperatures
- h Impedance spectroscopy parameters coincide with diffusion and surface exchange coefficients obtained by isotopic tracer technique
- i The applicability of this $(\text{La}_{0.375}\text{Pr}_{0.375}\text{Ba}_{0.25})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ material on fuel cells under working conditions has been checked by analyzing the impedance spectra along the voltamperometric curve under different currents
- j The dilution of the gas flows of each chamber of complete fuel cell allows identifying that the Ni-YSZ anode contribution limits the performance in complete fuel cells fabricated with these M-site multimetallic cathodes

8.1.7 Overall remarks

- a Oxygen activation electrocatalysts with enhanced properties at moderate temperatures have been obtained through the development of a quaternary experimental design based on the $\text{M}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ system
- b The interest of the new compounds lies in the enhanced surface catalysis and oxygen transport
- c Combinations of two or more elements in the same M-site of the perovskite type $\text{M}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ significantly reduce the electrode polarization resistance compared to a single M-element material
- d Barium and samarium have shown a great capacity to reduce the activation energy of the electrodes formed with them
- e Compositions containing lanthanum and praseodymium improve the electrocatalysis at high temperatures, but have high values of electrode polarization resistance with decreasing temperature
- f By means of modeling all the compositional space, materials with high content of praseodymium, presence of lanthanum and low percentages of barium or samarium offer low values of polarization resistance and relatively low activation energies in the temperature range 450-650 °C

- g Compounds with lower polarization resistances combine high values of diffusion and surface exchange coefficients
- h These multiple M-site $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ compounds are particularly suitable for application as active layers for oxygen reduction, either as cathodes in fuel cells or membranes for oxygen separation that operate in the intermediate temperature range

8.2 Swedenborgite-based cathodes

8.2.1 $MBaCo_3ZnO_7$, M = Y, Er, Tb

- a These compounds are proposed as alternative cathodes for solid oxide fuel cells due to the interesting oxygen incorporation properties, presumably in interfacial positions, as well as the proven low thermal expansion coefficient
- b Swedenborgite crystalline structure is obtained for three synthesized compositions after a 1200 °C calcinations step
- c Termogravimetric analyses have shown a complex behavior of oxygen incorporation/release with two differentiated processes at 400 and 800 °C for the three studied compounds
- d The process at high temperature corresponds to the change in the activation energy associated with the polarization resistance occurring in these compounds at 750 °C
- e $TbBaCo_3ZnO_7$ compound offered the lowest polarization resistance in symmetrical cells with values of $0.46 \Omega \cdot cm^2$ at 650 °C
- f $YBaCo_3ZnO_7$ electrode have polarization resistance values similar to those of the $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ ($1.29 \Omega \cdot cm^2$ at 650 °C)
- g The calculated thermal expansion coefficient of $TbBaCo_3ZnO_7$ is $9.45 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ in the 25-850 °C temperature range
- h This value is abnormally low for cobalt-rich compounds and it is attributed to the different coordination of cobalt cations in the crystal structure
- i The thermal expansion of the $TbBaCo_3ZnO_7$ crystalline cell is different depending on the lattice axis
- j $TbBaCo_3ZnO_7$ material seems to be structurally stable with the temperature and in low oxygen content atmospheres

- k Crystalline cell volume of is invariant after changing the environmental conditions, i.e., after changing from air to helium at high temperatures: there is not a chemical expansion in the 25-800 °C range
- l The slight decrease in the electrocatalysis in CO₂-containing atmospheres is associated to a competitive adsorption process between oxygen and CO₂
- m The competitive nature of the oxygen and carbon dioxide absorption is stated by the lower surface reaction rate constants obtained in CO₂-containing atmospheres
- n This process is reversible after replacing the atmosphere with a CO₂-free gas flow
- o The electrochemical behavior of TbBaCo₃ZnO₇ electrode stands for 60 hours with a degradation ratio of 1 mΩ·cm²·h⁻¹
- p The compatibility of TbBaCo₃ZnO₇ material with the Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} electrolyte has proven stable at 1150 °C but not so with (Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.98} material
- q Large particles present in the microstructure of synthesized electrodes limits the overall polarization resistance value
- r The partial reduction in the size of these particles dramatically reduces electrode polarization resistance values

8.2.2 Overall remarks

- a MBaCo₃ZnO₇ compounds have shown electrode polarization resistance values comparable than those described for the compound La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ in the 500-650 °C range
- b The thermal expansion coefficient of MBaCo₃ZnO₇ is half of the calculated for the La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ compound
- c TbBaCo₃ZnO₇ material is chemically compatible with the Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} electrolyte at high temperature
- d The decrease of the electrocatalytic activity of TbBaCo₃ZnO₇ compound in the presence of CO₂ is reversible and it is associated with a competitive adsorption between oxygen and CO₂
- e The microstructural optimization may improve the electrocatalytic properties of these cathodes for oxygen activation

8.3 Perovskite-based anodes

8.3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$; $x = 0, 0.15$; $y = 0, 0.05, 0.1, 0.2$

- a These compounds have been proposed as alternative anodes for hydrocarbon-fuelled solid oxide fuel cells
- b Perovskite crystalline phase was obtained after progressive calcinations up to 1200 °C for all synthesized compositions
- c Synthesized strontium-containing compounds showed unavoidable SrCrO_4 impurity contributions
- d Relative intensity of SrCrO_4 impurity decreases as nickel content increases
- e Nickel content into $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ crystalline structure has a solubility limit close to 20% mol
- f Main perovskite crystalline structure is maintained after hydrogen reduction at 900 °C and after air re-oxidation at same temperature
- g Strontium-free sample $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ is not stable after reduction and re-oxidation
- h Nickel content increase allowed reduction of the material happening at lower temperatures (~400 °C)
- i SrCrO_4 and NiO impurities are reduced at lower temperatures and they contribute to the total hydrogen consumption
- j Strontium facilitates oxygen vacancy formation in the reduced state enhancing structural stability of the materials
- k Reduced nickel-containing materials present nickel metallic nanoparticles on the grain surface which are incorporated again into the lattice after re-oxidation
- l Increasing the nickel content allowed that nickel nanoparticles are more dispersed on the surface and bigger in size
- m Lowering the initial reduction temperature of material increase the nanoparticle dispersion and it makes the particles smaller in size
- n Synthesized materials are able to electrochemically activate both hydrogen and methane when they act as symmetrical cell electrodes

- o $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ electrode reduced at 800 °C showed the lowest polarization resistance and activation energy values for any fuel at any tested temperature
- p The formation of higher number of smaller and dispersed nickel metallic nanoparticles enhance surface reaction processes
- q Up to 30% methane conversion is achieved with these kind of materials at 900 °C which is maintained after 10 h of operation

8.3.2 Overall remarks

- a Strontium-lanthanum nickel-chromites $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ are structural redox stable
- b Initial reduction temperature and strontium and nickel content into the perovskite influence on the size and the number of metallic nickel nanoparticles, which have a direct impact in the electrocatalysis of these materials
- c $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ composition initially reduced at lower temperatures showed the lowest electrode polarization resistance on symmetrical cells working under hydrogen and methane
- d Furthermore, this composition is capable for acting as a catalyst for methane steam reforming into syngas
- e Capability of egression and incorporation of metallic nickel nanoparticles on the surface of these electrodes allowed these materials to be regenerative anodes for hydrocarbon-fuelled solid oxide fuel cells

Contribución científica

ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS CIENTÍFICAS

El trabajo realizado en la presente tesis doctoral ha dado lugar, hasta el momento, a los siguientes artículos publicados en revistas científicas:

- V. B. Vert, F. V. Melo, J. M. Serra, "Redox Stability and Electrochemical Study of Nickel Doped Chromites as Anodes for H₂/CH₄-Fueled Solid Oxide Fuel Cells", *Applied Catalysis, B: Environmental* (2011) [enviado]
- C. Solís, V. B. Vert, M. Fabuel, J. M. Serra, "Electrochemical Properties of composite cathodes for La_{0.995}Ca_{0.005}NbO_{4-δ}-based proton conducting fuel cells", *Journal of Power Sources* **196**, 9220 (2011)
- V. B. Vert, C. Solís, J. M. Serra, "Electrochemical Properties of PSFC-BCYb Composites as Cathodes for Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells" *Fuel Cells* **11**, 81 (2011)
- V. B. Vert, J. M. Serra, "Study of CO₂ stability and electrochemical oxygen activation of mixed conductors with low thermal expansion coefficient based on the TbBaCo₃ZnO_{7+δ} system" *Journal of Power Sources* **196**, 4270 (2011)
- J. M. Serra, V. B. Vert, "Quaternary mixture designs applied to the development of multi-element oxygen electrocatalysts based on the Ln_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} system (Ln=La_{1-x-y-z}Pr_xSm_yBa_z): Predictive modeling approaches" *Catalysis Today* **159**, 47 (2011)
- V. B. Vert, J. M. Serra, J. L. Jordá, "Electrochemical Characterisation of MBaCo₃ZnO₇ (M = Y, Er, Tb) as SOFC cathode material with low thermal expansion coefficient" *Electrochemistry Communications* **12**, 278 (2010)
- V. B. Vert, J. M. Serra, "Improvement of the Electrochemical Performance of Ln_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} IT-SOFC Cathodes by Ternary Lanthanide Combinations (La-Pr-Sm)" *Fuel Cells* **10**, 693 (2010)
- J. M. Serra, V. B. Vert, "Ln_{0.435}Ba_{0.145}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} IT-SOFC cathodes performance by multiple lanthanide substitution" *Journal of The Electrochemical Society* **157**, 1349 (2010)
- J. M. Serra, V. B. Vert, "Optimization of oxygen activation fuel cell electrocatalysts by combinatorial designs" *ChemSusChem* Portada del número 10 del volumen 2, 19 de Octubre de 2009
- J. M. Serra, V. B. Vert, "Optimization of oxygen activation fuel cell electrocatalysts by combinatorial designs" *ChemSusChem* **2**, 957 (2009)

- V. B. Vert, J. M. Serra, "Influence of barium incorporation on the electrochemical performance of $\text{Ln}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La, Pr, Sm) perovskites for oxygen activation at intermediate temperatures" *Fuel Cells* **9**, 663 (2009)
- S. Escolástico, V. B. Vert, J. M. Serra, "Preparation and Characterization of Nanocrystalline Mixed Proton-Electronic Conducting Materials based on the System $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ " *Chemistry of Materials* **21**, 3079 (2009)
- J. M. Serra, V. B. Vert, M. Betz, V. A. C. Haanapel, W. A. Meulenberg, F. Tietz, "Screening of A-substitution in the system $\text{A}_{0.68}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ for SOFC cathodes" *Journal of The Electrochemical Society* **155**, 207 (2008)
- J. M. Serra, V. B. Vert, O. Büchler, W. A. Meulenberg, H.-P. Buchkremer, "IT-SOFC supported on Mixed Oxygen Ionic-Electronic Conducting Composites" *Chemistry of Materials* **20**, 3867 (2008)

CONTRIBUCIONES EN CONGRESOS

El trabajo realizado en la presente tesis doctoral ha sido expuesto, hasta el momento, en los siguientes congresos científicos:

- M. Balaguer, V. B. Vert, M. Fabuel, L. Navarrete, S. Escolástico, J. M. Serra, "SOFC cathodes based on mixtures of LSM and doped-cerias with tailored conduction properties", *E-MRS 2011 Spring & Bilateral Meeting*, 10-12 de Mayo de 2011, Niza (Francia)
- V. B. Vert, J. M. Serra, "Combinación cuaternaria de elementos en la perovskita $(\text{La-Pr-Sm-Ba})_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ para reducir la temperatura de operación de pilas de combustible de óxido sólido (IT-SOFC)", *XIII Congreso Nacional de Ingeniería Química*, 18-20 de Noviembre de 2010, Madrid (España)
- V. B. Vert, J. M. Serra, "Activación electroquímica de oxígeno en cátodos de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) con bajo coeficiente de expansión térmica", *XIII Congreso Nacional de Ingeniería Química*, 18-20 de Noviembre de 2010, Madrid (España)
- S. Escolástico, C. Solís, V. B. Vert, J. M. Serra, "Estudio del Sistema $\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$: Desarrollo de Membranas para la Separación de Hidrógeno", *XIII Congreso Nacional de Ingeniería Química*, 18-20 de Noviembre de 2010, Madrid (España)
- V. B. Vert, J. M. Serra, "MBaCo₃ZnO_{7+δ} Materials with Low Thermal Expansion Coefficient for SOFC Cathode Applications", *Summer School "Ceramic membranes for green chemical production and clean power generation"*, 8-10 de Septiembre de 2010, Valencia (España)
- J. M. Serra, V. B. Vert, "Combinatorial Design for Improving the Oxygen Reduction Reaction in $\text{A}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Materials at Intermediate Temperatures", *Summer School "Ceramic membranes for green chemical production and clean power generation"*, 8-10 de Septiembre de 2010, Valencia (España)
- V. B. Vert, J. M. Serra, "MBaCo₃ZnO_{7+δ} low thermal expansion coefficient materials for electrochemical oxygen activation", *11th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM 11)*, 17-22 de Julio de 2010, Washington (Estados Unidos de América)

- V. B. Vert, J. M. Serra, "Multi-element doped ferrite-cobaltite materials as improved cathodes for IT-SOFC applications", *11th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM 11)*, 17-22 de Julio de 2010, Washington (Estados Unidos de América)
- J. M. Serra, V. B. Vert, "SOFC cathode material with low thermal expansion coefficient based on the system $\text{LnBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$ ", *European Fuel Cell Forum 2010 - 9th European SOFC Forum*, 29 de Junio-2 de Julio de 2010, Lucerna (Suiza)
- S. Escolástico, C. Solís, V. B. Vert, J. M. Serra, "Síntesis y caracterización de materiales cerámicos conductores mixtos protónicos-electrónicos basados en el sistema $\text{Nd}_5\text{LnWO}_{12}$: aplicación en membranas", *IV Congreso Nacional de Pilas de Combustible – CONAPPICE 2010*, 16-18 de Junio de 2010, Sevilla (España)
- V. B. Vert, F. V. Melo, J. M. Serra, "Estabilidad de cromitas dopadas con níquel bajo atmósferas reductoras actuando como ánodos para pilas de combustible alimentadas con metano", *IV Congreso Nacional de Pilas de Combustible – CONAPPICE 2010*, 16-18 de Junio de 2010, Sevilla (España)
- V. B. Vert, J. M. Serra, "Activación electroquímica de oxígeno en materiales con bajo coeficiente de expansión térmico de la familia $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$ ", *IV Congreso Nacional de Pilas de Combustible – CONAPPICE 2010*, 16-18 de Junio de 2010, Sevilla (España)
- V. B. Vert, J. M. Serra, "Optimización de las propiedades electrocatalíticas de cátodos de pilas IT-SOFC por medio de técnicas combinatorias", *IV Congreso Nacional de Pilas de Combustible – CONAPPICE 2010*, 16-18 de Junio de 2010, Sevilla (España)
- W. A. Meulenbergh, J. M. Serra, S. Baumann, M. Betz, V. B. Vert, H. P. Buchkremer, D. Stöver, "Perovskites for Energy Applications – From Cathode Material for Fuel Cells to a Gas Separation Membrane", *1st International Conference on Materials for Energy*, 4-8 de Julio de 2010, Karlsruhe (Alemania)
- J. M. Serra, V. B. Vert, N. Morlanés, F. V. Melo, P. Concepción, "All-Oxide Anodes for Hydrocarbon-Fuelled Solid Oxide Fuel Cells", *IX*

European congress on catalysis (EUROPACAT IX), 30 de Agosto-4 de Septiembre de 2009, Salamanca (España)

- M. Betz, V. B. Vert, J. M. Serra, S. Baumann, W. A. Meulenber, D. Stöver, "Preparation and characterisation of perovskitic asymmetric membrane structures", *17th Conference on Solid State Ionics (SSI-17)*, 28 de Junio-3 de Julio de 2009, Toronto (Canadá)
- J. M. Serra, V. B. Vert, "Multi-Element Substitution for Improving the Electrocatalytic Properties of IT-SOFC Cathodes", *European Fuel Cell Forum 2009*, 29 de Junio-2 de Julio de 2009, Lucerna (Suiza)
- V. B. Vert, C. Solís, J. M. Serra, "Performance Optimization of IT-SOFC Cathodes based on the System $A_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ ", *1st Workshop on Solid Oxide Fuel Cells: Materials and Technology*, 18-19 de Noviembre de 2009, Albacete (España)
- J. M. Serra, V. B. Vert, "Improvement of the Electrocatalytic Properties of IT-SOFC Cathodes based on the $A_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ System by Multi-Element Substitution", *216th ECS Meeting – 11th International Symposium (SOFC-XI)*, 4-9 de Octubre de 2009, Viena (Austria)
- S. Escolástico, J. M. Serra, V. B. Vert, "Selective Hydrocarbon Conversion Ceramic Oxygen Membranes", *2009 E-MRS Fall Meeting*, 14-18 de Septiembre de 2009, Varsovia (Polonia)
- J. M. Serra, S. Escolástico, V. B. Vert, M. Ivanova, W. A. Meulenber, "Manufacturing and Characterisation of Proton Conducting Membranes by Solid State Reaction 2", *NorFERM-2008: 1st Nordic School and Symposium on Functional Energy Related Materials*, 3-7 de Octubre de 2008, Gol (Noruega)
- J. M. Serra, V. B. Vert, "Improving the electrocatalytic performance of SOFC cathodes through systematic doping of a- position by quaternary element combinations", *1st Iberian Symposium On Hydrogen, Fuel Cells And Advanced Batteries (HYCELTEC 2008)*, 1-4 de Julio de 2008, Bilbao (España)

PATENTE

El interesante comportamiento de una de las familias de compuestos analizadas a lo largo de esta tesis se ha plasmado en la solicitud de una patente mundial:

- J. M. Serra, V. B. Vert, S. Escolástico, "Catalytic Layer for Oxygen Activation on Ionic Solid Electrolytes at High Temperature", EP20090769392 20090625 (ES 2331828, EP 2306565, WO 2009156546), UPV-CSIC, PCT (Mundial), 27-06-2008

PREMIO

La exposición del trabajo de los cátodos basados en perovskitas realizada en el congreso European Fuel Cell Forum 2009 en Lucerna se premió con la Medalla Christian Friedrich Schönbein a la Contribución a la Ciencia

Figuras, Tablas, Ecuaciones

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Consumo de energía estimado (basado en 2007) para los países pertenecientes y no pertenecientes a la OCDE (a) y evolución y previsión del consumo según la fuente ⁰ utilizada (b) en PWh (10 ¹² kWh).....	9
Figura 1.2. Generación de electricidad según la fuente de energía primaria en PWh (10 ¹² kWh).....	11
Figura 1.3. Comparativa de la eficiencia eléctrica, según el rango de potencia generada, entre varios sistemas de generación energética tradicionales y las celdas de combustible SOFC [□]	13
Figura 1.4. Aplicaciones y ventajas de los diferentes tipos de celdas de combustible [□] . La denominación DMFC se refiere a una celda PEMFC en la que el combustible es metanol (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>) y CHP es la abreviatura inglesa de la cogeneración de calor y energía (<i>Combined Heat and Power</i>).....	19
Figura 1.5. Aplicaciones potenciales de las celdas de combustible de óxido sólido ^[11]	20
Figura 1.6. Esquemas de la primera celda de combustible de Sir W. R. Grove (a), la bombilla de W. H. Nernst (b) y la celda de combustible de óxido sólido de E. Baur y H. Preis (c).....	21
Figura 1.7. Esquema de funcionamiento [□] de una celda de combustible de óxido sólido con electrolito conductor de iones oxígeno alimentada con hidrógeno.....	23
Figura 1.8. Conductividad iónica [□] de los electrolitos en función de la temperatura: (Bi ₂ O ₃) _{0.75} (Y ₂ O ₃) _{0.25} (YSB); La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.115} Co _{0.085} O ₃ (LSGMC); Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{1.95} (GDC); (ZrO ₂) _{0.8} (Sc ₂ O ₃) _{0.2} (SSZ); Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{1.96} (YDC); Ce _{0.9} Ca _{0.1} O _{1.8} (CDC); (ZrO ₂) _{0.92} (Y ₂ O ₃) _{0.08} (YSZ); Zr _{0.85} Ca _{0.15} O _{1.85} (CSZ).....	27
Figura 1.9. Elementos ^[40] potencialmente capaces de ocupar alguna de las posiciones de la perovskita de composición genérica ABO ₃	28
Figura 1.10. Modelos de estructuras cristalográficas [□] de una perovskita cúbica La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃ (a), perovskita doble laminar LaBaCo ₂ O _{5.5} (b), Ruddlesden-Popper La ₂ NiO ₄ (c) y swedenborgita YBaCo ₃ ZnO ₇ (d) como ejemplo de los materiales para como cátodos de celdas de combustible de óxido sólido.....	30

Figura 1.11. Entalpía libre asociada a los pasos del mecanismo, simplificado, de reducción del oxígeno molecular a oxígeno iónico, en un cátodo puramente electrónico aplicado sobre un electrolito conductor puro de iones oxígeno □	33
Figura 1.12. Caminos de reducción del oxígeno en un cátodo MIEC sobre un electrolito □ conductor de iones oxígeno. La explicación de cada uno de los esquemas se detalla en el texto.	34
Figura 1.13. Mecanismos de reacción posibles para la oxidación del hidrógeno en los puntos TPB del <i>cermet</i> Ni/YSZ □. La explicación de cada proceso se detalla en el texto.	35
Figura 1.14. Nivel de implementación de las tecnologías SOFC de varias empresas □.....	37
Figura 3.1. Diagrama del procedimiento de síntesis cerámico tradicional.....	53
Figura 3.2. Esquema de la reacción en estado sólido de los reactivos A y B para dar lugar al compuesto C (zonas sombreadas). Sólo en la interfase entre A y B se forma el compuesto C.....	54
Figura 3.3. Esquema de la síntesis del material C (gris) a partir de los compuestos A (negro) y B (blanco) según el método cerámico tradicional (izda.) y el método basado en precursores (dcha.).....	56
Figura 3.4. Diagrama de fabricación de materiales cerámicos por el método de los precursores.....	57
Figura 3.5. Esquema ^[10] de reacción de formación de un óxido multimetálico perovskita (ABO ₃) a partir de una disolución de los cationes A y B mediante metodología del complejo polimerizable.....	58
Figura 3.6. Reacción de poliesterificación entre el ácido cítrico (AC), el etilenglicol (EG) y el complejo metal-citrato (MC) que tiene lugar en la síntesis de óxidos mediante el método Pechini. Los grupos alcohol (círculos blancos) libres del ácido cítrico, etilenglicol y metal-citrato pueden seguir reaccionando para formar la red tridimensional.....	58
Figura 3.7. Descripción ^[9] del movimiento de un molino de bolas. De izquierda a derecha se describe la evolución del movimiento del recipiente y su contenido. El material cerámico es el polvo que se desea moler y los cuerpos de molienda son las bolas (y cilindros en esta representación).....	61

Figura 3.8. Rotación y funcionamiento del molino de tres rodillos. Las flechas en cada círculo indican el sentido de giro del rodillo. La recogida de la pasta refinada se realiza con una cuchilla. La distancia entre rodillos puede ser modificada para adecuar la consistencia de la pasta.....	62
Figura 3.9. Esquema ^[14] de una pantalla de serigrafía y el proceso de aplicación (de arriba abajo) de una capa de pasta sobre un sustrato.....	63
Figura 3.10. Esquema del procedimiento de fabricación del ánodo poroso soporte por el método, patentado del centro de de investigación de Jülich, CoatMix®.....	67
Figura 3.11. Sinterizado de la semicelda que consta de ánodo y electrolito según el procedimiento desarrollado en el centro de investigación de Jülich.	67
Figura 3.12. Ley de Bragg (en el recuadro central) y esquema □ de difracción del haz de rayos X sobre un material cristalino cuando se obtiene señal difractada (izda.) y cuando el ángulo incidente no la produce (dcha.).....	69
Figura 3.13. Descripción del efecto fotoeléctrico (a) y la aplicación de la fotoemisión como técnica analítica (b) para un átomo de oxígeno.....	74
Figura 3.14. Descripción del espécimen utilizado para las mediciones de conductividad DC a cuatro puntas con la configuración eléctrica y las medidas geométricas de longitud (l) y de área (a·b). Los contactos y los cables son de plata	75
Figura 3.15. Descripción ^[30] de la espectroscopia de impedancia electroquímica. La respuesta de un sistema ante una señal de voltaje o intensidad sinusoidal (a) se analiza en términos del módulo y de su desfase, y se expresa en términos de la impedancia Z. La representación de las partes real e imaginaria de la impedancia puede ser tanto en diagramas de Nyquist (b.sup) o Bode (b.inf) según su frecuencia. La respuesta de impedancia se puede modelar con circuitos eléctricos equivalentes (c).....	78
Figura 3.16. Esquema de conexión de los terminales del equipo Solartron 1470E+1455A a una celda genérica. Los terminales de corriente son +CE y –WE, mientras que los sensores de voltaje (referencias) son +Re1 y –Re2. Cada uno de ellos tiene un color específico descrito en la imagen.....	79
Figura 3.17. Descripción ^[1] de la curva de voltamperometría (V-I) de una celda de combustible (a) con las diferentes pérdidas que contribuyen al voltaje de	

celda. Cada una de estas contribuciones se puede interpretar como pérdidas por activación (b), óhmicas (c) y por concentración (d).	81
Figura 3.18. Comparativa de datos experimentales de una misma celda operando a 850 (puntos) y a 650 °C (sólida). A un mismo valor de voltaje, la celda opera en regímenes diferentes según la temperatura de trabajo.	83
Figura 3.19. Pantalla principal de control del Reactor PH1, en el que se observa la disposición de los hornos, caudalímetros y válvulas utilizados para las medidas electroquímicas.	85
Figura 3.20. Esquema de la configuración del alojamiento de cuarzo. Las flechas de los muelles indican el sentido y sobre qué tubo de cuarzo éstos actúan. Las flechas de gases indican el sentido del flujo gaseoso.	86
Figura 4.1. Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente de las nueve composiciones tras su calcinación a 850 °C (a-i) y a 1000 °C (j-r). Cada difractograma presenta en la leyenda la composición y su temperatura de calcinación.....	98
Figura 4.2. Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente para el material en polvo $Ba_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ calcinado en aire a diferentes temperaturas: 850 (a), 1000 (b) y 1050 °C (c).	101
Figura 4.3. Conductividad total eléctrica de las diferentes composiciones medidas en aire (a) y argón (b) en configuración Arrhenius.....	105
Figura 4.4. Dilatometría de cuatro composiciones de cátodo en función de la temperatura realizada en atmósfera de aire. El coeficiente de expansión térmica se calcula de la pendiente de cada curva y se promedia en un rango de temperaturas.....	106
Figura 4.5. Micrográficas de una celda completa (izda.) y detalle (dcha.) de algunos de los cátodos analizados en la configuración final de la celda de combustible. Las micrográficas se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido utilizando un detector de electrones retrodispersados. El análisis por SEM se realizó después de las mediciones voltamperométricas, por tanto, el soporte inicial de NiO se observa como níquel metálico reducido.....	109
Figura 4.6. Curvas voltaje-intensidad para las nueve celdas analizadas en el rango de temperaturas de 650-900 °C (a)-(f). La leyenda muestra la composición del cátodo en el que difieren las celdas.....	110

Figura 4.7. (a) Densidades de potencia calculadas a partir de las curvas V-i según las diferentes temperaturas, en una configuración tipo Arrhenius, para un voltaje de 0.8 V. (b) Energías de activación correspondiente a los valores de las densidades de potencia a 0.8 V en dos rangos de temperatura.	111
Figura 4.8. Valores de densidad de potencia a 0.8 V frente al radio iónico del sustituyente M del cátodo (sólo los lantánidos). Las líneas dibujadas son las resultantes del ajuste lineal de los datos. Los puntos grisáceos se corresponden con los valores obtenidos a 900 °C.	114
Figura 4.9. Curvas voltaje-intensidad para las cuatro celdas con mayores densidades de potencia y la celda con un cátodo de Pr68 impregnado con Pd analizadas en el rango de temperaturas de 650-900 °C (a)-(f)	116
Figura 4.10. Tetraedro composicional según los diferentes valores l, p, s y b de la estructura $(La_lPr_pSm_sBa_b)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	119
Figura 4.11. Diagramas de Nyquist de los espectros de impedancia de dos electrodos unitarios analizados en una celda simétrica a 650 °C: P1 (a) y S1 (b). El ajuste de los datos experimentales, así como las dos contribuciones se grafican conjuntamente para justificar la bondad del modelado. Los números representan el logaritmo de la frecuencia de cada punto marcado.	124
Figura 4.12. Diagrama de Nyquist de la combinación en paralelo de un resistor (de valor constante R) con un elemento de fase constante cuando se varía únicamente el valor del parámetro n	125
Figura 4.13. Circuito eléctrico equivalente propuesto para ajustar los datos de impedancia de las celdas simétricas. La combinación $LR_E(RQ)G$ permite modelar la respuesta de todos los electrodos.	127
Figura 4.14. Esquema de las reacciones de un electrodo cuya respuesta de espectroscopia de impedancia es un elemento de Gerischer ^[85]	129
Figura 4.15. Descripción de las 10 composiciones correspondientes a la Tabla 4.4 en el tetraedro composicional marcadas como puntos	134
Figura 4.16. Difractogramas de los compuestos unitarios $M_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ (M = Ba, La, Pr, Sm) con sólo un componente en la posición M (a) y una ampliación de los mismos difractogramas en el rango 30-35 ° (b). La leyenda es la nomenclatura de la composición para la que se ha obtenido cada difractograma. Los símbolos sobre los picos de difracción diferentes de la	

perovskita cúbica corresponden a las simetrías ortorrómbica (•) y hexagonal (‡) y a la espinela CoFe_2O_4 (+)	135
Figura 4.17. Ampliación de los difractogramas de los compuestos binarios lantánido-bario, para el rango de 30 a 35°. La leyenda es la nomenclatura de la composición para la que se ha obtenido cada difractograma. Los símbolos sobre los picos de difracción diferentes de la perovskita cúbica corresponden a las simetrías ortorrómbica (•) y hexagonal (‡).....	137
Figura 4.18. Representación del parámetro pseudocúbico a' calculado a partir de los difractogramas con el valor del radio iónico promedio teórico de la posición A.....	138
Figura 4.19. Micrografías SEM de los electrodos de los materiales unitarios, tras su calcinación a 1060 °C, sobre electrolitos de 20GDC: B1 (a), L1 (b), P1 (c) y S1 (d). La escala representa a 5 μm	139
Figura 4.20. Micrografías SEM de los electrodos de los materiales con diferentes grados de sustitución por bario, tras su calcinación a 1060 °C, sobre electrolitos de 20GDC: L0.75B0.25 (a), P0.75B0.25 (b), S0.75B0.25 (c) y L0.5B0.5 (d). La escala representa a 5 μm	140
Figura 4.21. Diagramas de Nyquist de los espectros de impedancia para las composiciones L1 y B1 a dos temperaturas diferentes. Los valores numéricos representan el logaritmo de la frecuencia para los datos señalados.....	141
Figura 4.22. Gráfico en configuración Arrhenius de los valores de resistencia de polarización de los electrodos con composiciones basadas en lantano y bario y sus mezclas. Las líneas son el resultado del ajuste lineal de los datos.	142
Figura 4.23. Diagrama de Nyquist de los espectros de impedancia a 650 °C de los compuestos L1, B1 y las mezclas binarias lantano-bario. Los valores numéricos representan el logaritmo de la frecuencia para los datos señalados.	143
Figura 4.24. Gráficos en configuración Arrhenius de los valores de resistencia de polarización de los electrodos con composiciones binarias de praseodimio y bario (a) y de samario y bario (b). Las líneas son el resultado del ajuste lineal de los datos.	144
Figura 4.25. Energías de activación para todos los electrodos unitarios y binarios de lantánidos y bario analizados.	145

Figura 4.26. Gráfico en configuración Arrhenius de los valores de resistencia de polarización de los electrodos de composiciones unitarias y binarias con menores resistencias de polarización.	147
Figura 4.27. Dos de los parámetros del ajuste de circuitos eléctricos equivalente presentados en configuración tipo Arrhenius: (a) capacitancia de los procesos de elevada frecuencia y (b) constante de la velocidad de reacción de los procesos de bajas frecuencias (Gerischer)	149
Figura 4.28. Comparativa de la evolución de los espectros de impedancia a 500 °C al variar la presión parcial de oxígeno pO_2 para los compuestos (a) B1, (b) L0.5B0.5, (c) P0.75B0.25 y (d) S0.75B0.25. La leyenda indica la presión parcial de oxígeno de cada espectro y los números el logaritmo de la frecuencia de cada punto.....	150
Figura 4.29. Voltamperometría de celda de combustible completas con electrodos de composición P1 (triángulos rellenos) y P0.75B0.25 (triángulos huecos), medidas a tres temperaturas intermedias diferentes: 550 (a), 650 (b) y 700 °C (c).	152
Figura 4.30. Representación de las composiciones en el tetraedro composicional (izda.) y diagrama ternario de composiciones de los mismos puntos de la base del tetraedro, en las que no existe bario.....	155
Figura 4.31. Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente de las composiciones sintetizadas. La leyenda de cada gráfico es la nomenclatura de la composición. Los círculos (•) corresponden a la perovskita de simetría ortorrómbica mientras que las cruces (+) son picos de impurezas menores asignadas a la espinela $CoFe_2O_4$	156
Figura 4.32. Comparativa del valor del parámetro pseudocúbico calculado con el radio iónico promedio teórico de la posición A basada en $(La_1Pr_pSm_s)_{0.58}Sr_{0.4}$	157
Figura 4.33. Imágenes SEM de la sección transversal de la fractura de las celdas simétricas tras su análisis electroquímico. Las micrografías muestran los electrodos L0.5P0.5 (a), L0.5S0.5 (b), P0.5S0.5 (c) y L0.33P0.33S0.33 (d) tras su síntesis a 1060 °C sobre electrolitos de 20GDC. La escala corresponde a 5 μm	158
Figura 4.34. Resistencias de polarización de electrodo obtenidas a partir de la espectroscopia de impedancia electroquímica.....	159

Figura 4.35. Resistencia de polarización de dos celdas de composición idéntica pero fabricadas separadamente en el tiempo.	160
Figura 4.36. Energía de activación (barras gruesas oscuras) calculada para la resistencia de polarización de todos los electrodos analizados en celdas simétricas y el correspondiente contenido s de samario (barras finas claras)	161
Figura 4.37. Constantes de velocidad de reacción obtenidas del ajuste de los espectros de impedancia electroquímica a partir del elemento Gerischer.....	162
Figura 4.38. Voltamperometría y densidad de potencia obtenidos para las celdas soportadas en el ánodo basadas en la configuración de doble electrolito Ni-8YSZ/8YSZ/20GDC con dos cátodos diferentes en el rango de temperaturas 550-900 °C.	164
Figura 4.39. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) de los espectros de las celdas completas con cátodos P1 y L0.5P0.5 a 600 °C.....	165
Figura 4.40. Composiciones de la Tabla 4.6 distribuida en el tetraedro composicional.....	167
Figura 4.41. Comparativa del parámetro de red pseudocúbico con el radio iónico medio teórico de la posición A de una perovskita ABO_3	168
Figura 4.42. Micrografías SEM de los electrodos L0.375P0.375B0.25 (a) y La0.125Pr0.5Sm0.125Ba0.25 (b) sobre electrolitos de 20GDC tras el análisis electroquímico. La escala corresponde a 6 μm	169
Figura 4.43. Resistencia de polarización de los compuestos lantánidos-bario comparados con los unitarios (a) y sus energías de activación correspondientes (b).....	170
Figura 4.44. Diagramas de Nyquist para las celdas simétricas con cátodos de P1 y L0.375P0.375B0.25 a 600 °C. Los puntos marcados en cada espectro corresponden al logaritmo de la frecuencia. El diagrama (b) es una ampliación del diagrama (a) según la zona marcada.....	172
Figura 4.45. Seudocoefficientes calculados por el elemento Gersicher para todas las composiciones lantánidos-bario en el rango de temperaturas estudiadas. (a) pseudocoefficiente de intercambio superficial, (b) pseudocoefficientes de difusión.....	174

Figura 4.46. Producto de los pseudocoefficientes de difusión e intercambio superficial de oxígeno obtenidos del elemento Gerischer.	175
Figura 4.47. Datos de voltaje y densidad de potencia frente a la densidad de corriente para los dos cátodos seleccionados a tres temperaturas diferentes: (a) 600 °C, (b) 650 °C y (c) 700 °C.	177
Figura 4.48. Comparativa de los espectros de impedancia de celdas completas basadas en los cátodos de composiciones descritas en la leyenda. Los puntos marcados se corresponden con el logaritmo de la frecuencia.	178
Figura 4.49. Difractogramas de todos los compuestos ordenados según su celda unidad (a) ampliación de la zona correspondiente al pico de mayor intensidad (b), en el que se muestra una línea vertical de referencia.....	182
Figura 4.50. Modelado de los parámetros de red pseudocúbicos para dos planos del tetraedro composicional: (a) base del tetraedro sin Ba y (b) cara del tetraedro sin Sm. La escala de color representa diferente magnitud del parámetro a'	184
Figura 4.51. Planos del tetraedro composicional para la presencia de simetría ortorrómbica: (a) base del tetraedro sin bario y (b) cara sin lantano. Las zonas blancas corresponden a la simetría cúbica.....	185
Figura 4.52. Planos de ajuste de los datos de resistencia de polarización a 650 °C: (a) cara del tetraedro sin samario, en la que se representan los cortes de los planos correspondientes a (b) la base del tetraedro sin bario y a planos paralelos a la base del tetraedro con 25% molar(c) y 50% molar (d) de contenido en bario.....	187
Figura 4.53. Modelado de las energías de activación para dos planos de composiciones correspondientes a la cara sin samario (a) y base sin bario del tetraedro (b) composicional.....	188
Figura 4.54. Difractogramas de las mezclas al 50% en peso de materiales de cátodo de estudio con material de electrolito 20GDC tras calcinar a 1100 °C durante 10h. Los picos de la perovskita (*) y la fluorita (#) se indican sin observarse otros nuevos.....	191
Figura 4.55. Expansión térmica del parámetro de celda de los compuestos de cátodo y electrolito obtenidos tras difracción de rayos X a diferentes temperaturas en aire.	192

Figura 4.56. Evolución del parámetro de red pseudocúbico en función de la temperatura y la atmósfera gaseosa para dos composiciones L0.375P0.375B0.25 y P1.....	193
Figura 4.57. Espectros XPS de los compuestos B1, L1, P1 y L0.375B0.375B0.25 de la región O1s.....	195
Figura 4.58. Esquema □ del proceso de generación de iones secundarios.....	197
Figura 4.59. Coeficientes de difusión (a) e intercambio superficial (b) para el compuesto L0.375P0.375B0.25 comparados con los de materiales similares: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ □, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ □, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ □, La_2NiO_4 □ y $\text{GdBaCo}_2\text{O}_5$ [114]. Los datos se han representado en configuración tipo Arrhenius.....	198
Figura 4.60. Comparativa de los coeficientes de difusión (a) e intercambio superficial (b) obtenidos tras el análisis por ToF-SIMS de las muestras intercambiadas isotópicamente y los parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia electroquímica.....	200
Figura 4.61. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) para los espectros de la celda completa basada en el cátodo L0.375P0.375B0.25 a 600 °C bajo diferentes densidades de corriente. Los valores numéricos de cada espectro son las densidades de corriente aplicada en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	202
Figura 4.62. Diagramas de Nyquist (a-d) y de Bode de la parte imaginaria (e-h) de los espectros de impedancia electroquímica para las cuatro celdas completas con diferentes cátodos cuando se diluye la corriente de aire (símbolos grises) o la de hidrógeno (símbolos huecos) respecto de la celda funcionando con aire e hidrógeno sin diluir (símbolos negros). P1 (a, e), L0.5P0.5 (b, f), P0.75Ba0.25 (c, g) y L0.375P0.375B0.25 (d, h). (Continúa)...	204
Figura 5.1. Difractogramas a temperatura ambiente de los compuestos sintetizados: YBCZ (a), ErBCZ (b) y TbBCZ (c).....	221
Figura 5.2. Expansión térmica del volumen de celda (a) en aire y helio y de los parámetros de celda (b) en aire del material TbBCZ.	223
Figura 5.3. Termogravimetría de los compuestos analizados representada como la pérdida de oxígeno de la red en función de la temperatura.....	224
Figura 5.4. Difractogramas de los diferentes materiales de electrolito y electrodo analizados, así como los de las mezclas antes y tras la calcinación conjunta: TbBCZ con 8YSZ (a) y TbBCZ con 20GDC (b)	226

Figura 5.5. Resistencia de polarización de electrodo de los diferentes compuestos sintetizados comparados con algunos de referencia. L1 y L0.375P0.375B0.25 son los electrodos del diseño experimental cuaternario (la estequiometría se indica en el texto) y el electrodo $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ ha sido también analizado por otros autores ^[21]	227
Figura 5.6. Microestructura del electrodo de TbBCZ inicial tras su sinterizado a 900 °C. La escala corresponde a 10 μm	228
Figura 5.7. Resistencia de polarización de electrodo de los diferentes compuestos sintetizados y molidos respecto de algunos de referencia. L1 y L0.375P0.375B0.25 (la estequiometría se indica en el texto) son los electrodos del diseño experimental cuaternario y el electrodo $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ ha sido también analizado por otros autores ^[21]	229
Figura 5.8. Micrografías SEM de la fractura transversal de los electrodos analizados, fabricados tras el molido de los polvos iniciales: TbBCZ molido (a), YBCZ molido (b) y ErBCZ molido (c). La escala corresponde a 10 μm	230
Figura 5.9. Espectros de impedancia electroquímica para las tres celdas analizadas con diferentes electrodos molidos (ver leyenda) a dos temperaturas diferentes: 800 (a-b) y 600 °C (c-d). Los diagramas de Nyquist (izda.) se complementan con los de Bode (dcha.) de la parte imaginaria de la resistencia	233
Figura 5.10. Diagramas de Nyquist (izda.) y Bode de la parte imaginaria de los datos de impedancia (dcha.) para los diferentes electrodos molidos y sin moler a dos temperaturas diferentes	235
Figura 5.11. Resistencia de polarización de dos celdas con el mismo electrodo pero calcinados a 900 °C (TbBCZ molido) y a 1000 °C (TbBCZ1000).	237
Figura 5.12. Micrografía SEM del electrodo TbBCZ sinterizado a 1000 °C (TbBCZ1000). La escala corresponde a 10 μm	238
Figura 5.13. Espectros de impedancia electroquímica en aire de la misma composición de electrodo, pero sinterizados a dos temperaturas diferentes medidos a 850 (a-b) y 550 °C (c-d). Los diagramas de Nyquist (izda.) se complementan con los de Bode de la parte imaginaria (dcha.)	239
Figura 5.14. Espectros de impedancia del electrodo TbBCZ cuando se disminuye gradualmente la presión parcial de oxígeno, a dos temperaturas	

diferentes. Se marcan los espectros correspondientes al aire (0.21 atm de oxígeno) y a la dilución al 10% (0.021 atm de oxígeno).....	240
Figura 5.15. Resistencia de polarización frente a la presión parcial de oxígeno en escala doble logarítmica del electrodo TbBCZ a dos temperaturas diferentes: 650 (a) y 800 °C (b). El valor <i>m</i> del ajuste se indica en cada gráfica.	241
Figura 5.16. Espectros de impedancia de la celda simétrica con un electrodo TbBCZ2 molido y sinterizado a 900 °C tras varias horas de funcionamiento en continuo en un diagrama de Nyquist (a) y de Bode (b) de la parte imaginaria de la impedancia.....	242
Figura 5.17. Evolución de la resistencia de polarización a 800 °C de una celda con el cátodo TbBCZ2 molido y calcinado a 900 °C.....	243
Figura 5.18. Resistencia de polarización de una misma celda simétrica con electrodos de composición TbBCZ3 en aire y bajo la influencia de una atmósfera de CO ₂	245
Figura 5.19. Parámetros del elemento Gerischer obtenidos del ajuste por circuitos equivalentes para el electrodo TbBCZ3 funcionando en aire y aire con un 5% de CO ₂ : constante de velocidad de reacción (a) y pseudocoefficiente de difusión (b)	246
Figura 5.20. Evolución de la resistencia de polarización bajo diferentes ciclos de gases con y sin CO ₂	248
Figura 5.21. Evolución de la concentración de CO ₂ a la salida del reactor de lecho fijo, utilizando 100 mg de sólido, con un flujo de 100 mL·min ⁻¹ de gas y una rampa de calentamiento de 5 K·min ⁻¹	249
Figura 6.1. Difractogramas de los distintos compuestos tras la síntesis (a), tras la reducción a 900 °C en hidrógeno (b) y tras su re-oxidación en aire a 900 °C (c). Los diferentes símbolos se corresponden con los picos de las fases SrCrO ₄ (*), Ni metálico (■) y NiO (+).	262
Figura 6.2. Ampliación de diferentes rangos de 2θ ángulos de difractogramas de las diferentes composiciones tras la síntesis (a), la reducción (b) y la re-oxidación (c). Los diferentes símbolos se corresponden con los picos de las fases SrCrO ₄ (*), Ni metálico (■) y NiO (+).....	263
Figura 6.3. Consumos de hidrógeno de los diferentes materiales sintetizados tras su análisis mediante reducción a temperatura programada.	265

Figura 6.4. Imágenes TEM de diferentes materiales en su estado inicial (a) y re-oxidado (b) y las muestras reducidas (c-f). $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (a, b y d), $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ (c), $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (e) y $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (f).	268
Figura 6.5. Espectros XPS para las muestras $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ (a-c) y $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (d-f) para la región Cr2p (a, d), Sr3d (b, e) y O1s (c, f) en sus estados inicial (inferior en cada gráfica), reducido (medio) y re-oxidado (superior).	271
Figura 6.6. Micrografías SEM del corte transversal de una celda simétrica basada en electrolito de 8YSZ según el detector de electrones secundarios (a) o retrodispersados (b). La escala corresponde a 10 μm	274
Figura 6.7. Resistencia de polarización de electrodo de las diferentes celdas analizadas en atmósferas humedecidas de hidrógeno puro (a), 10% H_2 en argón (b) y 10% CH_4 en argón (c). Configuración Arrhenius de los datos. Las líneas de conexión entre los puntos sirven como ayuda visual.	276
Figura 6.8. Energía de activación asociada a la resistencia de polarización de electrodo de los compuestos $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ (a), $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ (b), $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (c), $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (d), $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (e) y $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ reducido a 800 $^\circ\text{C}$ (f).	277
Figura 6.9. Diagrama de Nyquist para diferentes composiciones de ánodo de celdas simétricas reducidas inicialmente a 900 $^\circ\text{C}$ operando en hidrógeno puro húmedo al 3% a 750 $^\circ\text{C}$. Los valores en el gráfico se corresponden con el logaritmo de la frecuencia del valor de impedancia resaltado.	279
Figura 6.10. Micrografías TEM de las partículas del material $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ reducido a dos temperaturas distintas: 900 (a) y 800 $^\circ\text{C}$ (b). El valor del tamaño de partícula medio se indica en cada micrografía.	280
Figura 6.11. Diagramas de Nyquist de los espectros obtenidos a 750 $^\circ\text{C}$ en hidrógeno húmedo de dos ánodos de composición $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ inicialmente reducidos a dos temperaturas diferentes. Los valores en el gráfico se corresponden con el logaritmo de la frecuencia del valor de impedancia resaltado.	280
Figura 6.12. Diagramas de Nyquist de los espectros de la misma celda (ánodo $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ reducido inicialmente a 900 $^\circ\text{C}$) cuando se diluye la corriente de hidrógeno obtenidos a dos temperaturas diferentes: 700 (a) y 800 $^\circ\text{C}$ (b). Los valores en el gráfico se corresponden con el logaritmo de la frecuencia del valor de impedancia resaltado.	282

Figura 6.13. Conversión de metano obtenida a diferentes temperaturas y para diferentes ratios de vapor/metano para el material $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ en un reactor de lecho fijo según la temperatura de operación (a) y a 900 °C durante 600 minutos de operación continuada (b).283

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1. Descripción de las diferentes características de las celdas de combustible \square . El rendimiento global se cuantifica tomado en consideración la generación de electricidad mediante sistemas híbridos de turbinas.....	17
Tabla 4.1. Factor de tolerancia de Goldschmidt para los diferentes materiales en base al radio iónico del elemento M en coordinación 12 y estado de oxidación +3 (para el Ba es +2), considerando constantes los estados de oxidación del Fe^{+3} y Co^{+3} en su bajo espín.....	103
Tabla 4.2. Coeficientes de expansión térmica para las composiciones fabricadas (600-1100 °C) y otras de referencia ^[44] (30-1000 °C) marcadas con *	108
Tabla 4.3. Listado de las 25 composiciones sintetizadas conforme al diseño experimental, su nomenclatura en el texto y la cantidad de elementos en la posición M (designación).....	120
Tabla 4.4. Listado de las composiciones sintetizadas, su nomenclatura, el valor del radio iónico medio en la posición A (r_A) y el parámetro de red seudocúbico (a').....	133
Tabla 4.5. Listado de las composiciones sintetizadas, su nomenclatura, radio iónico promedio y parámetro de red seudocúbico	154
Tabla 4.6. Listado de las composiciones sintetizadas, su nomenclatura, el radio iónico promedio de la posición A (r_A) y el valor del parámetro de red seudocúbico (a').....	166
Tabla 5.1. Parámetros cristalográficos de los compuestos sintetizados y radio iónico del elemento M^{+3} de la composición $MBaCo_3ZnO_7$	222
Tabla 6.1. Composiciones de las cromitas sintetizadas.....	261

LISTADO DE ECUACIONES

Ecuación 1.1. Descripción de la eficiencia de un sistema	14
Ecuación 1.2. Eficiencia de un sistema de combustión según el ciclo de Carnot	14
Ecuación 1.3. Eficiencia de una celda de combustible según la termodinámica de la reacción	14
Ecuación 1.4. Equivalencia del trabajo generado con la reacción química con el trabajo eléctrico de la reacción electroquímica.....	15
Ecuación 1.5. Potencial de celda a circuito abierto de una celda de combustible (ecuación de Nernst).....	15
Ecuación 1.6. Reacción global de las celdas de combustible operando con hidrógeno.	24
Ecuación 1.7. OCV para la reacción de formación de agua en una celda de combustible alimentada con hidrógeno	24
Ecuación 3.1. Energía de enlace del electrón fotoemitido, según la correspondiente a los fotones, la energía cinética del electrón y la función de trabajo del equipo	74
Ecuación 3.2. Fórmula para calcular la conductividad de un material a partir de la resistencia de un espécimen denso en forma de prima tetragonal de dimensiones l, a y b.....	76
Ecuación 3.3. Voltaje de una celda de combustible dependiente de las limitaciones presentes durante el funcionamiento de la misma.....	81
Ecuación 4.1. Factor de tolerancia de Goldschmidt	102
Ecuación 4.2. Factor octaédrico.....	102
Ecuación 4.3. Posibles reacciones de reducción de los elementos hierro y cobalto responsables de la expansión química. Notación de Kröger-Vink \square ..	107
Ecuación 4.4. Fórmula matemática del elemento de fase constante.....	125
Ecuación 4.5. Fórmula matemática para calcular la capacitancia equivalente de una combinación en paralelo de un resistor y un elemento de fase constante	125
Ecuación 4.6. Fórmula matemática del elemento Gerischer	126

Ecuación 4.7. Fórmula matemática del elemento Adler-Lane-Steele	129
Ecuación 4.8. Relación matemática entre los parámetros del elemento Gerischer y los del modelo propuesto por Adler-Lane-Steele.....	130
Ecuación 4.9. Propiedades de la reacción superficial y de la difusión a partir de los parámetros de la ecuación del elemento Gerischer	130
Ecuación 4.10. Desarrollo matemático del producto de los pseudocoefficientes del elemento de Gerischer	175
Ecuación 5.1. Relación potencial de la resistencia de polarización de electrodo con la presión parcial de oxígeno	241

Resumen

Resum

Summary

RESUMEN

Las celdas de combustible de óxido sólido (cuyo acrónimo en inglés es SOFC) son dispositivos energéticos capaces de convertir la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica. Esto las dota de unas eficiencias eléctricas muy elevadas, que pueden llegar a ser del 80% si se aprovecha su calor residual de alta calidad mediante turbinas. Además, son capaces de funcionar con una gran variedad de combustibles: hidrógeno, gas natural, gas de síntesis, etanol, metanol, etc. Sin embargo, para su inserción en la cadena de producción energética, su temperatura de funcionamiento debería disminuir al rango de 500-700 °C sin que se redujeran las densidades de potencias eléctricas generadas.

Las SOFC convencionales se basan en la conducción de iones oxígeno de su electrolito, que separa la reacción de combustión del combustible en sus semi-reacciones electroquímicas, generando de este modo la energía eléctrica directamente. Al disminuir la temperatura de operación en este tipo de SOFC, con electrolitos (o membranas) delgados e hidrógeno como combustible, la principal limitación de funcionamiento se centra en la activación y reducción del oxígeno que tiene lugar en el electrodo denominado cátodo. Por otro lado, el empleo de otros combustibles basados en carbono no es compatible con los materiales de ánodos actualmente utilizados.

Por tanto, es necesario el desarrollo de nuevos cátodos con mejoradas propiedades electrocatalíticas para la reducción de oxígeno a menores temperaturas, cuyas propiedades termo-mecánicas sean compatibles con las del resto de componentes de la celda, y la obtención de ánodos capaces de funcionar con combustibles basados en carbono.

La combinación conjunta de varios lantánidos y bario en la estructura perovskita $(La_1Pr_pSm_sBa_b)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ ha permitido obtener compuestos con resistencias de polarización de electrodo significativamente menores que las mostradas por el cátodo del estado de la técnica $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ en el rango de temperaturas 450-650 °C. La mejora en la activación y difusión del oxígeno de estos materiales se ha asociado a procesos cooperativos que derivan de la combinación conjunta de dos o tres elementos en la misma posición de la estructura cristalina. Los resultados confirman que el aumento de intercambio superficial y de difusión del oxígeno son los responsables del incremento de la electrocatálisis de estos cátodos con

múltiples elementos. Las composiciones $\text{La}_{0.2175}\text{Pr}_{0.2175}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ o $\text{Pr}_{0.435}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, que ofrecen valores de resistencia de polarización de 80 y 190 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 650 °C respectivamente, se proponen como cátodos prometedores de celdas de combustible de óxido sólido que operen a temperaturas intermedias.

El estudio electroquímico realizado en estructuras cristalinas basadas en swedenborgitas $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$ con Y, Er y Tb en la posición M, reveló una actividad para la activación de oxígeno comparable a la del cátodo $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ en el rango de 500-650 °C: los valores de resistencia de polarización de electrodo obtenidos a 650 °C para los compuestos $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ e $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ fueron 0.46 y 1.29 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivamente. La compatibilidad térmica de los cátodos con el resto de los materiales de la celda se puede mejorar utilizando los compuestos basados en $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$. Concretamente, para el compuesto $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$, el valor del coeficiente de expansión térmica se calculó en $9.45\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el rango de 25-900 °C, casi la mitad que el del compuesto $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$. Además, la estabilidad química del compuesto $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ con el material de electrolito $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ y su tolerancia al CO_2 lo hacen un buen candidato para su aplicación como cátodo de celdas de combustible de óxido sólido, con una degradación de $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$.

La activación electrocatalítica de metano se ha podido conseguir en perovskitas de composición $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$. Estos compuestos han mostrado ser estructuralmente estables en condiciones reductoras y tras ciclados redox. El contenido en níquel que minimiza la resistencia de polarización de estos electrodos está cercano al 10% molar. Así, la composición $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ ha mostrado los menores valores de resistencia de polarización y energía de activación en el rango de 650 a 900 °C, tanto en hidrógeno como en metano. La formación de nanopartículas de níquel metálico en la superficie del ánodo reducido es responsable de la mejora de las reacciones superficiales de activación del combustible. La disminución de la temperatura inicial de reducción, en compuestos con un contenido bajo de níquel permite obtener una mayor dispersión de nanopartículas más pequeñas que mejoran los procesos superficiales. La posible formación de coque en los centros activos de níquel, que limitaría el funcionamiento del ánodo, se podría eliminar con la regeneración del electrodo los mismos mediante un proceso de oxidación. Esta re-oxidación del electrodo permite reincorporar las nanopartículas de níquel metálico a la

estructura cristalina. Del mismo modo, se ha comprobado la capacidad de reformado de metano con vapor de este tipo de compuestos electrocatalíticos regenerables, obteniéndose un 30% de conversión de metano a 900 °C.

RESUM

Les cel·les de combustible d'òxid sòlid (l'acrònim de les quals en anglès és SOFC) són dispositius energètics capaços de convertir l'energia química d'un combustible directament en energia elèctrica. Això les dota d'unes eficiències elèctriques molt elevades, que poden arribar a ser del 80% si s'aprofita la calor residual d'alta qualitat mitjançant turbines. A més, són capaces de funcionar amb una gran varietat de combustibles: hidrogen, gas natural, gas de síntesi, etanol, metanol, etc. No obstant això, per a la seua inserció en la cadena de producció energètica, la seua temperatura de funcionament hauria de disminuir al rang de 500-700 °C, sense que es reduïren les potències elèctriques generades.

Les SOFC convencionals es basen en la conducció d'ions oxigen del seu electròlit, que separa la reacció de combustió del combustible en les seues semireaccions electroquímiques, generant d'aquesta manera l'energia elèctrica. En disminuir la temperatura d'operació en aquest tipus de SOFC, amb electròlits (o membranes) fins i hidrogen com a combustible, la principal limitació de funcionament es centra en l'activació i reducció de l'oxigen que té lloc en l'elèctrode anomenat càtode. D'altra banda, la utilització de combustibles basats en carboni no és compatible amb els materials d'ànode actualment emprats.

Per tant, és necessari el desenvolupament de nous càtodes amb millorades propietats electrocatalítiques per a la reducció d'oxigen a menors temperatures, les propietats termomecàniques dels quals siguin compatibles amb les de la resta de components de la cel·la, i l'obtenció d'ànodes capaços de funcionar amb combustibles basats en carboni.

La combinació conjunta de diversos lantànids i bari en l'estructura perovskita $(La_1Pr_pSm_sBa_b)_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ ha permès obtenir compostos amb resistències de polarització d'elèctrode menors que les del càtode de l'estat de la tècnica $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ en el rang de temperatures 450-650 °C. La millora en l'activació i difusió de l'oxigen d'aquests materials s'ha associat a processos cooperatius que deriven de la combinació conjunta de dos o tres elements en la mateixa posició de la xarxa cristal·lina. Els resultats confirmen que l'augment de l'intercanvi superficial i de la difusió de l'oxigen són els responsables de l'increment de l'electrocatalisi d'aquests càtodes amb múltiples elements. Les composicions $La_{0.2175}Pr_{0.2175}Ba_{0.145}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ o

$\text{Pr}_{0.435}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, que ofereixen valors de resistència de polarització de 80 i 190 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 650 °C respectivament, es proposen com a càtodes prometedors de cel·les de combustible d'òxid sòlid que operen a temperatures intermèdies.

L'estudi electroquímic realitzat en estructures cristal·lines basades en swedenborgites $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$, amb Y, Er i Tb en la posició M, va revelar una activitat per a l'activació d'oxigen comparable a la del càtode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ en el rang de 500-650 °C: els valors de resistència de polarització d'elèctrode obtinguts a 650 °C per als compostos $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ i $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ foren 0.46 i 1.29 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivament. La compatibilitat tèrmica dels càtodes amb la resta dels materials de la cel·la es pot millorar utilitzant els compostos basats en $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$. Concretament, per al compost $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$, el valor del coeficient d'expansió tèrmica es va calcular en $9.45\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el rang de 25-900 °C, gairebé la meitat que el del compost $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$. A més, l'estabilitat química del compost $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ amb el material d'electròlit $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ i la seua tolerància al CO_2 el fan un bon candidat per a la seua aplicació com a càtode de cel·les de combustible d'òxid sòlid, amb una degradació d'1 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$.

L'activació electrocatalítica de metà s'ha pogut aconseguir en perovskites de composició $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$. Aquests compostos han mostrat ser estructuralment estables en condicions reductores i després de processos de ciclatge redox. El contingut en níquel que minimitza la resistència de polarització d'aquests elèctrodes està proper al 10% molar. Així, la composició $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ ha mostrat els menors valors de resistència de polarització i energia d'activació en el rang de 650 a 900 °C, tant en hidrogen com en metà. La formació de nanopartícules de níquel metàl·lic a la superfície de l'ànode reduït és responsable de la millora de les reaccions superficials d'activació del combustible. La disminució de la temperatura inicial de reducció, en compostos amb un contingut baix de níquel permet obtenir una major dispersió de nanopartícules de menor mida que milloren els processos superficials. La possible formació de coc en els centres actius de níquel, que limitaria el funcionament de l'ànode, es podria eliminar amb la regeneració de l'elèctrode mitjançant un procés d'oxidació. Aquesta reoxidació de l'elèctrode permet reincorporar les nanopartícules de níquel metàl·lic a l'estructura cristal·lina. De la mateixa manera, s'ha comprovat la capacitat de reformat de metà amb vapor d'aquest tipus de compostos electrocatalítics regenerables, obtenint-s'hi un 30% de conversió de metà a 900 °C.

SUMMARY

Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are energy devices that can convert the chemical energy of a fuel directly into electrical energy. This gives them very high electrical efficiencies, which can rise up to 80% when using its high-quality waste heat in turbines. They can work using different fuels, like hydrogen, natural gas, synthesis gas, ethanol, methanol, etc. However, in order to play a role into the energy production chain, operating temperature should decrease to the range of 500-700 °C, without reducing the generated electric power.

The conventional SOFC are based on the oxygen ion conduction of the electrolyte, which separates the fuel combustion reaction in the electrochemical half-reactions, thereby generating electrical energy. By lowering the operating temperature in this type of SOFC, with thin electrolytes (or membranes) and hydrogen as fuel, the main operation limitation focuses on the oxygen activation and reduction that occurs at the electrode so-called cathode. On the other hand, usage of other carbon-based fuels is incompatible with the actually used anode materials.

It is therefore necessary to develop new cathodes with improved electrocatalytic properties for oxygen reduction at lower temperatures, whose thermo-mechanical properties are compatible with the other components of the cell, and to obtain anodes capable of working with carbon-based fuels.

The combination of several lanthanides and barium in the perovskite structure $(\text{La}_i\text{Pr}_p\text{Sm}_s\text{Ba}_b)_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ has generated compounds with electrode polarization resistances lower than the state-of-the-art $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ cathode in the 450-650 °C temperature range. The improvement in oxygen activation and diffusion of these materials has been associated with cooperative processes derived from the combination of two or three elements in the same position of the crystal structure. The results confirm that the increase of oxygen surface exchange and oxygen diffusion are responsible for the increase in the electrocatalysis of these cathodes with multiple elements. The compositions $\text{La}_{0.2175}\text{Pr}_{0.2175}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ or $\text{Pr}_{0.435}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ offering polarization resistance values of 80 and 190 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ at 650 °C respectively, are proposed as promising cathodes for solid oxide fuel cells operating at intermediate temperatures.

The electrochemical studies carried out in crystal structures based on swedenborgites $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$, with Y, Er and Tb in the M position, revealed an activity for oxygen activation comparable to the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ cathode in the 500-650 °C range: electrode polarization resistance values obtained at 650 °C for $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ and $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ compounds were 0.46 i and.29 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectively. Better thermal compatibility of cathodes with the rest of the cell materials could be achieved by means of using $\text{MBaCo}_3\text{ZnO}_7$ -based compounds. Specifically, for the $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ compound, the thermal expansion coefficient was estimated as $9.45\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the range 25-900 °C, almost half that of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ compound. Furthermore, chemical compatibility of the $\text{TbBaCo}_3\text{ZnO}_7$ compound with the $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte material and its CO_2 -tolerance make this material a good candidate as solid oxide fuel cell cathode, with a $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$ degradation.

The electrocatalytic methane activation is achieved with $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ perovskites. These compounds have shown to be structurally stable under reducing conditions and after redox cycling. The nickel content which minimizes the polarization resistance of these electrodes is close to 10% mol. Thus, the composition $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ has shown the lowest polarization resistance and activation energy values in the 650-900 °C range, both under hydrogen and methane. The formation of metallic nickel nanoparticles on the surface of the anode is responsible for the improvement of the surface reactions for fuel activation. The decrease in the initial reduction temperature in compounds with a low content of nickel allows to obtain a greater dispersion of nanoparticles smaller in size that improve the surface processes. The possible coke formation on the nickel active sites, which would limit the anode operation, could be eliminated with the regeneration through an oxidation process. This re-oxidation of the electrode permits the metallic nickel nanoparticles to be re-incorporated into the crystal structure. Additionally, methane steam reforming has been performed using this type of electrocatalytic and regenerative compounds, achieving 30% methane conversion at 900 °C.

Gràcies

AGRAÏMENTS – AGRADECIMIENTOS – ACKNOWLEDGEMENTS

És difícil començar a agrair a la gent les seues accions perquè se sol establir la importància dels agraïts per ordre d'aparició. No obstant això, el que vaig a fer tot seguit és donar les gràcies cronològicament (més o menys), perquè cada moment té la seua importància i els seus protagonistes.

És clar que els primers que han de ser esmentats en estes línees són els meus pares, Conchín i Vicente, tant per cronologia com, en este cas amb més raó, per importància. Ells han sigut els qui han permès que jo estudiara i que em dedicara únicament i exclusiva a esta “feina”, com bé ells em deien, els qui estaven per a solucionar els dubtes i animar-me a ser constant, els qui permeteren que puguera viure l'experiència Erasmus i Leonardo, fora de València, on he estat des de menut i d'on no m'havia mogut fins al moment. En este tram temporal i d'importància també juga un paper molt important ma germana Conchín: espill on mirar-me, confessora, assessora i influència professional.

La experiencia de trabajar en un centro (de investigación) extranjero me permitió conocer al que hoy es (y será) mi director de tesis: Jose. A Jose le agradezco la dedicación y la paciencia que tuvo en Jülich conmigo. Dedicación para buscarme alojamiento, negociar el sueldo (el primero!), las vacaciones, los envíos, el transporte... Y paciencia para enseñarme. Enseñarme el centro, las instalaciones, la metodología experimental, la conducción mixta, las perovskitas, los elementos de la tabla periódica del grupo de los lantánidos, las macros, alemán, las *Frikadellen*, los carnavales de Maastrich... También le doy las gracias por su oferta para realizar la tesis junto a él, en una nueva línea, en un nuevo laboratorio, en la Universidad donde empecé mi carrera (de fondo). Debo agradecerle los consejos, las directrices y la metodología científica obtenida, que ha permitido que las cosas salgan (casi siempre) “con la minga”, pese a que “el fútbol sea así”. Además de la confianza que depositó en mí, la oportunidad de asistir a congresos y de redactar y corregir artículos. Y de su puerta del/de los despacho(s) siempre abierta.

I am very grateful to Willi who gave me so good work environment and best advices during (and after) the time I spent at Forschungszentrum Jülich. As well, I should mention the help of Buchkremer. My time in Jülich was plenty of new experiences both alone (few times) and in a good company. There I spent good time and I cannot forget the time I shared with Kiki, Geroge, Nati, Xabi,

Jean Bernard, Cecile, Thomas, Andreas, Moa, Oliver, Stefan, Josef, Volka, Vincent, Sven, Andrea...

Los inicios no son fáciles, y menos cuando no tienes ni idea de cómo funciona el ITQ (del cual había oído hablar durante la carrera de Ingeniería Química pero que no sabíamos nada más) y te “destinan” al cubo, a la segunda planta compartiendo laboratorio con Joan y su detector de CO: “«¿Tenemos que salir?» «¡No, es sólo hidrógeno!»”. En la primera planta, Cristina y Gaona con sus soluciones para todo. En el bunker, Isi y Natalia conocedores del funcionamiento del ITQ y de la cantidad de llaves, tuercas y tubos que se pueden llegar a utilizar en un reactor, sin poder ver la luz del sol. Ya parecía estar adaptado a los paseos cubo-ITQ, al silencio del cubo cuando era tarde por la tarde, a la facilidad con la que los fusibles saltaban, a las impedancias (¿?).

Pero el traslado al edificio naranja (ahora llamado 6C) implicó un nuevo cambio: nuevo laboratorio y nuevos métodos de búsqueda de materiales, logística y procedimientos. Entonces alguien me tendió la mano desinteresadamente: Raquel. Gracias de todo corazón por dejarte el alma ayudándome (y no sólo a mí): si no lo sabe te busca al que sí, aunque tenga que dejar de poner esa reacción de nanopartículas con carbamatos y esas cosas “químicas” con nombres imposibles. Y gracias por los “¿Fumamos?”, y por las charlas, y las disertaciones, y los paseos, y las risas, y tu sinceridad, y los desahogos... espero que en algo haya podido ayudarte... y que la fama no te consuma, Rocky!

Gracias también por presentarme a Clara... aunque bueno, contando las veces que actué de clip de Office, no sé ;)... Pero también ha tenido que aguantar mis divagaciones y resoplidos y dudas y quejas y tener que invitarme a su boda... gracias Clara.

I durant els inicis i el canvi entre un laboratori i altre els que hagueren de sofrir la meua desorientació foren Manolo, Pedro i Isabel Millet, allà en combinatòria, “antiga combinatòria”, el que vol dir que ja han passat alguns anys. Y Isabel Minuesa, que fabricaba composiciones con “ayuda” del robot sin que yo pudiera explicarle para qué: tampoco lo tenía claro entonces.

Pot ser en eixa fase és quan començaren els cursos de Doctorat, els tràmits, els passejos a rectorat/departament... i l'aparició dels meus “àngels de la guarda”

de la tesi: Dolo i Cristina amb la inestimable ajuda d'Inés. Què hauria sigut de la meua matrícula sense elles? Ja m'hagueren tirat fa temps de la UPV... i això que intentàrem arribar a la clau de la paradoxa "becari UPV-taxes de matrícula": la vice-rectora d'Innovació (què mai ens va rebre). Ni tampoc ens vam poder escapar del curs (¿?) de riscos... però de tràmits ni un m'he perdut. Una part d'esta tesi es gràcies a vosaltres.

Al inicio no pudo ser, pero al final pudimos formar el equipo de fútbol7: ascenso de categoría incluido (cuando yo ya no jugaba... todo cuadra). Hicimos buenos partidos, "pachangas" y alguna fiestecilla también. Onofre, Ángel, Miguel, Sergio, Javi, Andrés, Gonzalo, Marcelo, Salva, Isi, Diego... un abrazo.

El tesón de Jose y los proyectos concedidos hacían necesaria la incorporación de más gente... entonces "engañé" a Sonia para que se viniera al ITQ, dejando su tranquila azulejera para pasar a la "agitada" investigación. Y la cosa funcionó, tanto que la jefa del laboratorio es ella; pero ningún problema: son muchos años, desde 1999 (sí, sí). Compañera y amiga: qué bueno que volvimos a coincidir.

Ahora pierdo el orden de aparición en los créditos de esta tesis, pero aquí están: el resto del gallinero...

Y entonces apareció mi "hermanica" paradójica viajera en el tiempo... ¿o era yo? No sé. La cuestión es que sin conocernos, ya nos conocíamos, ¿verdad María B?. Y eso se nota. Además somos (por siempre jamás) compañeros de "escritorio" pese a tu elevada entropía. Menudo par... "qué brutico" me decías, pero de risa te partías (¿recuerdas? ¿hablar en verso??)... ¡Madre mía! ¿Y los murcianos? (*no coment*). Un placer el coincidir contigo, y haber conocido a Sergio. Disfruta de tu vespa.

¿Y nuestra primera incorporación post-doc? ¡Una asturiana que parla català! ¡Pues no ha recorrido mundo Cecilia, pese a su juventud, incluso en autobús! Claro, al ser cuarto cubana, pues se nota... que hasta el orangután sabe hacer... Hemos reído mucho (y hemos llorado algo) pero la botella de sidra siempre estaba llena: sea lo que sea, ella se lo echa a la espalda y al final, el resultado, sale. Tantas mudanzas, pero más cabanyalera que yo... Me queda pendiente la visita norteña a Noreña, no me olvido. Ni de las noticias mañaneras comentadas (en estéreo) con tu amiguita María B, ni de mi canción...

Sé que coincidimos antes en el tiempo pero nuestros comienzos fueron difíciles, ¿verdad Sandra J?... no acabábamos de rodar bien... pero eso pasó, afortunadamente. Con ese “panamericano” que nos iba a matar de un susto; pero ¿sabes? con el mismo gusto musical... ¡viva el Gallo Máximo! Y menudas peleas con las dichosas cromitas. ¿Y el paquete perdido? ¿Y aguantarme a mí? Al final lo conseguimos: laboral y personalmente.

María F también ha tenido que soportar mis divagaciones y lecciones/*chapas*. Incorporación silenciosa, vieja conocida (no de edad sino en el tiempo) allá por los inicios de la Ingeniería Química y con facilidad para reír. Esas charlas a última hora, antes de irte: qué buenas eran para desahogarnos ¿eh?. Un placer haberte conocido (y a Alejandro) como no pude durante la carrera y una lástima que el tiempo compartido fuera tan corto.

¡Gracias chicas por estos buenos momentos!

Què haguera sigut de la meua carrera de jugador de pàdel sense Francis? I del València sense les nostres tertúlies esportives? I la *Prima*? I alguna bufera que altra! Encara hem fet més lliga que des de la carrera! Gràcies per compartir bons berenars (no contem les galetes de cartró) i els clàssics estrela:...“¡aquí, en el columpio!”

Gracias por vuestra paciencia: componentes de taller (Paco, Jose, Javi P, Ricardo, Juan), de informática/electrónica (Javi Z, Javi H, M^a José, Vicente), de caracterización (Maribel, Amparo, Rosa, José Luis, Patricia, Adelina) y de administración/gerencia (Mónica, Macu, Inma), Agustín...

No quisiera dejar de mencionar a Juanjo (que tanto le gusta el “xiquet de Benicalap” y Emery), Pilar y Laura N (compañeras de laboratorio), Eva y Eva (vecinas de laboratorio), Laura A y Marisa (y sus PFCs), Eliner, José Carlos, Johnny, Carmen, Tania (por su ayuda y las inquietudes compartidas al final de la tesis), Raquel Montón, Canijo, Francesc, Pablo, Víctor, Ruth, María y Susi (tan pacientes con mis catalizadores higroscópicos), Vicenta y Vicente (“el hombre del tiempo”), Agustín, V. Fornés, Amparo Mifsud, Agustín M, Fernando Rey, A. Chica, Miguel Ángel Miranda, José Manuel López-Nieto, Herme y Avelino.

La etapa experimental finalizó en Londres, donde varios han sido los que debo agradecer su tiempo: John (por permitir la estancia y las discusiones científicas), Mónica Burriel (por sus lecciones y paciencia), Albert (gràcies per

l'ajuda prestada per a la supervivència londinenca), Ainara, Fred, Flo, Mau, Stuart, Laura, Lydia, Matt, Soona, Thithirat, Alan, Stephen...

No quisiera acabar sin nombrar a alguien que no sólo ha cambiado mi vida, sino que ella ES mi vida: Sandra. Has soportado que llegara a altas horas de la noche desde el laboratorio (y de alguna fiesta), que tuviera que ir el fin de semana al ITQ, los viajes por los congresos y reuniones, las presentaciones en inglés... y nunca me has puesto un pero, más bien al contrario siempre a mi lado, siempre animando, siempre apoyado... tanto es así que hoy, desde donde escribo estos agradecimientos lejos de ti, te siento a mi lado. ¡MUCHAS GRACIAS! ¡TAM!

Puertollano (Ciudad Real), Septiembre 2011

... perquè era cert que tots som uns satèl·lits!

