



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CMCuO PARA SU APLICACIÓN EN LA
FABRICACIÓN DE ÁNODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO
DEL TIPO CARBÓN - AIRE

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA

ELIANA CAROLINA FUENTES MENDOZA

PROFESOR GUÍA:

DR. MELANIE COLET LAGRILLE

PROFESOR CO GUÍA:

DR. FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

DR. TOMAS VARGAS VALERO

DR. ALI AKBARI FAKHRABADI

SANTIAGO DE CHILE

2020

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE:

Magister en Ciencias de la Ingeniería, Mención Química

POR: Eliana Carolina Fuentes Mendoza

FECHA: 06/07/2020

PROFESORA GUIA: Melanie Colet Lagrille

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CMCuO PARA SU APLICACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE ÁNODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO DEL TIPO CARBÓN-AIRE

Se sintetizaron nanopartículas de ceria dopada con cobre y molibdeno (CMCuO) mediante el método de combustión convencional y variaciones de este, con dos concentraciones: 10 %p/p Cu - 10 %p/p Mo (CMCuO10) y 5 %p/p Cu - 5 %p/p Mo (CMCuO5). Se calcinó el material sintetizado a diferentes temperaturas entre 600 y 850°C: la cristalinidad del CMCuO aumenta al aumentar la temperatura de calcinación y a partir de los 700 °C se generan fases secundarias de cobre y molibdeno, por lo cual se propusieron los 650 °C como la temperatura de calcinación óptima. Adicionalmente, se observó que la estructura cristalina no se ve afectada por el contenido de metal; sin embargo, se detectó un posible límite de solubilidad de dopantes en la estructura de la ceria cercano al 5 %p/p.

La compatibilidad de CMCuO con materiales típicos de electrolito (ceria y circonita dopada con itria) fue corroborada al someter mezclas de estos materiales a 800 °C en ambiente reductor, no observándose la formación de fases aislantes en DRX. Además, se midió su conductividad eléctrica en el intervalo de temperatura de 550 a 800 °C mediante el método de las cuatro puntas, siendo la máxima conductividad eléctrica obtenida para el CMCuO5 (preparado por un método de combustión y filtración) igual a 0.257 S cm^{-1} a 750°C.

Considerando sus propiedades físicas y químicas, el CMCuO5 filtrado fue seleccionado como material de ánodo para la fabricación de una celda de combustible de óxido sólido con electrolito de circonita dopada con itria (YSZ) y cátodo de lantano-estroncio-manganato (LSM) – YSZ, usando hidrógeno húmedo como combustible. El potencial de circuito abierto obtenido a 800°C fue de 1,03 V y la máxima densidad de potencia eléctrica fue de 69 mW cm^{-2} a una densidad de corriente de 130 mA cm^{-2} y un potencial de celda de 0.5 V.

*Dedicado a mi madre Meredith Mendoza.
Te dejaré de extrañar cuando nos volvamos a encontrar.*

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi tutora Melanie Colet por su apoyo incondicional y su paciencia durante este largo proceso, gracias por entender mis prioridades y por su empatía en los momentos más difíciles y especialmente gracias por creer en mi, exigirme más de lo que yo creía que podía dar y por enseñarme que siempre se puede lograr una mejor versión.

Quiero agradecer a mi madre, a quien dedico este y todos mis futuros logros, gracias por apoyarme siempre, por creer que puedo ser presidente en la mañana y viajar a la luna en la tarde si así me lo propongo, gracias por tu amor incondicional y desmedido, gracias por darme el mejor ejemplo y porque gracias a ti el cielo tiene un significado especial. Gracias a mi padre por heredarme el amor por la academia y por enseñarme a ser disciplinada y responsable.

Gracias a mis hermanas de sangre Lili y Nata porque son un motivo para seguir luchando, gracias por su paciencia y por ser mis mayores fans, gracias por las risas y lágrimas compartidas, gracias su cercanía incluso en la distancia. Gracias a mi hermana de vida Agus porque me ha brindado su apoyo en el momento más difícil de mi vida, por compartir conmigo su familia, amigos y vida y por hacerme ver que *shastá Boluda*.

Gracias a la familia Jarpa Nuñez por recibirme como una hija durante mi estadía en Chile, gracias por ser un hogar lejos de mi hogar. Gracias a la familia Affonso Peyre por tratarme como un miembro de la familia, por hacerme tía y por llenarme de amor cuando más lo necesito. Gracias a la Familia Loyola Campos por ser la primera mano amiga en mi llegada a Chile y por hacerme sentir bienvenida y querida.

Quiero agradecer a mi mentor Carlos Sanchez porque fue gracias a su forma de enseñar que me interesé por la electroquímica, gracias por no sacarme a patadas del laboratorio a pesar de las explosiones y accidentes. Agradecimientos especiales a mi alma mater, la Universidad Nacional de Colombia por brindarme las herramientas necesarias para enfrentarme a grandes retos. Gracias también a la Universidad de Chile por brindarme la oportunidad de seguirme formando como profesional. Gracias además a CONICYT por el apoyo económico brindado a través del Proyecto Anillo AMC170003.

Tabla de contenido

1. Introducción	2
1.1 Gasificación	6
1.2 Celdas de combustible	8
1.3 Materiales de ánodos para sistemas integrados gasificación – <i>SOFC</i>	11
1.4 Objetivos del proyecto	12
2. Marco teórico	15
2.1 Celdas de combustible	15
2.1.1 Origen de las celdas de combustible.....	16
2.1.2 Operación de las celdas de combustible	20
2.1.3 Tipos de celdas	21
2.1.3.1 Celdas de combustible alcalinas (<i>AFC</i>)	21
2.1.3.2 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (<i>PEMFC</i>).....	22
2.1.3.3 Celdas de combustible de metanol directo (<i>DMFC</i>).....	22
2.1.3.4 Celdas de combustible de ácido fosfórico (<i>PAFC</i>).....	23
2.1.3.5 Celdas de combustible de carbonato fundido (<i>MCFC</i>).....	23
2.1.3.6 Celdas de combustible de óxido sólido (<i>SOFC</i>)	24
2.2 Celdas de combustible de óxido sólido.....	25
2.2.1 Operación y funcionamiento	26
2.2.2 Diseños de celdas de combustible de óxido sólido.....	28
2.2.2.1 Diseño tubular.....	28
2.2.2.2 Diseño planar	29
2.2.3 Componentes y materiales de celdas de combustible de óxido sólido	31
2.2.3.1 Electrolito.....	31
2.2.3.2 Cátodo	37
2.2.3.3 Ánodo.....	42
2.3 Sistemas integrados de generación de energía: gasificación- <i>SOFC</i>	47
2.4 Ánodos para sistemas integrados: gasificación- <i>SOFC</i>	51
3. Metodología experimental.....	54
3.1 Síntesis de nanopartículas de CMCuO	54
3.2 Caracterización de nanopartículas de CMCuO.....	56

3.2.1	Morfología de nanopartículas de CMCuO	57
3.2.2	Caracterización de la estructura cristalina de CMCuO	58
3.2.3	Estabilidad térmica de CMCuO.....	59
3.2.4	Composición química de CMCuO	60
3.2.5	Compatibilidad de CMCuO con materiales de electrolito.....	61
3.3	Fabricación de pellets densos de CMCuO.....	61
3.4	Medición de conductividad eléctrica de CMCuO.....	61
3.5	Fabricación de celda de combustible de óxido sólido con ánodo basado en CMCuO.....	64
3.6	Curvas de polarización de celda de combustible de óxido sólido con ánodo basado en CMCuO.....	65
4.	Resultados y discusión	68
4.1	Morfología de CMCuO.....	68
4.2	Estructura cristalina de CMCuO.....	71
4.3	Estabilidad térmica de CMCuO.....	77
4.4	Composición química de CMCuO.....	80
4.5	Compatibilidad de CMCuO con materiales de electrolito.....	81
4.6	Conductividad eléctrica de CMCuO.....	82
4.6.1	Conductividad eléctrica de CMCuO10 y CMCuO5.....	83
4.6.2	Conductividad eléctrica de CMCuO5 filtrado.....	86
4.7	Curvas de polarización de <i>SOFCS</i> con ánodos basados en CMCuO.....	88
5.	Conclusiones	93

Índice de Figuras

Figura 1 a) Consumo de energía por sector. b) Consumo de energía por tipo de fuente [1]	2
Figura 2 Emisiones mundiales de dióxido de carbono asociadas a la generación de energía [2]	3
Figura 3 Generación de energía en Estados Unidos a partir de biomasa [3]	3
Figura 4 Distribución de generación de energía renovable a nivel mundial [12]	4
Figura 5 Fuentes de generación de energía eléctrica a nivel global [14]	5
Figura 6 Proceso convencional de generación de energía a partir de biomasa [14]	6
Figura 7 Esquema de una <i>SOFC</i>	9
Figura 8 Esquema de la celda de combustible de Grove [32]	16
Figura 9 Diseño de la celda de combustible de Mond y Langer [33]	17
Figura 10 Celda de combustible de Bacon [34]	17
Figura 11 Sección de celda de combustible usada en Géminis V [35]	18
Figura 12 Celda de combustible de Apolo y transbordador espacial [35]	19
Figura 13 Esquema de operación de una celda de combustible con transporte de ion O^{2-} en el electrolito	21
Figura 14 Esquema de una <i>SOFC</i> de diseño tubular [46]	29
Figura 15 Esquema de una <i>SOFC</i> de diseño planar [47]	30
Figura 16 Vacancias de oxígeno formadas por la adición de Y_2O_3 a la estructura cristalina de ZrO_2 [51]	34
Figura 17 Representación cristalográfica de las perovskitas ABO_3 [51]	36
Figura 18 Frontera de triple fase en el cátodo [51]	37
Figura 19 Frontera de triple fase en el ánodo [51]	42
Figura 20 Esquema de compuesto Ni-YSZ	44
Figura 21 Diagrama del método de combustión convencional	55
Figura 22 Diagrama de la modificación 1 – método con evaporación parcial	56
Figura 23 Diagrama de la modificación 2 - método sol-gel	56
Figura 24 Diagrama de la ley de Bragg [81]	59
Figura 25 Celda empleada para medición de conductividad	62
Figura 26 Esquema del método de las cuatro puntas	63
Figura 27 Montaje experimental para medición de conductividad eléctrica	63
Figura 28 Esquema de la celda de combustible de óxido sólido fabricada: a) sección transversal, b) lado del ánodo, c) lado del cátodo	65
Figura 29 Montaje experimental para mediciones de curvas de polarización y de densidad de potencia	66
Figura 30 Micrografías SEM y distribución de tamaño de partículas de $CMCuO_{10}$ sintetizadas por: a) método de combustión convencional, b) método por evaporación parcial y c) método sol-gel, calcinadas a $850^\circ C$	69
Figura 31 Micrografías TEM, patrones SAED y distribución de tamaño de partículas de $CMCuO_{10}$ sintetizadas por el método de combustión convencional, calcinadas a a) $600^\circ C$, b) $650^\circ C$ y c) $700^\circ C$	71
Figura 32 Micrografía HRTEM de $CMCuO_{10}$ calcinado a $600^\circ C$	72
Figura 33 Patrones de difracción de rayos X de $CMCuO_{10}$ calcinado a 600, 650 y $850^\circ C$, CMO_{10} y ceria pura	73

Figura 34 Patrones de difracción de rayos X de CMCuO5 y CMCuO10 calcinados a 650°C	76
Figura 35 Patrón de difracción de rayos X de CMCuO10 filtrado, calcinado a 650°C.....	76
Figura 36 Análisis TGA de CMCuO5 sin calcinar, en nitrógeno y aire	78
Figura 37 Análisis TGA de CMCuO5 calcinado a 650°C, en nitrógeno y aire.....	79
Figura 38 a) Análisis SEM-EDX de CMCuO10, b) Espectro EDX de CMCuO10; calcinado a 650 °C	81
Figura 39 Comparación de patrones de difracción de rayos X de CMCuO10 mezclado con a) YSZ y b) ceria, antes y después de calentarse a 800°C durante 2 horas en H2	82
Figura 40 Conductividades eléctricas de ceria pura, CMO5, CMO10, CMCuO5 y CMCuO10 en aire	85
Figura 41 Gráficas de Arrhenius para: a) CMCuO5 y b) CMCuO10	86
Figura 42 Conductividades eléctricas de CMO5, CMO10, CMCuO5 sin filtrar y CMCuO5 filtrado	87
Figura 43 Gráfica de Arrhenius para CMCuO5 filtrado	88
Figura 44 Micrografía SEM y análisis EDX de la sección transversal de una SOFC antes de las mediciones electroquímicas	89
Figura 45 Comparación de las SOFCs con ánodo basado en CMCuO5 filtrado y CMO: a) curva de polarización, b) curva de densidad de potencia	90
Figura 46 Micrografía SEM y análisis EDX de la sección transversal de una SOFC después de las mediciones electroquímicas	91

Índice de tablas

Tabla 1 Composición elemental de varios tipos de biomasa y carbón [11]	7
Tabla 2 Clasificación y características de celdas de combustible	8
Tabla 3 Propiedades de materiales para cátodo en <i>SOFCs</i> [55].....	38
Tabla 4 Desempeño de sistemas integrados gasificación – <i>SOFC</i>	51
Tabla 5 Concentraciones y volúmenes de soluciones para la síntesis de <i>CMCuO10</i> y <i>CMCuO5</i>	55
Tabla 6 Composición de las tintas de ánodos preparadas	64
Tabla 7 Parámetros de red y diámetros de cristal de <i>CMCuO10</i> calcinado a diferentes temperaturas	75
Tabla 8 Parámetros de red y diámetros de cristal de <i>CMCuO5</i> y <i>CMCuO10</i> , calcinados a 650°C ..	77
Tabla 9 Análisis elemental de <i>CMCuO10</i> a partir de SEM-EDX.....	80
Tabla 10 espesor de los componentes de la <i>SOFC</i> fabricada.....	89

1

Introducción

1. Introducción

El mundo industrializado actual ha causado un acelerado aumento en la demanda de energía eléctrica en los últimos 30 años, promoviendo el consumo masivo de combustibles fósiles para la generación de electricidad en centrales termoeléctricas. La Figura 1. a) representa el consumo energético a nivel mundial de los últimos 30 años y una proyección de los 30 años siguientes; el sector eléctrico consume energía primaria para generar la mayoría de la electricidad que se vende a los sectores industrial, de transporte, residencial y comercial. Se observa que la demanda energética presentó un fuerte incremento a partir de 1990 y que se espera que se mantenga estable en los próximos 30 años. Por su parte, la Figura 1. b) presenta el consumo energético según su fuente en el mismo intervalo de tiempo que la Figura 1.a); se puede observar que las fuentes de energía de mayor demanda son el petróleo y el gas natural, razón por la cual se ha generado una disminución de las reservas mundiales y ha aumentado a su vez el nivel de emisiones de gases de efecto invernadero (principalmente, CO₂(g)). La Figura 2 reporta las emisiones de dióxido de carbono a nivel mundial, asociadas a la producción de energía.

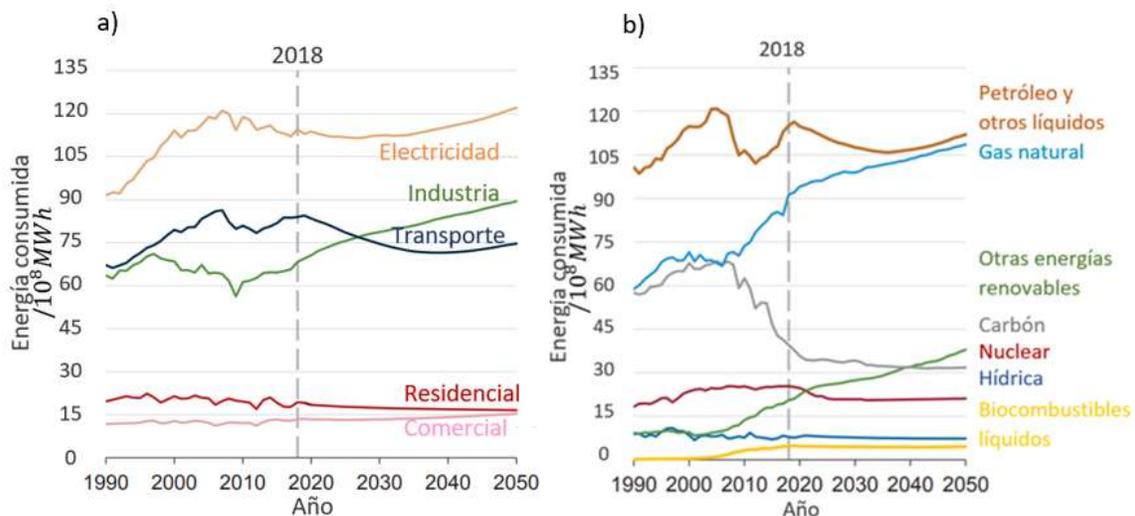


Figura 1 a) Consumo de energía por sector. b) Consumo de energía por tipo de fuente [1]

En vista de lo anterior, con el objetivo de disminuir el impacto ambiental, el uso de fuentes de energía renovables ha tenido un significativo incremento en los últimos años, así

como también lo ha hecho el uso eficiente de la misma para la generación de energía eléctrica con emisiones de gases de invernadero reducidas; ejemplo de ello es el crecimiento de la generación de energía a partir de biomasa que se ha observado en Estados Unidos en las últimas décadas y que se presenta en la Figura 3.

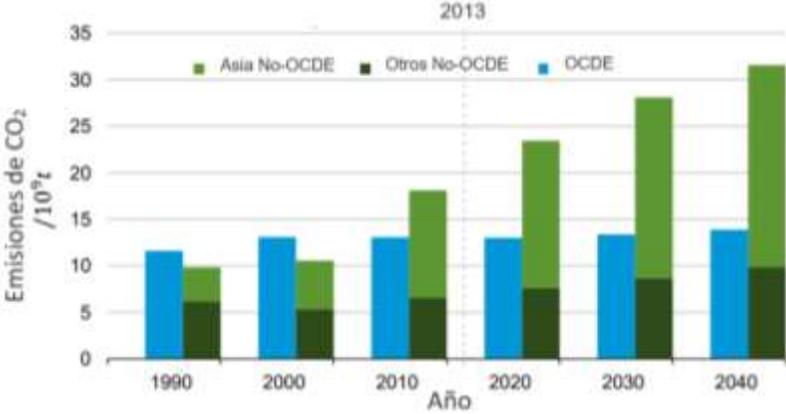


Figura 2 Emisiones mundiales de dióxido de carbono asociadas a la generación de energía [2]

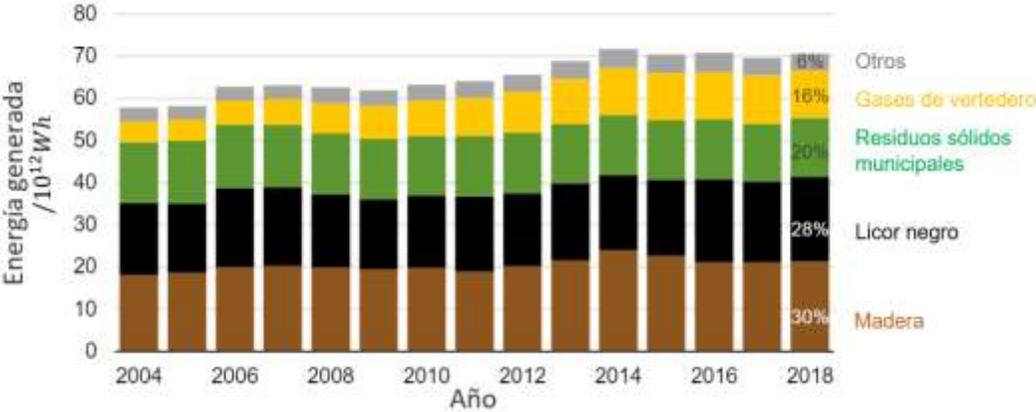


Figura 3 Generación de energía en Estados Unidos a partir de biomasa [3]

En la lucha contra el calentamiento global y otros problemas asociados al uso de combustibles fósiles como fuente de energía, la eficiencia energética y el uso de energía renovable juegan un papel crucial. La primera se enfoca en un mejor aprovechamiento de las fuentes de energía convencionales, y el segundo propone el aprovechamiento de nuevas fuentes. Si bien la implementación de políticas que fomenten el uso de fuentes de energía renovables disminuye el impacto ambiental causado por las emisiones generadas a partir del uso de fuentes de energía convencionales, y aunque las fuentes renovables tengan gran

potencial, poseen una desventaja ante los combustibles fósiles que radica en la intermitencia de su disponibilidad: “nunca ha existido un país que se haya desarrollado con potencia intermitente” dijo el Expresidente del Banco Mundial Jim Yong Kim, refiriéndose al apoyo de proyectos enfocados en el carbón [4].

Un ejemplo de energía renovable es la obtenida a partir de la biomasa. Biomasa es un término que abarca diferentes fuentes de energía derivadas de productos orgánicos como residuos de procesos alimenticios, forestales y agrícolas; en general, todos los productos resultantes de la fotosíntesis se pueden considerar una potencial fuente de energía. Su composición elemental varía según el tipo de biomasa; los principales elementos presentes son carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno. Elementos traza como arsénico, cobre, mercurio, molibdeno y plomo también se encuentran presentes. Al tener origen tan variado, la biomasa está dispersa más uniformemente en la tierra, comparada con el carbón y el petróleo. La Figura 4 muestra la distribución de generación de energía a partir de fuentes renovables a nivel mundial; se observa que la biomasa suple el 70 % de la producción total de energía renovable. En los países desarrollados provee el 3 % de la demanda de energía primaria, mientras que en los países subdesarrollados y en vía de desarrollo este valor es del 35%. En total, la biomasa suple cerca del 14% de energía primaria mundial; se estima que para 2050 la biomasa proveerá cerca del 38% de la demanda global de combustible directo y el 17% de la electricidad mundial [5–11].

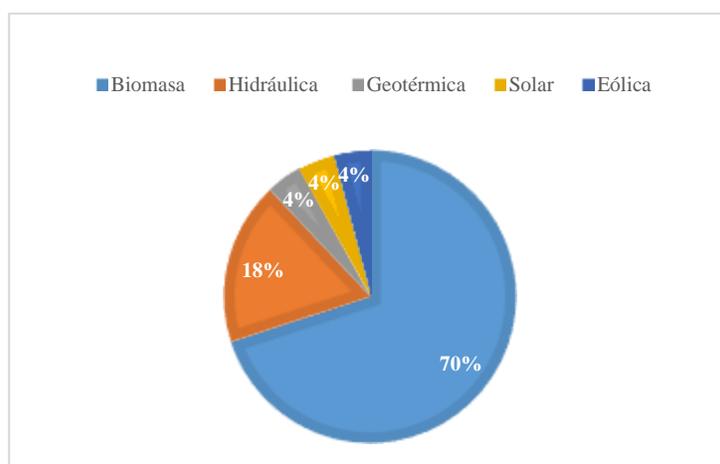


Figura 4 Distribución de generación de energía renovable a nivel mundial [12]

En cuanto a las fuentes convencionales de energía, el carbón está compuesto principalmente por carbono, oxígeno, azufre, nitrógeno y pequeñas cantidades de impurezas

inorgánicas y elementos trazas; sus reservas son suficientes para perdurar 134 años mientras que las de petróleo están previstas para 50,2 años y las de gas natural 52,6 años, es decir, que las reservas de carbón son mayores que las de otros combustibles fósiles combinadas. Además, posee la mayor relación reserva/producción entre los combustibles fósiles [13], principalmente teniendo en cuenta la velocidad de consumo de los mismos. Además, las plantas de generación de energía a partir de carbón proveen el 37% de la electricidad global, mayor que la energía producida por petróleo y por gas natural como se observa en la Figura 5, en la que se presentan las fuentes de generación eléctrica a nivel global [14].

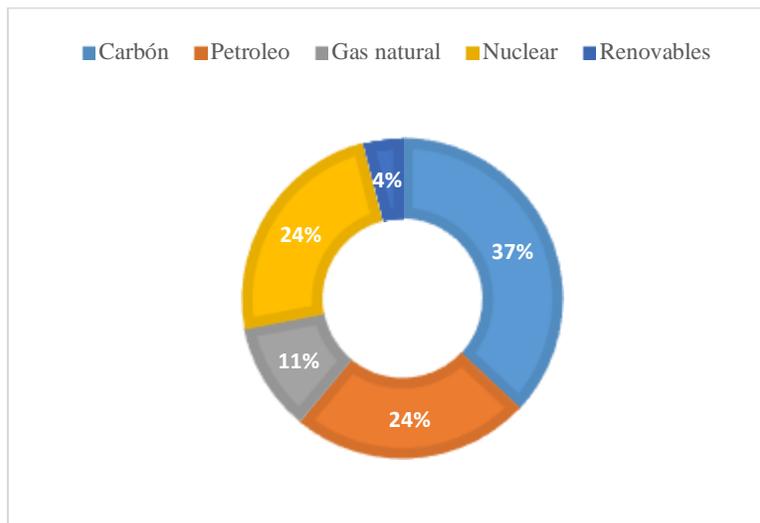


Figura 5 Fuentes de generación de energía eléctrica a nivel global [14]

Con base en las cifras planteadas, se puede decir que las reservas de biomasa y carbón representan una fuente estable y segura de energía, capaz de satisfacer las necesidades energéticas por tiempo considerable; sin embargo, no existe una fuente única que supla la demanda. Alternativas a los combustibles fósiles son las fuentes de energía renovables como la eólica y la solar, que si bien no generan emisiones de gases de efecto invernadero, tienen una desventaja asociada a la fluctuación en su disponibilidad. Por su parte, los sistemas integrados de gasificación de biomasa con celdas de combustible, han recibido mucha atención por la disponibilidad de biomasa a nivel global y la eficiencia presentada por los sistemas, que puede ser tan alta como 50 - 60 % si el calor generado por la *SOFC* es empleado en sistemas de co-generación [15,16].

1.1 Gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico en el que, mediante la oxidación parcial elevada, se convierte una materia prima orgánica como carbón o biomasa en un gas con poder calórico moderado (por ejemplo, metano o gas de síntesis); la energía química contenida en la materia prima sólida se convierte en energía química contenida en un gas, este gas brinda mayor flexibilidad para ser usado como materia prima de procesos químicos o como combustible en calderas, turbinas, motores o celdas de combustible [17].

Para la producción convencional de energía a partir de biomasa y/o carbón, la materia prima es molida para aumentar su área superficial y facilitar la combustión; el producto de la molienda se alimenta a un horno donde se quema rápidamente para producir principalmente dióxido de carbono, agua y calor. En las paredes de la cámara de combustión se alinean tuberías con agua que retiran el calor radiante de la combustión convirtiendo el agua en vapor, el vapor se hace pasar por una turbina conectada a un generador que al girar en un campo magnético genera energía eléctrica. Un diagrama del proceso se muestra en la Figura 6. Dado que el proceso se basa en un ciclo de vapor, su eficiencia está limitada por el ciclo de Rankine [14,15].

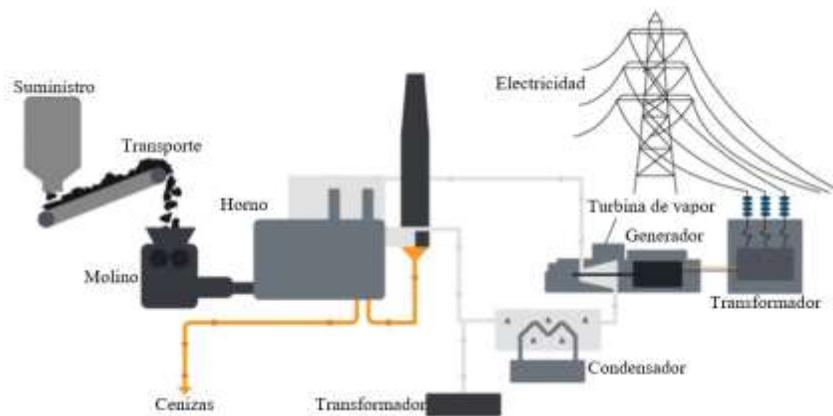


Figura 6 Proceso convencional de generación de energía a partir de biomasa [14]

Como se mencionó previamente, el carbón está compuesto principalmente de carbono, oxígeno e hidrógeno, y menores cantidades de azufre y nitrógeno como se presenta en la Tabla 1. Es por ello que, además de energía, dióxido de carbono y agua, su combustión genera emisiones de SO_2 y NO_x que contribuyen a la contaminación ambiental, efecto invernadero,

lluvia ácida, entre otros. En este contexto, teniendo presente la dependencia energética, el impacto ambiental causado por los métodos convencionales y la necesidad de disminuir dicho impacto, surge la necesidad de desarrollar procesos que permitan su uso de manera más eficiente y que disminuyan el impacto ambiental.

Teniendo en cuenta la situación energética actual y considerando la alta disponibilidad a nivel mundial de combustibles como carbón y biomasa, comparada con la aún poco desarrollada industria del hidrógeno, las celdas de combustible de óxido sólido que pueden oxidar una amplia variedad de combustibles como hidrógeno, hidrocarburos ligeros (que pueden ser reformados en el ánodo), o gas de síntesis (proveniente de la gasificación de hidrocarburos, biomasa o carbón), aparecen como una alternativa promisorio para la producción de energía eléctrica. Por su parte, la conversión que se hace durante la gasificación de materia prima sólida en gas de síntesis, permite el uso de biomasa y/o carbón en un mayor número de aplicaciones como son las celdas de combustible de óxido sólido.

Tabla 1 Composición elemental de varios tipos de biomasa y carbón [11]

Tipo de combustible		Composición / %p/p				
		C	H	N	S	O
Biomasa	Madera	50,5	6,1	0,3	0,1	41,2
	Paja	32,4	7,1	0,6	0,2	53,1
	Cascarilla de arroz	43,9	4,5	1,1	0,7	37,7
	Bagazo de caña	46,8	5,9	0,1	0,2	35,2
Carbón	Antracita	92,8	1,1	0,2	0,2	1,1
	Semi antracita	88,2	2,8	0,3	0,2	2,2
	Carbón bituminoso	70,3	3,2	0,5	0,4	3,3
	Subbituminoso	60,5	4,4	0,6	0,5	9,1

Los sistemas integrados gasificación – *SOFC*, en los cuales se gasifica carbón o biomasa y el gas de síntesis producido es empleado como combustible de una *SOFC*, han recibido considerable atención como sistemas de micro-co-generación de energía y calor por su modularidad y el hecho de que usan combustibles fósiles de una manera limpia y sustentable. Con base en lo anterior, el presente estudio plantea un material de ánodo para celdas de combustible de óxido sólido adecuado para su uso en sistemas integrados de gasificación y celdas de combustible. Considerando la composición elemental de los combustibles

carbonáceos empleados en la gasificación, el material del ánodo debe ser resistente al envenenamiento por azufre y a la desactivación por depósitos de carbón.

1.2 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que transforman la energía química de los enlaces presentes en un combustible (por ejemplo, hidrógeno, monóxido de carbono o metanol) directamente en energía eléctrica; constan de dos electrodos a los cuales se alimenta combustible (ánodo) y aire (cátodo) que son oxidados y reducidos, respectivamente, generando especies cargadas que se transportan a través de un electrolito y electrones que viajan por un circuito externo generando electricidad. Las celdas se clasifican según el tipo de electrolito que posean como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2 Clasificación y características de celdas de combustible

Celda de combustible	Electrolito	Temperatura de operación / °C	Aplicaciones
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	Polímero sólido (Nafion®)	85 - 105	Portátiles de baja temperatura
Alcalina (AFC)	Solución acuosa (KOH)	65 - 220	Transporte
Metanol directo (DMFC)	Polímero sólido (Nafion®)	85 - 105	Equipos portátiles
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	150 - 200	Sistemas estacionarios
Carbonato fundido (MCFC)	Carbonatos de Li, Na y K	600 - 700	Sistemas estacionarios
Oxido sólido (SOFC)	Cerámicos (YSZ)	600 - 1.000	Sistemas estacionarios

Las celdas de combustible de óxido sólido (*SOFCs*, por sus siglas en inglés) reciben su nombre por su electrolito fabricado a partir de óxidos cerámicos conductores iónicos (particularmente, conducen O²⁻_(TPB) o H⁺_(TPB) entre 500 y 1.000°C). Entre las ventajas que poseen con respecto a celdas que operan a menor temperatura se encuentran: la flexibilidad del combustible usado, desde hidrógeno hasta hidrocarburos pesados o carbón/biomasa (los últimos pueden ser gasificados en una etapa previa a la celda o en el interior de esta); la mejora en la cinética de las reacciones, prescindiendo de catalizadores basados en metales preciosos; y la eliminación de problemas por filtraciones de líquidos y corrosión [6–9,18].

El material de electrolito más común en *SOFCs* es la circonita estabilizada con itria (*YSZ*, por sus siglas en inglés), a través de la cual se transporta el ion O^{2-} como se muestra en el esquema de una *SOFC* presentado en la Figura 7.

Las principales semi-reacciones que ocurren en una *SOFC* alimentada con gas de síntesis son las siguientes:

Semi-reacciones anódicas:



Semi-reacción catódica:

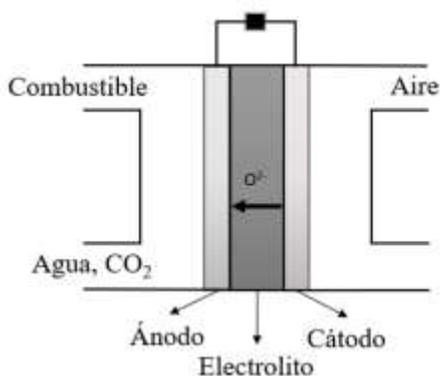


Figura 7 Esquema de una *SOFC*

Es necesario destacar que las reacciones tanto anódicas como catódicas únicamente ocurren en el punto donde concurren el electrodo, el combustible y el electrolito; esta zona es conocida como frontera de triple fase.

Los principales productos que se obtienen durante la operación son dióxido de carbono, agua y energía.

Comparando el método de generación de energía en plantas termoeléctricas con las celdas de combustible, la eficiencia energética de las *SOFCs* es mayor que la obtenida en los ciclos de combustión, porque no está limitada por el ciclo de Carnot (máximo 45 %). Para las *SOFCs* la eficiencia eléctrica puede ser igual a 60 %, y al ser integradas a sistemas de cogeneración este valor puede alcanzar incluso el 80 % [8,19,20]. Con base en lo anterior, es de esperarse la gran aceptación que han recibido las *SOFCs* como dispositivos de conversión de energía; sin embargo, existen aspectos que precisan ser mejorados para extender el desarrollo, comercialización y aplicación de esta tecnología. Entre dichos aspectos, se encuentran los materiales utilizados para los ánodos de las celdas; para que un material sea considerado un buen candidato de ánodo para una *SOFC*, debe cumplir los siguientes requisitos:

- i) Catalizar la oxidación de combustible.
- ii) Ser excelente conductor electrónico.
- iii) Ser excelente conductor iónico.
- iv) Tener coeficiente de expansión térmico compatible con el de los otros componentes de la celda.

Al ser el electrodo que está en contacto con el combustible, para sistemas integrados de gasificación y celdas de combustible, además debe ser:

- v) Inerte a la formación de depósitos de carbono.
- vi) Tolerante al envenenamiento por azufre.

El Ni-YSZ es el material más empleado como ánodo de *SOFC* por la actividad catalítica, conductividad electrónica y conductividad iónica de las fases. Además, el YSZ es el material más utilizado como electrolito en las *SOFCs*, lo cual minimiza la incompatibilidad en la interfase y expande la frontera de triple fase a una tercera dimensión. Sin embargo, la actividad catalítica que hace al Ni un excelente catalizador de oxidación de hidrógeno se convierte en una desventaja en sistemas integrados de gasificación y celdas de combustible,

ya que el níquel cataliza la formación de depósitos de carbón en su superficie, cubriendo sitios activos del electrodo [8,21,22,23].

1.3 Materiales de ánodos para sistemas integrados gasificación – SOFC

En las celdas de combustible de óxido sólido alimentadas con hidrógeno, los ánodos más comunes son compósitos de Ni-YSZ que constan de partículas de níquel soportadas en una matriz porosa de YSZ. Sin embargo, considerando que el níquel cataliza la formación de nanotubos de carbono en ambientes carbonáceos y que es susceptible al envenenamiento de los sitios activos por azufre, se descarta el uso de este metal para la fabricación de ánodos para sistemas integrados de gasificación y celdas de combustible. De manera similar el YSZ, a pesar de ser un material destacado para celdas cuyo combustible es hidrógeno, no suele utilizarse en presencia de carbón, ya que ha demostrado ser altamente intolerante al envenenamiento por azufre. Además, en conjunto, los compósitos Ni-YSZ presentan problemas de estabilidad asociados a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica y a la aglomeración de las partículas de níquel que reducen la porosidad y la frontera de triple fase [24].

Alternativas al Ni-YSZ ampliamente usado, consideran al cobre por su capacidad de promover la deshidrogenación y suprimir la formación de coque, la estabilidad como catalizador y su bajo costo de producción (20 – 50 % del costo de producción del níquel). Por su parte, la ceria es atractiva por su actividad electrocatalítica en la oxidación de combustible, su resistencia a la formación de depósitos de carbono, su tolerancia al envenenamiento por azufre y a que a altas temperaturas presenta conductividad iónica y electrónica. Esta última es baja para aplicaciones prácticas y puede ser mejorada mediante la sustitución de iones Ce^{4+} con iones de tierras raras; entre los materiales resultantes se encuentran la ceria dopada con samario (SDC), gadolinio (GDC), neodimio (NDC), itrio (YDC), entre otros. Investigadores han experimentado ánodos hechos de compósitos de Cu-GDC que presentan mejor desempeño que los convencionales; se estudiaron métodos de síntesis de este tipo de materiales de menor precio y mayor facilidad de ejecución como lo es el método de nitrato-glicina asistido por microondas [25].

Muchos ánodos basados en ceria dopada con cobre han sido probados y los resultados muestran que los ánodos de Cu-ceria presentan mayor estabilidad en condiciones de síntesis y operación, además presentan un excelente desempeño usando hidrógeno e hidrocarburos como combustibles. Mientras el cobre se comporta únicamente como conductor electrónico y no afecta la actividad catalítica, la ceria dopada con cobre presenta mejor actividad electrocatalítica y las conductividades iónica y electrónica. La principal limitación de los ánodos de Cu-ceria es la sinterización del cobre [22], por lo cual son viables para celdas de temperatura intermedia ($< 700^{\circ}\text{C}$).

Otro material que ha atraído la atención de los investigadores por su comportamiento y propiedades es el resultante a partir del dopaje de la ceria con trióxido de molibdeno (CMO); en el CMO el aumento en la conductividad eléctrica al aumentar la cantidad de molibdeno en la estructura cristalina es considerable; sin embargo, es aún baja para aplicaciones prácticas. Una alternativa para lograrlo es la adición de Cu además de Mo a la estructura de la ceria, que se espera aumente la conductividad eléctrica de la ceria para ser considerado un posible material de ánodo de *SOFC* [7,25–28].

1.4 Objetivos del proyecto

Un gran reto que enfrentan las celdas de combustible de óxido sólido para entender su uso y comercialización en sistemas de generación eléctrica integrados con gasificación es lograr que el material del ánodo, además de cumplir con los requerimientos básicos de los ánodos de *SOFCs*, sea resistente al envenenamiento por sulfuros e inerte a la formación de depósitos de carbón.

Durante este trabajo de tesis se tuvo como objetivo general sintetizar un material basado en óxido de cerio dopado con molibdeno y cobre. La ceria es un buen conductor iónico, sin embargo, su conductividad electrónica no es lo suficientemente buena como para ser usada en la fabricación de ánodos de *SOFCs*. Los óxidos de molibdeno y cobre son excelentes catalizadores de la reacción de gasificación de carbón/biomasa, y además en su estado reducido son buenos conductores electrónicos. Por esta razón, se estudiaron distintas rutas de síntesis de óxidos mixtos cobre-molibdeno-ceria ($\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Ce}_{1-x-y}\text{O}_{2+\delta}$) para determinar la

mejor forma de producir un material que presente alta actividad catalítica para las reacciones de gasificación y oxidación de gas de síntesis, y buena conductividad y propiedades adecuadas para la fabricación de ánodos de *SOFCs* con electrolito de circonita estabilizada con itria y cátodo de óxido de manganeso dopado con lantano y estroncio.

Para lograr este objetivo general, los objetivos específicos fueron:

- Establecer parámetros como concentraciones de precursores, condiciones de combustión, calcinación y sinterización de nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Ce}_{1-x-y}\text{O}_{2+\delta}$.
- Caracterizar morfología, estructura cristalina, composición, estabilidad térmica y compatibilidad con materiales de electrolito del óxido mixto cobre-molibdeno-ceria.
- Determinar la conductividad electrónica del óxido mixto cobre-molibdeno-ceria en el intervalo de temperatura de operación de una *SOFC*.
- Fabricar y caracterizar el desempeño electroquímico de una *SOFC* con ánodo de CMCuO , cátodo de LSM y electrolito de YSZ.

Finalmente, el objetivo académico de la realización de esta tesis es la obtención del título de Magister en Ciencias de la Ingeniería, mención Química de la Universidad de Chile.

2

Marco teórico

2. Marco teórico

Los procesos convencionales de generación de energía a partir de la combustión de gas natural o carbón (centrales termoeléctricas) son poco eficientes en términos de la conversión de energía química a energía eléctrica, presentando un límite máximo de eficiencia de conversión de un 45% determinado por el ciclo de Carnot. Esta baja eficiencia implica la generación de grandes volúmenes de emisiones de gases de efecto invernadero, como dióxido de carbono (CO_2), dióxido de azufre (SO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x). En este escenario, los sistemas integrados de gasificación y celdas de combustible de óxido sólido aparecen como una alternativa para la generación de energía eléctrica y térmica a partir de carbón o biomasa, de manera eficiente y con bajas emisiones de gases de efecto invernadero, que pueden ser capturadas en su estado puro y almacenadas o reutilizadas en la producción de combustibles sintéticos.

En el presente capítulo se presenta una revisión bibliográfica sobre celdas de combustible: en la sección 2.1 se hace un repaso de su funcionamiento y los diferentes tipos; en la sección 2.2 se profundiza en el tipo de celdas estudiadas en el presente trabajo en términos de su operación, los diseños más comunes, los componentes y los materiales empleados para su fabricación; en la sección 2.3 se presenta la revisión asociada a los sistemas integrados de gasificación y celdas de combustible; y, finalmente, en la sección 2.4 se revisan los materiales empleados como ánodos para sistemas integrados de gasificación y celdas de combustible.

2.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que permiten la transformación de la energía química almacenada en los combustibles en energía eléctrica mediante la oxidación indirecta, forzando la circulación de electrones por un circuito externo; son similares a las baterías, diferenciándose en que las baterías contienen todos los reactivos en su interior y una vez se agotan no pueden generar más energía, mientras que las celdas solo son el lugar en el que ocurren las reacciones y los reactivos son suministrados

constantemente. La operación básica de las celdas involucra reacciones sistemáticas de oxidación y reducción [29].

2.1.1 Origen de las celdas de combustible

La electrólisis del agua es un proceso de descomposición del agua para generar hidrógeno y oxígeno mediante el paso de corriente, el cual fue descubierto en 1800 por Nicholson y Carlisle [30]. En 1842, Sir William Grove reprodujo la reacción inversa a la electrólisis del agua. Descubrió que, mediante el arreglo de dos electrodos de platino, cada uno de ellos inmerso en ácido sulfúrico y sellado con hidrógeno y oxígeno respectivamente, se genera un flujo constante de corriente entre los electrodos, y notó que el nivel de líquido en los tubos aumentaba a medida que la corriente fluía. El esquema de la celda construida por Grove se muestra en la Figura 8; mediante este experimento Grove mostró que se puede producir corriente mediante la reacción electroquímica entre el hidrógeno y el oxígeno. Aquella fue la primera aplicación de las celdas de combustible como dispositivos de conversión de energía [31].

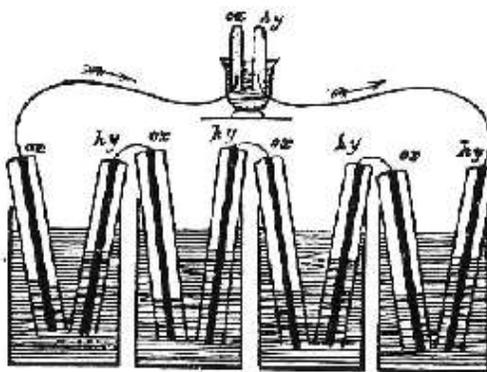


Figura 8 Esquema de la celda de combustible de Grove [32]

El término celda de combustible fue acuñado en 1889 por Ludwig Mond y Carl Langer quienes crearon una celda cuyo combustible era gas de carbón, el diseño de esta celda se presenta en la Figura 9. En paralelo, Charles Alder Wright desarrolló una celda similar e hizo públicas las limitaciones asociadas a esta tecnología como lo son el costo del platino, la pequeña cantidad de corriente generada y la filtración de gases [31].

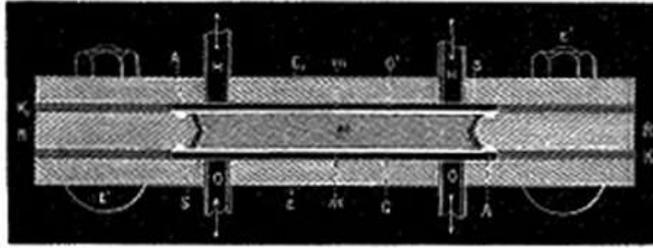


Figura 9 Diseño de la celda de combustible de Mond y Langer [33]

En 1893, Friedrich Wilhem determinó experimentalmente la función de los componentes de las celdas y cómo se conectan, dando paso a la teoría de que las reacciones en las celdas únicamente ocurren en el punto donde concurren electrodo, combustible y electrolito (frontera de triple fase). En 1905, Wilhem y Nernst presentaron la teoría general de las celdas de combustible. Más tarde, en 1932, Francis Bacon intentó modificar la celda de Ludwig Mond y Carl Langer, proponiendo la primera celda de combustible de electrolito alcalino con electrodos de níquel. El prototipo de la celda de Bacon se presenta en la Figura 10. El desarrollo de las celdas de combustible fue lento en un principio por la abundancia, bajo costo y falta de restricción de combustible primario.

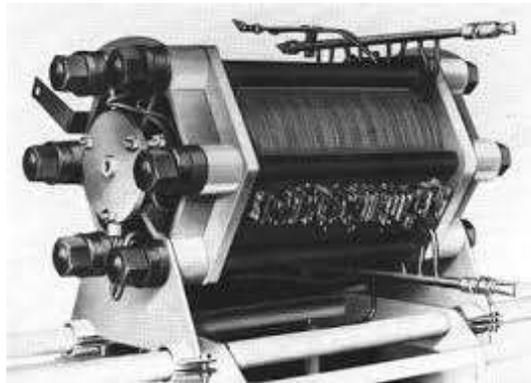


Figura 10 Celda de combustible de Bacon [34]

En 1965, la NASA utilizó la primera celda con electrolito de intercambio protónico, desarrollada por General Electric desde 1962, para el vuelo Géminis V, y fue posteriormente usada en los vuelos Géminis 7, 8, 9, 10, 11 y 12. La celda suministraba tanto energía como agua potable para los astronautas en los viajes espaciales, contenía 3 *stacks* de 32 celdas individuales conectadas en serie, generando entre 23 y 26 V y una máxima potencia de 1.000 W, operando cerca de los 65 °C. Una sección de la batería se muestra en la Figura 11 [35].

En los años 1960s, hubo un gran desarrollo de celdas de combustible del tipo hidrógeno-oxígeno, cuya principal aplicación fue en programas espaciales americanos. En 1963, la NASA utilizó una celda alcalina diseñada por Pratt y Whitney en el programa espacial Apolo, que fue posteriormente usada en todas las misiones Apolo. La celda de combustible de Apolo se muestra en la Figura 12. Contenía 3 *stacks* de 31 celdas individuales conectadas en serie, generando entre 27 y 31 V, la potencia regular que entregaba la celda era entre 142 y 563 W y una máxima potencia de 2.300 W. La masa de cada *stack* era de aproximadamente 113 kg. Las celdas alcalinas también fueron utilizadas en los transbordadores espaciales; cada transbordador contenía un *stack* de 96 celdas individuales conectadas en serie generando 28 V, producían 12.000 W continuamente y hasta 16.000 W por cortos períodos de tiempo. Este tipo de celdas llamó la atención de la NASA por su eficiencia superior al 70% y por lo livianas que eran [35].



Figura 11 Sección de celda de combustible usada en Géminis V [35]

Cuando se trataba de aplicaciones comerciales para el uso cotidiano, el hidrógeno no era un combustible viable y se preferían combustibles convencionales y baratos como el gas natural y el petróleo, esto redujo el interés en la investigación y desarrollo de las celdas de combustible. En la década de 1970s la ahora llamada Siemens Westinghouse desarrolló el primer modelo tubular de *SOFC*, ese fue el momento de mayor intensidad en la investigación y desarrollo de las *SOFCs* [36]. En 1973, a partir de la primera crisis del petróleo y el incremento en la conciencia ambiental, resurge el interés en el desarrollo de celdas de combustible; Shell Alsthom and Jersey Enterprise iniciaron un programa que pretendía desarrollar celdas de combustible capaces de competir con motores de combustión interna para la propulsión automotriz; este programa se enfocó en desarrollar celdas que operaran

con un combustible más fácil de obtener y almacenar, como lo es el metanol que a su vez elimina la necesidad de utilizar reformadores, permitiendo su aplicación en dispositivos portátiles y móviles; como resultado. Shell propuso una celda de electrolito ácido y Alsthom and Jersey una de electrolito alcalino, ambas celdas del tipo metanol – aire. Los altos costos de producción y bajas eficiencias llevaron al abandono de los esfuerzos realizados. Más adelante, en los años 1990s, con la aplicación de membranas de intercambio protónico el interés de las celdas de metanol directo resurgió [37, 38].

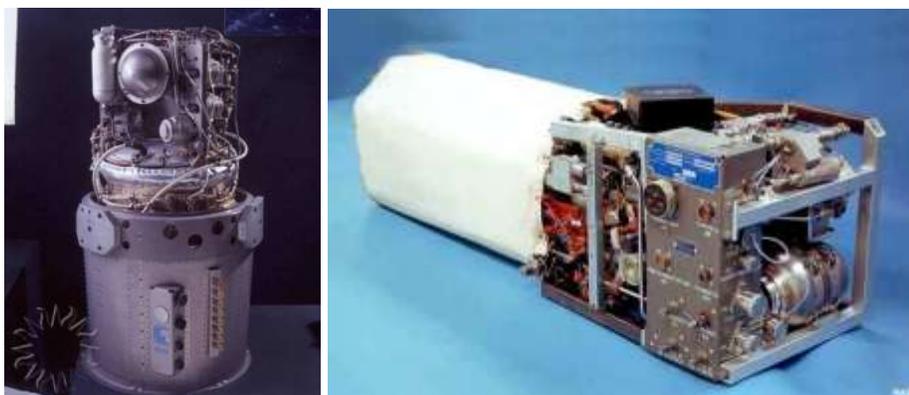


Figura 12 Celda de combustible de Apolo y transbordador espacial [35]

En la década de 1990, UTC Power produjo la primera celda de ácido fosfórico, una celda estacionaria de 200 kW llamada PureCell200 capaz de emplear gas natural como combustible. En 2009, el modelo fue reemplazado por una celda de 400 kW (PureCell400); este nuevo modelo además de generar electricidad producía calor, lo que la hizo una excelente opción para aplicaciones estacionarias. En 1997 a partir de una cooperación de Siemens-Westinghouse, NUON y ELSAM se probó un arreglo de *SOFCS* con capacidad de generación eléctrica de 100 kW y 400 V. La eficiencia eléctrica operando con gas natural fue 47% y 25% de eficiencia térmica adicional, sin embargo, ninguna versión comercial de esta celda fue lanzada [36, 37]. En la década del 2000, gobiernos, consumidores y empresas aumentaron su preocupación por la calidad del aire y las emisiones de gases efecto invernadero, lo que generó una renovación en las investigaciones enfocadas ahora en disminuir costos de producción y operación de las celdas de combustible, con el fin de convertirlas en tecnologías competitivas. Avances en términos de materiales, condiciones de operación, eficiencia, durabilidad y simplicidad de funcionamiento fueron logrados en esta década [39]. La motivación detrás de las celdas se basa en el interés de desarrollar fuentes de

energía más poderosas y finamente distribuidas con el fin de descentralizar, facilitar la distribución desde la fuente al sitio de consumo y favorecer la cogeneración de energía y calor [29, 36].

2.1.2 Operación de las celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que transforman la energía libre de Gibbs de las reacciones que ocurren en su interior, en electricidad y calor. Están conformadas por dos electrodos: ánodo y cátodo, en los cuales ocurren separadamente reacciones de oxidación y de reducción, respectivamente, y están aislados el uno del otro por un electrolito que permite el transporte de los iones generados en un electrodo y que serán consumidos en el otro y evita el transporte de electrones. El tipo de ion que se transporta a través del electrolito, así como electrodo en el cual se genera, varía dependiendo del tipo de celda.

La energía libre de una reacción es la diferencia en la energía libre de productos y reactivos. Una reacción espontánea como la formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno ocurre cuando la energía de los productos es menor que la de los reactivos; en este caso, durante la operación de la celda, no toda la energía libre de la reacción queda disponible para transformarla en electricidad, ya que durante la operación una fracción de la energía libre es perdida en las interconexiones para superar el efecto resistivo de los componentes de la celda y otra parte a causa de la mezcla irreversible de los gases. Ambos efectos reducen el voltaje entregado por la celda. En definitiva, en las celdas de combustible la energía disponible para convertir en electricidad está reflejada en las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en la superficie de los electrodos y limitada por las resistencias internas y externas del sistema [29]. En la Figura 13 se muestra el esquema de operación de una celda de combustible operada con hidrógeno y oxígeno, con electrolito transportador de ion O^{2-} .

En el cátodo ocurre la reacción de reducción del oxígeno que genera iones O^{2-} , los cuales son transportados a través del electrolito hacia el ánodo, donde reaccionan con el hidrógeno para oxidarlo, liberando electrones que son transportados a través del circuito externo, generando electricidad para llegar al cátodo y completar la reacción de reducción.

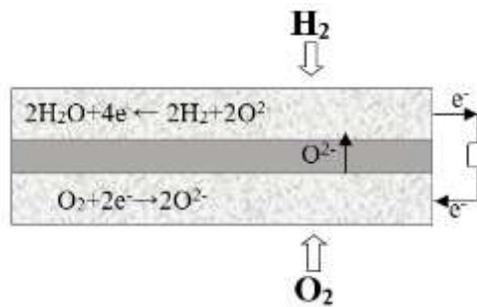


Figura 13 Esquema de operación de una celda de combustible con transporte de ion O^{2-} en el electrolito

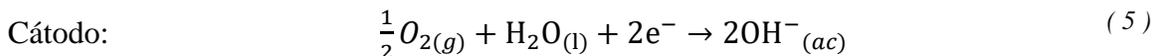
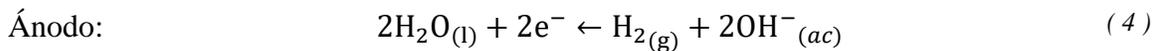
2.1.3 Tipos de celdas

Existen seis tipos principales de celdas de combustible y se pueden clasificar según el tipo de electrolito que poseen o según su temperatura de operación. A continuación, se hará una breve descripción de cada una de ellas destacando los aspectos más importantes.

2.1.3.1 Celdas de combustible alcalinas (AFC)

Reciben el nombre por su electrolito que corresponde usualmente a una solución acuosa de KOH (30 – 45 % p/p). La rápida cinética de la reducción del oxígeno en este tipo de celdas permite una baja temperatura de operación y el uso de electrodos porosos de bajo costo como carbón con pequeñas cantidades de catalizador. En el medio alcalino, las semi-reacciones incluyen el ion OH^- , formado por la reducción del oxígeno en el cátodo y que luego es transportado a través del electrolito para combinarse con hidrógeno en el ánodo y producir agua [40].

Las semi-reacciones que ocurren en los electrodos de las AFCs son:



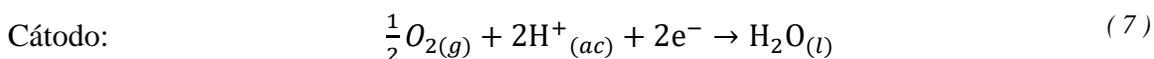
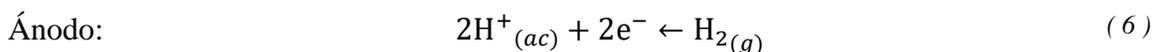
Es una de las celdas con mayor eficiencia reportada, sin embargo, por la intolerancia del electrolito¹ requiere la eliminación de CO_2 en combustibles reformados y el control de CO_2 en el aire.

¹ El electrolito de KOH reacciona con el CO_2 para formar K_2CO_3 que reduce la conductividad iónica del electrolito y bloquea los poros de los electrodos.

2.1.3.2 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

El electrolito de este tipo de celdas de combustible es una membrana de intercambio protónico, su temperatura de operación es entre 85 y 105 °C, ya que a temperaturas superiores ocurre la descomposición de la membrana. Debido a la baja temperatura de operación, es necesario el uso de catalizadores basados en metales nobles. En el ánodo de las PEMFCs el hidrógeno se oxida para formar iones H^+ que son transportados a través de la membrana hasta el cátodo donde reaccionan con el oxígeno para producir agua.

Las semi-reacciones que ocurren en los electrodos de las PEMFCs son:

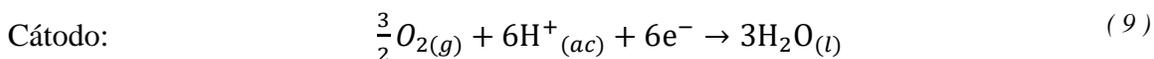


Estas celdas solo pueden operar con hidrógeno, ya que trazas de CO o S generan el envenenamiento del catalizador.

2.1.3.3 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)

Reciben su nombre porque el combustible alimentado es una solución acuosa de metanol. El electrolito de este tipo de celdas es una membrana de intercambio protónico, por ende, operan a una temperatura parecida a las PEMFCs. A causa de la lenta cinética de la oxidación de metanol, este tipo de celdas requiere el uso de catalizadores mejorados basados en platino. El combustible alimentado en el ánodo se oxida para formar dióxido de carbono e iones H^+ , los cuales son transportados a través de la membrana hasta el cátodo donde reaccionan con el oxígeno para producir agua.

Las semi-reacciones que ocurren en los electrodos de las DMFCs son:

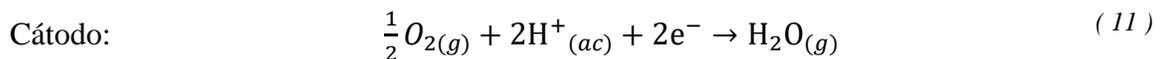
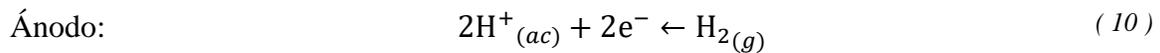


Las membranas utilizadas en las *DMFCs* fueron desarrolladas para las *PEMFCs* y no son óptimas en cuanto al bloqueo de metanol, a causa de esto se produce el llamado *crossover* de metanol que reduce la eficiencia de la celda [36].

2.1.3.4 Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

El electrolito de estas celdas de combustible consiste en ácido fosfórico saturado o soluciones altamente concentradas, soportado en una matriz porosa. Operan a una temperatura entre 150 y 200 °C, intervalo en el cual se maximiza la conductividad del electrolito sin sacrificar la estabilidad de los demás componentes [41]. Los electrodos son hechos de catalizador de platino soportado en Teflón® o grafito. En las *PAFCs*, el hidrógeno se oxida en el ánodo para formar iones H^+ , el electrolito es un conductor protónico a través del cual migran los protones formados en el ánodo hacia el cátodo donde reaccionan con el oxígeno para formar agua.

Las semi-reacciones que ocurren en los electrodos de las *PAFCs* son:



Los cátodos son tolerantes a CO_2 y los ánodos toleran pequeñas concentraciones de CO^2 (hasta 1,5 %p/p), ampliando la posibilidad de combustible y permitiendo el uso de aire. A causa de su estabilidad térmica, química y electroquímica son las más avanzadas en cuanto al desarrollo y comercialización [36].

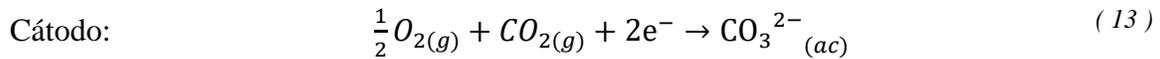
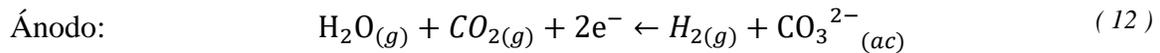
2.1.3.5 Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC)

Llamadas así por su electrolito, que usualmente está compuesto de carbonatos de Li, Na y K fundidos y estabilizados en matrices porosas de $LiAlO_2$ [42]. Son celdas de alta

²El envenenamiento de los electrodos de *PEMFCs* y *PAFCs* ocurre por la adsorción del CO en los sitios activos de los catalizadores de platino. En *PAFCs*, por su temperatura de operación la velocidad de la electro-oxidación es mayor (comparando con las *PEMFCs*), aprovechando de mejor manera la superficie de catalizador en la cual no se adsorbe el CO.

temperatura, operan a temperaturas superiores a 600 °C, lo cual asegura suficiente conductividad iónica en el electrolito y mejora la cinética de las reacciones eliminando la necesidad de catalizadores de metales preciosos. El oxígeno alimentado en el cátodo reacciona con dióxido de carbono para formar iones carbonatos que son transportados a través del electrolito hasta el ánodo, donde oxidan el combustible para formar agua y dióxido de carbono.

Las semi-reacciones que ocurren en los electrodos de las *MCFCs* son:

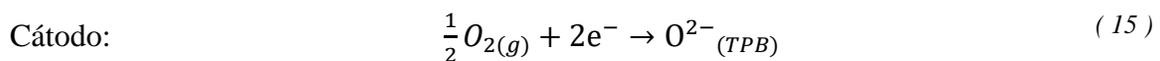
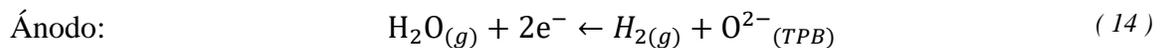


Por su alta temperatura de operación permiten el reformado interno de gas, y si es integrado en un sistema de co-generación su eficiencia puede aumentar de un 50 a un 70 % [36].

2.1.3.6 Celdas de combustible de óxido sólido (*SOFC*)

Su electrolito sólido le otorga mayor robustez y estabilidad mecánica a la celda [5], aprovechando la capacidad de ciertos cerámicos y óxidos sólidos de conducir iones a altas temperaturas (entre los 600 y 1.000 °C). Permiten el uso de catalizadores no nobles y admiten una gran variedad de combustibles, además de hidrógeno puro. El oxígeno alimentado en el cátodo se reduce para formar iones O^{2-} que se transportan a través del electrolito hacia el ánodo donde oxidarán al combustible para formar agua.

Las semi-reacciones que ocurren en los electrodos de las *SOFCs* son:



Al igual que las *MCFCs*, las *SOFCs* pueden ser utilizadas en sistemas de co-generación para producir vapor de agua o acopladas con turbinas para generar potencia eléctrica

mejorando la eficiencia de las celdas [8]. Al ser el tipo de celdas estudiadas en el presente trabajo de tesis, se analizan más detalladamente en la siguiente sección.

2.2 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Reciben su nombre por el tipo de material con el cual son fabricados el electrolito y los electrodos: óxidos metálicos o materiales compuestos cerámicos. Son las celdas de alta temperatura que han recibido mayor atención en los últimos años, su temperatura de operación varía entre los 600 y 1.000 °C, según las propiedades conductoras y estabilidad térmica de los materiales. Si bien la temperatura de operación significó un gran reto relacionado con la estabilidad y vida útil de los materiales, mejora la cinética de las reacciones de oxidación y reducción, permitiendo mayor flexibilidad en la selección de catalizadores y combustibles; incluso permite el reformado de combustibles fósiles ligeros y la gasificación de carbón y biomasa en la superficie del ánodo. Esto elimina la necesidad de una etapa de pre-tratamiento y los problemas de almacenamiento de los combustibles. La eficiencia aumenta considerablemente si se utiliza el calor emitido en sistemas de co-generación. Las emisiones de gases de invernadero de estas celdas son mucho menores que las producidas por plantas convencionales y no producen contaminación auditiva [7, 8, 18]; además, el hecho de que todas las especies sean gases y los componentes de las celdas sólidos, elimina problemas de derrames y corrosión y brinda además, estabilidad mecánica a la celda [43].

El interés en electrolitos sólidos data de 1899 con el descubrimiento de Nernst; en 1937 se operó la primera celda *SOFC* construida por Baur y Preis, pero desde entonces hasta la década de 1970 fue difícil encontrar materiales adecuados para dicha aplicación. En la década de 1970 la ahora llamada Siemens Westinghouse desarrolló el primer modelo tubular de *SOFC*, ese fue el momento de mayor intensidad en la investigación y desarrollo de las *SOFCs*. En 1997 se probó un arreglo de *SOFCs* con capacidad de generación de 100 kW, sin embargo no se lanzó ninguna versión comercial. Desde entonces ha habido un gran progreso y logros en las tecnologías aplicadas a *SOFCs*, materiales y el entendimiento de mecanismos y cinéticas de reacciones en los electrodos [8,15,16,19].

Un electrolito para *SOFC* cuyo combustible sea hidrógeno puede ser conductor protónico o de iones O^{2-} ; con base en eso, existe un tipo de celdas llamadas *H-SOFC* cuyo electrolito conduce protones y su operación es equivalente a la de las *PEMFCs*, a mayor temperatura de operación. El presente estudio hace referencia a *SOFCs* solo para hablar de las convencionales en las que el ion transportado a través del electrolito es O^{2-} .

2.2.1 Operación y funcionamiento

La configuración de las *SOFCs* consiste en un electrolito sólido entre dos electrodos como se muestra en la Figura 13. Los materiales de los componentes deben tener la capacidad de catalizar las reacciones de oxidación y reducción, poseer coeficientes de expansión térmica compatibles para evitar fracturas por tensión, y ser químicamente estables en ambientes reductores u oxidantes a altas temperaturas. Investigaciones son llevadas a cabo continuamente para desarrollar materiales con mejores características que permitan superar las limitaciones que prevalecen.

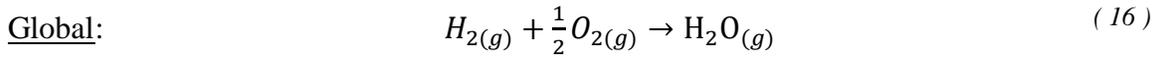
Durante la operación de una *SOFC*, las moléculas de oxígeno se adsorben en la superficie del cátodo donde son disociadas en átomos, los cuales toman dos electrones del circuito externo formando iones O^{2-} . Los iones ingresan al electrolito cerámico y migran a través de él hacia el ánodo donde reaccionan con el combustible, liberando electrones al circuito externo para formar agua [29].

Como se mencionó en la sección anterior, debido a la alta temperatura de operación de las celdas de combustible de óxido sólido, se puede usar una gran variedad de combustible, desde hidrógeno hasta carbón. La semi-reacción que ocurre en los cátodos de las *SOFCs* es la reducción electroquímica del oxígeno presentada en la ecuación (15).

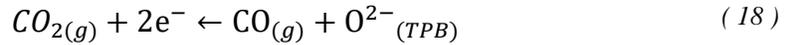
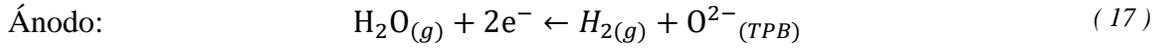
Por su parte, las semi-reacciones que ocurren en los ánodos de las *SOFCs*, y consigo las reacciones globales, dependen del combustible empleado y se muestran a continuación:

i) Combustible: Hidrógeno

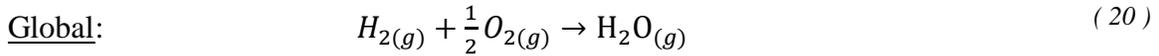
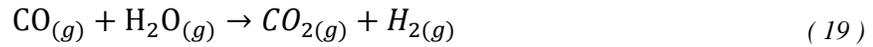
Ánodo: Reacción (14)



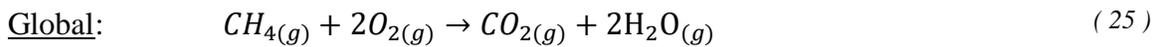
ii) Combustible: Gas de síntesis



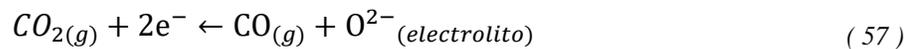
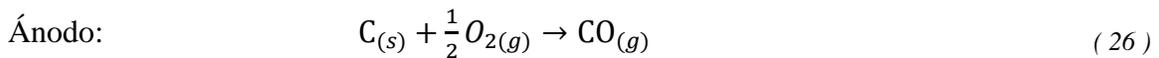
También es posible que el monóxido generado del reformado, al combinarse con el agua que se genera en el ánodo promueva la *water gas shift reaction*:

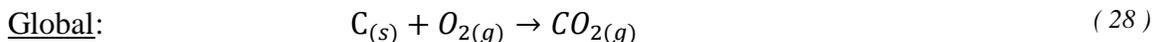


iii) Combustible: Metano



iv) Combustible: Carbón





Aunque el reformado interno de combustibles como biomasa y carbón son prometedores por la supresión de la etapa de reformado y todo el costo que esta trae consigo, se deben tener en cuenta ciertas consideraciones para lograr un buen desempeño y una larga vida útil de la celda:

- Dependiendo de los materiales del ánodo y el electrolito, se debe incluir un sistema de remoción de azufre para evitar la formación de H_2S que se adsorbe químicamente en los sitios activos del ánodo.
- El reformado interno de hidrocarburos comúnmente está acompañado de depositación de carbón, que cubre los sitios activos de los electrodos. Un método utilizado para minimizarlo es aumentar la relación vapor/carbón. Sin embargo, la dilución del combustible implica una disminución en la eficiencia de la celda.
- La reacción de reformado de combustible es una reacción endotérmica, esto puede generar enfriamiento localizado y gradientes térmicos. Además, no en todos los casos es práctico realizar el reformado en el interior de la celda, por ejemplo en sistemas pequeños el reformador externo es más práctico [8, 29].

Los problemas asociados al envenenamiento y desactivación de sitios activos ocurren principalmente en el ánodo. Estudios enfocados en su eliminación mediante la selección de materiales adecuados son discutidos en la sección 2.3.

2.2.2 Diseños de celdas de combustible de óxido sólido

La característica sólida de los electrolitos de las *SOFCS*, permite una gran variedad de diseños, cada uno con sus propias ventajas y desventajas. Los principales son el tubular y el planar.

2.2.2.1 Diseño tubular

Fue desarrollado por primera vez por Siemens-Westinghouse a principio de los 1990s, emplean el cátodo como la estructura que soporta la carga mecánica de las celdas mientras

que el electrolito y el ánodo eran fabricados en capas delgadas como se observa en la Figura 14. Este diseño elimina la necesidad de sellantes termo-resistentes ya que su estructura permite el auto sellado mejorando la estabilidad térmica; el flujo de gas puede ser a lo largo del eje del tubo o perpendicular al eje [44].

En el primer diseño de Siemens-Westinghouse, el flujo de gas era a lo largo del eje y la celda era soportada en un tubo poroso de circonia estabilizada con calcio, sobre el cual todos los componentes fueron depositados por spray de plasma. Una de las mejoras desde el diseño inicial es el cambio en el método de depositación de los componentes de la celda sobre el soporte; el método utilizado en la actualidad es depositación de vapor por vía electroquímica, este método produce una capa fina, de grosor uniforme, y permite la fabricación de capas densas en sustratos porosos. Métodos de depositación como *sputtering*, *tape casting*, *dip coating*, entre otros son investigados [29, 36, 44].

El diseño tubular de las celdas de combustible tiene un desempeño satisfactorio por largos periodos de tiempo, bajo una gran variedad de condiciones de operación, con degradación de menos del 0,1 %, y pueden entregar densidades de potencia de entre 0,20-0,25 W cm⁻² [45].

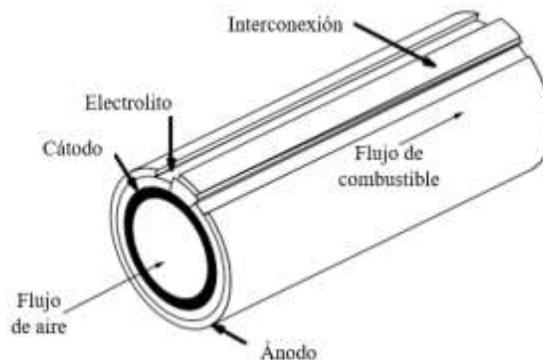


Figura 14 Esquema de una SOFC de diseño tubular [45]

2.2.2.2 Diseño planar

Este diseño surge en 1999 a partir del deseo de superar las debilidades asociadas al diseño tubular; con él se logró mejor desempeño y mayor densidad de potencia. En este diseño, tanto el electrolito como los electrodos son formados como obleas planas como se muestra en la Figura 15, y son diseñados para ser extremadamente delgados minimizando el

aporte a la resistencia de cada componente. Pero esto conlleva a debilidad estructural de la celda, por lo cual se requiere una capa más gruesa. Algunas celdas son soportadas en el electrolito, lo cual reduce la conductividad demandando un aumento en la temperatura de operación en compensación. Es más común el diseño de celdas soportadas en el ánodo, u otra alternativa es la construcción de la celda sobre un soporte metálico que además de brindar estabilidad mecánica a la estructura funcione como colector de corriente e interconector. Los soportes son hechos con sellantes de alta temperatura en los bordes de las celdas para evitar el escape de gases, costillas en ambos lados formando canales para alimentar aire en el cátodo de una celda y combustible en el ánodo de la celda adyacente sin permitir que se mezclen. Los componentes pueden ser hechos por separado, el electrolito es comúnmente hecho por *tape casting* y los electrodos son aplicados en el electrolito denso por diferentes métodos de depositación, como *screen printing* y spray de plasma [29, 43, 44].

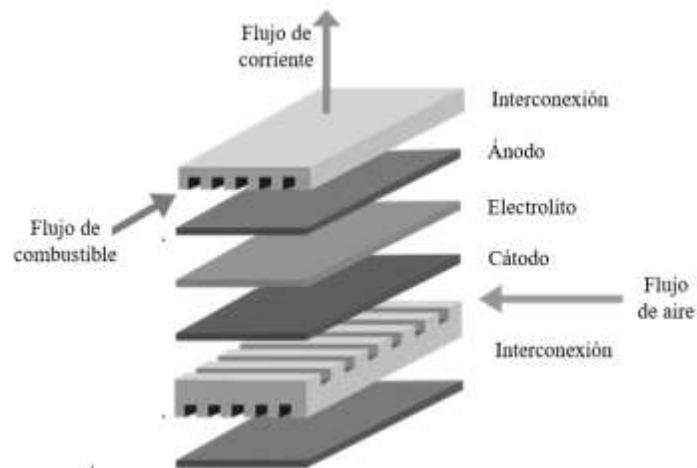


Figura 15 Esquema de una SOFC de diseño planar [46]

La resistencia eléctrica que se genera en el diseño tubular es alta, la densidad de potencia es baja y los costos de manufactura son altos, mientras que el diseño planar es capaz de generar densidades de potencia mucho mayores y las técnicas de fabricación de los componentes son de bajo costo. Sin embargo, la ventaja que ofrece el diseño tubular es que no requiere sellos evitando las posibles fallas asociadas a estos componentes [45, 47].

2.2.3 Componentes y materiales de celdas de combustible de óxido sólido

Teniendo en cuenta que el desempeño de las *SOFCs* depende en su mayoría de propiedades intrínsecas de los materiales que las componen, desde el diseño de la primera *SOFC* hasta la actualidad gran parte de los estudios se han enfocado en optimizar las características y diseño de los mismos, con el objetivo de mejorar su desempeño. En esta sección se estudian los componentes de las celdas de combustible, así como sus características y los materiales comúnmente empleados para su fabricación.

2.2.3.1 Electrolito

Es el componente principal de una *SOFC*, fabricado generalmente a partir de material cerámico el cual debe poseer ciertas características para ser considerado un material adecuado para electrolito de *SOFC*: es a través de este componente que ocurre el transporte de iones desde un electrodo a otro, razón por la cual el material debe poseer una buena conductividad iónica. Esta es la característica que define la temperatura de operación de las *SOFCs*, ya que la conductividad iónica en los cerámicos es fuertemente dependiente de la temperatura. El material también debe impedir el paso de electrones de un electrodo a otro, ya que estos deben fluir por el circuito externo. Además, el electrolito debe ser completamente denso para evitar que ocurra la oxidación directa de combustible. Al estar en contacto con ambos electrodos, debe ser químicamente estable en contacto con los materiales de los mismos, tanto en ambientes reductores como oxidantes a la temperatura de operación de la celda de combustible. Finalmente, el coeficiente de expansión térmica del material del electrolito debe ser compatible con los materiales de los demás componentes para evitar tensión o fractura durante la operación.

El transporte de iones a través del electrolito ocurre a través de la estructura cristalina como resultado del movimiento activado térmicamente de un ion desde un sitio desocupado de la estructura a otro sitio vecino, la dirección del movimiento es impuesta por el campo eléctrico. Para comprender el mecanismo de transporte de iones a través de la estructura cristalina del material es necesario considerar que el cristal debe contener sitios desocupados equivalentes a los ocupados por el oxígeno en la red cristalina, y que la energía involucrada en el transporte debe ser menor a 1,0 eV. Considerando que el radio iónico del oxígeno es el

mayor en la estructura cristalina, se pensaría que la barrera energética de la migración de oxígeno es difícil de superar y que los iones metálicos, al ser más pequeños, tengan mayor movilidad y por ende transporten las cargas. Sin embargo, en ciertas estructuras cristalinas en las que se forman defectos en el cristal con sitios de oxígeno parcialmente ocupados este no es el caso, y son los iones de oxígeno los que migran. Con base en lo anterior, se puede decir que los cerámicos conductores iónicos deben tener una estructura cristalina inusual con vacancias de oxígeno [48].

Como se mencionó previamente, la conductividad electrónica de los electrolitos debe ser despreciable. Aún conductividades electrónicas muy pequeñas pueden generar considerable disminución en el desempeño de la celda por la gran movilidad electrónica, comparada con la iónica. Este requerimiento se convierte en un problema para la mayoría de los conductores iónicos, especialmente en ambiente reductor a elevadas temperaturas, en el cual muchos óxidos se reducen, liberando electrones, y generando consigo conductividad electrónica en el material. Es por esta característica que muy pocos materiales pueden funcionar satisfactoriamente como material de electrolito. En general, la mayoría de los conductores iónicos son de hecho conductores mixtos y muy pocos materiales pueden ser clasificados como conductores iónicos puros. La selección de materiales para electrolito se limita a circonia, ceria y perovskitas basadas en LaGaO_3 . Los electrolitos de circonia son los más utilizados especialmente para celdas que operan sobre los 800°C [48].

Una gran cantidad de estudios se han enfocado en el desarrollo de materiales que muestren buena conductividad a menor temperatura. Una estrategia utilizada es dopar el óxido metálico con una pequeña cantidad de un óxido metálico diferente que perturbe la estructura ordenada introduciendo defectos en la red cristalina, dichos defectos facilitan el paso de los iones. Materiales con estructura cristalina fluorítica y derivados, basados en ZrO_2 y CeO_2 , han sido ampliamente estudiados como excelentes candidatos para este tipo de aplicaciones. De igual manera, ciertas perovskitas son foco de interés por su alta conductividad iónica. En el caso de las perovskitas pueden ser conductores iónicos o mixtos dependiendo de la composición del material y condiciones de operación. Una breve revisión

de los materiales de electrolito basados en circonia, ceria y perovskitas basadas en LaGaO_3 se presenta a continuación [29, 49].

Electrolitos de circonia

La mayoría de los sistemas desarrollados en la actualidad utilizan electrolitos hechos de circonia estabilizada con itria y óxido de escandio, dada su alta conductividad iónica, su estabilidad química y mecánica, y su compatibilidad con otros componentes de las celdas.

Algunos materiales que forman la estructura cristalina fluorita son: dióxido de uranio (UO_2), dióxido de torio (ThO_2) y ceria (CeO_2). Por su parte, el catión Zr^{4+} es muy pequeño para sostener la estructura fluorita y solo la forma a alta temperatura o cuando es parcialmente sustituido por un ion de mayor tamaño, esta sustitución se conoce como dopaje. El dopaje de ZrO_2 con cationes de metales alcalinos es menos efectivo que con elementos de las tierras raras, porque en sistemas con óxidos de metales alcalinos se genera una mayor tendencia a asociación entre los defectos produciendo menor estabilidad de la estructura cúbica tipo fluorita. El dopante más comúnmente utilizado es Y_2O_3 , el material resultante es conocido como circonia estabilizada con itria (YSZ, por sus siglas en inglés), en el cual Y^{3+} reemplaza al catión Zr^{4+} en la estructura cristalina (Y_{Zr}) generando vacancias de oxígeno en la red (V_o^{**}) para compensar la menor valencia del Y^{3+} respecto al Zr^{4+} , como se muestra en la reacción (29) expresada en notación Kröger-Vink y en la Figura 16 [25, 48–50].



La formación de vacancias de oxígeno incrementa la movilidad de los iones de oxígeno en la estructura del YSZ. El incremento en el contenido de itria en la estructura debería generar un aumento en la conductividad iónica por el aumento en las vacancias de oxígeno, sin embargo, los materiales basados en ZrO_2 presentan una máxima conductividad iónica cuando la concentración del dopante es cercana a la mínima necesaria para estabilizar completamente la estructura fluorítica (llamado límite bajo de estabilización). Este límite está definido para muchos sistemas, por ejemplo, para $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ y $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{2-\delta}$ los límites son $x= 0,08 - 0,11$ y $x= 0,09 - 0,11$, respectivamente. Esta concentración óptima produce un equilibrio electrostático entre las vacancias de oxígeno y los cationes sustituidos, reduciendo

la energía de activación del transporte de iones. La adición de mayor cantidad de dopante disminuye la conductividad iónica, a causa de la asociación de vacancias de oxígeno y dopantes en defectos de baja movilidad; esta tendencia aumenta al aumentar la diferencia de radio iónico entre el dopante y el huésped [25, 51].

Otros dopantes que aumentan la conductividad de ZrO_2 son Sc_2O_3 , MgO y CaO , los cuales, al igual que Y_2O_3 , son solubles en circonia y forman una estructura estable. Sin embargo, análisis de fase de la circonia estabilizada con óxido de escandio muestran que coexisten diferentes fases: la estructura cúbica se produce cuando el óxido de escandio es aproximadamente 9 % mol, cuando es menor a 8 % mol se produce una estructura fluorita que coexiste con la estructura monoclinica y cuando es mayor a 9 % mol se forma una fase rombohedral β que no es buen conductor iónico [25].

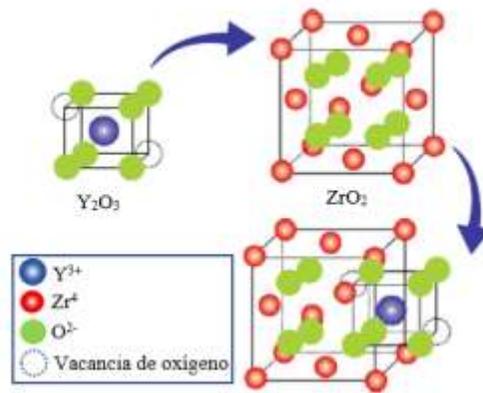
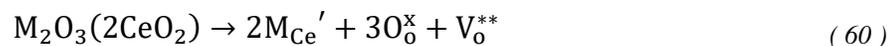


Figura 16 Vacancias de oxígeno formadas por la adición de Y_2O_3 a la estructura cristalina de ZrO_2 [52]

Electrolitos de ceria

La ceria posee estructura fluorítica, en su estado puro no es un buen conductor iónico pero su conductividad aumenta mediante el dopaje con cationes de baja valencia; el comportamiento de su conductividad ante la adición de dopante en la estructura es similar al de ZrO_2 , la formación de vacancias durante el dopaje de la ceria con óxido de un metal M se puede expresar como:



La conductividad iónica de los materiales resultantes depende del radio iónico de los iones dopantes, siendo mayor cuando el radio es más cercano al del Ce^{4+} . Entre los dopantes más comunes se encuentran Gd_2O_3 y Sm_2O_3 , los cuales son ampliamente usados como electrolitos para *SOFCs* de temperatura baja e intermedia. El valor máximo de conductividad es limitado por la formación de clústeres de vacancias, por ejemplo, para $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ y $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ la máxima conductividad se obtiene cuando $x= 0,10 - 0,20$ [51].

Los conductores iónicos basados en ceria poseen únicamente conductividad iónica a altas presiones parciales de oxígeno; a menores presiones parciales de oxígeno como en el lado del ánodo, ocurre la reducción parcial de Ce^{4+} a Ce^{3+} , generando conductividad electrónica y la expansión de la red cristalina resultando en una posible falla mecánica. La construcción de una *SOFC* con un electrolito de este tipo supondría un flujo de corriente a través del electrolito incluso en circuito abierto y el voltaje final sería menor al valor teórico [25].

La principal ventaja de los electrolitos de ceria, comparados con los basados en circonia, es que poseen mayor conductividad iónica, especialmente a menores temperaturas. La operación de estos materiales a temperaturas inferiores a 600°C evita la conducción electrónica. Es por ello que estos electrolitos son utilizados en *SOFCs* operadas a 550°C y menores temperaturas. Para la operación a mayores temperaturas se puede prevenir el transporte electrónico protegiendo el electrolito con una capa fina de YSZ del lado del ánodo, sin embargo, la difusión en la interfase de la ceria y el YSZ y la formación de fases aislantes sería un problema.

Electrolitos de estructura cristalina perovskita

Además de los materiales con estructura cristalina fluorítica mencionados previamente, existe una estructura cristalina ampliamente estudiada por su buena conductividad iónica, estas son las perovskitas.

Las perovskitas poseen una fórmula general de tipo ABO_3 , donde generalmente A es el catión metálico de mayor tamaño que ocupa el centro del cristal, B es el ion pequeño ubicado

en las esquinas y el oxígeno en el centro de los bordes como se muestra en la Figura 17. A y B pueden ser combinados de tal forma que la carga total sea +6; considerando la gran estabilidad de la estructura y la variedad de cationes con los que se puede formar, las perovskitas presentan una gran variedad de propiedades y son empleadas en la fabricación de componentes dieléctricos y piezoelectricos de sensores, componentes de memorias magnéticas, de celdas de combustible de óxido sólido y en celdas solares.

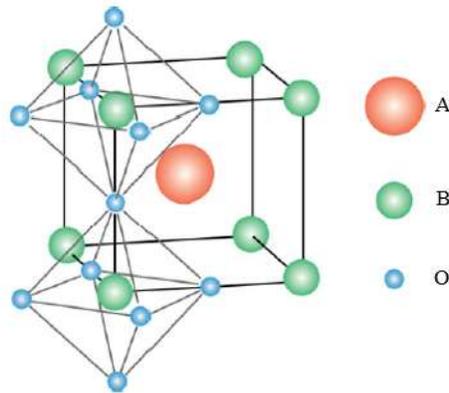


Figura 17 Representación cristalográfica de las perovskitas ABO_3 [52]

El transporte de iones en las perovskitas ocurre a través del espacio triangular que se forma entre dos iones A y un B. Para mejorar el transporte, dicho espacio debe ser incrementado, lo que permite inferir que el tamaño del catión A determina significativamente la conductividad iónica del material. Esta incrementa en el siguiente orden, $Pr > La > Nd > Sm$. Galatos como $LaGaO_3$, $SmGaO_3$, y $NdGaO_3$ han sido ampliamente estudiados porque las perovskitas basadas en galio presentan conductividad iónica casi independiente de la presión parcial de oxígeno, indicando que la conducción del ión óxido es dominante. Además, al dopar el $LaGaO_3$ con cationes de menor valencia se generan vacancias de oxígeno para mantener neutralidad eléctrica; con esto aumenta la conductividad iónica. Se observa un aumento en la conductividad iónica cuando el sitio del lantano es dopado con bario, calcio o estroncio, por la formación de vacancias de oxígeno. Se esperaría que al incrementar la cantidad de dopante, aumente el número de vacancias de oxígeno y consigo la conductividad iónica, no obstante, para el estroncio, la solubilidad en el sitio del lantano es baja y se forman fases secundarias como $SrGaO_3$ o La_4SrO_7 , cuando el Sr es mayor a 10 % mol [25, 50].

Otra manera de formar vacancias de oxígeno en este tipo de materiales es sustituyendo el sitio del galio con cationes aliovalentes. Un ejemplo de esto es el sustancial incremento en la conductividad que se obtiene al dopar con magnesio, la máxima conductividad se logra cuando el Mg es 20 %mol. La conductividad iónica del LaGaO_3 dopado con Sr y Mg es mayor que la de YSZ o materiales basados en ceria, y el co-dopaje con ambos iones genera materiales promisorios para electrolitos de *SOFCs*. Sin embargo, el problema de la formación de fases secundarias como LaSrGaO_4 y $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ persiste en este tipo de materiales [25].

2.2.3.2 Cátodo

El cátodo es el electrodo en el que ocurre la reacción de reducción de oxígeno. La importancia de este electrodo radica en que es a través del cátodo que circulan los electrones desde el circuito externo hacia la frontera de triple fase y los iones hacia el electrolito [53]. Para el adecuado desempeño de una celda, el material del cátodo debe poseer buena conductividad electrónica para permitir el flujo de electrones desde el circuito externo hacia el sitio activo; buena conductividad iónica para que los iones se transporten desde el sitio activo hasta el electrolito; debe catalizar la reducción de oxígeno; poseer estabilidad química en ambientes oxidantes; compatibilidad térmica y química con el electrolito para evitar tensiones mecánicas y reacciones indeseables en la interfase; y porosidad para permitir el transporte eficiente de los gases. La reducción de oxígeno ocurre en la frontera de triple fase, que es el lugar donde concurren el conductor electrónico, el conductor iónico y el oxígeno, como se muestra en la Figura 18, según la reacción (15).

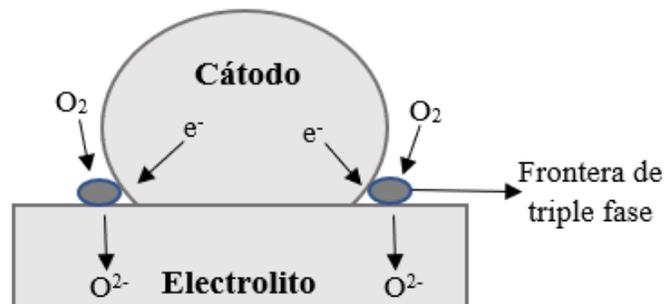


Figura 18 Frontera de triple fase en el cátodo [52]

La semi-reacción en el cátodo también puede ser escrita en notación de Kröger-Vink como:



donde $O_{\bar{O}}^x$ es un ion proveniente del electrolito y $V_{\bar{O}}$ es una vacancia de oxígeno en el electrolito [54].

En celdas de combustible de temperatura intermedia (*IT-SOFCs*) se reduce la degradación por oxidación, lo que permite el uso de interconexiones metálicas. Sin embargo, la cinética en los electrodos, especialmente en el cátodo, se vuelve más lenta, generando mayores pérdidas de potencial, lo que hace tan importante el impacto de la actividad catalítica del cátodo en el desempeño de la celda. El sobrepotencial de activación del cátodo puede ser disminuido mediante dos técnicas, ya sea seleccionando una composición del material que mejore la cinética de reducción de oxígeno sin afectar la compatibilidad en el coeficiente de expansión térmica (*TEC*, por sus siglas en inglés), o modificando la microestructura de la interfase con el electrolito para incrementar la frontera de triple fase [55, 56]. Según lo reportado en literatura, la selección de la composición del material de cátodo debe ser enfocada en la compatibilidad del *TEC* sin sacrificar la conductividad. En la Tabla 3 se presentan algunos materiales de cátodos utilizados comúnmente.

Tabla 3 Propiedades de materiales para cátodo en *SOFCs* [56]

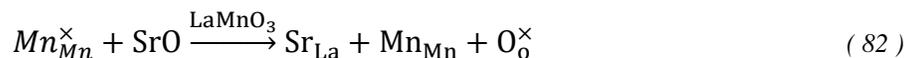
Composición	<i>TEC</i> x 10 ⁻⁶ / K ⁻¹	T / °C	σ_e / S cm ⁻¹
<i>La</i>_{0,7}<i>Sr</i>_{0,3}<i>MnO</i>₃	11,7	800	240
<i>La</i> _{0,6} <i>Sr</i> _{0,4} <i>MnO</i> ₃	13,0	800	130
<i>La</i> _{0,8} <i>Sr</i> _{0,2} <i>CoO</i> ₃	19,1	800	1.220
<i>La</i> _{0,6} <i>Sr</i> _{0,4} <i>CoO</i> ₃	20,5	800	1.600
<i>La</i> _{0,8} <i>Sr</i> _{0,2} <i>FeO</i> ₃	12,2	750	150
<i>La</i> _{0,6} <i>Sr</i> _{0,4} <i>FeO</i> ₃	16,3	800	129
<i>Pr</i> _{0,8} <i>Sr</i> _{0,2} <i>FeO</i> ₃	12,1	800	78
<i>La</i> _{0,8} <i>Sr</i> _{0,2} <i>Co</i> _{0,2} <i>Fe</i> _{0,8} <i>O</i> ₃	20,1	600	1.050
<i>La</i> _{0,8} <i>Sr</i> _{0,2} <i>Co</i> _{0,2} <i>Ni</i> _{0,8} <i>O</i> ₃	15,4	600	125
<i>La</i> _{0,8} <i>Sr</i> _{0,2} <i>Co</i> _{0,2} <i>Mn</i> _{0,2} <i>O</i> ₃	18,1	500	1.400
<i>La</i> _{0,6} <i>Sr</i> _{0,4} <i>Co</i> _{0,8} <i>Fe</i> _{0,2} <i>O</i> ₃	21,4	800	269
<i>La</i> _{0,6} <i>Sr</i> _{0,4} <i>Co</i> _{0,2} <i>Fe</i> _{0,8} <i>O</i> ₃	15,3	600	330
<i>La</i> _{0,8} <i>Sr</i> _{0,2} <i>Co</i> _{0,2} <i>Fe</i> _{0,8} <i>O</i> ₃	14,8	800	87

Si bien no se observa una tendencia general del efecto de la composición de los materiales en las propiedades, se puede notar la gran influencia del cobalto tanto en el *TEC* como en la conductividad electrónica. Además, el co-dopaje con cobalto permite la disminución de la temperatura de operación conservando una excelente conductividad electrónica [56].

Cátodos de LaSrMnO₃ (LSM)

Los defectos de oxígeno tienen un gran efecto en el transporte iónico y electrónico. Las perovskitas han sido ampliamente empleadas como materiales de cátodos de *SOFCs*; en la mayoría de las perovskitas usados como cátodos de *SOFCs* el sitio A, mostrado en la Figura 17 es una mezcla de elementos alcalinos o de tierras raras (como La, Sr, Ca o Ba), y el sitio B es un metal de transición reducible (Mn, Fe, Co o Ni). Los electrodos basados en manganita de lantano (LaMnO) han sido considerados excelentes catalizadores para la reacción de reducción del oxígeno a altas temperaturas de operación. Su estructura cristalina tiene ya sea exceso o deficiencia de oxígeno no estequiométrico. La fórmula que se usa para expresar este tipo de materiales es La_{1-x}A_xMnO_{3±δ} donde A es un catión divalente como Sr²⁺ o Ca²⁺, +δ denota exceso de oxígeno y -δ denota deficiencia de oxígeno. El dopante más usado es el estroncio porque su tamaño es similar al del lantano; el material resultante es LaSrMnO₃ (LSM).

El dopaje de manganita de lantano con estroncio genera La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (LSM) según la siguiente reacción:



La conductividad de LSM aumenta casi de manera lineal con la concentración de estroncio hasta alcanzar un máximo cercano a 50 %mol. La geometría del LSM depende del dopante de la siguiente forma [56]:

- Romboedral: $0 \leq x \leq 0,5$
- Tetragonal: $x = 0,5$
- Cúbico: $x > 0,7$

Además, la adición de estroncio disminuye la reactividad de LaMnO con YSZ que a altas temperaturas tiende a formar $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en la interfase electrodo-electrolito [55, 56].

El LSM se caracteriza por su alta actividad para la reducción de oxígeno a altas temperaturas y estabilidad en las condiciones de operación de la celda. Este material ha sido mejorado a lo largo del tiempo y se ha observado que la adición de YSZ a los cátodos mejora el desempeño disminuyendo el sobrepotencial de activación para la reacción de reducción de oxígeno. Esta disminución se asocia a que se extiende la frontera de triple fase a una tercera dimensión [36, 56].

A temperaturas inferiores a 800°C , la conductividad electrónica y la actividad catalítica para la reducción de oxígeno en LaSrMnO_3 disminuye significativamente; motivo por el cual nuevos materiales deben ser desarrollados para *IT-SOFCs*. La sustitución de Mn por Co o Fe en los sitios B ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-\gamma}\text{Co}_\gamma\text{O}_{3-\delta}$) muestra una mejora en la actividad catalítica para la reducción de oxígeno, buena conductividad electrónica e iónica a temperatura intermedia, y su coeficiente de expansión térmico es similar al de los electrolitos de temperaturas intermedias basados en ceria.

Cátodos de cobaltitas de lantano

Los materiales basados en cobalto han demostrado mayor conductividad iónica y electrónica que otros materiales de cátodos, por lo que se esperaría que el uso de cátodos basados en cobalto resulte en una disminución en las pérdidas ohmicas.

A raíz de las excelentes propiedades catalíticas presentadas por materiales basados en cobaltitas de lantano surge el interés en las cobaltitas de lantano y estroncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$) que presentaron buenas propiedades eléctricas y catalíticas. Este material exhibe un comportamiento complejo en relación a la dependencia de la estequiometría con sus propiedades. Estudios proponen un modelo asociado a los defectos en la estructura del material en los cuales se espera que el ion de estroncio ocupe el sitio del lantano en la red cristalina generando defectos con carga efectiva negativa, que deben ser compensados con la

formación de defectos con cargas efectivas positivas equivalentes (vacancias de oxígeno) [55, 56].

Si bien $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ tiene una gran capacidad para disociar moléculas de oxígeno y gran capacidad de difusión de oxígeno, el aumento en el contenido de oxígeno resulta en un aumento en el *TEC* que puede evitarse mediante la sustitución de La con Gd, Sm o Nd. Un comportamiento similar se observa en las ferritas de lantano, que serán descritas a continuación. Otra desventaja de los cátodos de cobaltita, además de su alto coeficiente de expansión térmica, es que reaccionan fácilmente con YSZ para formar fases aislantes durante la sinterización; por ello, es necesario el uso de entrecapas en la interfase cátodo-electrolito [56].

Cátodos de ferritas de lantano

Las ferritas de lantano exhiben propiedades eléctricas interesantes por la estabilidad electrónica conferida por la distribución $3d^5$ del ion Fe^{3+} . El reemplazo de cobalto con hierro en la estructura, reduce considerablemente la reactividad del material con electrolitos de YSZ y el *TEC* de las ferritas de lantano es más compatible al de los electrolitos de YSZ y CGO [56].

Al dopar LaFeO_3 con Sr, se genera un desbalance en la carga que se compensa mediante la formación de iones Fe^{4+} y vacancias de oxígeno, de manera similar a como ocurre en las cobaltitas de lantano. El material resultante (LSF) ha mostrado un desempeño promisorio como cátodo de *SOFC* a 750°C . La mayor conductividad teórica esperada mediante la adición de Sr se lograría con una relación $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ de 1:1 [25, 56].

Teniendo en cuenta la gran movilidad de los electrones y de los huecos de electrones, comparado con los iones de oxígeno, la conductividad de las ferritas es dominada por huecos electrónicos. Por su parte las ferro-cobaltitas de lantano (LSCF) muestran buena conductividad eléctrica, un alto coeficiente de difusión de oxígeno entre 600 y 800°C , no reaccionan con electrolitos basados en ceria, y el *TEC* es compatible con los electrolitos más comunes. Sin embargo, LSCF reacciona con YSZ para formar fases aislantes, lo que hace

necesario el uso de entrecapas para prevenir la disminución del desempeño de la celda [25, 56].

2.2.3.3 Ánodo

El ánodo es el electrodo en el que ocurre la reacción de oxidación electroquímica del combustible. Los requisitos con los que deben cumplir los materiales de los ánodos para el adecuado desempeño de una celda fueron expuestos en la sección 1.2.

Los procesos químicos y electroquímicos toman lugar en la superficie del ánodo en la que concurren los iones provenientes de la reducción del oxígeno, y el combustible que se oxidará para generar electrones que son transportados a través del ánodo hacia el circuito externo, como se muestra en la Figura 19. Las reacciones que ocurren dependen del combustible empleado en la celda y se estudiaron en la sección 2.2.1.

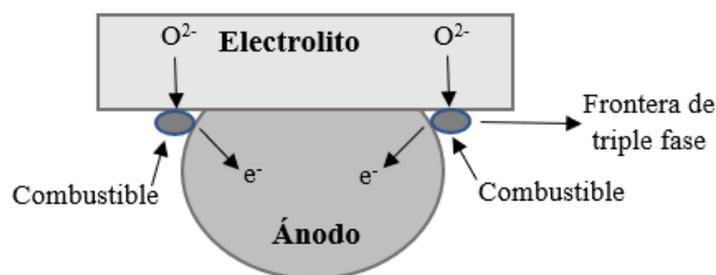
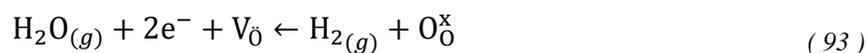


Figura 19 Frontera de triple fase en el ánodo [52]

La oxidación electroquímica de hidrógeno puede ser escrita en notación de Kröger-Vink como:



donde $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ es un ion proveniente del electrolito y V_{O} es una vacancia de oxígeno en el electrolito. [58]

Los metales puros, porosos, fueron considerados inicialmente como candidatos para materiales de ánodos por cumplir con requerimientos como conductividad electrónica, actividad catalítica para la oxidación electroquímica de combustibles y transporte efectivo de gas. Entre ellos, el que mostró mejor desempeño catalítico para la oxidación de hidrógeno

fue el níquel. El punto de fusión del níquel puro es 1.453 °C, su coeficiente de expansión térmica es $13,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, mucho mayor que el de los cerámicos en los demás componentes de la celda, generando tensiones y fracturas. Además, su conductividad electrónica es $1,38 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ y $2 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ a 25 y 1.000 °C, respectivamente [8].

Para superar los impedimentos asociados a los ánodos metálicos porosos, se adicionó YSZ para formar compósitos de cerámicos y metales. Se observó una disminución significativa en el coeficiente de expansión térmica al aumentar la fase cerámica, la sinterización de las partículas metálicas se minimiza, además, si el cerámico es el mismo material del electrolito, y se extiende la frontera de triple fase a una tercera dimensión creando sitios activos adicionales para la oxidación de combustible. El compósito más común para ánodos de *SOFCs* es Ni-YSZ. Este material presenta un excelente desempeño en celdas cuyo combustible es hidrógeno, sin embargo, presenta inconvenientes como envenenamiento con azufre o desactivación por depositación de carbono. A continuación, se presenta una breve revisión sobre los ánodos de Ni-YSZ y los materiales más estudiados para la fabricación de ánodos de *SOFCs* [8, 25].

Ánodos de Ni-YSZ

En los ánodos de Ni-YSZ, partículas de níquel son soportadas en una matriz porosa de YSZ, como se muestra en la Figura 20. Son fabricados a partir de polvos comerciales de YSZ y NiO, los cuales son homogeneizados por molienda mecánica, suspendidos en un vehículo, aplicados en la superficie del electrolito de YSZ y finalmente sinterizados y reducidos para formar la estructura porosa. El desempeño de los ánodos de Ni-YSZ está íntimamente ligado a la microestructura y la homogeneidad de las fases, que a su vez dependen de los procesos de fabricación, precursores, entre otros [8].

El YSZ es aislante electrónico, por ello es necesario que el Ni se encuentre en concentraciones suficientemente altas como para permitir una ruta de conducción de electrones a través de todo el ánodo. El balance de este parámetro (umbral de percolación) con el *TEC* ha sido estudiado arrojando como concentraciones óptimas de níquel entre 40 y 60 % vol. La reducción de NiO a Ni en la etapa final de fabricación de los ánodos se asocia a

la generación de poros, debido a la reducción volumétrica que ocurre; la porosidad depende de la composición del compuesto y aumenta con el aumento en la cantidad de NiO [58, 59].

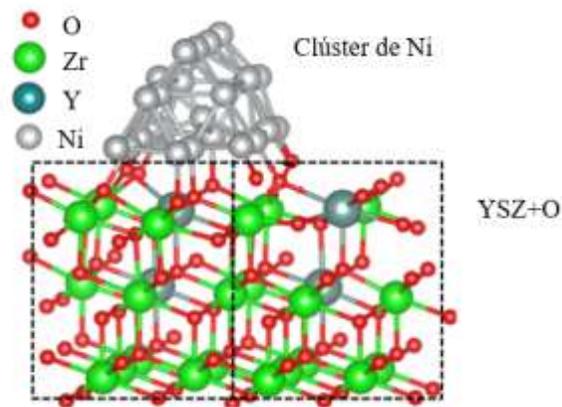


Figura 20 Esquema de compuesto Ni-YSZ

Las propiedades catalíticas que hacen del níquel un excelente catalizador de reformado, limitan su uso a celdas alimentadas exclusivamente con hidrógeno; estudios reportados en bibliografía demuestran que el desempeño de los ánodos de Ni-YSZ se ve afectado por la depositación de carbono en la superficie de las partículas de Ni cuando se usan combustibles carbonáceos sin añadir suficiente agua al sistema. Por otra parte, el desempeño de los ánodos de Ni-YSZ no es satisfactorio para temperaturas de operación entre 500 y 600 °C por la baja conductividad iónica del YSZ. Con base en lo anterior, se evidencia la necesidad de desarrollar alternativas para resolver estos problemas [24].

Ánodos de titanato

Según la estructura cristalina, los óxidos usados como ánodos de *SOFCs* se clasifican en fluoritas, rutilos, bronce de tungsteno, pirocloros perovskitas y perovskitas dobles. Las perovskitas que contienen metales de transición son de interés particular por la disponibilidad de varios estados de oxidación, que facilita los procesos electrocatalíticos y brinda el mecanismo apropiado para la conducción electrónica. Iones como $\text{Cr}^{3+/4+}$, $\text{Ti}^{3+/4+}$, $\text{Mn}^{3+/4+}$, $\text{Ce}^{3+/4+}$, $\text{Mo}^{3+/4+}$, $\text{V}^{3+/4+/5+}$ y $\text{Nb}^{4+/5+}$ poseen estas características. El titanio ha atraído la atención de manera especial porque además de poseer doble valencia, en la cual Ti^{3+} es el

vehículo electrónico, tiene la habilidad de aceptar los electrones generados en la disociación de H_2 y es estable en ambientes tanto reductores como oxidantes. Las perovskitas basadas en titanio se conocen como titanatos [60].

Uno de los titanatos más usado para la fabricación de ánodos de *SOFCs* es el titanato de estroncio, el cual posee buena estabilidad en un amplio rango de presión parcial de oxígeno y en condiciones tanto reductoras como oxidantes, y su tolerancia al envenenamiento con azufre permite la alimentación directa de hidrocarburos a la celda. Se ha demostrado la buena actividad catalítica de los titanatos de estroncio para la oxidación directa de hidrocarburos como metano, etano, buteno, n-butano y tolueno a 700 y 800 °C, demostrando el buen desempeño que los titanatos de estroncio pueden presentar como ánodos de *SOFCs* [61, 62].

El titanato de estroncio no dopado ($SrTiO_3$) es buen conductor electrónico pero no iónico. Su conductividad varía fuertemente con las condiciones experimentales como síntesis, composición, fabricación, temperatura de sinterización y atmósfera. Para disminuir este inconveniente, Na, K y elementos de las tierras raras son agregados en el sitio A mientras Ce, Cr, Co, Ni, Mn y Fe se agregan en el sitio B. El dopaje de titanatos con cationes de menor valencia elimina oxígeno de la red cristalina, creando vacancias que favorecen el transporte de oxígeno. El catión La^{3+} es un dopante apropiado para $SrTiO_3$, por la similitud en los radios iónicos de La^{3+} y Sr^{2+} ; el material resultante, $La_xSr_{1-x}TiO_3$, ha mostrado estabilidad química y térmica, compatibilidad con YSZ, además de la tolerancia a envenenamiento con azufre, que es el principal inconveniente de los ánodos basados en Ni. El incremento en el contenido de lantano aumenta la concentración de portadores de carga, y con esto su conductividad, con un límite de $x < 0,4$ [55, 61].

Ánodos basados en ceria

Los cerámicos basados en ceria son excelentes conductores electrónicos e iónicos en condiciones reductoras, además poseen muy buena actividad catalítica para la oxidación de combustibles carbonáceos y son resistentes a la depositación de carbono. La ceria fue investigada inicialmente como posible reemplazo de YSZ en electrolitos de *IT-SOFCs*, sin embargo, la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} en ambiente reductor genera conductividad eléctrica

no deseada para los electrolitos, pero atractiva para ánodos. La conductividad electrónica es baja para aplicaciones prácticas pero se puede aumentar mediante la adición de elementos con múltiples estados de oxidación. Entre los ánodos basados en ceria se encuentran la ceria dopada con samaria (SDC), itria (YDC) o con gadolinia (GDC), la característica más atractiva de estos materiales es que la temperatura a la que presentan buen desempeño como ánodos es menor que los materiales previamente estudiados, lo que permitiría su uso en *IT-SOFCs*.

Entre las mejoras que se han logrado en este tipo de materiales se destaca la adición de metales como Pt, Rh, Pd, Ru, Ni y Cu, los cuales catalizan la ruptura del enlace C-H en los hidrocarburos. Ejemplo de ello es el buen desempeño presentado por ánodos hechos de Ni/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} y Ru/Ni/ Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} con metano, etano y propano como combustible y operando a 600 °C, según lo reportado por Hibino *et al.* [63].

Teniendo en cuenta que la adición de pequeñas cantidades de molibdeno a ánodos de Ni-YSZ disminuye significativamente la formación de depósitos de carbón en la superficie de los electrodos sin disminuir su desempeño [64], se enfocaron estudios en el efecto del dopaje de ceria con molibdeno. En las investigaciones realizadas se encontró que la conductividad electrónica de la ceria aumenta al incrementar el contenido de Mo como dopante, con una máxima conductividad de $2,8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ para Ce_{0,9}Mo_{0,1}O_{2+δ} a 550 °C en aire y cerca de tres órdenes de magnitud mayor en H₂, atribuido a la reducción de Ce^{IV} y Mo^{VI}. A pesar del aumento logrado en la conductividad electrónica a partir de la adición de Mo a la estructura, es aún bajo para aplicaciones prácticas [7, 26, 64].

Una posible solución al envenenamiento por azufre y a la desactivación catalítica por depositación de carbón en la superficie de los ánodos basados en níquel, es el reemplazo de Ni por un metal menos activo catalíticamente ante la formación de depósitos carbonáceos, como lo es el cobre. El cobre fue empleado en *SOFCs* inicialmente como colector de corriente, ya que por su baja temperatura de sinterización, no puede ser incorporado en el ánodo mediante métodos convencionales como los empleados en la incorporación de Ni. Como el cobre no es un buen catalizador de oxidación, es necesario incorporar un catalizador

de oxidación en una fase separada para lograr un buen desempeño del ánodo. Actualmente, el cobre se emplea como la fase metálica en compósitos metales-cerámicos y como co-dopante de ceria, junto con elementos como Co, Sm, Gd, entre otros [65].

Los ánodos basados en compósitos con fase metálica de cobre no pueden ser preparados por los mismos métodos de fabricación que los basados en níquel por su baja temperatura de fusión: 1.356 K para Cu, 1.508 K para Cu_2O y 1.600 K para CuO. El método *dual-tape-casting* propuesto por McIntosh *et al.* [65] consiste en la formación de una capa fina del cerámico con surfactantes y aglutinantes, seguido de una segunda capa con formadores de poros y la posterior impregnación con solución acuosa de nitratos, calentamiento a 723 K para descomponer los nitratos y reducción a la temperatura de operación del ánodo. Ánodos de Cu-YSZ presentan conductividades de 14 S cm^{-1} para 4 % vol. de Cu, y 4.000 S cm^{-1} para 26 % vol. de Cu. Por su parte, ánodos de Cu-YSZ-ceria han mostraron un comportamiento eficiente con una variedad de combustibles carbonáceos, como decano, tolueno y diesel [65].

En cuanto a la compatibilidad química de materiales de ánodos basados en ceria con materiales de electrolitos, se observa que a partir de la interacción de CMO con YSZ en ambiente reductor ocurre la formación de $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2$ pero que a partir de la mezcla de CMO y GDC no se observa formación de fases adicionales en un intervalo de 800 - 1.000 °C [7]. Se ha estudiado la compatibilidad entre YSZ y GDC, concluyéndose que los materiales difunden el uno en el otro formando una fase rica en Gd, con menor conductividad iónica que YSZ a 800°C. Dicho efecto se suprime mediante el uso de una capa intermedia de $\text{Ce}_{0,43}\text{Zr}_{0,43}\text{Gd}_{0,1}\text{Y}_{0,04}\text{O}_2$, además, la presencia de Ni inhibe la reactividad entre YSZ y ceria [8].

2.3 Sistemas integrados de generación de energía: gasificación-SOFC

Los sistemas integrados de generación de energía que combinan gasificación con SOFCs, son sistemas promisorios de generación de energía por ser descentralizados, modulares y eficientes. En el panorama ambiental actual, en el cual se prevee un aumento de temperatura de 4,9 °C antes de 2100 y las emisiones de CO_2 han aumentado en más de un 44 % desde 1993 [66], la biomasa ha sido considerada una fuente de energía promisoriosa por la

homogeneidad en su dispersión en la tierra comparada con combustibles fósiles. Además, si bien se generan emisiones de CO₂ durante su combustión para generación de energía, se debe tener en cuenta que el CO₂ también es consumido durante la formación de la biomasa, por lo que en su ciclo de vida genera menos emisiones de CO₂ que los combustibles fósiles convencionales.

Se estima que la demanda neta de electricidad aumente en un 94 % para 2040 [67], es por ello que surge la necesidad de incrementar la eficiencia en la producción eléctrica. La gasificación de biomasa es una técnica de transformación de energía mucho más eficiente que la combustión; se pueden lograr eficiencias superiores mediante la integración de gasificación de biomasa a *SOFCS*, esto combina las ventajas de fuentes renovables de energía con la eficiencia de celdas de combustible.

La gasificación consiste en la conversión térmica de materia orgánica en una mezcla gaseosa de combustibles a través de la combustión incompleta. La composición del gas de síntesis varía según el tipo de biomasa, agente gasificador y parámetros de operación del gasificador; generalmente está formado de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, nitrógeno, vapor de agua e impurezas, las cuales también varían según el tipo de biomasa y de los parámetros de operación. Los gasificadores pueden ser de dos tipos: gasificadores de lecho fluidizado, en los cuales el lecho fluidizado es hecho de un material fino inerte como arena o catalizador, la biomasa se alimenta directamente con el lecho y se mantiene fluidizado mediante el agente gasificador; y gasificadores de lecho fijo, que a su vez se clasifican en: gasificadores de corriente ascendente, en los cuales la biomasa desciende mientras el agente de gasificación asciende y el gas de síntesis se extrae en la parte superior del gasificador; gasificadores de corriente descendente, en los cuales la biomasa ingresa por la parte superior, el agente gasificador ingresa justo debajo de esta y el gas de síntesis es extraído por la parte inferior del gasificador. Una buena opción de gasificador para sistemas integrados de gasificación con *SOFCS* son los gasificadores de lecho fijo de corriente descendente por su costo moderado y bajo nivel de impurezas [16].

Las impurezas generadas durante la gasificación, que dependen del tipo de biomasa y de las condiciones de gasificación, son principalmente: material particulado, alquitrán, sulfuros, cloro, nitrógeno y compuestos alcalinos. Estas impurezas afectan negativamente el desempeño de las *SOFCs* y deben ser removidas del gas de síntesis antes de ingresar a la celda de combustible. Los requerimientos en la limpieza del gas de síntesis dependen de los materiales de la celda. Una breve revisión del impacto que causan las impurezas en la operación de las *SOFCs* se presenta a continuación: [16]

Material particulado: Las partículas presentes en el gas de síntesis poseen tamaños cercanos a un micrón, los poros de los ánodos en las *SOFCs* son de tamaño similar por lo que pueden ser bloqueados por estas partículas, disminuyendo significativamente la difusión de combustible y los sitios catalíticos activos para la reacción anódica, causando la degradación irreversible de la celda. Una posible solución a este problema es el uso de filtros metálicos o cerámicos sinterizados a la entrada de las celdas.

Alquitrán: no es necesariamente dañino para las *SOFCs* porque puede ser oxidado y reformado para actuar como un combustible, pero su presencia puede inducir a la depositación de carbón, desactivando los catalizadores. El impacto del alquitrán en el desempeño de las *SOFCs* varía significativamente con el material del ánodo. Un ejemplo de ello es la resistencia a la formación de depósitos de carbono presentada por ánodos basados en cobre, y lo susceptible que son los basados en níquel.

Sulfuros: en condiciones anódicas los sulfuros son convertidos en H_2S el cual se adsorbe químicamente en la superficie del níquel pasivando los sitios activos. Esto afecta las reacciones de oxidación del combustible, de igual manera que el alquitrán, dependiendo de los materiales del ánodo; los ánodos basados en ceria han demostrado gran tolerancia al envenenamiento por sulfuros.

Cloro: existen pocas referencias de la influencia del cloro en la operación de *SOFCs*, solo reportes superficiales de la corrosión causada por HCl en los componentes de las *SOFCs*.

Nitrógeno: el amoníaco ha sido identificado como un combustible viable para *SOFCs* porque se disocia en H_2 y N_2 . Celdas *SOFCs* con amoníaco como combustible han presentado desempeño comparable con el de aquellas alimentadas con hidrógeno, es por ello que no es necesaria su remoción del gas de síntesis.

Compuestos alcalinos: al igual que el cloro, el impacto de compuestos alcalinos en el desempeño de *SOFCs* ha sido poco estudiado, solo se demostró la disminución en el desempeño de una celda por la presencia de 3.500 ppm de KCl, el cual causó el bloqueo de los poros del ánodo y la posterior delaminación del mismo.

En cuanto a los estudios reportados sobre el desempeño de sistemas integrados gasificación-*SOFCs*, en la Tabla 4 se presenta un resumen de los parámetros y resultados obtenidos. Alderucci *et al.* observaron que la mayor eficiencia obtenida cuando el agente gasificador es CO_2 se debe a una mayor producción de H_2 y CO en este agente que en vapor de agua [68]. Omosun *et al.* estudiaron el efecto de la temperatura de limpieza del gas de síntesis en la eficiencia eléctrica del sistema integrado de gasificación de biomasa- celda de combustible, reportando que la eficiencia global del proceso con limpieza en caliente es 60 % y en frío es 34 %; esto se debe a las pérdidas de energía térmica durante el enfriamiento del efluente y al consumo energético del soplador [69]. En el estudio realizado por Fryda *et al.* se varió la presión de operación en el gasificador, observando que la operación de las *SOFCs* es mejor cuando el gasificador está presurizado (4 bar) [70]. El estudio de Aravind *et al.* demostró que el enfriamiento del gas de síntesis por debajo de 1.023 K al ingreso de la *SOFC* genera depósitos de carbono; dicho resultado explica la disminución en la eficiencia de la celda reportada por Omosun *et al.*, quienes también reportan que el calentamiento del aire de gasificación incrementa la eficiencia de la celda pero disminuye la eficiencia total del sistema por la demanda energética para aumentar la temperatura del efluente de gas [71]. En el estudio hecho por Di Carlo *et al.* se demostró que los sistemas integrados de gasificación-*SOFC* presentan eficiencias de conversión superiores a plantas de biomasa estándares incluso de mayor tamaño, aun sobreestimando la formación de alquitrán en el gas de síntesis [72].

Con base en lo anterior, se puede notar que el desempeño de los sistemas integrados de generación de energía depende de diversos factores de fabricación y operación, y que al controlarlos se pueden lograr eficiencias capaces de competir con plantas convencionales de generación de energía. En el presente estudio el factor de fabricación de interés es el ánodo de las *SOFCs*. El desempeño de *SOFCs* operando con gas de síntesis depende principalmente del tipo de ánodo usado, porque es el electrodo en el que se alimenta el combustible. Los niveles de tolerancia de impurezas presentes en el gas de síntesis y los efectos que estas tengan en la operación de las celdas varían considerablemente basados en los materiales de los ánodos.

Tabla 4 Desempeño de sistemas integrados gasificación –*SOFC*

Temperatura de operación <i>SOFC</i> / °C	Eficiencia / %	Agente gasificador	Tipo de gasificador	Referencia
1.000	47 / 51	Vapor / CO ₂	Lecho fluidizado	Alderucci <i>et al.</i> [68]
850	20,8	Aire	Corriente descendente	Omosum <i>et al.</i> [69]
	22,6	Aire	Lecho fluidizado	
900	35,6	Aire	Lecho fluidizado	Fryda <i>et al.</i> [70]
850	54	Aire	Lecho fijo co-corriente	Aravind <i>et al.</i> [71]
750	36-44	Vapor de agua + aire enriquecido en O ₂	Lecho fluidizado burbujeante	Di Carlo <i>et al.</i> [72]

2.4 Ánodos para sistemas integrados: gasificación-*SOFC*

La principal diferencia entre los ánodos de *SOFCs* operadas con hidrógeno y los ánodos empleados en sistemas integrados es que los últimos deben ser resistentes a la desactivación por depósitos de carbono y al envenenamiento por azufre. Estudios enfocados en el efecto del azufre en los ánodos de *SOFCs* de Ni-GDC hechos por Lohsoontorn *et al.* [73] demostraron que la pasivación por adsorción de H₂S incrementa al disminuir la temperatura de 600 a 550 °C, y que en ánodos de Ni-YSZ no se generan cambios en la microestructura del ánodo, solo la adsorción química de H₂S en la superficie del níquel [74]. Aravind *et al.* [71] demostraron que la oxidación electroquímica del hidrógeno humidificado en ánodos de

Ni-GDC no se ve afectada bajo la presencia de H₂S hasta 9 ppmv a 750 y 850 °C durante 1,5 horas de operación, sin embargo, la tolerancia a envenenamiento por H₂S para la oxidación del metano baja a 3 ppmv de H₂S [75].

Un método para lograr una resistencia a la desactivación por azufre hasta miles de ppm es la sustitución parcial o total del níquel en el compuesto tradicional Ni-YSZ o el reemplazo del YSZ con materiales más estables ante la presencia de H₂S como la ceria. Es importante lograr un balance entre el desempeño y la estabilidad del ánodo. Ánodos de Cu-ceria-YSZ presentaron buen desempeño en la oxidación electroquímica de H₂ y CO (gas de síntesis), además de un desempeño estable en H₂ humidificado con H₂S hasta 450 horas [76]. La adición de cobalto a ánodos de Cu-ceria resultó en un incremento en la densidad de potencia de una *SOFC* operando con CO en comparación con H₂. Ánodos de Ni-GDC estudiados por Aravind *et al.* [71] demostraron mayor resistencia a la formación de depósitos de carbono comparado con ánodos de Ni-YSZ por la capacidad de la ceria de inhibir la deposición de carbono; además en otro estudio, Aravind *et al.* [77] emplearon H₂ humidificado con 9 ppmv de H₂S como combustible a 850°C y demostraron que los ánodos de Ni-GDC no presentaron ninguna degradación en 90 minutos de operación. Se reportó que no hubo disminución en el desempeño de la celda bajo la presencia de naftaleno (modelo de alquitrán) por 90 minutos operando entre 750-850°C; al contrario, se concluye que ocurrió el reformado del naftaleno en el ánodo. Esto permite concluir que los ánodos basados en ceria tienen una tolerancia considerable en la cantidad de alquitrán, el cual puede ser reformado en la superficie de los electrodos [16].

Pocos materiales basados en perovskitas han presentado tanto buena tolerancia al envenenamiento por azufre como actividad catalítica para la oxidación de H₂, comparable a los ánodos de Ni-YSZ o Ni-ceria dopada [76]. En cuanto a las impurezas adicionales que se forman durante la gasificación, estudios realizados por Buchinger *et al.* [78] mostraron que ánodos de Ni-YSZ-ceria, toleran hasta 10 ppm de HCl y 3ppm de H₂S. Por su parte, Tremblay *et al.* [79] demostraron que ánodos de Ni-GDC operan de manera estable hasta 100 horas con 160 ppm de HCl con una degradación de 26%.

3

Diseño experimental

3. Metodología experimental

En el presente capítulo se describe la metodología experimental empleada para la síntesis y caracterización del óxido mixto cobre-molibdeno-ceria (CMCuO). Los métodos de síntesis del material se describen en la sección 3.1. Los métodos empleados para la caracterización estructural, química y estabilidad del material se describen en la sección 3.2. Finalmente, la fabricación de pellets densos de CMCuO y la metodología usada para determinar la conductividad eléctrica de este material se describen en las secciones 3.3 y 3.4, respectivamente.

La sección 3.5 se refiere al método de fabricación y montaje de una celda de combustible de óxido sólido con ánodo basado en CMCuO para la caracterización de su desempeño electroquímico, descrito en la sección 3.6.

3.1 Síntesis de nanopartículas de CMCuO

Se sintetizaron nanopartículas de CMCuO con 10% p/p de cobre y 10% p/p de molibdeno ($\text{Cu}_{0,1}\text{Mo}_{0,1}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2+\delta}$) y con 5 % p/p de cobre y 5 % p/p de molibdeno ($\text{Cu}_{0,05}\text{Mo}_{0,05}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2+\delta}$) por el método de combustión y variaciones de este. El agente quelante empleado en el proceso fue ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Sigma-Aldrich, 99,5 % de pureza). Nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99 % de pureza), heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99 % de pureza) y nanopartículas de cobre (Cu, Sigma-Aldrich, 25 nm) se emplearon como precursores.

La síntesis por combustión es un método en el cual se emplea una reacción exotérmica para producir un polvo cerámico; el proceso se basa en el principio según el cual, una vez iniciada una reacción exotérmica por una fuente externa se vuelve autosostenible y se obtiene el producto en un período corto de tiempo. En la combustión espontánea, empleada en la presente tesis, la combustión ocurre cuando la temperatura de los reactivos es elevada al punto de ignición. El agente quelante asegura la formación de complejos con todos los cationes metálicos para generar materiales homogéneos [80].

Para la síntesis de CMCuO10 se prepararon soluciones acuosas de nitrato de cerio, ácido cítrico y molibdato de amonio en las concentraciones presentadas en la Tabla 5, concentraciones estequiométricas calculadas a partir de los principios de química propelente [80, 81]. Para ello, se homogenizó la mezcla de las soluciones de nitrato de cerio y ácido cítrico, luego se adicionó lentamente la solución de molibdato de amonio y se homogenizó nuevamente; la proporción volumétrica de las soluciones fue 1:1:1. Una vez homogeneizada la solución resultante se agregaron 0,65 g de nanopartículas de cobre y se agitó. Para la síntesis de CMCuO5 se siguió la misma metodología, modificando las concentraciones de las soluciones como se indica en la Tabla 5, y agregando 0,31 g de nanopartículas de cobre.

Tabla 5 Concentraciones y volúmenes de soluciones para la síntesis de CMCuO10 y CMCuO5

Material	Nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)		Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)		Molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	
	Concentración / M	Volumen / mL	Concentración / M	Volumen / mL	Concentración / M	Volumen / mL
CMCuO10	1,00	10,0	1,00	10,0	0,030	10,0
CMCuO5	1,00	10,0	1,00	10,0	0,016	10,0

Las modificaciones introducidas al método de combustión se describen a continuación.

- **Método de Combustión Convencional:** la mezcla de soluciones de precursores con nanopartículas de cobre fue llevada a ignición durante 10 minutos en un horno precalentado a 500 °C, a partir de lo cual se formó una esponja porosa que fue molida en un mortero de ágata.



Figura 21 Diagrama del método de combustión convencional

- **Modificación 1 – Método con evaporación parcial:** la mezcla de soluciones de precursores con nanopartículas fue calentada a 90°C bajo agitación constante hasta evaporar 30% vol. del solvente. El producto concentrado se llevó a ignición durante

10 minutos en un horno precalentado a 500 °C, y se molió la esponja resultante en un mortero de ágata.

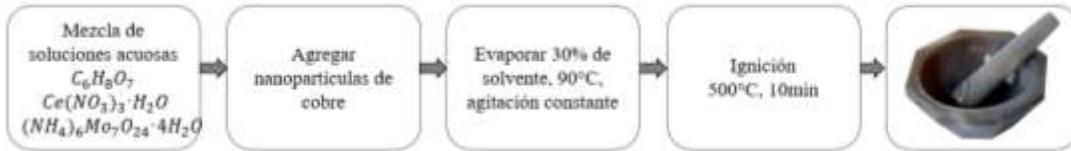


Figura 22 Diagrama de la modificación 1 – método con evaporación parcial

- **Modificación 2 – Método sol-gel:** la solución de precursores y nanopartículas se calentó a 90 °C hasta formar un gel, el cual se llevó a ignición a 500 °C durante 10 minutos en un horno precalentado. Se molió la esponja resultante en un mortero de ágata.

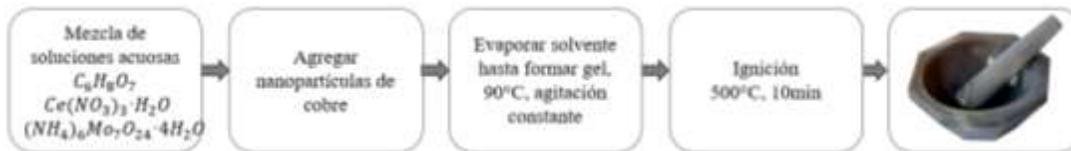


Figura 23 Diagrama de la modificación 2 - método sol-gel

Muestras de los polvos obtenidos a partir de cada método fueron calcinadas a diferentes temperaturas en el intervalo 500 – 850 °C durante 2 horas, con velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C min⁻¹, para lograr una estructura cristalina completamente formada.

3.2 Caracterización de nanopartículas de CMCuO

Los cambios en los métodos de síntesis resultan en la obtención de materiales con características diferentes en términos de su morfología, cristalinidad, composición química y propiedades térmicas/de estabilidad. A continuación, se describen los métodos utilizados para caracterizar los materiales obtenidos, con el fin de establecer la mejor ruta de síntesis de nanopartículas de CMCuO con propiedades adecuadas para la fabricación de ánodos de SOFCs.

3.2.1 Morfología de nanopartículas de CMCuO

Mediante microscopía electrónica de barrido (*SEM*) se analizó la forma, tamaño y distribución de las nanopartículas de CMCuO10 sintetizadas por los diferentes métodos descritos en la sección 3.1, utilizando un microscopio Hitachi modelo HT7700.

Adicionalmente, se analizó la morfología y cristalinidad de las muestras de CMCuO10 calcinadas a diferentes temperaturas mediante microscopía electrónica de transmisión (*TEM*), usando un microscopio JEOL modelo JSM-IT300LV. Para la preparación de las muestras de CMCuO10, los polvos calcinados fueron sonicados en etanol, y una gota (50 μm) de la suspensión fue depositada en la superficie de una grilla de Carbón Holey-Ni de Electron Microscopy Sciences.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite el mapeo superficial de una muestra, en base a las interacciones entre los electrones de las muestras y los emitidos por el equipo, generando una magnificación mucho mayor que los microscopios ópticos. Los microscopios electrónicos de barrido utilizan un haz de electrones que interactúa con la muestra para producir una imagen topológica de la superficie. Para analizar una muestra por *SEM* esta debe ser conductora electrónica, de lo contrario debe ser recubierta por una fina capa de oro o grafito que se deposita en la superficie del material por *sputtering*.

Por su parte, la microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite la evaluación de nanoestructuras. Mediante la exposición de la muestra a un haz de electrones de alta energía e intensidad, y dependiendo del espesor o densidad electrónica del material, los electrones del haz serán más o menos transmitidos. La imagen resultante es formada por un detector de electrones ubicado en el lado opuesto al emisor del haz y lo que se obtiene es una proyección bidimensional de la muestra en el eje de emisión de los electrones. Esto permite analizar el tamaño de partícula y su morfología, así como distinguir fases en la superficie de la muestra [42]. Cuando los electrones del haz interactúan con la muestra, ocurre transmisión y difracción. La intensidad con la que ocurren estos fenómenos varía dependiendo de la orientación del plano respecto al haz de electrones; la difracción de

electrones ocurre en ciertos ángulos mientras que la transmisión ocurre en otros ángulos. [82].

3.2.2 Caracterización de la estructura cristalina de CMCuO

La estructura cristalina de los polvos de CMCuO10 y CMCuO5 sintetizados por el método de combustión convencional³, calcinados a diferentes temperaturas, se estudió por difracción de rayos X usando un difractómetro Burker modelo D8 Advance y X'Pert HighScore Plus. El diámetro de cristal se calculó usando la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{(\beta_{muestra}^2 - \beta_{ref}^2)^2} \cos(\theta) \quad (34)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, $\beta_{muestra}$ es el ancho de la línea a media altura (*FWHM*, por sus siglas en inglés) de un pico de difracción, β_{ref} corresponde al *FWHM* instrumental y θ es el ángulo de Bragg.

Los rayos X son ondas electromagnéticas cuyas longitudes de onda oscilan entre 10^{-3} y 10^1 nm, que se generan a partir de la interacción entre un haz de electrones y un elemento. Esta interacción, además de la emisión de rayos X, expulsa electrones de los niveles más internos de los elementos; para alcanzar un estado más estable, los electrones de los niveles más internos “saltan” a los vacíos que se forman, liberando energía en forma de fotones, que son característicos dependiendo de la posición inicial y final de los electrones y del material.

Cuando los rayos X están en contacto con materia muchos tipos de interacción ocurren, generando efectos de adsorción o dispersión; la dispersión elástica es la que ocurre entre los fotones y los electrones alrededor del núcleo. En ella la energía de la onda dispersada se mantiene y su fase se relaciona con la de la onda incidente, a causa de la naturaleza periódica de las estructuras cristalinas. La dispersión de las ondas es constructiva o destructiva, generando fenómenos característicos que permiten diferenciar una estructura cristalina de otra. El fenómeno de interacción constructiva de las ondas fue estudiado por W.L Bragg en

³ Método de síntesis seleccionado con base a los resultados obtenidos discutidos con mayor profundidad en la sección 4

1913, y lo llevó a la formulación de la ley de Bragg que se muestra en la ecuación (35) y cuyo diagrama se ilustra en la Figura 24. Los patrones de difracción dependerán de las interacciones que ocurran según la simetría cristalina.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (35)$$

Mediante la comparación de los patrones obtenidos del material sintetizado con bases de datos, es posible determinar su estructura cristalina, parámetro de red y fases presentes.

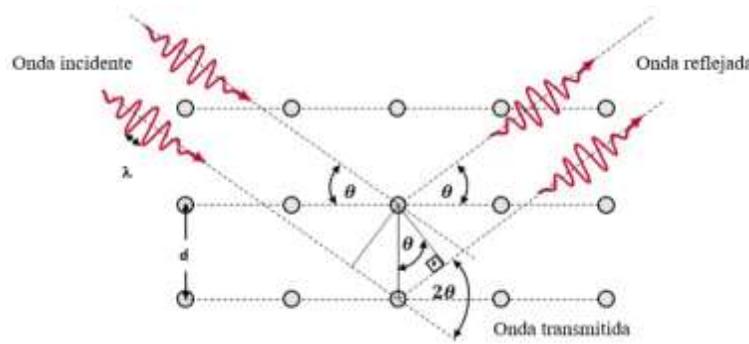


Figura 24 Diagrama de la ley de Bragg [83].

3.2.3 Estabilidad térmica de CMCuO

La calcinación es un proceso térmico en el cual un material inorgánico es calentado por debajo de su punto de fusión para eliminar impurezas y permitir el movimiento de las moléculas a su orientación de mayor estabilidad; en el caso de los cerámicos, aumenta la cristalinidad. Para el estudio de la estabilidad térmica, con el fin de determinar una temperatura de calcinación adecuada, se realizó análisis termogravimétrico (TGA) del CMCuO5 sin calcinar, en nitrógeno y aire; para la determinación de la temperatura de sinterización, se realizó el mismo estudio con el material calcinado. Para ambas pruebas se utilizó una microbalanza térmica NETZSCH modelo TG 209 F1 Libra, realizando mediciones entre 25 y 950 °C a una velocidad de calentamiento y enfriamiento igual a 20°C min⁻¹.

El análisis termogravimétrico es una técnica experimental en la cual la masa de una muestra es medida en función de su temperatura; los cambios en la masa ocurren cuando la

muestra pierde material o reacciona con la atmósfera en la que se encuentra. Los efectos que pueden causar pérdida o ganancia de masa en una muestra son:

- Evaporación de volátiles, pérdida de agua, desorción o adsorción de gases.
- Oxidación de metales en aire u oxígeno.
- Descomposición oxidativa de sustancias orgánicas en aire u oxígeno.
- Descomposición térmica en atmósfera inerte por formación de productos gaseosos.
- Transición magnética de materiales con la temperatura.

Los resultados de mediciones de análisis termogravimétrico son presentados como un termograma, que es una curva en la cual la masa es graficada en función de la temperatura. Las mediciones termogravimétricas son posibles únicamente si la muestra es libre de intercambiar material con su ambiente, diferentes ambientes generan interacciones diferentes con la misma muestra, por lo que, el ambiente que rodea la muestra puede ser adaptado a los requerimientos experimentales. Generalmente, se utilizan gases inertes como nitrógeno y argón, o gases reactivos como oxígeno e hidrógeno para estudiar su interacción con la muestra. [84].

3.2.4 Composición química de CMCuO

El análisis de la composición elemental del CMCuO10 calcinado a la temperatura de calcinación elegida a partir del estudio de estabilidad térmica descrito en la sección 3.2.3, se hizo mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía dispersiva de rayos X (*SEM-EDX*) usando un microscopio JEOL modelo JSM-IT300LV.

La espectroscopía dispersiva de rayos X permite la detección de la composición elemental de las sustancias utilizando el microscopio electrónico de barrido; *EDX* es capaz de detectar elementos de número atómico mayor al boro. Esta herramienta se basa en el principio según el cual cada elemento tiene una estructura atómica diferente y, por ende, un espectro de emisión electromagnética diferente, que permite identificar los elementos y medir su concentración [85]. El límite de detección es 0,1 % molar, lo que lo hace propicio para la detección de contaminantes o control de calidad.

3.2.5 Compatibilidad de CMCuO con materiales de electrolito

Se consideraron dos materiales de electrolito para realizar las pruebas de compatibilidad: YSZ, que es el más empleado en *SOFCs* de alta temperatura; y ceria, que se utiliza como material de entrecapa para separar el electrolito del ánodo, con el fin de minimizar problemas de incompatibilidad.

Para determinar la compatibilidad del CMCuO10 sintetizado con los materiales mencionados, se molieron cantidades iguales de CMCuO10 con YSZ y CMCuO10 con ceria en un mortero de ágata hasta homogenizar. La mezcla se dispuso en un reactor de lecho fijo de cuarzo en forma de U de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, se llevó el reactor a un horno vertical con control de temperatura tipo PID, hasta 800 °C durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ (una vez terminada la prueba se apaga el horno y se permite el enfriamiento espontáneo), bajo flujo constante de 40 mL min⁻¹ de una mezcla 10 %H₂ / 90 %He, y finalmente, se compararon los difractogramas de la mezcla de polvos antes y después del tratamiento térmico.

3.3 Fabricación de pellets densos de CMCuO

Para las mediciones de conductividad eléctrica de CMCuO10 y CMCuO5, se fabricaron pellets densos de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor de CMCuO sintetizado por el método de combustión convencional y calcinado a la temperatura elegida a partir del análisis de estabilidad térmica (sección 3.2.3). Los pellets fueron fabricados ejerciendo presión uniaxial (18,58 kN) sobre moldes llenos con polvos del material. Los pellets obtenidos se sinterizaron en una mufla eléctrica JSR modelo JSMF-140T con sistema de control tipo PID en aire por 24 horas a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 1 °C min⁻¹. Los pellets sinterizados fueron pulidos con lija y sometidos a un proceso de *thermal etching* (empleado para eliminar estrés residual generado por el pulido) a 950 °C por 2 horas a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C min⁻¹.

3.4 Medición de conductividad eléctrica de CMCuO

Para medir la conductividad eléctrica del CMCuO10 y CMCuO5 se utilizaron los pellets densos fabricados y se empleó el método de Van der Pauw para el análisis de los resultados.

Conexiones eléctricas con alambres de platino fueron adheridas a los pellets de CMCuO aplicando presión con alambres de Kanthal y resortes de acero inoxidable. Una fotografía de la celda diseñada para estas mediciones se muestra en la Figura 25.

La conductividad eléctrica de un material se puede determinar indirectamente mediante su resistividad, que puede ser determinada experimentalmente mediante la técnica de las cuatro puntas, en la cual cuatro alambres de un material conductor inerte (en el presente estudio se usaron alambres de platino) son colocados de manera equidistante sobre una muestra densa del material.

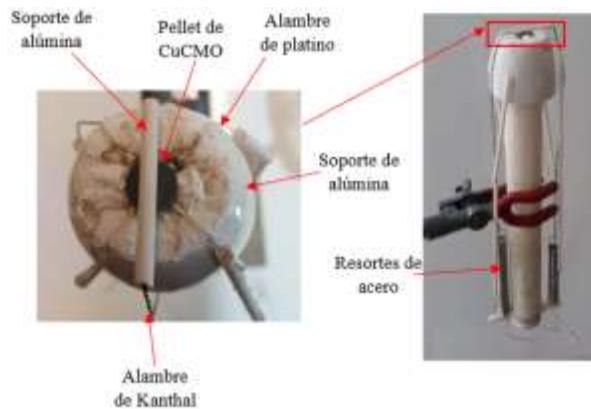


Figura 25 Celda empleada para medición de conductividad

Los contactos son nombrados de A a D en el sentido de las manecillas del reloj como se muestra en la Figura 26; se aplica una diferencia de potencial entre dos alambres contiguos (por ejemplo, AB) y se determina la corriente que fluye por el material a través de los dos alambres restantes (CD). Así una medición de resistencia (R_{ABCD}) se determina por la ley de Ohm como:

$$R_{ABCD} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}} \quad (106)$$

Se repite el proceso para determinar la resistencia en un segundo arreglo (R_{BCDA} en el cual las conexiones son rotadas de A a B, de B a C, y así sucesivamente):

$$R_{BCDA} = \frac{V_{BC}}{I_{DA}} \quad (117)$$

Y estas resistencias se relacionan según la ley de Van der Pauw de la siguiente manera:

$$e^{-\frac{\pi R_{ABCD}}{\rho}} + e^{-\frac{\pi R_{BCDA}}{\rho}} = 1 \quad (38)$$

Donde ρ es la resistividad del material. La conductividad es equivalente a $\sigma = \frac{1}{\rho}$.

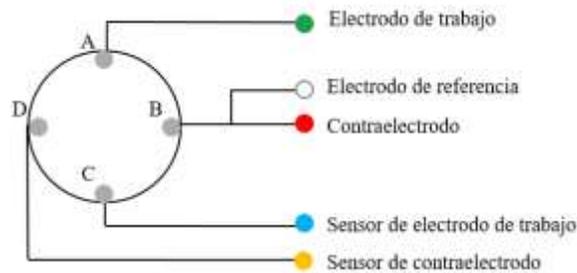


Figura 26 Esquema del método de las cuatro puntas

Las mediciones fueron realizadas a través de voltametría cíclica, en un potenciostato/galvanostato/ZRA Gamry Reference 3000, a una velocidad de barrido de 25 mV s⁻¹, en el intervalo de -1,0 V a 1,0 V (considerando el contraelectrodo como referencia); la temperatura se varió cada 50 °C en el rango entre 550 y 800 °C, y se trabajó en un horno tubular horizontal con controlador tipo PID bajo alimentación constante de aire por ambos lados del pellet (100 mL min⁻¹). A partir de la voltametría se obtuvo la resistencia de cada arreglo como la pendiente del gráfico I vs E obtenido a cada temperatura. Finalmente, la conductividad del material a cada temperatura fue obtenida a partir del ajuste de datos al modelo de Van der Pauw. El montaje experimental utilizado para realizar las mediciones de conductividad en aire se muestra en la Figura 27.

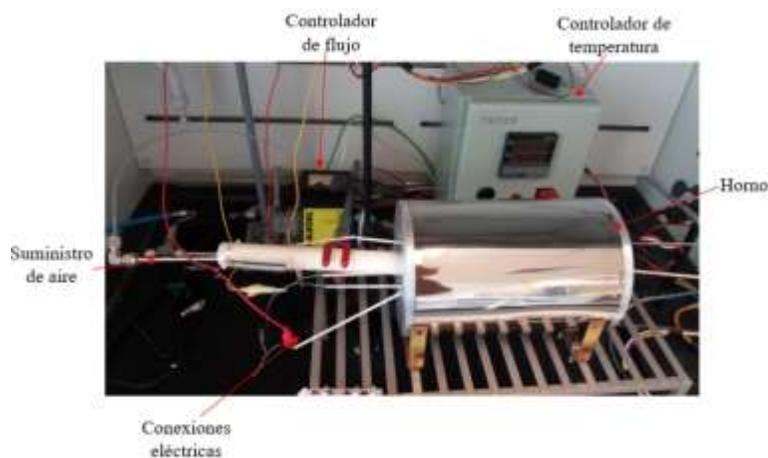


Figura 27 Montaje experimental para medición de conductividad eléctrica

3.5 Fabricación de celda de combustible de óxido sólido con ánodo basado en CMCuO

Para la fabricación de celdas de combustible se emplearon como electrolito discos comerciales de YSZ de 20 mm de diámetro y 250-300 μm de espesor (Fuel Cell Materials). El ánodo fue fabricado a partir de tinta de nanopartículas de CMCuO5 filtrado y tinta de una mezcla de CMCuO5 con YSZ, ambas preparadas con un vehículo orgánico basado en terpineol (Fuel Cell Materials). La proporción sólidos/vehículo orgánico fue de 70 %p/p / 30 %p/p de acuerdo a lo indicado en la Tabla 6. El cátodo se fabricó a partir de tinta de LSM con carga de sólidos de 62-72 %p/p (Fuel Cell Materials) y tinta de LSM-YSZ con carga de sólidos de 73-77 %p/p (Fuel Cell Materials).

Tabla 6 Composición de las tintas de ánodos preparadas

Tinta	Función	Sólidos / g	Vehículo orgánico /g
CMCuO5 filtrado	Colector de corriente	2 g CMCuO5 filtrado	0,8571
CMCuO5 filtrado-YSZ	Conductor iónico-electrónico (ánodo)	1 g CMCuO5 filtrado + 1 g YSZ (Sigma Aldrich, 99,9% pureza)	0,8571

Secciones circulares de 14 mm de diámetro fueron pintadas por un lado de los discos de YSZ mediante *spin coating* con tinta de LSM-YSZ, la cual se secó a 50 °C por una hora en una placa calefactora; el proceso de pintado y secado se repitió una vez más con la misma tinta y 2 veces más con tinta de LSM, luego del secado de la tinta a 50 °C se sinterizó a 1.100 °C por 3 horas con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 °C min⁻¹. La otra cara del disco fue pintada de la misma manera con los materiales del ánodo; dos capas de tinta de CMCuO5 filtrado – YSZ y dos capas de tinta de CMCuO5 filtrado. Una vez seca la tinta, el ánodo fue sinterizado a 1.100 °C por 3 horas con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 °C min⁻¹. Un esquema de la celda fabricada se muestra en la Figura 28.

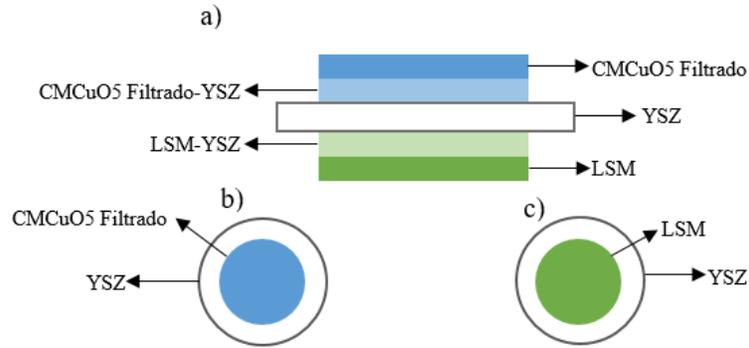


Figura 28 Esquema de la celda de combustible de óxido sólido fabricada: a) sección transversal, b) lado del ánodo, c) lado del cátodo

3.6 Curvas de polarización de celda de combustible de óxido sólido con ánodo basado en CMCuO

Las curvas de polarización y de densidad de potencia asociadas a las celdas de combustible fabricadas se obtuvieron utilizando el montaje experimental mostrado en la Figura 29. Conexiones eléctricas elaboradas con mallas y alambres de platino fueron adheridas a las celdas con pintura de platino (Fuel Cell Materials, 70 % p/p de sólidos), y la celda fue sellada a un tubo de alúmina con cemento refractario en base a alúmina (Ceramabond 552, Aremco) de manera que el combustible pudiera mantenerse confinado dentro de este. El montaje experimental se ubicó al interior de un horno tubular horizontal con controlador tipo PID, se calentó el sistema hasta los 700 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ y se hizo fluir nitrógeno por 15 minutos al interior del tubo de alúmina para eliminar el oxígeno antes de la alimentación de hidrógeno al ánodo. Se alimentó hidrógeno a 40 mL min⁻¹ al ánodo aumentando cada 30 minutos la concentración de 3,5 % vol. H₂/N₂ a 5 % vol. H₂/N₂ y luego a 7 % vol. H₂/N₂, con el fin de evitar la formación de grietas por la reducción rápida del material en ambiente reductor. Finalmente, se humidificó el hidrógeno tal que el contenido de agua en el efluente fuera 3 % vol., para tener condiciones comparables a aquellas empleadas en celdas fabricadas con ánodos de Ni-YSZ.

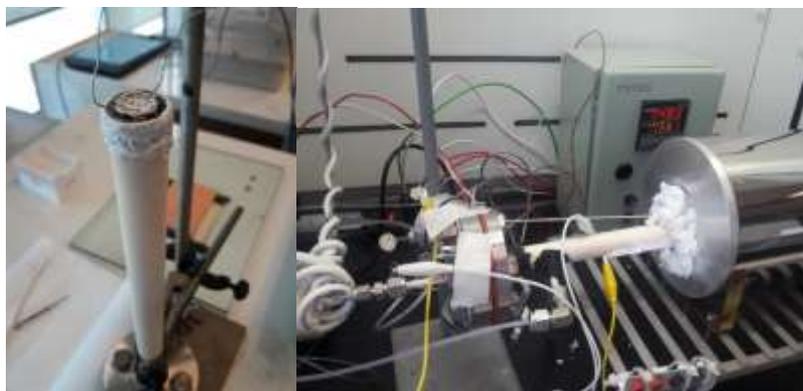


Figura 29 Montaje experimental para mediciones de curvas de polarización y de densidad de potencia

Una vez acondicionada la celda la temperatura se incrementó a la temperatura de las mediciones (800 °C) y se alimentó aire al cátodo a 40 mL min⁻¹. Las mediciones fueron realizadas a través de voltametría cíclica en un potenciostato/galvanostato/ZRA Gamry Reference 3000. Se iniciaron las mediciones de la celda cuando el potencial de circuito abierto se estabilizó: para el sistema H₂ (combustible) / O₂ (oxidante) el potencial de circuito abierto alcanza valores entre 1 y 1,1 V [25].

4

Resultados y discusión

4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la caracterización estructural y química, la estabilidad térmica, compatibilidad con el electrolito y la conductividad eléctrica del óxido mixto cobre-molibdeno-ceria con 10 %p/p de cobre y 10 %p/p de molibdeno (CMCuO10) sintetizado durante este trabajo de tesis. Además, se comparan los resultados para CMCuO10 con el material sintetizado con solo 5 %p/p de cobre y 5 %p/p de molibdeno (CMCuO5), el cual finalmente resultó ser más puro y presentó mejor conductividad eléctrica que el CMCuO10⁴.

El tamaño de partícula de los polvos obtenidos se analiza en la sección 4.14.1 en función de los métodos de síntesis propuestos (sección 3.1) y la temperatura de calcinación. En la sección 4.2 se realiza el análisis de la estructura cristalina del material en función de la temperatura de calcinación y su contenido de cobre y molibdeno. En la sección 4.3 se presentan los resultados de estabilidad térmica del material, mientras que el análisis de composición química de este se presenta en la sección 4.4. Finalmente, la compatibilidad de CMCuO con los materiales de electrolito y su conductividad eléctrica son discutidas en las secciones 4.5 y 4.6, respectivamente. La aplicabilidad del material sintetizado como ánodo de *SOFCs* se discute brevemente en la sección 4.7, a partir de curvas de polarización obtenidas usando hidrógeno como combustible.

4.1 Morfología de CMCuO

La morfología del CMCuO10 sintetizado se estudió en función del método de síntesis y la temperatura de calcinación del material resultante. En la Figura 30 se presentan micrografías SEM de las partículas de CMCuO10 sintetizadas por los métodos: de combustión convencional, por evaporación parcial y sol-gel descritos en la sección 3.1, y calcinadas a 850 °C. La Figura 30 presenta además las respectivas distribuciones de tamaño de cada muestra analizada, incluyendo su tamaño promedio y desviación estándar.

⁴ Cabe mencionar que la composición 10%p/p de cobre y 10%p/p de molibdeno se consideró inicialmente en base a los resultados reportados por Díaz *et al.* para CMO, el cual mostró propiedades óptimas para su uso como material de ánodo de *SOFC* al agregar 10%p/p de molibdeno. [2, 9, 10]

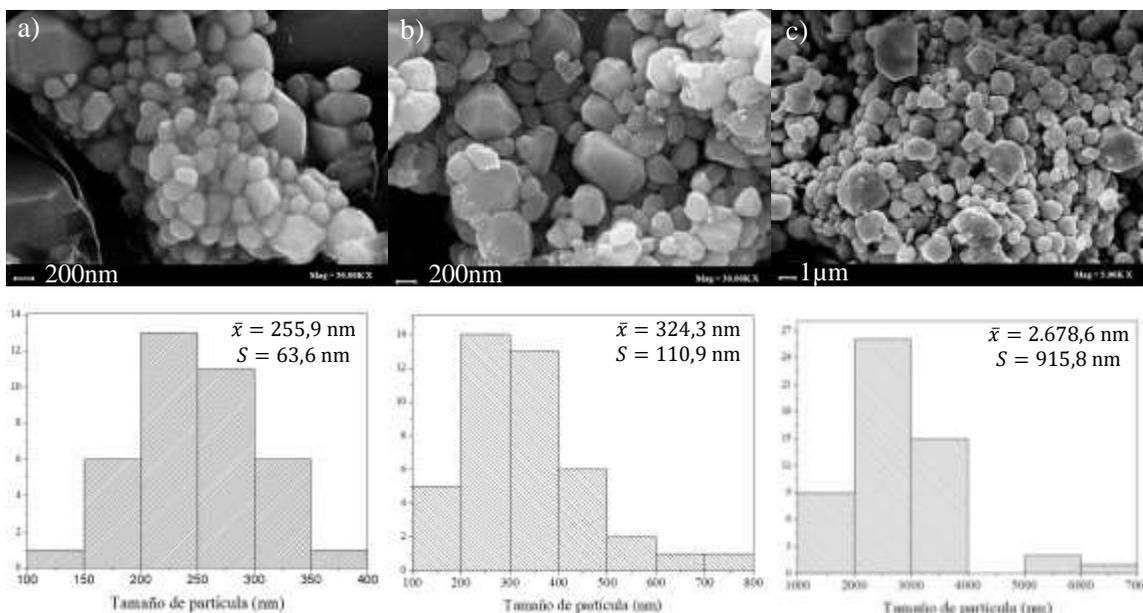


Figura 30 Micrografías SEM y distribución de tamaño de partículas de CMCuO10 sintetizadas por: a) método de combustión convencional, b) método por evaporación parcial y c) método sol-gel, calcinadas a 850°C

Se observa que, para los tres métodos de síntesis, las partículas de CMCuO10 son esféricas irregulares con bordes marcados, de tamaño poli-disperso y fuertemente sinterizadas. Según resultados reportados de materiales basados en ceria y sintetizados por diferentes métodos, estos presentan una morfología similar al CMCuO10, con diferencias en los tamaños de partículas. Por ejemplo, la ceria sintetizada por el método hidrotérmal y calcinada a 500 °C presenta nanopartículas que oscilan entre 2,9 y 3,6 nm; al ser dopada con metales alcalinotérreos como Mg, Ca, Sr o Ba esta conserva su forma esférica y el tamaño de partículas disminuye, esta disminución se asocia al aumento de sitios de nucleación en las especies dopadas [86]. Por su parte, el tamaño de partícula de la ceria dopada con molibdeno, sintetizada por el método de combustión y calcinada a 850 °C varía entre 20 y 29,2 nm, según el porcentaje de dopante en la estructura cristalina [25]. Similarmente, la ceria dopada con europio sintetizada por el método de combustión, lavada con agua destilada, centrifugada y secada a 80 °C, presenta tamaño de partícula entre 20 y 25 nm [87]. La ceria dopada con hierro, sintetizada por co-precipitación y calcinada a 800 °C presenta tamaño de partícula de 26 nm [88]. Incluso métodos de síntesis de ceria poco convencionales como lo es la síntesis por química verde en base a extracto de plantas y calcinada a 400 °C, arroja como resultado partículas esféricas de 5 nm de diámetro [89].

La diferencia entre los tamaños de partícula del material sintetizado y los reportados en bibliografía se asocia a un aumento considerable de la sinterabilidad del material a causa del dopaje con cobre y molibdeno (y a la temperatura de calcinación), teniendo en cuenta que uno de los métodos empleados para disminuir la temperatura de sinterización es el dopaje con metales de transición [56, 89, 90].

Por otro lado, dado que en el método de combustión convencional el calor necesario para iniciar la ignición se suministra tan pronto todos los precursores son incorporados a la solución, en el método por evaporación parcial tanto el tiempo de interacción entre los precursores como su concentración antes de la ignición son mayores, y en el método sol-gel el tiempo de contacto y la concentración son aún mayores. Por lo tanto, el tamaño de las partículas y su dispersión siguen el orden: combustión < evaporación parcial < sol-gel. Luego, se empleó el método de combustión convencional como método de síntesis de CMCuO considerando que los métodos alternativos promueven partículas de mayor tamaño. Los resultados presentados a continuación corresponden al material sintetizado por el método de combustión convencional y calcinado a temperaturas inferiores a 850 °C.

En la Figura 31 se presentan micrografías TEM de CMCuO₁₀ sintetizado mediante el método de combustión convencional y calcinado a 600, 650 y 700 °C, respectivamente. Los correspondientes patrones SAED y las respectivas distribuciones de tamaño, tamaño promedio y desviación estándar también son presentados para cada muestra. Las micrografías TEM muestran que las partículas de CMCuO₁₀ son de morfología esférica irregular y de tamaño poli-disperso; se observa una fuerte dependencia del tamaño promedio y su dispersión con la temperatura de calcinación. Esto se asocia al crecimiento de grano, aglomeración y sinterización a altas temperaturas, lo que es congruente con el gran tamaño de las partículas calcinadas a 850 °C y se condice con la afirmación según la cual se asocia el tamaño de partícula y sinterización con la temperatura de calcinación. Un comportamiento similar fue reportado por Sun *et al.* para partículas de materiales basados en ceria de diferentes nanoestructuras, en las cuales se observa que la morfología puede ser controlada a priori mediante la modificación de parámetros de síntesis como la temperatura de calcinación

[56]. Resultados similares se observaron para partículas de ceria dopada con manganeso sintetizadas por el método de co-precipitación, para las cuales se observa que el tamaño de partícula del material calcinado a 500 °C (7 - 10 nm) es menor que el del calcinado a 800 °C (15 - 20 nm) [91].

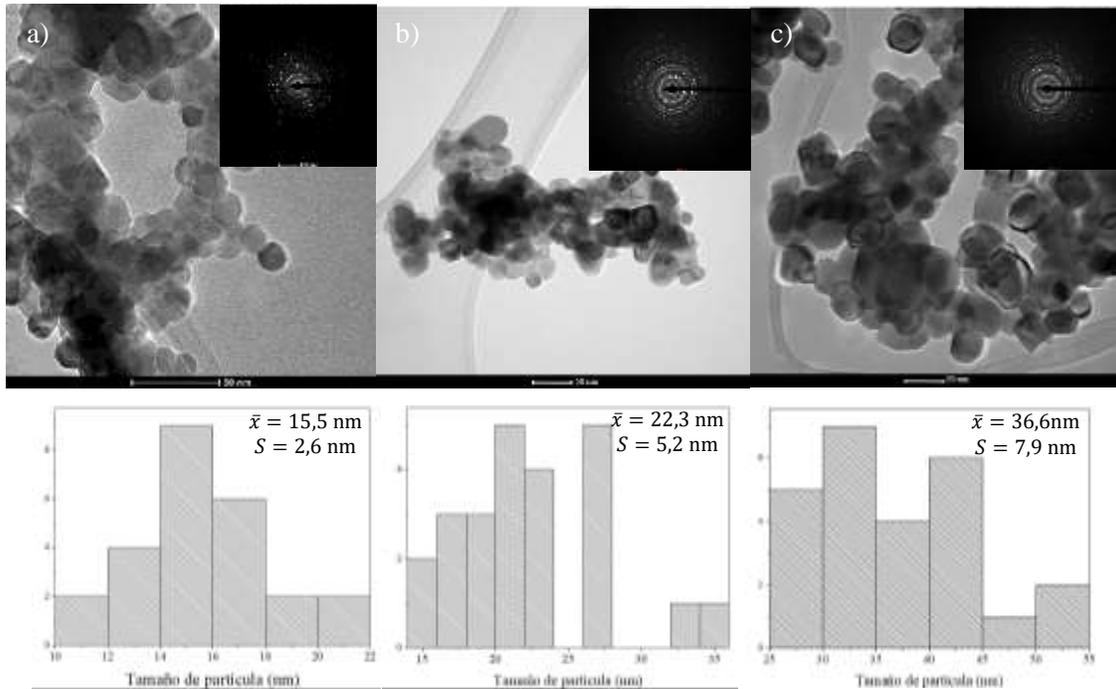


Figura 31 Micrografías TEM, patrones SAED y distribución de tamaño de partículas de CMCuO10 sintetizadas por el método de combustión convencional, calcinadas a a) 600°C, b) 650°C y c) 700°C

A partir de los resultados del estudio de la morfología se concluye que para la fabricación de ánodos de CMCuO para SOFCs el método de síntesis más adecuado es el método de combustión convencional, y que se deben preferir temperaturas de calcinación por debajo de los 700°C para evitar sinterización de las partículas.

4.2 Estructura cristalina de CMCuO

De forma similar a la morfología, la estructura cristalina del CMCuO10 se caracterizó en función de la temperatura de calcinación. Los patrones SAED presentados en la Figura 31 Micrografías TEM, patrones SAED y distribución de tamaño de partículas de CMCuO10 sintetizadas por el método de combustión convencional, calcinadas a a) 600°C, b) 650°C y c) 700°C muestran anillos concéntricos de puntos dispersos, cuya ubicación se asocia a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1), e indican la presencia de una fase predominante de estructura

fluorita; se observa menor intensidad de los anillos en el material calcinado a 600 °C, que puede relacionarse con que a esa temperatura el material no es completamente cristalino. Consecuentemente, se puede esperar que el aumento de la nitidez de los anillos de los materiales calcinados a 650 y 700 °C esté asociado a un aumento en la cristalinidad.

En la Figura 32 se presenta una micrografía HRTEM de CMCuO10 calcinado a 600 °C. En ella se observan líneas rectas bien definidas que corresponden a granos policristalinos orientados aleatoriamente. Este comportamiento es similar al observado en otros materiales basados en ceria como ceria dopada con samaria reportado por Akbari *et al.* [92], ceria dopada con europio reportado por Vinothkumar *et al.* [87], ceria pura reportado por Ayyaaknu *et al.* [89], entre otros.

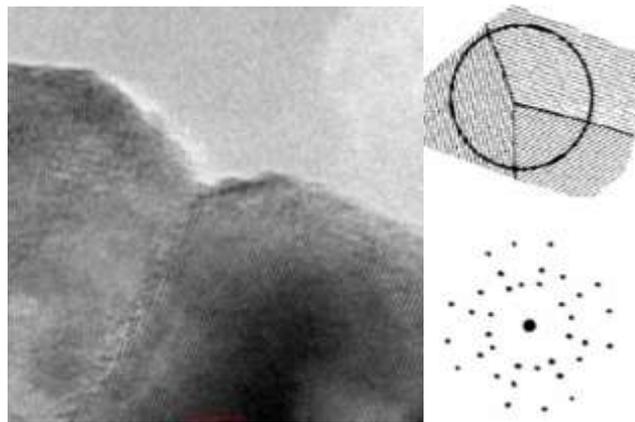


Figura 32 Micrografía HRTEM de CMCuO10 calcinado a 600 °C

En la Figura 33 se presentan los patrones de difracción de rayos X de CMCuO10 calcinado a 600, 650 y 850 °C, CMO10 (reportado por Diaz *et al.* [27]) y ceria pura (X'Pert HighScore Plus database). Se puede observar que el CMCuO10 sintetizado es un material de estructura cúbica tipo fluorita (Ref. No. JCPDS:00-034-0394), al igual que la ceria pura y que la ceria dopada con molibdeno [27, 56, 85, 86]. Es notorio que al aumentar la temperatura de calcinación, los picos se hacen más intensos y estrechos, lo que confirma el aumento en la cristalinidad del material; este comportamiento es coherente con la intensidad de los anillos observados en los patrones SAED presentados en la Figura 31, que aumenta al aumentar la temperatura de calcinación. Un comportamiento similar se observa en: (i) la ceria dopada con hierro, sintetizada por método de co-precipitación y calcinada a temperaturas entre 500

y 800 °C estudiada por Rahdar *et al.* [88], y (ii) la ceria pura y dopada con zirconio, praseodimio y lantano, sintetizadas por el método de descomposición térmica de urea calcinadas a 600, 750 y 900 °C, reportadas por Iglesias *et al.* [93]; las cuales además de presentar la estructura fluorita, presentan un incremento en la intensidad y disminución en el ancho de los picos al aumentar la temperatura de calcinación.

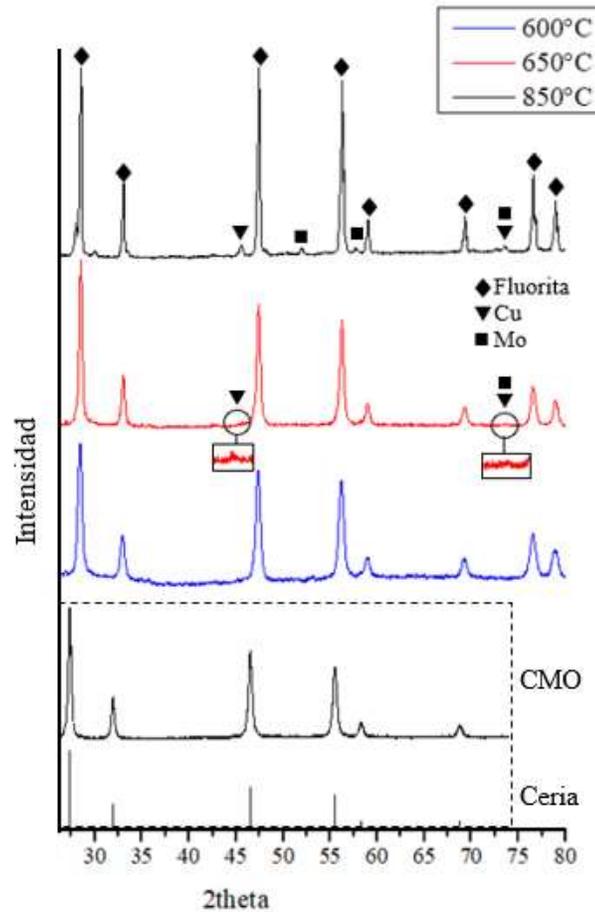
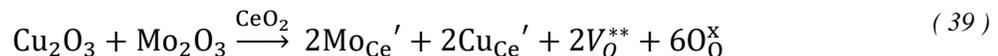


Figura 33 Patrones de difracción de rayos X de CMCuO10 calcinado a 600, 650 y 850 °C, CMO10 y ceria pura

El desplazamiento de los picos en todas las muestras comparados con los presentados por la ceria pura y el CMO10 sintetizado por Díaz *et al.*, sugiere el ingreso de iones de Cu y Mo a la estructura cristalina (lo que es ratificado por el análisis de los parámetros de red presentado más adelante). Dicho dopaje genera vacancias de oxígeno que compensan la carga de la estructura, como se ilustra en la reacción (39) expresada en notación Kröger Vink.



Para el CMCuO10 calcinado a 650 °C se observan pequeños picos que se hacen más evidentes en la muestra calcinada a 850 °C. Si bien, las muestras fueron calcinadas en ambiente oxidante y se esperarían óxidos en la composición, por la ubicación de los picos estos son asociados a molibdeno metálico (JCPDS: 00-004-0809) y cobre metálico (JCPDS: 00-004-0836), y podrían explicarse suponiendo que la solubilidad de los dopantes en la estructura de la ceria tiene un valor máximo que para el CMCuO10 disminuye al aumentar la temperatura por la desestabilización de la estructura cristalina, generando las fases reportadas (en sistemas independientes de ceria dopada con cobre [94] y ceria dopada con molibdeno [25], los límites de solubilidad de los dopantes son inferiores a 7,5 %p/p y 10 %p/p, respectivamente). Un respaldo a esta teoría se encuentra en el estudio de parámetros de red del UO₂ dopado con cromo, que posee la misma estructura cristalina de la ceria y en el cual se observa que la solubilidad del cromo alcanza un límite que depende de la estequiometría, atmósfera y tratamiento térmico [95].

Los patrones de difracción de rayos X fueron analizados con más detalle utilizando X'Pert HighScore Plus para determinar los parámetros de red, y tratados usando OriginPro para determinar los diámetros de cristal empleando la fórmula de Scherrer. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7. Se observa que para el material calcinado a 850 °C el parámetro de red es menor que en los materiales calcinados a 600 y 650 °C, pero mayor que el de la ceria pura (5,411 Å [25][25]) [25]. Para analizar este comportamiento se debe tener en cuenta que los radios iónicos del Cu²⁺ (0,73 Å) y el del Mo⁶⁺ (0,59 Å) son considerablemente menores que el del Ce⁴⁺ (1,11 Å). La adición de dopantes de menor radio que el ion sustituido genera una compresión de la red cristalina la cual es compensada por oxígeno intersticial que resulta en un aumento en el parámetro de red y a su vez reestablece la electroneutralidad alterada, lo que se ve reflejado en el aumento del parámetro de red de CMCuO10 calcinado a 600 y 650 °C con respecto a ceria pura. Luego, al calcinar el material a 850 °C una fracción de cobre y molibdeno sale de la estructura del material para formar fases secundarias, revirtiendo el efecto que causa en la red el ingreso de los iones.

Tabla 7 Parámetros de red y diámetros de cristal de CMCuO10 calcinado a diferentes temperaturas

Temperatura de calcinación / °C	a / Å	D / nm
600	5,417	9,09
650	5,418	13,43
850	5,414	30,24

En cuanto al tamaño de cristal, en la Tabla 7 se observa una fuerte dependencia con la temperatura de calcinación. Una tendencia similar se observa en las nanopartículas de ceria dopadas con hierro sintetizadas por método de co-precipitación, cuyo tamaño de cristal aumenta al aumentar la temperatura (4,18 y 20,86 nm para 600 y 800 °C, respectivamente). [28, 89]

Considerando los resultados presentados en esta sección y la Figura 31 (patrones SAED), se confirma la presencia de una fase principal de estructura fluorita en el material sintetizado, y fases secundarias de cobre y molibdeno presentes en menor cantidad.

La Figura 34 compara los patrones de difracción de rayos X de CMCuO10 y CMCuO con 5 %p/p de cobre y 5 %p/p de molibdeno (CMCuO5), calcinados a 650 °C (temperatura que favorece la cristalinidad y minimiza la formación de fases secundarias). Se observa que el CMCuO5 posee la misma estructura cristalina que el CMCuO10, y que tanto el ancho de los picos como su intensidad son muy similares. Sin embargo, para CMCuO5 no se observan los picos asociados a cobre y molibdeno en el patrón de difracción del CMCuO10.

Con el fin de esclarecer el origen de las fases metálicas en el CMCuO10 sintetizado, se incorporó una etapa de filtrado previa a la combustión con el fin de eliminar sólidos remanentes en la solución preparada. El patrón de difracción de rayos X del producto obtenido se presenta en la Figura 35. Se observa la estructura fluorita típica del material y solo uno de los picos observados en el CMCuO sin filtrar, asociado a cobre. Esto confirmaría que a pesar de remover el exceso de cobre mediante filtrado, fases secundarias de este elemento se observan en el producto final debido a su salida desde la estructura cristalina del material tal como se mencionó anteriormente.

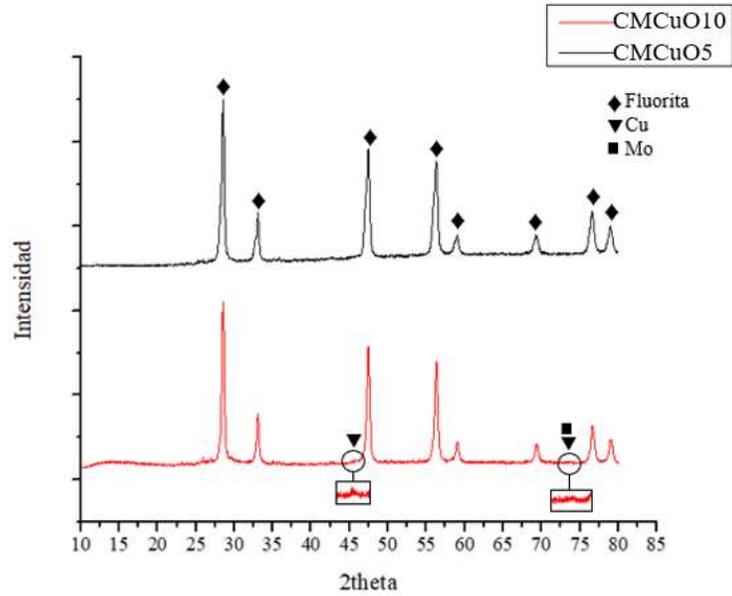


Figura 34 Patrones de difracción de rayos X de CMCuO5 y CMCuO10 calcinados a 650°C

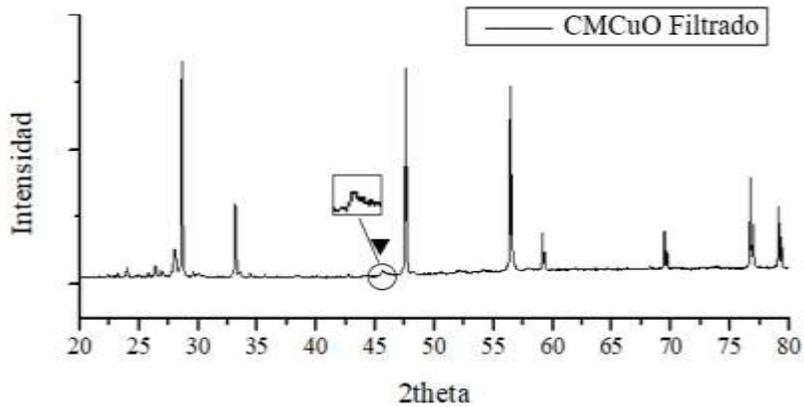


Figura 35 Patrón de difracción de rayos X de CMCuO10 filtrado, calcinado a 650°C

En la Tabla 8 se comparan el parámetro de red y diámetro de cristal obtenidos para CMCuO5 y CMCuO10. Se observa que el parámetro de red es menor cuando se disminuye la cantidad de dopante en la estructura, pero dicha disminución es un orden de magnitud menor a la disminución asociada al efecto de la temperatura de calcinación; por su parte, el tamaño de cristal permanece inalterable al modificar el contenido de dopante en la estructura. En conclusión, se observa que el efecto de la composición en la estructura cristalina es menor que el efecto de la temperatura. Un comportamiento diferente fue observado para CMO, para el cual se reporta un aumento en el diámetro de cristal al aumentar la cantidad de molibdeno

presente en la estructura [25]. Esta diferencia se explicaría considerando que la cantidad de cobre y molibdeno en la estructura cristalina del CMCuO5 y CMCuO10 es similar, lo cual es respaldado por el cambio un orden de magnitud menor en el parámetro de red al aumentar el contenido de cobre y molibdeno con respecto al cambio observado para CMO5, CMO7 y CMO10 al aumentar el contenido de molibdeno (5,422, 5,427 y 5,421 Å, respectivamente).

Tabla 8 Parámetros de red y diámetros de cristal de CMCuO5 y CMCuO10, calcinados a 650°C

Material	a / Å	D / nm
CMCuO5	5,4174	13,43
CMCuO10	5,4178	13,43

Finalmente, teniendo en cuenta que el diámetro del cristal no varía con el contenido de dopantes y que la diferencia en el parámetro de red del CMCuO10 y CMCuO5 es muy pequeña, resultaría indiferente seleccionar uno u otro material para la fabricación de ánodos de *SOFCs*; sin embargo, considerando las fases secundarias de cobre y molibdeno que se observan en el difractograma de CMCuO10, el CMCuO5 parece ser una mejor opción ya que la fase metálica podría sinterizarse durante la fabricación de electrodos, afectando su porosidad y propiedades electroquímicas.

4.3 Estabilidad térmica de CMCuO

En la Figura 36 se presenta el termograma obtenido para CMCuO5 sin calcinar, en nitrógeno y aire. En nitrógeno se observa una disminución de la masa de CMCuO5 hasta los 200 °C, aproximadamente, asociada a la evaporación de solventes y descomposición de precursores; entre los 200 y 500 °C el incremento en la masa de la muestra se vincula a la adsorción de nitrógeno en la superficie del CMCuO5. Luego se observa una pequeña disminución en la masa asociada a eliminación de precursores remanentes. Finalmente, pasados los 500 °C aumenta nuevamente la masa y se produce una disminución cerca de los 700 °C, lo que se atribuye a la desorción del nitrógeno por sinterización de las partículas o a la descomposición del material para formar las fases metálicas reportadas en el estudio de la estructura cristalina. En aire el comportamiento es similar, sin embargo, el incremento final en la masa ocurre hasta los 800 °C aproximadamente, lo que se puede relacionar con una oxidación de las fases metálicas.

El comportamiento de la masa del CMCuO5 en función de la temperatura es similar al del CMO reportado por Diaz *et al.*, en el cual la masa disminuye hasta 400 °C y el aumento posterior es asociado a la adsorción de nitrógeno en la superficie [25]. Considerando el análisis termogravimétrico y el tamaño de las partículas en función de la temperatura de calcinación reportado en las secciones 4.1 y 4.2 se determinó que la temperatura de calcinación óptima para el CMCuO5 es 650 °C, la cual asegura la formación de la estructura cristalina sin sacrificar tamaño de partículas (minimiza la sinterización de las partículas) y evitando la formación de fases metálicas.

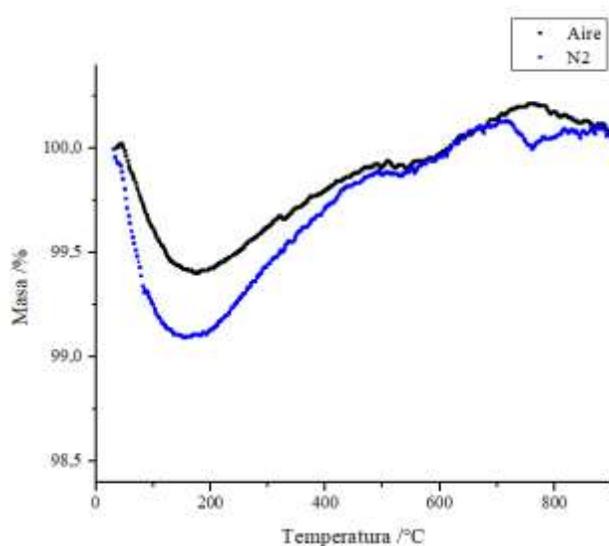


Figura 36 Análisis TGA de CMCuO5 sin calcinar, en nitrógeno y aire

Las mediciones de conductividad se llevaron a cabo usando pellets densos de CMCuO (con 5 %p/p Cu – 5 %p/p Mo y 10 %p/p Cu – 10 %p/p Mo), para cuya fabricación el material calcinado debió ser sinterizado. Con el fin de determinar la temperatura de sinterización adecuada, se realizó el análisis termogravimétrico de CMCuO5 calcinado en nitrógeno y aire. En la Figura 37 se presenta el termograma de CMCuO5 calcinado a 650 °C en aire y nitrógeno; en aire se observa una disminución en la masa de la muestra entre temperatura ambiente y 150 °C, aproximadamente, asociado a la evaporación de agua de la muestra, se observa un valle entre 300 y 600 °C, que puede asociarse a la formación de la estructura cristalina, luego se observa un aumento continuo de la masa hasta alrededor de los 800 °C que puede vincularse con el ingreso de oxígeno en la estructura cristalina del material. Finalmente, hay una marcada pérdida de masa después de los 800 °C que se asocia a la

formación de las fases secundarias observadas en las difracciones de rayos X y a la sinterización de las partículas, similar al comportamiento observado en la muestra sin calcinar. Una tendencia similar se observa en el termograma en nitrógeno, en el cual el aumento neto en el porcentaje de masa a partir de 150 °C es menor porque solo ocurre la adsorción de nitrógeno y no el ingreso de oxígeno en la estructura. Para confirmar los fenómenos que ocurren en cada intervalo de temperatura es recomendable hacer análisis de calorimetría diferencial de barrido (*DSC* por sus siglas en inglés).

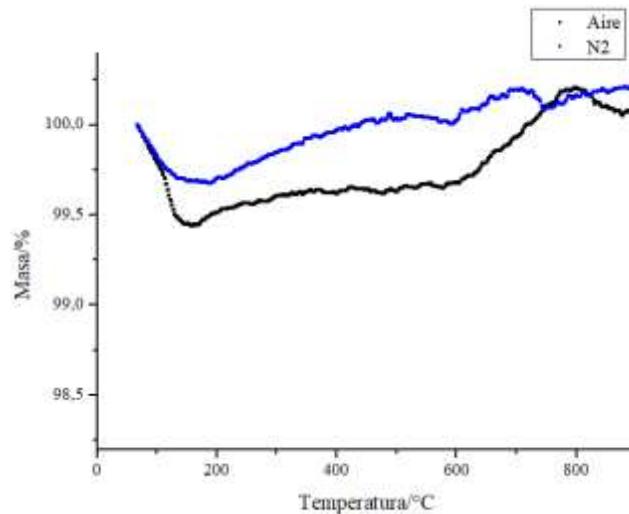


Figura 37 Análisis TGA de CMCuO5 calcinado a 650°C, en nitrógeno y aire

Teniendo en cuenta estos resultados y que el intervalo de temperatura de operación de las *SOFCs* es 500 - 800 °C, la temperatura de sinterización determinada es 900 °C para la fabricación de pellets. Cabe resaltar que a esta temperatura de sinterización ya se observan fases metálicas, sin embargo, a temperaturas menores no se asegura la formación de una pastilla poco porosa para mediciones de conductividad. Se destaca que el CMCuO calcinado a 650 °C sinteriza a menor temperatura que la ceria (1.300 °C), ceria dopada con gadolinio (1.100 °C) e incluso ceria dopada con molibdeno (1.200 °C); esta característica se atribuye a la baja temperatura de fusión del cobre (1.083 °C) comparado con la ceria (2.400 °C) y el molibdeno (2.623 °C). En efecto, en un estudio del comportamiento de sinterización de compósitos de cobre y molibdeno se observó que el aumento en la densidad disminuye a temperaturas superiores a 1.100 °C por lo cual se estima que la sinterización de estos compósitos ocurre entre 900 y 1.000 °C [96]. Por su parte, el pequeño tamaño de cristal

incrementa la sinterabilidad de los cerámicos, disminuyendo la temperatura necesaria para la densificación a causa de la gran área superficial [95–97]. La gran sinterabilidad del CMCuO es consistente con la marcada dependencia de los tamaños de partícula en función de la temperatura que se presentó en el estudio morfológico.

Estudios orientados al efecto de los metales de transición en la estructura de ceria dopada con samario y neodimio demostraron que las muestras dopadas con metales de transición son mucho más densas que las que no fueron dopadas. Esto permite inferir que el dopaje con metales de transición tiene un efecto importante en la densificación atribuido a un incremento en el área de contacto entre las partículas durante el proceso, promoviendo la difusividad y en consecuencia la sinterabilidad [99]. Todo esto explicaría por qué mediante la adición de cobre al CMO se observa la sinterización de las nanopartículas a temperaturas menores que en el CMO sin cobre.

4.4 Composición química de CMCuO

Además de la determinación de la composición química del CMCuO10 sintetizado por el método de combustión convencional, calcinado a 650 °C, el análisis por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía dispersiva de Rayos X (*SEM-EDX*) permitió determinar la homogeneidad de su composición. En la Tabla 9 se compara el análisis elemental superficial en dos puntos distintos de la muestra, y en la Figura 38 se muestra el análisis SEM-EDX y el espectro EDX de uno de esos puntos (los espectros de los dos puntos de la muestra analizados son casi idénticos).

Tabla 9 Análisis elemental de CMCuO10 a partir de SEM-EDX

Elemento	%p/p (1)	%p/p (2)	Diferencia / %p/p
O	25,4	23,5	1,9
Cu	6,30	6,05	0,25
Mo	9,54	9,80	0,26
Ce	58,9	60,7	1,8

Se observa una distribución homogénea de todos los elementos, y no se observa presencia de impurezas; teniendo en cuenta que el contenido esperado de cobre y molibdeno

en el material es de 10 %p/p, se sospecha que las nanopartículas de cobre que no son disueltas en la solución de precursores antes de la combustión, decantan y no participan de la reacción. Para confirmar esta teoría se propone que para futuros análisis se sintetice el material asegurando que la cantidad de nanopartículas de cobre esté dentro del límite máximo de solubilidad (aproximadamente 5 %p/p según resultados presentados en la sección 4.2), y se compare la composición de cobre teórica con la experimental. Finalmente, se considera que la diferencia en la composición elemental entre los puntos estudiados de la muestra se encuentra en los límites aceptables ($< 5\%$ p/p).

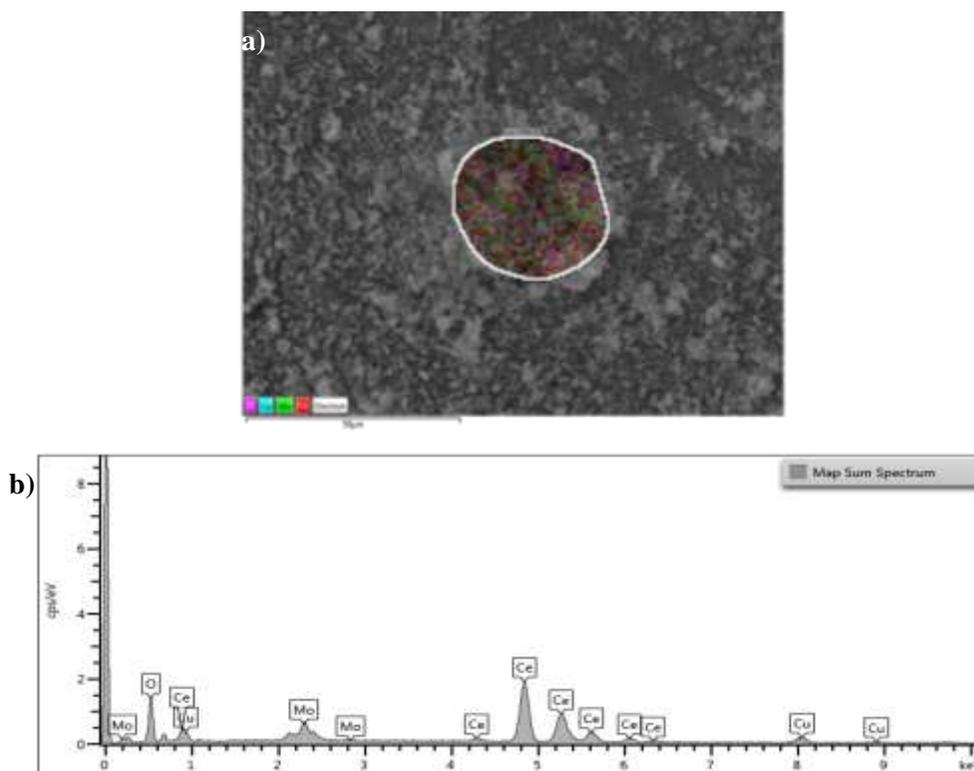


Figura 38 a) Análisis SEM-EDX de CMCuO10, b) Espectro EDX de CMCuO10; calcinado a 650 °C

4.5 Compatibilidad de CMCuO con materiales de electrolito

La Figura 39 presenta los difractogramas de la mezcla de CMCuO10 calcinado a 650 °C con a) YSZ y b) CeO₂, antes y después del tratamiento térmico en ambiente reductor. Para ambos materiales de electrolito se observa un ligero incremento en la intensidad de los picos después del tratamiento respecto a los iniciales. En la Figura 39.a), antes del tratamiento térmico, se observan las fases correspondientes al CMCuO10 y al YSZ (JCPDS: 00-048-

0224); después del tratamiento se observan picos ubicados en 40,5 y 43,2 que se vinculan a molibdeno (JCPDS: 00-004-0809) y cobre (JCPDS: 00-004-0836), respectivamente.

En la Figura 39.b) solo se ve una fase antes del tratamiento porque la ceria y CMCuO10 poseen la misma estructura cristalina con parámetros de red comparables (fluorita). Después del tratamiento térmico, además de los picos de la estructura fluorita se hacen visibles los picos cercanos a 42 y 74 que pueden ser vinculados a molibdeno y cercanos a 45 y 50 que se asocian a cobre. Resultados similares reportó Thangadurai *et al.*, al estudiar la estabilidad de la ceria dopada con molibdeno en contacto con YSZ en ambiente reductor; en este estudio, se observa un ligero desplazamiento de los picos después del tratamiento térmico y la fase de molibdeno metálico. En conclusión, se demuestra que el CMCuO10 es compatible con ceria y YSZ, ya que no forman interfases que puedan disminuir el desempeño de la celda.

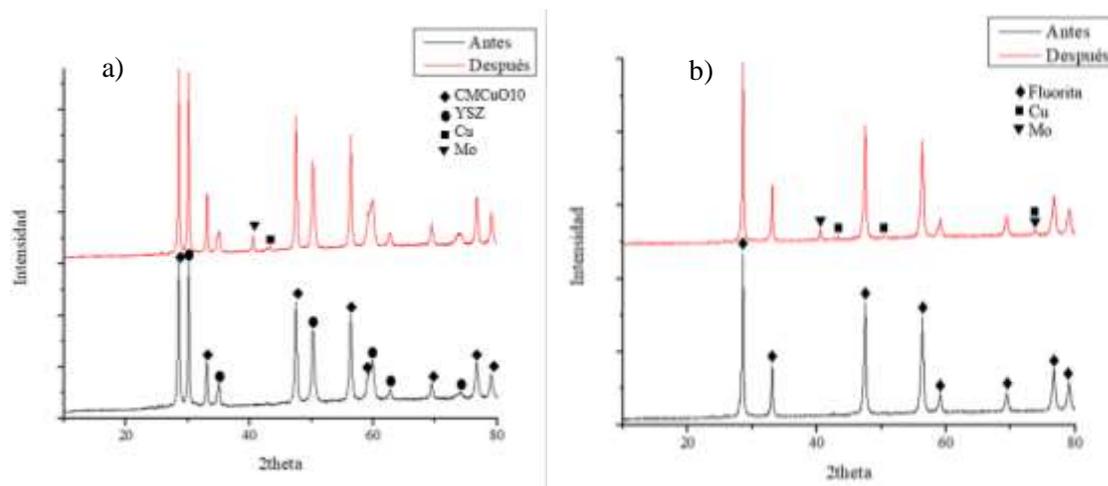


Figura 39 Comparación de patrones de difracción de rayos X de CMCuO10 mezclado con a) YSZ y b) ceria, antes y después de calentarse a 800 °C durante 2 horas en H₂

4.6 Conductividad eléctrica de CMCuO

El estudio de la conductividad eléctrica se divide en dos secciones: en la primera se reportan los resultados de la conductividad medida en pellets densos de CMCuO10 y CMCuO5, y en la segunda se reportan las conductividades del material que se presentó en la sección 4.2 como CMCuO5 filtrado.

4.6.1 Conductividad eléctrica de CMCuO10 y CMCuO5

Las conductividades eléctricas de CMCuO10 y CMCuO5 en función de la temperatura se presentan en la Figura 40 junto con las curvas para ceria pura, CMO5 y CMO10 [28], todas las cuales presentan un comportamiento de tipo Arrhenius.

En la Figura 40.a) se comparan las conductividades de ceria pura, CMO5 y CMCuO5. Se observa que, si bien la adición de cobre y molibdeno favorecen ligeramente la conductividad eléctrica de la ceria, el mejor comportamiento en todo el intervalo de temperatura lo presenta el CMO5. Sustentado en los resultados de homogeneidad del material, se supone que las fases metálicas (cobre y molibdeno) son pequeñas partículas dispersas en la matriz cerámica, que no forman una red interconectada que permita el flujo de carga a través de esta. Luego, el efecto de su presencia en la conductividad eléctrica es despreciable.

De manera similar, en la Figura 40.b) se compara la conductividad de ceria pura, CMO10 y CMCuO10, donde se observa que el CMCuO10 a bajas temperaturas (entre 500-700 °C) posee conductividades eléctricas inclusive inferiores a la ceria y que a partir de los 700 °C ésta aumenta rápidamente con la temperatura, pero continúa siendo menor que la conductividad del CMO10. Con base en lo anterior se puede decir que mediante el dopaje de la ceria con molibdeno y cobre y la formación de fases independientes de estos metales se logra un ligero incremento en la conductividad y que este incremento en la conductividad es más notorio a mayor temperatura y al aumentar el contenido de dopantes. Aunque el dopaje de ceria con molibdeno mostró una mejora notoria en la conductividad del material, se observa que la adición de cobre además de molibdeno no genera el efecto esperado; esto será discutido en breve.

Desde otro punto de vista, comparando CMCuO5 con CMCuO10 como se muestra en la Figura 40.c), las conductividades eléctricas máximas obtenidas son 0,066 y 0,123 S cm⁻¹, respectivamente. Se observa que a bajas temperaturas el CMCuO5 posee la mejor conductividad; sin embargo, después de 700 °C para CMCuO10, se observa un rápido crecimiento de la conductividad en función de la temperatura. Con base en lo anterior, es

válido presumir que entre 550 y 700 °C predomina un mecanismo de conducción diferente al que predomina entre 700 y 800 °C. Esto se hace más notorio en la gráfica de Arrhenius presentada en la Figura 41, en la cual ambas muestras presentan dos pendientes asociadas a las energías de activación de los mecanismos de transferencia de carga. Es necesario considerar que durante las mediciones de conductividad ocurren procesos físicos y químicos desconocidos como expansión y contracción de la red cristalina entre otros, que alteran el color y el aspecto plano inicial de los pellets y pueden modificar la estructura del material y sus propiedades.

Se observa que la conductividad de CMCuO10 es mayor que la del CMCuO5 y a la vez su energía de activación es mayor. Sin embargo, es necesario considerar que la energía de activación es un parámetro que es intrínseco al portador de carga y al ambiente que le rodea y en este contexto indica la sensibilidad de la conductividad del material a la temperatura. Por otra parte, durante la sustitución de cobre en la ceria dopada con molibdeno se forman defectos en la posición de la ceria con triple carga negativa de la forma Cu'''_{Ce} que incrementan la concentración de vacancias de oxígeno como se muestra en la reacción (40).



Materiales de estructura cristalina fluorítica muestran un alto ordenamiento de defectos, dicho ordenamiento incrementa sustancialmente la energía de activación como se observa en el CMCuO10. [100]

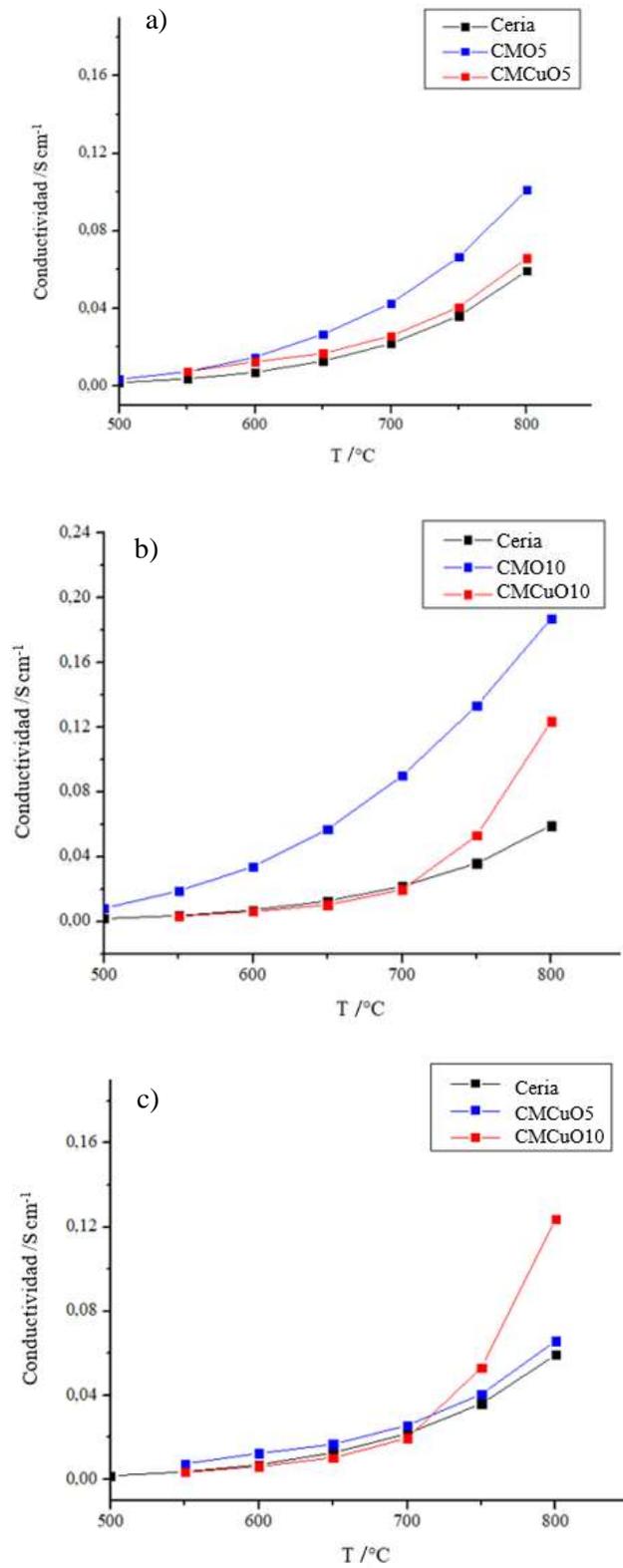


Figura 40 Conductividades eléctricas de ceria pura, CMO5, CMO10, CMCuO5 y CMCuO10 en aire

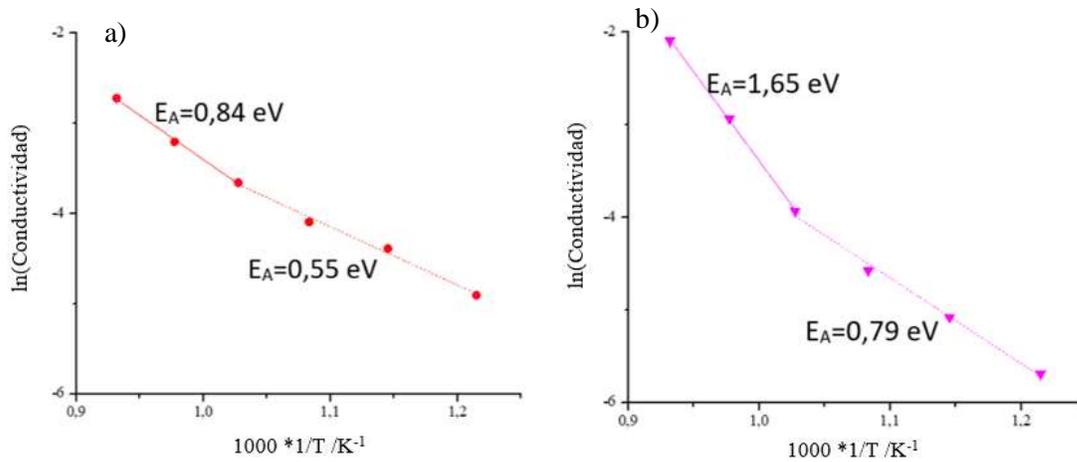


Figura 41 Gráficas de Arrhenius para: a) CMCuO5 y b) CMCuO10

Finalmente, tanto para CMCuO5 como para CMCuO10 se puede decir que si bien la conductividad de las fases metálicas es mayor que la de las fases cerámicas, y se esperaría un aumento considerable en la conductividad eléctrica de los compósitos resultantes, es necesario considerar la posibilidad de que la adición de cobre y molibdeno disminuya la conductividad a causa de fenómenos conocidos como asociación de defectos (vacancias de oxígeno) y cationes que distorsionan la estructura cristalina. Marques *et al.* [49] hacen alusión a estos fenómenos explicando que a mayor concentración de defectos, mayor es su interacción y disminuye la conductividad iónica. Thamyscira *et al.* reportan para la ceria dopada con gadolinio y cobre un aumento en la resistividad cercano a un orden de magnitud cuando aumenta el contenido metálico en el material que se asocia a la formación de clústeres de vacancias e iones [101]. Estos fenómenos respaldan el modelo según el cual para los sistemas de óxidos tetravalentes dopados con óxidos aliovalentes la conductividad no incrementa monótonamente con la concentración de dopante, sino que existe un valor máximo de conductividad y a mayores concentraciones de dopante la conductividad disminuye. [49, 98]

4.6.2 Conductividad eléctrica de CMCuO5 filtrado

Un acercamiento a la mejora de la conductividad eléctrica del material se hace mediante la modificación de CMCuO5, filtrando la solución de precursores. Este material fue calcinado y el pellet sinterizado a las mismas temperaturas que los materiales previos. La

conductividad eléctrica del CMCuO5 filtrado se compara con la del CMCuO5 sin filtrar y con el CMO5, y se presenta en la Figura 42.

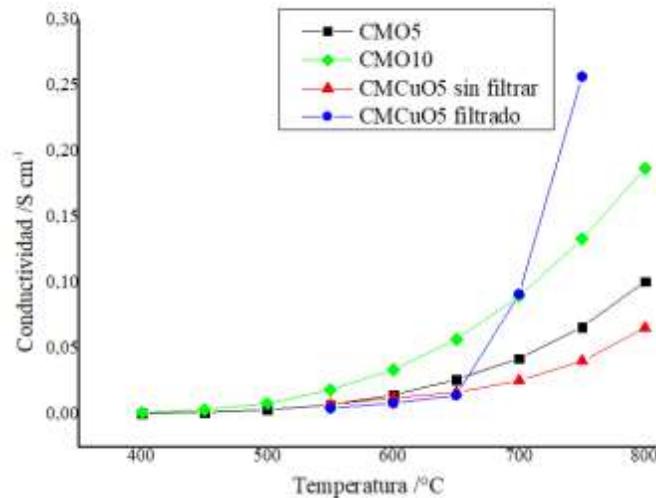


Figura 42 Conductividades eléctricas de CMO5, CMO10, CMCuO5 sin filtrar y CMCuO5 filtrado

La conductividad del material filtrado aumenta rápidamente a partir de los 700 °C, siendo su valor máximo mayor que en los otros materiales (a 800 °C se observó corto circuito a nivel experimental). Estos resultados respaldan la teoría según la cual la baja conductividad del compuesto comparado con los valores esperados se vincula a la presencia de las fases metálicas; la confirmación de esta teoría está fuera del alcance del presente trabajo de tesis.

La gráfica de Arrhenius del CMCuO5 filtrado y las respectivas energías de activación se presentan en la Figura 43. Se observa que su comportamiento se aleja del comportamiento de Arrhenius que presentaban los demás materiales estudiados (mientras que el R^2 para el ajuste de CMCuO5 y CMCuO10 es de 0,99 y 0,98, respectivamente, para CMCuO5 filtrado es de 0,94). Estudios sugieren que el comportamiento no-Arrhenius de la conductividad eléctrica es una característica de conductores rápidos vítreos [102], sin embargo, la desviación del comportamiento de tipo Arrhenius puede ser un comportamiento universal de buenos conductores independiente de poseer estructura cristalina o de ser amorfos [103]. Lo anterior se asocia a la buena conductividad de las fases metálicas a bajas temperaturas.

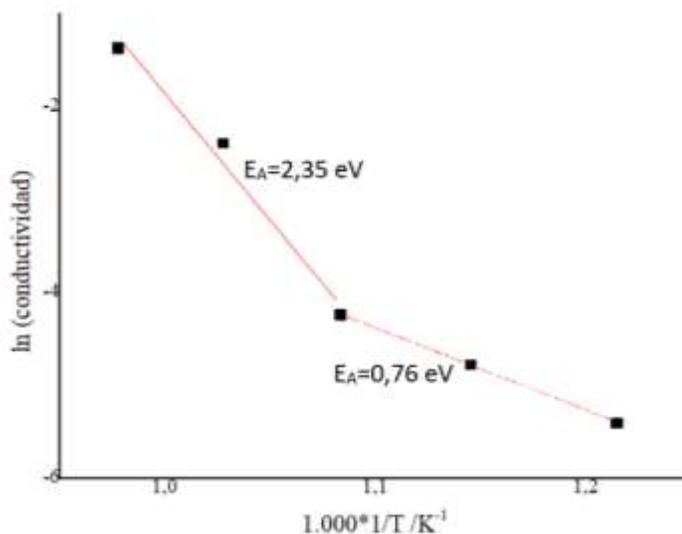


Figura 43 Gráfica de Arrhenius para CMCuO5 filtrado

Si bien, a partir de 650 °C la conductividad de CMCuO5 filtrado es mayor que la del CMCuO5 sin filtrar, su energía de activación es mayor. Este comportamiento es similar al observado en CMCuO5 sin filtrar y CMCuO10 y de modo similar, el análisis de los resultados se basa en el reordenamiento de los defectos además de la sensibilidad de la conductividad del material a la temperatura.

Finalmente, se puede decir que por su alta conductividad a 750 °C, y la disminución en la presencia de fases secundarias, el CMCuO5 filtrado representa un material promisorio para la fabricación de ánodos de *SOFCs*, lo cual se discute brevemente en la sección 4.7.

4.7 Curvas de polarización de *SOFCs* con ánodos basados en CMCuO

Para el estudio de las curvas de polarización de *SOFCs* con ánodos basados en CMCuO, se confeccionó una celda con electrolito de YSZ, cátodo de LSM/LSM-YSZ y ánodo de CMCuO5 filtrado/CMCuO5 filtrado-YSZ, de acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.5. La microestructura de la *SOFC* completa y la composición química del electrolito fue caracterizada por análisis SEM antes y después de las mediciones electroquímicas, con el fin de analizar su estabilidad durante la operación.

La Figura 44 muestra una micrografía SEM de la sección transversal de la *SOFC* antes de la prueba de polarización y el espectro EDX de la zona indicada en el electrolito. El ánodo se encuentra en la parte superior de la imagen y el cátodo en la inferior. Se observa que el espesor del ánodo no es homogéneo, mientras que sí lo es el del cátodo. Los espesores promedio de cada componente de la *SOFC* y su desviación estándar se resumen en la Tabla 10. En el espectro EDX se puede observar que ninguno de los elementos del CMCuO5 filtrado o del LSM interactuaron con el electrolito durante la fabricación de la celda, ya sea difundiendo o reaccionando. Esto descarta la posible formación de fases secundarias como las observadas en la semicelda fabricada con electrolito de YSZ y electrodos de CMO por Diaz *et al.*, en la cual el electrolito presentaba pequeñas cantidades de ceria y molibdeno, asociadas a fases de Y_2MoO_6 , $Zr(MoO_4)_2$ y $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ y que hacían necesario el uso de una entrecapa en las celdas con ánodos de CMO y electrolitos de YSZ [25].

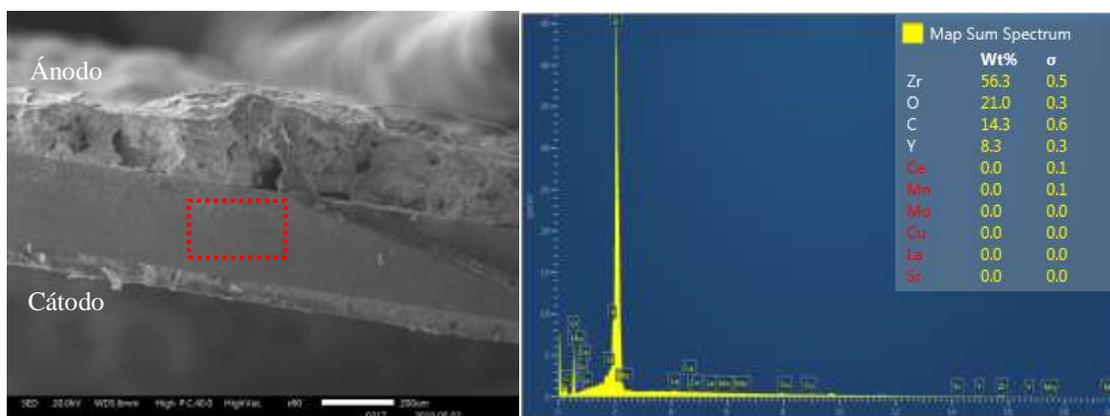


Figura 44 Micrografía SEM y análisis EDX de la sección transversal de una *SOFC* antes de las mediciones electroquímicas

Tabla 10 espesor de los componentes de la *SOFC* fabricada

Capa	Espesor / μm
Ánodo	$198,75 \pm 36,54$
Electrolito	$261,71 \pm 2,58$
Cátodo	$58,89 \pm 4,98$

La Figura 45.a) muestra la curva de polarización obtenida para la *SOFC* con ánodo basado en CMCuO5, y se compara con una curva de polarización para una *SOFC* con ánodo basado en CMO10 puro. El voltaje de circuito abierto para la celda con ánodo basado en CMCuO5 es de aproximadamente 1,03 V, lo que resulta ser ligeramente inferior que el de

una celda con ánodo basado en CMO10 (1,10 V) [25], pero dentro del intervalo de *SOFCs* operando con hidrógeno como combustible (1,0 V – 1,1 V) [25]. La disminución en el potencial de circuito abierto se asocia a una posible degradación de la celda durante su puesta en marcha, probablemente a causa de cambios en los materiales, como la reducción del ánodo en presencia de hidrógeno. En la Figura 45.b) se presenta la curva de densidad de potencia – densidad de corriente de la *SOFC* con ánodo basado en CMCuO5 y se compara con la curva de la *SOFC* con ánodo basado en CMO10. Se observa que la máxima densidad de potencia obtenida usando un ánodo basado en CMCuO5 es aproximadamente 69 mW cm⁻² a una densidad de corriente de aproximadamente 130 mA cm⁻², mayor que para la celda construida con ánodo basado en CMO10 para la cual la máxima densidad de potencia obtenida fue de aproximadamente 48 mW cm⁻² a una densidad de corriente de aproximadamente 110 mA cm⁻². Esto es un acercamiento a la síntesis de un material basado en ceria que presente buen desempeño como ánodo de *SOFC*, ya que, si bien se logra mayor densidad de potencia que la celda con ánodo de CMO, es mucho menor que la de celdas estudiadas con ánodos de Ni-YSZ (990 mW cm⁻²) operadas en las mismas condiciones (800 °C, hidrógeno húmedo, 3 % v/v H₂O) [104].

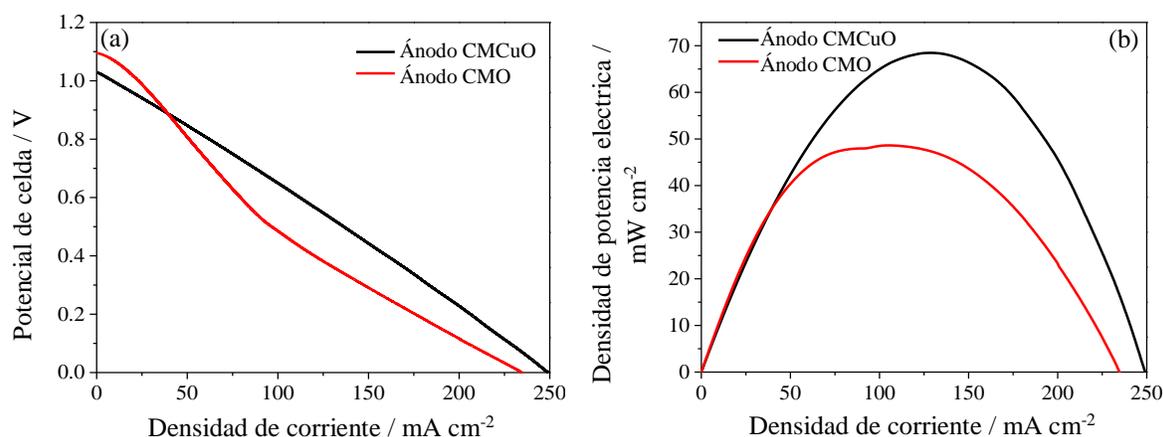


Figura 45 Comparación de las *SOFCs* con ánodo basado en CMCuO5 filtrado y CMO: a) curva de polarización, b) curva de densidad de potencia

Después de la prueba electroquímica, se hizo un nuevo análisis de la microestructura de la *SOFC* completa y la composición química del electrolito mediante SEM-EDX. La Figura 46 muestra una micrografía SEM de la sección transversal de la *SOFC* y el espectro EDX del

electrolito después de la prueba. No se observan cambios en la microestructura, pero en la composición del electrolito se observa la presencia de lantano, estroncio y manganeso, lo que permite sugerir la necesidad de una entrecapa catódica cuyo estudio está fuera del alcance del presente trabajo de tesis. Esto se condice con la afirmación según la cual la disminución en el potencial de circuito abierto es a causa de la degradación de la celda por cambios en los materiales; esos cambios se asocian a la formación de fases secundarias por interacción de LSM y YSZ. Finalmente, se observa una mínima cantidad de ceria presente en el electrolito que indica una posible interacción química entre el electrolito de YSZ y el ánodo de CMCuO5 filtrado; esto también contribuye a la disminución del potencial de circuito abierto. Es ampliamente conocido que los ánodos basados en ceria forman $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ en contacto con YSZ en atmósfera de H_2 en un intervalo de 800-1000°C [26, 64, 105]; sin embargo, se destaca la ausencia de cobre y molibdeno en el electrolito, lo que permite el uso de entrecapas previamente estudiadas para celdas con ánodos basados en ceria y electrolito de YSZ.

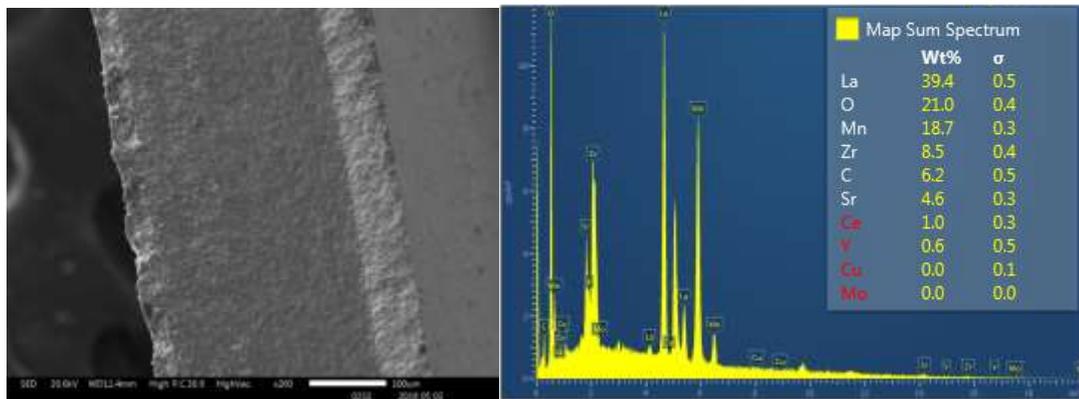


Figura 46 Micrografía SEM y análisis EDX de la sección transversal de una SOFC después de las mediciones electroquímicas

5

Conclusiones

5. Conclusiones

Se estudió la síntesis de ceria dopada con cobre y molibdeno (CMCuO) mediante el método de combustión convencional y variaciones de este, y se caracterizaron los materiales obtenidos a través del análisis de su morfología, estructura cristalina, estabilidad térmica, composición química, conductividad eléctrica, compatibilidad con materiales de electrolito (YSZ, CeO₂) y desempeño del material como ánodo en una *SOFC* con electrolito de YSZ y cátodo de YSZ-LSM.

Se concluye que la mejor vía de síntesis de CMCuO es el método de combustión convencional, usando nanopartículas de cobre, heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), nitrato de cerio (Ce(NO₃)₃·6H₂O) y ácido cítrico (C₆H₈O₇) como reactivos y calcinando el producto de la etapa de ignición a 650 °C. La razón de esta selección se debe a que los métodos de combustión con variaciones (evaporación del 30 y 60 %v/v del solvente) generan partículas de tamaños mayores a los requeridos para su aplicación en la fabricación de ánodos de *SOFCs* (15,5-255,9 nm para el método de combustión convencional y 323,3-2.678,6 nm para los métodos con variaciones). Sin embargo, se cree que estas partículas de mayor tamaño podrían presentar buenas propiedades como catalizadores en la reacción de oxidación de combustibles.

En términos de morfología y estructura cristalina el material obtenido es análogo al óxido de cerio. Al aplicar altas temperaturas de calcinación (700 - 850 °C) se observan fases secundarias asociadas a cobre y molibdeno a causa de una posible saturación de la estructura cristalina. Se observa también una fuerte dependencia del tamaño de partícula, diámetro de cristal y parámetro de red con la temperatura de calcinación, lo cual se asocia a las fases metálicas secundarias formadas que aumentan la sinterabilidad del material. En base a estos resultados, se seleccionó una temperatura de calcinación óptima igual a 650 °C para el CMCuO, la cual minimiza la formación de fases secundarias y asegura un tamaño de partícula adecuado para su aplicación en *SOFCs* –además de la eliminación de trazas de precursores–, sin sacrificar la cristalinidad de su estructura.

Se varió la cantidad de dopantes en el material, produciendo CMCuO5 y CMCuO10 con 5 %p/p y 10 %p/p de cobre y molibdeno, respectivamente. Mientras el CMCuO10 presenta fases secundarias, en el CMCuO5 solo se observa la estructura cristalina de la ceria; esta estructura cristalina (diámetro de cristal y parámetro de red) no se vio afectada por la cantidad de dopante presente en el material a causa de una posible saturación de la matriz, lo que permite concluir que existe un límite de solubilidad de cobre y molibdeno en la estructura de la ceria cercano al 5 %p/p, razón por la cual se eligió CMCuO5 como el mejor material para la fabricación de ánodos de *SOFCs*.

El material presenta buena estabilidad térmica en el intervalo de temperatura de fabricación y operación de *SOFCs*; además, en contacto con YSZ o CeO₂ a 800°C en ambiente reductor no se forman fases aislantes, lo que permite concluir que puede ser utilizado como ánodo en celdas con electrolito de YSZ y/o entrecapa de ceria.

Con respecto a la conductividad eléctrica del CMCuO5 y CMCuO10, en el intervalo de temperatura de 550 a 800 °C se observa que los valores obtenidos para CMCuO5 son muy similares a los del CeO₂ puro. Entre 550 y 700 °C la conductividad eléctrica del CMCuO10 es ligeramente inferior a la del CeO₂, y entre 700 y 800 °C se observa un rápido incremento de esta. Considerando que a temperaturas superiores a 650 °C el material se transforma en un compuesto metal-cerámico, se observan dos regiones de energía de activación asociadas a la conductividad eléctrica, lo que indica que la transferencia de carga a través del material ocurre por medio de dos mecanismos que predominan en diferentes intervalos de temperatura: (i) a alta temperatura predomina un comportamiento tipo metálico-cerámico; (ii) a baja temperatura predomina un comportamiento tipo cerámico.

Finalmente, se testeó una celda CMCuO5-YSZ/YSZ/LSM-YSZ con hidrógeno humidificado como combustible y aire como oxidante. El voltaje de circuito abierto es de aproximadamente 1,03 V. La máxima densidad de potencia eléctrica obtenida con esta celda fue de aproximadamente 69 mW cm⁻² a una densidad de corriente de 110 mA cm⁻². Se concluye que, aunque la máxima densidad de potencia es menor que en celdas con ánodos de Ni-YSZ, el CMCuO5 es un material promisorio para la fabricación de ánodos por su

pequeño tamaño de partícula que facilita la fabricación de los ánodos porosos por técnicas convencionales, la homogeneidad en la composición que asegura una distribución de corriente uniforme en la superficie del electrodo y la compatibilidad con materiales de electrolito.

Como recomendaciones para trabajos futuros, con el fin de aumentar la generación de energía y considerando el excelente desempeño de los ánodos basados en níquel que han sido ampliamente estudiados, se propone la adición de níquel a la estructura porosa de CMCuO mediante impregnación o la fabricación de un material cerámico-metálico (*cermet*) mezclando óxido de níquel con CMCuO. Además, considerando que el CMCuO ha sido diseñado para emplearse en *SOFCS* del tipo carbón-aire, se sugiere la realización de pruebas de celda con combustibles carbonáceos tales como CO o CH₄, para caracterizar la actividad catalítica de material y su resistencia a la deposición de carbono y al envenenamiento por azufre.

Bibliografía

- [1] U.S. EIA, “Annual Energy Outlook 2019 with projections to 2050,” *Annual Energy Outlook 2019 with projections to 2050*, vol. 44, no. 8. pp. 1–64, 2019.
- [2] A. Sieminsky, “International Energy Outlook 2013,” *Independent Statistics & Analysis*. p. 38, 2013.
- [3] EIA, “Today in energy,” *Increases in electricity generation from biomass stop after a decade of growth*, 2019. [Online]. Available: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=39052>.
- [4] D. Williams, “Power Engineering International PEI,” *World Bank acknowledges coal’s potential to improve Africa*, 2014. [Online]. Available: <https://www.powerengineeringint.com/articles/2014/08/world-bank-acknowledges-coal-s-potential-to-improve-africa.html>.
- [5] P. Breeze, *Fuel Cells*. Academic Press, 2017.
- [6] B. Sørensen and G. Spazzafumo, *Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications*. 2018.
- [7] Q. Li and V. Thangadurai, “Synthesis, structure and electrical properties of Mo-doped CeO₂-Materials for SOFCs,” *Fuel Cells*, vol. 9, no. 5, pp. 684–698, 2009.
- [8] S. P. Jiang and S. H. Chan, “A review of anode materials development in solid oxide fuel cells,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 14, pp. 4405–4439, 2004.
- [9] P. Breeze, *Fuel Cells*. Academic Press, 2017.
- [10] D. Misch, D. Gross, Q. Huang, F. Zaccarini, and R. F. Sachsenhofer, “Light and trace element composition of Carboniferous coals from the Donets Basin (Ukraine): An electron microprobe study,” *Int. J. Coal Geol.*, vol. 168, pp. 108–118, 2016.
- [11] A. D. Kamble, V. K. Saxena, P. D. Chavan, and V. A. Mendhe, “Co-gasification of coal and biomass an emerging clean energy technology: Status and prospects of development in Indian context,” *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 2, pp. 171–186,

2018.

- [12] World Bioenergy Association, “WBA Global Bioenergy Statistics 2018,” 2018.
- [13] “British Petroleum BP,” *Energy demand by fuel*, 2018. [Online]. Available: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook/demand-by-fuel.html>.
- [14] “World Coal Association,” *How is coal converted to electricity?*, 2018. [Online]. Available: <https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>.
- [15] J. McMullan, B. Williams, and E. Sloan, “Clean Coal Technologies,” *Proc. Inst. Mech. Eng.*, vol. 211, pp. 95–107, 1996.
- [16] Z. Ud Din and Z. A. Zainal, “Biomass integrated gasification-SOFC systems: Technology overview,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 1356–1376, 2016.
- [17] X. Castells, “Tratamiento y valorización energética de residuos,” 2005. [Online]. Available: <https://books.google.es/books?id=KBTPxli6IRsC&pg=PA413&hl=es#v=onepage&q&f=false>. [Accessed: 20-Nov-2019].
- [18] O. Yamamoto, “Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 2423–2435, 2000.
- [19] M. C. Lagrille and G. H. Kelsall, “Thermodynamics and Kinetics of Solid Oxide Fuel Cells with Molten Tin Anodes,” *ECS Trans.*, vol. 53, no. 30, pp. 145–158, 2013.
- [20] S. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, “Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell,” *Nature*, vol. 404, no. 6775, pp. 265–267, 2000.
- [21] D. M. Amaya, D. Estrada, D. Hotza, J. B. Rodrigues, and J. A. Escobar, “Porous Cu / YSZ anodes processed by aqueous tape casting for IT-SOFC,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, pp. 5233–5237, 2017.
- [22] F. Zurlo, A. Iannaci, V. M. Sglavo, and E. Di, “Journal of the European Ceramic Society Copper-based electrodes for IT-SOFC,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 1,

pp. 17–20, 2018.

- [23] H. Kim, S. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, “Direct Oxidation of Liquid Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 7, pp. A693–A695, 2001.
- [24] S. P. S. Shaikh, A. Muchtar, and M. R. Somalu, “A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 1–8, 2015.
- [25] I. Díaz-Aburto, F. Gracia, and M. Colet-Lagrille, “Mo-doped CeO₂ Synthesized by the Combustion Method for Carbon-Air Solid Oxide Fuel Cell (CA-SOFC) Applications,” *Fuel Cells*, vol. 19, no. 2, pp. 147–159, 2019.
- [26] F. Ramezanipour, M. Shishkin, K. Singh, J. P. Hodges, T. Ziegler, and V. Thangadurai, “Interstitial oxygens and cation deficiency in Mo-doped ceria, an anode material for SOFCs,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 29, pp. 8344–8347, 2013.
- [27] I. Díaz-Aburto, M. Colet-Lagrille, A. Akbari-Fakhrabadi, and F. Gracia, “Synthesis of Mo-doped CeO₂ by the combustion method for carbon-air fuel cells applications: Study of composition, crystalline structure and mechanical properties,” *ECS Trans.*, vol. 78, no. 1, pp. 1427–1435, 2017.
- [28] I. A. Díaz Aburto, “Anodes based on molybdenum-doped ceria for carbon-air fuel cell applications (Tesis doctoral),” Universidad de Chile, 2019.
- [29] P. Breeze and P. Breeze, “The Fundamentals of Fuel Cell Operation,” in *Fuel Cells*, Elsevier, 2017, pp. 11–21.
- [30] E. Zoulias, E. Varkaraki, N. Lymberopoulous, C. N. Christodoulou, and G. N. Karagiorgis, “A review on water electrolysis,” *Tcjst*, vol. 4, no. 2, pp. 41–71, 2004.
- [31] A. A. Franco, “A multiscale modeling framework for the transient analysis of PEM Fuel Cells -- From the fundamentals to the engineering practice. (Manuscript),” Université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [32] “Fuel Cell Origins.” [Online]. Available:

<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/orig4.htm>. [Accessed: 04-Mar-2019].

- [33] Smithsonian, “Fuel cell design by Ludwig Mond and Carl Langer, 1889,” *Fuel Cell Origins*, 2004. [Online]. Available: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/orig4.htm>.
- [34] K. Kordesch, V. Hacker, K. Reichmann, M. Cifrain, and T. Hejze, “The Safe and Economic Revival of Alkaline Hydrogen / Air Fuel Cells with Circulating Electrolytes, Recommended for Vehicles using Battery Hybrid Systems and Hydrogen from Ammonia Crackers,” *ECS Trans.*, vol. 11, no. 32, pp. 167–185, 2008.
- [35] K. A. Burke, “Fuel Cells for Space Science Applications,” 2003.
- [36] L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, “Fuel Cells - Fundamentals and Applications,” *Fuel Cells*, vol. 1, pp. 5–39, 2001.
- [37] A. D. S. Tantram, “Fuel cells : past , present and future,” vol. 63, no. March, pp. 55–66, 1974.
- [38] G. Weaver and R. Reidy, *World fuel cells: an industry profile with market prospects to 2010*. Elsevier Advanced Technology, 2002.
- [39] Fuel Cell Today, “Fuel Cell History - Fuel Cell Today.” [Online]. Available: <http://www.fuelcelltoday.com/history>. [Accessed: 12-Dec-2018].
- [40] E. Gülzow and M. Schule, *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*, vol. 2. 2012.
- [41] N. Sammes, R. Bove, and K. Stahl, “Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 372–378, 2004.
- [42] V. Vert, “Electrodos avanzados para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) (Memoria Doctoral),” Universitat Politècnica de València, 2011.
- [43] N. Q. Minh, “Ceramic fuel cells,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, pp. 563–588, 1993.
- [44] K. Hassmann, “SOFC Power Plants, the Siemens-Westinghouse Approach,” *Fuel*

- Cells*, vol. 1, no. 1, pp. 78–84, 2001.
- [45] S. C. Singhal, “Solid oxide fuel cells: An overview,” *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, vol. 49, no. 2, pp. 478–479, 2004.
- [46] “FuelCellStore,” 2018. [Online]. Available: <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/sofc-materials/sofc-substrates?sort=p.model&order=DESC>. [Accessed: 28-Dec-2018].
- [47] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, and K. Yamaji, “Recent Developments in Solid Oxide Fuel Cell Materials,” *Fuel Cells*, vol. 1, no. 2, pp. 117–131, 2001.
- [48] S. J. Skinner and J. A. Kilner, “Oxygen Ion Conductors,” *Rev. Lit. Arts Am.*, vol. 6, no. 3, pp. 30–37, 2003.
- [49] F. M. B. Marques, V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. L. Shaula, A. V. Kovalevsky, and A. A. Yaremchenko, “Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 19, pp. 1697–1703, 2006.
- [50] G. Kaur, *Solid oxide fuel cell components: Interfacial compatibility of SOFC glass seals*. 2015.
- [51] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, and A. Atkinson, “Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review,” *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4, pp. 135–149, 2004.
- [52] G. Kaur, *Solid oxide fuel cell components: Interfacial compatibility of SOFC glass seals*. 2016.
- [53] A. M. Abdalla *et al.*, “Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. September 2017, pp. 353–368, 2018.
- [54] Y. Li, R. Gemmen, and X. Liu, “Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3345–3358, 2010.
- [55] H. A. Taroco, J. A. Santos, R. Z. Domingues, and T. Matencio, “Ceramic Materials

- for Solid Oxide Fuel Cells,” *Adv. Ceram. - Synth. Charact. Process. Specif. Appl.*, pp. 423–446, 2011.
- [56] C. Sun, R. Hui, and J. Roller, “Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, no. 7, pp. 1125–1144, 2010.
- [57] A. N. Petrov, O. F. Kononchuk, A. V. Andreev, V. A. Cherepanov, and P. Kofstad, “Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$,” *Solid State Ionics*, vol. 80, no. 3–4, pp. 189–199, 1995.
- [58] X. Zhu and W. Yang, *Mixed Conducting Ceramic Membranes*. 2017.
- [59] B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar, and S. T. Aruna, “Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 36, pp. 149–179, 2014.
- [60] J. J. Alvarado Flores, M. L. Ávalos Rodríguez, G. Andrade Espinosa, and J. V. Alcaraz Vera, “Advances in the development of titanates for anodes in SOFC,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 24, pp. 12529–12542, 2018.
- [61] S. P. S. Shaikh, A. Muchtar, and M. R. Somalu, “A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 1–8, 2015.
- [62] L. Shu, J. Sunarso, S. S. Hashim, J. Mao, W. Zhou, and F. Liang, “Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells: A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–30, 2019.
- [63] T. Hibino, A. Hashimoto, K. Asano, M. Yano, M. Suzuki, and M. Sano, “An intermediate-temperature solid oxide fuel cell providing higher performance with hydrocarbons than with hydrogen,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 242–244, 2002.
- [64] C. M. Finnerty, N. J. Coe, R. H. Cunningham, and R. M. Ormerod, “Carbon formation on and deactivation of nickel-based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane,” *Catal. Today*, vol. 46, pp. 137–145, 1998.

- [65] S. McIntosh and R. J. Gorte, "Direct-hydrocarbon solid oxide fuel cells," *Chem. Rev.*, no. 104, pp. 4845–4865, 2004.
- [66] E. Barrow, R. Warric, and T. Wigley, *Climate and Sea Level Change: Observations, Projections and Implications*. 1993.
- [67] EIA, "World Energy Outlook 2019." [Online]. Available: <https://www.iea.org/weo2019/>. [Accessed: 17-Nov-2019].
- [68] V. Alderucci, P. L. Antonucci, G. Maggio, N. Giordano, and V. Antonucci, "Thermodynamic analysis of SOFC fuelled by biomass-derived gas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 19, no. 4, pp. 369–376, 1994.
- [69] A. O. Omosun, A. Bauen, N. P. Brandon, C. S. Adjiman, and D. Hart, "Modelling system efficiencies and costs of two biomass-fuelled SOFC systems," *J. Power Sources*, vol. 131, no. 1–2, pp. 96–106, 2004.
- [70] L. Fryda, K. D. Panopoulos, and E. Kakaras, "Integrated CHP with autothermal biomass gasification and SOFC-MGT," *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 2, pp. 281–290, 2008.
- [71] P. V. Aravind, T. Woudstra, N. Woudstra, and H. Spliethoff, "Thermodynamic evaluation of small-scale systems with biomass gasifiers, solid oxide fuel cells with Ni/GDC anodes and gas turbines," *J. Power Sources*, vol. 190, no. 2, pp. 461–475, 2009.
- [72] A. Di Carlo, E. Bocci, and V. Naso, "Process simulation of a SOFC and double bubbling fluidized bed gasifier power plant," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 532–542, 2013.
- [73] P. Lohsoontorn, D. J. L. Brett, and N. P. Brandon, "The effect of fuel composition and temperature on the interaction of H₂S with nickel-ceria anodes for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, vol. 183, no. 1, pp. 232–239, 2008.
- [74] J. F. B. Rasmussen and A. Hagen, "The effect of H₂S on the performance of Ni-YSZ anodes in solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 191, no. 2, pp. 534–541, 2009.

- [75] J. P. Ouweltjes, P. V. Aravind, N. Woudstra, and G. Rietveld, "Biosyngas utilization in solid oxide fuel cells with Ni/GDC anodes," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 495–498, 2006.
- [76] M. Gong, X. Liu, J. Trembly, and C. Johnson, "Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application," *J. Power Sources*, vol. 168, no. 2, pp. 289–298, 2007.
- [77] P. V. Aravind, J. P. Ouweltjes, N. Woudstra, and G. Rietveld, "Impact of biomass-derived contaminants on SOFCs with Ni/gadolinia-doped ceria anodes," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 24–28, 2008.
- [78] G. Buchinger *et al.*, "Operating microtubular SOFCS with hydrogen chloride and hydrogen sulfide containing fuels and synthetic wood gas," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 280–283, 2006.
- [79] J. P. Trembly, R. S. Gemmen, and D. J. Bayless, "The effect of coal syngas containing HCl on the performance of solid oxide fuel cells: Investigations into the effect of operational temperature and HCl concentration," *J. Power Sources*, vol. 169, no. 2, pp. 347–354, 2007.
- [80] R. H. G. A. Kiminami, "Combustion synthesis of nanopowder ceramic powders," *KONA Powder Part. J.*, vol. 19, no. May, pp. 156–165, 2001.
- [81] S. Ekambaram and K. C. Patil, "Combustion synthesis of yttria," *J. Mater. Chem.*, vol. 5, no. 6, pp. 905–908, 1995.
- [82] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, and S. M. Roopan, "Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles," in *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, 2019, pp. 303–319.
- [83] M. Sowinska, "In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO₂ -based RRAM," *PhD Thesis, Brand. Univ. Technol.*, no. December 2016, 2014.
- [84] M. Wagner, "Thermogravimetric Analysis," in *Thermal Analysis in Practice*, 2018,

pp. 162–186.

- [85] M. Abd Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, and J. Jaafar, *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy*. Elsevier B.V., 2017.
- [86] R. Murugan *et al.*, “Pure and alkaline metal ion (Mg, Ca, Sr, Ba) doped cerium oxide nanostructures for photo degradation of methylene blue,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 97, pp. 319–325, 2018.
- [87] G. Vinothkumar, R. Amalraj, and K. S. Babu, “Fuel-oxidizer ratio tuned luminescence properties of combustion synthesized Europium doped cerium oxide nanoparticles and its effect on antioxidant properties,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 7, pp. 5457–5466, 2017.
- [88] A. Rahdar, M. Aliahmad, M. Samani, M. HeidariMajd, and M. A. B. H. Susan, “Synthesis and characterization of highly efficacious Fe-doped ceria nanoparticles for cytotoxic and antifungal activity,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 6, pp. 7950–7955, 2019.
- [89] A. Arumugam, C. Karthikeyan, A. S. Haja Hameed, K. Gopinath, S. Gowri, and V. Karthika, “Synthesis of cerium oxide nanoparticles using *Gloriosa superba* L. leaf extract and their structural, optical and antibacterial properties,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 49, pp. 408–415, 2015.
- [90] D. Hari Prasad *et al.*, “Cobalt oxide co-doping effect on the sinterability and electrical conductivity of nano-crystalline Gd-doped ceria,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. SUPPL. 1, pp. 497–500, 2012.
- [91] P. Venkataswamy, K. N. Rao, D. Jampaiah, and B. M. Reddy, “Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 162, pp. 122–132, 2015.
- [92] A. Akbari-Fakhrabadi, V. Meruane, M. Jamshidijam, M. A. Gracia-Pinilla, and R. V. Mangalaraja, “Effect of rare earth dopants on structural and mechanical properties of nanoceria synthesized by combustion method,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 649, pp. 168–173, 2016.

- [93] I. Iglesias, G. Baronetti, and F. Mariño, “Cerium and $\text{Ce}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ mixed oxides (M = La, Pr, Zr): Vacancies and reducibility study,” *Solid State Ionics*, vol. 309, pp. 123–129, 2017.
- [94] B. Z. Matovic *et al.*, “Synthesis and characterization of Cu-doped ceria nanopowders,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 8, pp. 3161–3165, 2011.
- [95] T. Cardinaels *et al.*, “Chromia doped UO_2 fuel: Investigation of the lattice parameter,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 424, no. 1–3, pp. 252–260, 2012.
- [96] A. Sun, Y. Liu, D. Wang, and Z. Zhou, “Sintering Behavior and Properties of Mo-Cu Composites,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, pp. 1–7, 2018.
- [97] I. Diaz-Aburto, M. Colet-Lagrange, A. Akbari-Fakhrabadi, and F. Gracia, “Synthesis of Mo-doped CeO_2 by the Combustion Method for Carbon-Air Fuel Cells Applications: Study of Composition, Crystalline Structure and Mechanical Properties I. Díaz-Aburto,” Universidad de Chile, 2017.
- [98] C. Kleinlogel, “Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions,” *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1–4, pp. 567–573, 2002.
- [99] M. Zhou, L. Ge, H. Chen, and L. Guo, “Effect of transition metal oxides doping on $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ solid electrolyte materials,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 1, no. 2, pp. 150–156, 2012.
- [100] J. P. F. Grilo, D. A. Macedo, R. M. Nascimento, and F. M. B. Marques, “Electronic conductivity in Gd-doped ceria with salt additions,” *Electrochim. Acta*, vol. 318, pp. 977–988, 2019.
- [101] T. H. Santos, J. P. F. Grilo, F. J. A. Loureiro, D. P. Fagg, F. C. Fonseca, and D. A. Macedo, “Structure, densification and electrical properties of Gd^{3+} and Cu^{2+} co-doped ceria solid electrolytes for SOFC applications: Effects of Gd_2O_3 content,” vol. 44, no. November 2017, pp. 2745–2751, 2018.
- [102] S. Murugavel, C. Vaid, V. S. Bhadrani, and C. Narayana, “Ion transport mechanism in glasses: Non-arrhenius conductivity and nonuniversal features,” *J. Phys. Chem. B*,

vol. 114, no. 42, pp. 13381–13385, 2010.

- [103] M. Aniya and M. Ikeda, “A model for non-arrhenius ionic conductivity,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 6, pp. 1–10, 2019.
- [104] J. Ding and J. Liu, “An anode-supported solid oxide fuel cell with spray-coated yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte film,” *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 21–26, pp. 1246–1249, 2008.
- [105] D. Guha Thakurata, A. Kalyan, R. Sen, and R. Bhattacharjee, “Vibrational ir active spectra of copper (ii) chloride and cobalt (ii) chloride: A combined experimental and theoretical lie algebraic study,” *J. Comput. Theor. Nanosci.*, vol. 11, no. 3, pp. 776–780, 2014.

