



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería - Programa de Doctorado
Ciencia e Ingeniería de Materiales

**Ánodos de Ni-GDC planos formados en vía acuosa como base
para celdas de combustible de óxido sólido y sus características**

Tesis para optar al grado de
Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

MIGUEL ANGEL NIÑO GALEANO

CONCEPCIÓN-CHILE

2017

Profesor Guía: RAMALINGA VISWANATHAN MANGALARAJA

Departamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

Agradecimientos

Madre mía, te agradezco cada día de los días por tu salud, por tu entrega hacia una lucha con tu integridad contra el mundo por ver a tus hijos e hijas hacerse personas de bien. Los resultados han y seguirán siendo fructíferos que al momento se extienden en una amplia gama de profesiones, servicios y experiencias con éxito. Me siento muy orgulloso de ti mamá. Desde aquí para allá y con voz alta, gracias papá.

Que importante ha sido poder contar siempre con el apoyo de mis hermanos y mis hermanas Jo. Fermín, Elkin An., Ana Yu., Fredy Al. y Ja. Zulay, la tranquilidad de ello es el respaldo moral más eficaz en cualquier proyecto a seguir, gracias mis chinos por eso y más, bien lo saben.

Soni de Derek... te agradezco una y un millón veces más por forjar situaciones siempre especiales por hacer una vida juntos colmada de alegría, decisión y mucho tesón. Somos el resultado del apoyo incondicional en una aventura mutua y exitosa en el extranjero que se vio coronada con el mejor de los reconocimientos como padres de un enano fabuloso como lo es nuestro Derek Alonzo. Este trabajo es un pequeñísimo reconocimiento para ustedes dos porque llenan mi existencia de felicidad, le dan sustento a nuestros proyectos como también un futuro ejecutable y próspero a nuestros sueños... Sonia Milena y Derek Alonzo los quiero a toneladas equivalentes.

Profesor Mangalaraja, quiero agradecerle el seguimiento de mis estudios doctorales con su inigualable amistad, con su comprensión y paciencia, con su ayuda eficaz en todo momento que sumadas a la confianza depositada, hacen más valiosa la consecución final del presente trabajo.

A todos los miembros y amigos de la casa de estudio DIMAT, a la UdeC, a los amigos penquistas, a los amigos de todo Chile, a CHILE inconmensurables gracias.

Resumen

Los materiales cerámicos nanoestructurados han recibido una importante atención por poseer características únicas que se manifiestan en un mejor rendimiento en comparación con los materiales cerámicos convencionales. Los materiales basados en cerio, tal como sucede con el óxido de cerio dopado con gadolinio (GDC) para el electrolito, y el compuesto de óxido de níquel (NiO) con GDC para el ánodo, están considerados como candidatos para ser empleados en las celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFCs). En este contexto, esta investigación buscó preparar polvos de NiO-GDC mediante síntesis por combustión citrato-nitrato auto-sostenida (SCS) con el objetivo de facilitar la obtención de nanoestructuras cerámico-metálicas (cermets) con homogénea microestructura a bajas temperaturas de ignición y cortos tiempos de reacción. Dentro de la exploración de las técnicas de conformado para manufacturar ánodos-soporte planos, se consideró y ejecutó la técnica del moldeo acuoso en cinta por ser un método fácil, económico y muy rentable en el rendimiento energético con bajo costo medioambiental.

Por una parte, se realizó el análisis simultáneo del tamaño de cristalito y la microdeformación de nanopolvos sintetizados, en proporciones estequiométricas (con $x = 0, 0.1, 0.2, \dots, 1$) por SCS, y posteriormente calcinados a 600°C . Con el objetivo de caracterizar la estructura de los nanocompuestos obtenidos tanto sintetizados como calcinados, en términos de tamaño de cristalito, microdeformación, parámetros de posición de líneas, anchura y forma de picos, las muestras fueron examinadas con la resolución del patrón de difracción de rayos X (DRX) mediante tres enfoques: anchura integral β de múltiples picos (multi-línea) con el ajuste Pearson VII (PVII), de un solo orden de reflexión usando el ajuste Voigt (V) y el análisis del patrón de polvos a través del ajuste total de los picos de difracción con el método de la doble-

Voigt (V-V). El comportamiento del tamaño de cristalito con respecto a la cantidad de níquel, tanto en la preparación como en la calcinación, fue similar en los tres acercamientos propuestos en el estudio. En términos de microdeformación, los métodos gráficos reportaron valores distintos de cero atribuyendo parte de la línea de difracción a los efectos de la microdeformación y por ende, altos valores de tamaño de cristalito. El método con la V-V no detectó microdeformación, lo cual explica en este contexto los bajos valores de tamaño de cristalito. Por otra parte, la ruta de síntesis y la variación estequiométrica permitieron abordar un estudio cuantitativo desde el ajuste global del perfil con el refinamiento Rietveld y un análisis semicuantitativo por fluorescencia de rayos X (FRX) de las fases de NiO y de GDC, para las muestras sintetizadas y para las calcinadas. De los resultados obtenidos después de aplicar el método Rietveld y la semi-cuantificación por FRX, se encontró que la cantidad de NiO y GDC no coincide con la que se predice en la estequiometría de partida. Asimismo, se efectuaron cálculos de área superficial desde las isothermas de adsorción por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Los comportamientos de las isothermas de adsorción física manifestaron la mesoporosidad de los polvos de NiO-GDC.

La investigación de la estructura y de la microestructura fue soportada mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM), de alta resolución (HR-TEM), modo barrido TEM (STEM), y microscopía de barrido (SEM) con análisis químico por espectrometría de energía dispersa (EDS). Conforme a los resultados obtenidos desde las micrografías, es posible admitir que los nanocompuestos de $x\text{NiO}(1-x)\text{GDC}$ son libres de microdeformación. Por una parte, si bien la distorsión de las redes por defectos y fallas es esperable dada la naturaleza estructural del GDC (defectos) y del NiO (fallas), los resultados no fueron significativos. Por otra parte, la microdeformación por contracción o elongación de las redes (en cada una de las fases),

fue cuasi-imperceptible desde los resultados por DRX y por HR-TEM, debido a la proximidad de los coeficientes de expansión termal entre el NiO y el GDC. Los polvos fueron prensados uniaxialmente en frío en forma de pastillas para realizar los ensayos de microdureza y resistencia a la fractura. El predominio de la fase en las muestras determinó el comportamiento metálico o cerámico de los nanocompuestos.

Con el objetivo primordial de fabricar ánodos-soporte planos de bajo costo tanto económico como medioambiental, se prepararon suspensiones (slurries) cerámico-metálicas mediante la inclusión de agua como solvente. Por primera vez los slurries con carga cerámico-metálica 50NiO-50GDC y 80NiO-20GDC fueron manufacturados vía acuosa por moldeo en cinta a partir de una receta base que previamente sirvió como preparación de un ánodo-soporte plano con carga 35NiO-65GDC. Se realizó el análisis microestructural por microscopía de barrido electrónico de ánodos (con $x = 0.5$, 0.65 y 0.8 estequimétrico) sinterizados convencionalmente a 1350°C y posteriormente reducidos con 10% de H_2 a 500°C . En general, las microestructuras de los ánodos bajo estudio fueron homogéneas y con fases bien dispersadas con tamaños similares entre el NiO y el GDC. El proceso de reducción aumentó de manera significativa la porosidad en los ánodos 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC. La caracterización eléctrica en DC de los ánodos-soporte 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC de dimensiones 20 mm x 20 mm x 1 mm aproximadamente, fue llevada a cabo por el método de las cuatro puntas. La dependencia de la resistividad con respecto a la temperatura de los materiales bajo estudio exhibió en general un comportamiento matemático que obedece a $1/T$. La conductividad eléctrica estuvo en el mismo orden de magnitud en los tres ánodos bajo estudio. Una estructura homogénea de poros garantizó la permeabilidad de los gases y no la conductividad eléctrica.

Tabla de Contenido

Resumen	iii
Lista de Tablas.....	ix
Lista de Figuras	x
Abreviaciones y nomenclatura	xvii
Capítulo 1	1
Introducción.....	1
Capítulo 2	8
Justificación.....	8
Capítulo 3	16
Estado del arte	16
Capítulo 4	27
Aspectos Teóricos	27
4.1 Generalidades	27
4.2 Celdas de Combustible	27
4.2.1 Tipos de celdas de combustible	29
4.2.2 Celdas de Combustible de Óxido Sólido	30
4.2.3 Consideraciones fisicoquímicas.....	33
4.2.3.1 Máquinas Térmicas	33
4.2.3.2 Principios Termodinámicos	34
4.2.3.3 Diferencia de potencial operacional.....	42
4.3 Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia	46
4.3.1 Electrolito IT-SOFC.....	47
4.3.2 Sistema CeO ₂ (Conducción mixta)	48
4.3.3 Sistemas CeO ₂ dopados (Conducción iónica).....	50
4.4. Ánodo	63
4.4.1 Ánodo compuesto IT-SOFC (cerámico-metal).....	64
4.4.2 Conductividad eléctrica	72
4.5 Diseños de ánodo para SOFC	75
4.6 Moldeo en cinta de ánodos-soporte	77
Capítulo 5	79

Procedimientos Teórico - Experimentales.....	79
5.1 Polvos de NiO-GDC	79
5.1.1 Síntesis de solución por Combustión auto-Sostenida	79
5.1.2 Caracterización de polvos	83
5.1.2.1 Difracción de rayos X	83
5.1.2.2 Análisis mediante una sola-línea.....	88
Tamaño de cristalito y microdeformación.....	89
5.1.2.3 Análisis mediante multi-línea	91
Tamaño de cristalito y microdeformación.....	92
5.1.2.4 Análisis mediante la V-V con refinamiento Rietveld	94
Tamaño de cristalito y microdeformación.....	94
5.1.3 Análisis cuantitativo y semi-cuantitativo.....	94
5.1.3.1 Refinamiento Rietveld	94
5.1.3.2 Fluorescencia de rayos X	94
5.1.4 Área Superficial	95
5.1.5 Microscopía electrónica de trasmisión (TEM y STEM).....	97
5.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	98
5.1.7 Dureza y Tenacidad (pastillas).....	99
5.2 Moldeo acuoso en cinta de ánodos-soporte de NiO-GDC.....	100
5.2.1 Ánodos de NiO-GDC por moldeo acuoso en cinta.....	104
5.2.2 Caracterización de ánodos	112
5.2.2.1 Microestructura ánodos-soporte.....	112
5.2.2.2 Conductividad eléctrica de ánodos-soporte	115
Capítulo 6	119
Resultados y discusión	119
6.1 Generalidades	119
6.2 Caracterización estructural	120
6.2.1 Identificación de fases.....	120
6.2.2 Crecimiento de las fases.....	122
6.2.3 Ajuste Voigt, Pseudo-Voigt y Pearson VII.....	123
6.2.3.1 Análisis de una sola-línea.....	125
6.2.3.2 Análisis multi-línea	128
6.2.4 Análisis cuantitativo y semi-cuantitativo.....	133

6.2.4.1 Rietveld	133
6.2.4.2 Fluorescencia de rayos X	135
6.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM y STEM)	137
6.2.5.1 Contaminación de las muestras	153
6.2.6 Microscopía SEM de polvos	154
6.2.7 Área Superficial	157
6.2.8 Dureza y Tenacidad	161
6.3 Moldeo en cinta de ánodos-soporte para SOFCs.....	162
6.3.1 Generalidades.....	162
6.3.1.1 Reciclaje de cintas en “verde”	168
6.3.2 Obtención de ánodos-soporte SOFC.....	170
6.3.2.1 Microestructura ánodos-soporte SOFC.....	175
6.3.2.2 Conductividad eléctrica de ánodos-soporte SOFC	180
7. Conclusiones.....	187
8. Referencias	192



Lista de Tablas

Tabla 3.1. Conductividad eléctrica para $\text{CeO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$	19
Tabla 4.1. Tipos de celdas de combustible de acuerdo al electrolito utilizado y sus principales características	29
Tabla 4.2 Conductividad iónica de electrolitos seleccionados	55
Tabla 5.1. Formula de slurry para un ánodo sustrato de NiO-GDC.....	105
Tabla 5.2. Ajustes a la formula optimizada para la obtención de slurries con composiciones 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC	106
Tabla 6.1. Valores de microdeformación η y de densidad de dislocaciones ρ corregidos según Lorentz y Gauss del GDC (111) y NiO (200) en muestras sintetizadas y calcinadas.....	128
Tabla 6.2. Valores de microdeformación calculados usando refinamiento Rietveld y los métodos gráficos [L]-[L], [G]-[G] y [L]-[G] de las muestras sintetizadas y calcinadas....	132
Tabla 6.3. Comparativo semi-cuantitativo para composiciones $x = 0.5, 0.65$ y 0.8	137
Tabla 6.4. Datos obtenidos desde mediciones de área superficial S_{BET} de las muestras para $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ y 0.7 respetivamente, teniendo en cuenta la condensación capilar en los mesoporos según el modelo BJH	160
Tabla 6.5. Resistencia a la fractura para muestras de NiO-GDC (para $x = 0.5, 0.6$ y 0.7) sinterizadas a 1350°C	162

Lista de Figuras

Figura 1.1. Demanda global de energía eléctrica.....	1
Figura 1.2. Diferentes versiones de SOFC: a) soporte-ánodo, b) soporte-electrolito y c) soporte-cátodo.....	6
Figura 1.3. Aplicaciones primarias de diferentes tipos de celdas de combustible (Direct Methanol Fuel Cell-DMFC), (Protonic Exchange Membrane Fuel Cell-PEMFC), (Alkaline Fuel Cell-AFC), (Phosphoric Acid Fuel Cell-PAFC), (Molten Carbonate Fuel Cell-MCFC) y (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC).....	6
Figura 2.1. El consumo de energía en toe per cápita vs la paridad de poder adquisitivo o razón de cambio monetaria internacional.....	9
Figura 2.2. Relación PIB/persona vs consumo de energía.....	10
Figura 2.3. Consumo energético y desarrollo. Evolución de Chile, India, China y Estados Unidos de América que corresponde a los años 1980, 1985, 1990, 1995, 2000, 2005, 2006 y 2007.....	11
Figura 2.4. Gráfica original de Hubbert en 1956.....	13
Figura. 3.1. La fase cúbica de la zirconia estabilizada con itrio YSZ.....	16
Figura 3.2. Gráficas de Arrhenius de materiales para uso como electrolitos dada su conductividad iónica.....	18
Figura 3.3. Conductividad a 500°C para $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ como función de la concentración de dopante.....	20
Figura 4.1. Gráfico que resume las aplicaciones y las principales ventajas de celdas de combustible de diferentes tipos y en distintas aplicaciones.....	28
Figura 4.2. Esquema general del funcionamiento de los principales tipos de celdas de combustible.....	30
Figura 4.3 a). Diagrama esquemático de reacciones en SOFCs basado en conducción de iones de oxígeno, b) Diagrama esquemático de reacciones en SOFCs basado en conducción de iones de hidrógeno.....	31
Figura 4.4. Gráfica comparativa de la eficiencia eléctrica de varios sistemas de generación convencional y de celdas de combustible, según su rango de potencia generada.....	34
Figura 4.5. Sistema cerrado de control para análisis termodinámico de una celda de combustible.....	35

Figura 4.6. Semi-reacciones en ánodo y cátodo de una SOFC para un hidrocarburo.....	42
Figura 4.7. Clásico acercamiento a una SOFC. Modelamiento de la curva I-V.....	43
Figura 4.8. Circuito eléctrico equivalente de una SOFC en operación.....	44
Figura 4.9. Curva Voltaje vs densidad de corriente que indican las principales pérdidas en el potencial, la data experimental también es mostrada.....	45
Figura 4.10. Conductividad específica versus temperatura para destacados electrolitos de óxido sólido.....	47
Figura 4.11. Estructura tipo fluorita (derecha). Estructura tipo fluorita defectuosa (izquierda).....	50
Figura 4.12. Media unidad de celda de una estructura fluorita.....	51
Figura 4.13. Conductividad iónica del CeO ₂ a 1073K vs el radio de catión dopante.....	52
Figura 4.14. La relación entre la constante de red y el radio del catión dopante de Ce _{0.8} (Ln _{1.5} O) ₂ con Ln=tierras raras.....	53
Figura 4.15. Entalpía de asociación de vacancias calculada y experimental para conductividad de iones de oxígeno en óxido de cerio dopado vs el radio iónico de ion dopante.....	54
Figura 4.16. Dependencia del parámetro de celda unitaria vs la concentración de dopante de los iones de Sm ³⁺ y Gd ³⁺	55
Figura 4.17. Energía de activación en función de la concentración de dopante (escala logarítmica) para dopantes Yb, Y, Gd, La y Nd en óxido de cerio.....	56
Figura 4.18. Representación esquemática del efecto del potencial de la carga espacial.....	57
Figura 4.19. Electrolítico dominio de frontera al cual la conductividad iónica y electrónica son iguales.....	61
Figura 4.20. Circuito equivalente asociado al sistema en las condiciones de trabajo.....	62
Figura 4.21. Potencial de circuito abierto de una celda con hidrógeno (3% H ₂ O) y con oxígeno.....	63
Figura 4.22. A izquierda un esquema ilustrado de las tres etapas del mecanismo de deposición de carbón en el Ni. A la derecha una micrografía de transmisión electrónica de un Ni catalítico que ha sido expuesto a una mezcla de propano e hidrógeno a 823°C.....	67

Figura 4.23. Cambios microestructurales durante el proceso de óxido-reducción en ánodos cermet a) estado sinterizado, b) estado reducido de corto plazo de operación, c) estado reducido de largo plazo de operación, d) primer estado re-oxidado.....	69
Figura 4.24. Ilustración de las zonas activas o áreas de frontera de triple fase (TPBs) de diferentes materiales para ánodos SOFC a) Cermet electrónicamente conductor y b) conductor mixto.....	70
Figura 4.25. Esquema de las TPBs en el NiO/GDC hidrógeno como combustible.....	70
Figura 4.26. Microestructura ideal del NiO-GDC y GDC y los caminos seguidos por los portadores de carga.....	71
Figura 4.27. a) Variación de la conductividad eléctrica como función del contenido de níquel, a) del NiO-YSZ medida a 1000°C con distintas temperaturas de sinterizado y b) del NiO-GDC medida a 600°C con única temperatura de sinterizado de 1000°C.....	73
Figura 4.28. Ánodo cermet representado por circuito equivalente DC (arriba) y por circuito equivalente AC (abajo).....	74
Figura. 4.29. Esquema de un diseño planar SOFC.....	76
Figura 4.30. Esquema de la configuración de un dispositivo con diseño de doble cuchilla directora ajustable (Doctor Blade dual).....	78
Figura 4.31. Esquemización de un proceso de moldeo en cinta.....	78
Figura 5.1. Diagrama de flujo del proceso para la obtención de polvos precursores de NiO-GDC para ánodos-soporte planos SOFC.....	81
Figura 5.2. Preparación de polvos precursores, a) disolución de los nitratos y el combustible por agitación en suficiente volumen de agua destilada, b) Obtención de una solución clara, homogénea y de color azul verdoso, c) y d) Espuma producto de la SCS, e) Resultado de la molienda de la espuma en polvos finos.....	82
Figura 5.3. Parámetros básicos del pico de difracción.....	83
Figura 5.4. a) Geometría Bragg-Bretano, b) Difracción de rayos X de una muestra policristalina c) Difractómetro BRUKER.....	84
Figura 5.5. Reflexiones individuales máximas GDC (111) y NiO (200) de la muestra 50NiO-50GDC calcinada.....	87
Figura 5.6. Marca o “huella” de indentación Vickers (resistencia a la fractura).....	100
Figura 5.7. Máquina para moldeo en cinta usada en el laboratorio.....	101

Figura 5.8. Diagrama de flujo para un conformado acuoso y no-acuoso.....	104
Figura 5.9. Formulaciones de los slurries acuosos para 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC.....	107
Figura 5.10. Molino de bolas (máquina de giro Wisemix Ball Mill®), en el recuadro un esquema con ampliación del contenedor con bolas de zirconio.....	108
Figura 5.11. Etapas del proceso del moldeo en cinta con polvos precursores de NiO-GDC en a) Resultado de la dispersión inicial por molienda sin sacudidos, b) Resultado de la dispersión apoyada con técnica “jarra coctelera”, c) Resultado de frecuentes y espontáneos sacudidos + molino de bolas, d) Resultado a cabo de las 18 horas de molienda, e) Adición de la solución aglutinante, f) Resultado de la molienda/mezclado después de 22 horas en molino de bolas, g) Resultado después de 2 horas a 50 rpm con eliminación de burbujas, h) Tamizado del slurry, i) Moldeo en cinta del slurry, j) Obtención de la cinta en “verde” después del secado a temperatura ambiente.....	110
Figura 5.12. Esquema de un dispositivo Doctor Blade de una-cuchilla y en el recuadro una foto de un Doctor Blade de doble-cuchilla usado en el laboratorio con reservorio reducido por tabiques plásticos.....	111
Figura 5.13. Relaciones importantes en la fabricación.....	113
Figura 5.14. Esquema del programa de sinterización utilizado para las muestras con composición 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC.....	114
Figura 5.15. Programa de temperatura seguido para la reducción de ánodos de 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC.....	115
Figura 5.16. Portamuestras con un esquema representativo de las cuatro puntas separadas por la misma distancia s sobre una muestra plana de espesor t con $s \gg t$	117
Figura 5.17. Montaje experimental: a) medición de conductividad por medio del método de las 4-Puntas DC, b) Horno tubular con el portamuestras+ánodo y c) portamuestras+ánodo.....	118
Figura 6.1. Perfiles experimentales DRX de las muestras sintetizadas.....	121
Figura 6.2. Perfiles experimentales DRX de las muestras calcinadas.....	121
Figura 6.3. Gráfica comparativa de los ajustes V, pV y Pearson VII para a) el pico de NiO (200) y para b) el pico de GDC (111) de muestra calcinada.....	124
Figura 6.4. Tamaño de cristalito del GDC corregido según [L], [G], sintetizadas (izquierda) y calcinadas (derecha).....	126

Figura 6.5. Tamaño de cristalito del NiO corregido según [L], [G], sintetizadas (izquierda) y calcinadas (derecha).....	126
Figura 6.6. Métodos gráficos: a) [L]-[L], b) [G]-[G] y c) [L]-[G] del GDC con 5 picos para $x = 0.3$	131
Figura 6.7. Tamaños de cristalito de GDC y NiO obtenidos con refinamiento Rietveld y los métodos gráficos [L]-[L], [G]-[G] y [L]-[G] de las muestras sintetizadas.....	133
Figura 6.8. Tamaños de cristalito de GDC y NiO obtenidos con refinamiento Rietveld y los métodos gráficos [L]-[L], [G]-[G] y [L]-[G] de las muestras calcinadas.....	133
Figura 6.9. Fracción en peso nominal (estequiométrico) con refinamiento Rietveld de NiO en muestras sintetizadas y calcinadas.....	134
Figura 6.10. Fracción en peso nominal (estequiométrico) con FRX de NiO en muestras sintetizadas y calcinadas.....	135
Figura 6.11. Micrografías TEM con dos magnificaciones (1 y 2) e imágenes SAED de los nanocompuestos de NiO-GDC en proporción 50%mol tanto sintetizados (AP) como calcinados (CA).....	138
Figura 6.12. Micrografías de TEM del nanocompuesto 65NiO-35GDC estequiométrico en a) BF, b) DF y c) Imagen BF del aglomerado y recuadros internos con imágenes SAED de cada fase.....	140
Figura 6.13. Micrografías de TEM del nanocompuesto 80NiO-20GDC estequiométrico en a) campo claro (BF), b) de campo oscuro (DF) y c) Imagen BF del aglomerado y recuadros internos con imágenes SAED de las fases respectivas, d) identificación de aglomerados de NiO.....	141
Figura 6.14. Micrografia de alta resolución TEM del nanocompuesto 65NiO-35GDC estequiométrico con las correspondientes fases indexadas.....	142
Figura 6.15. Micrografía de alta resolución TEM del nanocompuesto 80NiO-20GDC estequiométrico con las correspondientes fases indexadas.....	143
Figura 6.16. a) Zona delimitada para análisis químico y b) resultados del EDS en mapa de colores. Espectro EDS para análisis cuantitativo de la zona para la muestra 65NiO-35GDC.....	144
Figura 6.17. Mapa individualizado por color asignado a cada elemento correspondiente a la zona delimitada de la muestra 65NiO-35GDC.....	145
Figura 6.18. a) Zona delimitada para análisis químico y b) resultados del EDS en mapa de colores. Espectro EDS para análisis semicuantitativo de la zona para la muestra 65NiO-35GDC.....	146

Figura 6.19. Mapa individualizado por color asignado a cada elemento correspondiente a la zona delimitada de la muestra 80NiO-20GDC.....	147
Figura 6.20. Micrografía DF del nanocompuesto 65NiO-35GDC.....	148
Figura 6.21. Espectros de las dos áreas seleccionadas del nanocompuesto 65NiO-35GDC.....	148
Figura 6.22. Micrografía DF del nanocompuesto 80NiO-20GDC.....	149
Figura 6.23. Espectros de las tres áreas seleccionadas del nanocompuesto 80NiO-20GDC.....	150
Figura 6.24. Micrografías STEM de BF y DF, con mapeo EDS y distribución por color de los elementos de 80NiO-20GDC.....	151
Figura 6.25. Micrografías de alta resolución y los patrones <i>SAED</i> de muestras sintetizadas (AP) y calcinadas (CA) para $x = 0.0, 0.3, 0.7$ y 1.0	152
Figura 6.26. Micrografías TEM. a) Alta dispersión de cristalitos y b) Medio amorfo contaminante de los nanopolvos.....	154
Figura 6.27. Micrografías de barrido electrónico de 4000X y de 200X (recuadro), y los espectrogramas de energía dispersa de rayos X (recuadro) de nanocompuestos con proporción 50NiO-50GDC tanto a) sintetizados como b) calcinados.....	156
Figura 6.28. Isotermas de adsorción/desorción para a) $x = 0.3$, b) $x = 0.4$, c) $x = 0.5$, d) $x = 0.6$ y e) $x = 0.7$	159
Figura 6.29. Dependencia de la dureza sobre la carga aplicada para muestras ($x = 0.5, 0.6$ y 0.7) sinterizadas a 1350°C	161
Figura 6.30. Moldeado en cinta de: a) 50NiO-GDC, b) 65NiO-35GDC, c) 80NiO-20GDC y d) flexibilidad típica de las cintas para su manipulación.....	164
Figura 6.31. Resultado del conformado en cinta de NiO-GDC con problemas tales como: a) Cinta después de secado con rastros de flujos viscosos turbulentos del slurry, b) Cinta recién conformada con alta macroporosidad abierta y numerosas grietas, c) Cinta recién conformada con múltiples cráteres y en el recuadro una cinta totalmente agrietada después del secado, d) Cinta con estrías por la erosión dejada por los aditivos no consolidados desde la molienda/mezclado, e) Slurry con baja carga sólida para su moldeo, f) Cinta con un exceso de solución aglutinante, g) Cinta con baja permeabilidad, h) Cinta recién moldeada con alta macroporosidad, e ineficiente molienda, i) Cinta con agrupación de aglomerados por incorporación anticipada de la solución aglutinante y una ineficiente mezclado/molienda.....	168

Figura 6.32. Reciclaje de cinta con composición 50NiO-50GDC. Caracterización por DRX y por microscopía TEM.....	169
Figura 6.33. Esquema de una vista lateral de un dispositivo Doctor Blade de doble-cuchilla.....	170
Figura 6.34. Ánodos en “verde” (en gris) de fácil manipulación y pre-sinterizados (en verde claro) de difícil manipulación para su sinterizado y su estudio.....	173
Figura 6.35. Mecanismo tipo “emparedado” usado para conformar ánodos-soporte planos de NiO-GDC, en recuadro a) Emparedado sometido a una velocidad de calentamiento de 12.5°C/min en la etapa de 600°C a 1350°C y b) Emparedado sometido a una velocidad de calentamiento entre de 2°C/min en la etapa de 600°C a 1350°C.....	174
Figura 6.36. a) Ánodos de NiO-GDC sinterizados a 1350°C, b) Ánodos de NiO-GDC reducidos con 10% H ₂ a una temperatura de 500°C.....	175
Figura 6.37. Micrografías SEM, a) 50NiO-50GDC b) 65NiO-35GDC, c) 80NiO-20GDC por BSE. Micrografías d) y g) 50NiO-50GDC; e) y h) 65NiO-35GDC; f) y i) 80NiO-20GDC por SE.....	177
Figura 6.38. Micrografías SEM, Mag. 5.0kx y 10kx por SE de: a) y d) 50NiO-50GDC; b) y e) 65NiO-35GDC; c) y f) 80NiO-20GDC.....	179
Figura 6.39. Micrografía SEM por SE de 30 kV con 13kx del ánodo 80NiO-20GDC.....	180
Figura 6.40. Resistividad vs Temperatura para los ánodos 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC.....	181
Figura 6.41. Comportamiento de la conductividad con respecto a la temperatura de un semiconductor.....	182
Figura 6.42. Logaritmo de la conductividad vs Temperatura para los 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC.....	182
Figura 6.43. Representación esquemática de los ánodos de NiO-GDC moldeados en cinta acuosa. Estructura porosa homogénea (izquierda) y relativa distribución uniforme de aglomerados (derecha).....	185

Abreviaciones y nomenclatura

PAA	Acido Poli-acrílico
a y a	Actividad química y longitud semi-diagonal
H ₂ O	Agua
PVA	Alcohol Poli-vinílico
T _H y T _L	Alta temperatura y baja temperatura
Ce'_{ce}	Anión ubicado en sitio de red con carga negativa
FWHM	Ancho a la mitad de la altura máxima del pico
β	Anchura integral del pico
ASR	Área de resistencia específica
S _{BET}	Área superficial específica
HM _l y HM _h	Asimetría del pico de ángulo bajo y alto
BJH	Barrett, Joyner y Halenda (Método para la distribución de tamaño de poro)
BET	Brunauer-Emmett-Teller, (método para medición de área superficial)
E ₁ y E _L	Calor necesario para la absorción de la primera y la segunda capa
Q _L y Q _H	Calor transferido de la fuente de baja temperatura y de alta temperatura
dq	Cambio infinitesimal de calor
C _p	Capacidad calorífica
C _{o,b} , C _{o,gb} , y C _{el}	Capacitancia asociada al volumen de grano, frontera de grano y del electrodo
P	Carga (en Kg)
AFC	Celda de combustible alcalina
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico
MCFC	Celda de combustible de carbonato fundido
DMFC	Celda de combustible directa de metanol
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido
HT-SOFC	Celda de combustible de óxido sólido de temperatura alta
IT-SOFC	Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia

PEMFC	Celda de combustible polimérica de intercambio protónico
YDC	Ceria dopado con itrio
GDC o CGO	Ceria dopado con gadolinio
SDC	Ceria dopado con samario
Cermet	Cerámico-metal
α	Coefficiente de expansión térmico
NiO-GDC	Compuesto
$x\text{NiO}(1-x)\text{GDC}$	Compuesto estequiométrico
σ	Conductividad eléctrica
σ_i, σ_e y σ_h	Conductividad iónica, electrónica y de “huecos”
K	Constante de Boltzmann
k_1 y k_2	Constantes de equilibrio
F	Constante de Faraday
C	Constante relacionada con la energía de adsorción
R	Constante universal de los gases
DC	Corriente directa
AC	Corriente alterna
ρ	Densidad de dislocaciones
VED	Deposición electrolítica de fase vapor
EVD	Deposición electroquímica de vapor
JVD	Deposición Jet de vapor
CVD	Deposición química de vapor
XRD o (DRX)	Difracción de rayos X
s	Distancia entre puntas (método de 4-puntas)
CCD	Dispositivo de carga acoplada
d_0 y Δd	Distancia interplanar de un cristal ideal y la variación media de la distancia entre planos
V-V	Distribución doble-Voigt
PVII	Distribución Pearson VII

pV	Distribución pseudo-Voigt
V	Distribución Voigt
H _v	Dureza Vickers
[L], [G] y [P]	Enfoques matemáticos lorentz, gauss y parabólico de corrección instrumental
ε	Eficiencia (rendimiento)
e'	Electrones
BSE	Electrones retrodispersados
SE	Electrones secundarios
E _A	Energía de activación
Q _i , Q _e y Q _h	Energía de activación iónica, electrónica y de “huecos
U	Energía interna
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
S	Entropía
NiO-GDC/GDC	Ensamble electrodo / electrolito
EDS	Espectrometría de energía dispersa
t	Espesor de la muestra
R _w , R _{exp} , R _p y GoF	Figuras de mérito: ajuste de la suma ponderada, el esperado de los mínimos cuadrado, el perfil residual y la bondad de ajuste
XRF o (FRX)	Fluorescencia de rayos X
TPB	Frontera de triple fase
FRI	Función de resolución instrumental
Γ[m]	Función gama con parámetro de acomodo m
Gd, Sm y Y	Gadolinio, samario e itrio
C _n H _{2n+2}	Hidrocarburos
H ₂ , O ₂ y N ₂	Hidrógeno, oxígeno y nitrógeno
h	“Hueco” con carga positiva
(h k l)	Índices de Miller

BF	Imagen de campo claro
DF	Imagen de campo oscuro
Z	Impedancia
IDH	Índice de Desarrollo Económico
Ce_{Ce}^x	Ion de cerio ubicado en el sitio de red con carga neutra
O_o^x	Ion de oxígeno ubicado en el sitio de red con carga neutra
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (o patrones de difracción estándar de polvos)
kV	kilovoltios
d	Longitud
LSM	Manganita estroncio-lantano
LSGM	Magnesita galato-estroncio-lantano
MIEC	Materiales de conducción mixta
CH ₄	Metano
η	Microdeformación
SEM	Microscopía electrónica de barrido
STEM	Microscopía electrónica de barrido modo transmisión
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
HR-TEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
NIST 676 ^a	Muestra estándar corindón
CA, CA1 y CA2	Muestras calcinadas, magnificación 1 y magnificación 2
AP, AP1 y AP2	Muestras sintetizadas, magnificación 1 y magnificación 2
Ni, Pt, Ru, y Co	Níquel, platino, rutenio y cobalto
Bi ₂ O ₃	Óxido de bismuto
CaO	Óxido de calcio (Calcia)
CO ₂	Óxido de carbono
Ce ₂ O ₃	Óxido de cerio
CeO ₂	Óxido de cerio (Ceria)
CeO ₂ -RE ₂ O ₃	Óxido de cerio dopado con tierra rara

Sc ₂ O ₃	Óxido de estroncio
Y ₂ O ₃	Óxido de itrio (Itria)
Ln ₂ O ₃	Óxido de lantano
LAMOX	Óxidos de lantano-molibdeno
MgO	Óxido de magnesio (Magnesia)
NiO	Óxido de níquel
Ta ₂ O ₅	Óxido de tantalio
Re ₂ O ₃	Óxido de tierra rara
ZnO ₂	Óxido de zinc
ZrO ₂	Óxido de zirconio (Zirconia)
PPP	Paridad de poder adquisitivo
SAED	Patrón de difracción de electrones de área seleccionada
PDD	Patrón de difracción digital
η_{act} , η_{ohm} y η_{conc}	Perdidas del potencial por activación, óhmicas y por concentración
f	Perfil de ajuste del pico
[L] y [G]	Perfil lorentziano y gaussiano
w _{NiO} y w _{GDC}	Pesos porcentuales del NiO y GDC.
LHV y HHV	Poder calorífico bajo y alto
PEG	Poli-etilenglicol
E	Potencial eléctrico
E _{eq}	Potencial eléctrico equivalente
E _{th} o E _{max}	Potencial termodinámico o potencial máximo
P, P ⁰ y P _i	Presión, presión estándar y presión parcial
P _o	Presión de saturación de nitrógeno
PIB	Producto interno bruto
PNB	Producto nacional bruto
GMD	Programa Gatan Digital Micrograph
XPHS	Programa PANalytical X`Pert Highscore Plus

CuK α	Radiación X del blanco de cobre (línea espectral K α)
[L]-[L], [G]-[G] y [L]-[G]	Relaciones lorentz-lorentz, gauss-gauss y lorentz-gauss para el tamaño de cristalito y la microdeformación
R _{o,b} y R _{o,gb}	Resistencia iónica debido al volumen y a la frontera de grano
R _{el}	Resistencia electrónica del electrodo
K _{IC}	Resistencia a la fractura
ρ_{el}	Resistividad eléctrica
RF sputtering	Salpicado con radio frecuencia
SCS	Síntesis de solución por combustión auto-sostenida
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
t	Tamaño de cristalito
D _{BET} y D _{DRX}	Tamaño de partícula primaria calculado desde BET y DRX
T	Temperatura
T _C	Temperatura crítica
γ	Tensión superficial
Toe	Toneladas de petróleo equivalente
W _E	Trabajo eléctrico
IFFT	Transformada inversa de Fourier
FTT	Transformada rápida de Fourier
V _O ^{••}	Vacancia de oxígeno con doble carga positiva
V	Volumen
V _M	Volumen de gas para la monocapa
OCV	Voltaje de circuito abierto
V-I	Voltaje vs Corriente
YSZ	Zirconia estabilizada con itrio

Capítulo 1

Introducción

Desde la primera crisis del petróleo en 1973, el punto de vista energético mundial ha cambiado. Aunque la mayoría de las naciones ricas han tratado de reducir la dependencia del petróleo mediante la diversificación de las fuentes de energía primaria, tales como el gas natural, el carbón y el uranio [1], es innegable que la creciente demanda, sustentada mayormente en los combustibles fósiles (ver Figura 1.1), ha provocado una crisis energética global que ha puesto sobre la mesa la imperiosa necesidad de un compromiso con el medio ambiente.

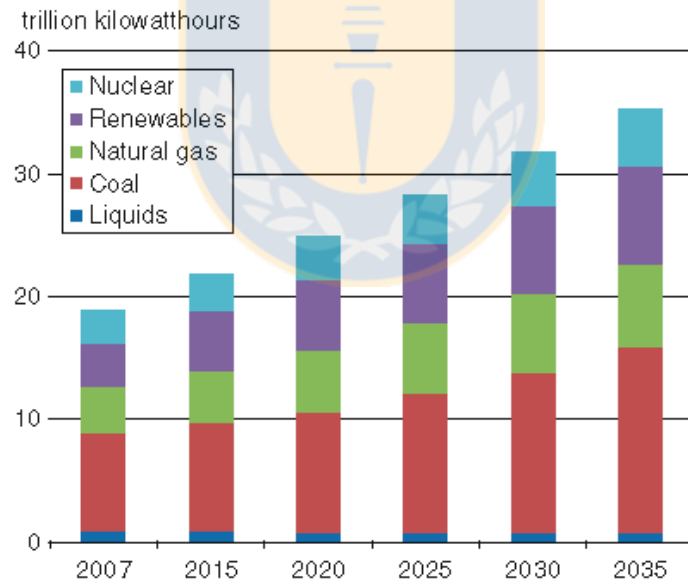


Figura 1.1. Demanda global de energía eléctrica. La demanda mundial de energía eléctrica ha aumentado de 8,3 millones de GWh en 1980 a 18,9 millones de GWh en 2006 y se estima que aumentará aún más hasta 30,7 millones de GWh en el año 2030. La razón de crecimiento en el periodo de 2008 al 2035 es de 2.5% por año (Fuente: [2]).

Aunque en 1991, la guerra del golfo reenfatizó la importancia del producto más comercializado en el mundo y posicionó el petróleo otra vez en el foco de atención [3], ahora mismo, el modelo energético es insostenible por naturaleza propia, no sólo por lo finito de los recursos, sino también por la fluctuaciones de los precios, las controversias sobre su futuro y la inestabilidad de los países para mantener sus compromisos de producción. Por ende, como respuesta ante el irreversible cambio climático y el incumplimiento de los protocolos internacionales, surge la necesidad de consolidar una economía basada en fuentes renovables, tales como el hidrógeno.

Es innegable que cualquier nación en el mundo se hubiera lanzado previamente en la búsqueda de una economía basada en fuentes renovables si tan sólo hubiera pozos de hidrógeno por explotar. Para la creación de este futuro sostenible es necesario emplear tecnologías mejoradas que permitan el aprovechamiento de los combustibles fósiles y nucleares, y a su vez, el desarrollo y la divulgación de los estudios en torno a las fuentes renovables a una escala más amplia que permita finalmente mejorar la eficiencia en la conversión de la energía y su posterior distribución, con el menor impacto social y medioambiental [4].

Sin lugar a dudas, tanto la crisis energética como la necesidad de reducir los altos niveles de contaminación, han provocado un fuerte estímulo hacia la búsqueda, el uso y el aprovechamiento de fuentes renovables de energía en sus diversas formas, debido a que sus procesos de producción están gobernados por las leyes de la naturaleza y sin peligro de agotamiento cercano. De allí que constituyan una importante alternativa capaz de posesionarse del sistema energético global en un futuro cercano.

En este contexto, las celdas de combustible constituyen una importante alternativa con alta eficiencia para la producción de energía, que minimiza el impacto medioambiental y a la vez

permite la transición gradual de los combustibles fósiles. En un proceso convencional de combustión interna, la energía química del combustible se transforma en electricidad como resultado de un proceso de transición de la energía térmica que posteriormente se convierte en energía mecánica y finalmente en electricidad, todo esto, sin uso del intenso calor generado. En cambio, en las celdas de combustible, la energía química se convierte directamente en energía eléctrica sin ninguna limitación térmica. Además, emplean una amplia variedad en el combustible con la posibilidad de reformado interno y baja contaminación en comparación a cuando se usan combustibles fósiles. Asimismo, las celdas de combustible no presentan partes móviles, no producen ruido y no requieren mantenimiento constante porque no sufren desgastes mecánicos.

Las celdas de combustible de óxido sólido o SOFC por sus siglas en inglés (Solid Oxide Fuel Cell) son reactores electroquímicos con ventajas únicas en la producción de energía que las distinguen de las tradicionales tecnologías empleadas por otros tipos de celdas de combustible. Aunque las celdas de combustible se conocen desde hace más de 170 años, la investigación en SOFC basadas en un óxido conductor iónico como electrolito, se ha acelerado en los últimos 30 años. En este corto tiempo, se han realizado enormes progresos y conquistas tanto en el diseño, la fabricación y la tecnología de los materiales, y en el entendimiento fundamental de los mecanismos y las cinéticas de las reacciones en los electrodos. De hecho, se podría hablar de dos características primordiales que han promovido el desarrollo de las SOFCs en los últimos años. Por un lado, la reducción del costo en su producción mediante el empleo de materiales de bajo costo capaces de mantener o aumentar la funcionabilidad de cada una de las características propias de cada componente. Y por otro, la implementación de técnicas de elaboración más simples que busquen además, garantizar el mejoramiento de la durabilidad de sus beneficios a largo plazo [5].

Asimismo, las SOFCs presentan ventajas adicionales en su adecuada capacidad de integrar y acoplar tecnologías con el uso de la alta temperatura para la cogeneración o aplicaciones híbridas, así como la capacidad de reformado interno [6]. También, los sistemas de generación basados en SOFC ofrecen bajos niveles de emisión de contaminantes y de ruido [7]. De igual forma, las SOFCs tienen el atractivo potencial para ser manufacturadas y operadas de forma rentable, y esto, convierte esta tecnología en una importante alternativa para la generación de energía en el futuro próximo [8].

Aunque existe una gran diversidad de materiales y propiedades con gran parte de su potencial parcial o sustancialmente demostrado, muchas de ellas permanecen a menudo sin explotar [9]. Para la selección de los materiales con aplicación (costo y fabricación) cuyo potencial englobe las mejores propiedades intrínsecas para cumplir con una función específica al interior de la celda, los cerámicos y los compuestos cerámicos constituyen las mejores alternativas. Ahora bien, el rendimiento y la durabilidad de una SOFC dependen fuertemente de la microestructura y la morfología de los componentes de la celda [10].

Asimismo, con el ánimo de disminuir las temperaturas de operación y compensar las pérdidas de potencial eléctrico, la reducción del espesor del electrolito con alta conductividad iónica deben ser integradas al plan de rendimiento de una SOFC moderna. La temperatura de operación en el rango intermedio entre 400°C y 600°C (IT-SOFC, Intermediate Temperature-Solid Oxide Fuel Cell) debe entenderse en una estable y larga vida de operación. Efectivamente, a medida que el espesor del electrolito disminuye, las pérdidas totales por polarización en la celda quedan fuertemente dominadas por las pérdidas de las reacciones electroquímicas en los electrodos. Por lo tanto, es crucial entender los problemas asociados con los materiales para ánodo y las estructuras de celdas con ánodos-soporte para el desarrollo y optimización de la tecnología IT-SOFCs.

De hecho, el método de síntesis, el diseño estructural y la técnica del procesamiento para la fabricación final de una SOFC son trascendentales para la consecución de un alto rendimiento. La ruta de síntesis de solución por combustión (SCS) ha sido ampliamente usada no solo por su bajo costo sino también para obtener materiales con únicas propiedades estructurales, microestructurales y morfológicas con funcionalidades inalcanzables por otros métodos.

Durante años, han sido propuestos un gran número de diseños para SOFC. Una sola SOFC puede ser configurada de varias formas dependiendo de un diseño específico de apilamiento. Cada forma resulta en distintas trayectorias de corriente y requiere o incorpora diferentes configuraciones de celdas. La configuración de una SOFC individual puede ser clasificada en dos amplias categorías: auto-soportadas y externa-soportadas. En la configuración auto-soportada una de las componentes de la celda, la capa más robusta, actúa como soporte estructural (ver Figura 1.2), mientras que en la configuración externa-soportada, los componentes de la celda están sobre y/o interconectados a un sustrato poroso.

En el presente, cuatro diseños de apilamiento han sido propuestos para SOFC: diseño celdas segmentadas en serie, diseño tubular, diseño monolítico y diseño planar [11]. Sin embargo, los desarrollos en SOFC más comunes están basados esencialmente en dos tipos de estructuras: tubular, planar y muchas de sus variantes. El diseño tubular está compuesto por tubos apilados en serie o paralelo (o ambos) mientras que el arreglo planar está compuesto de placas rectangulares o circulares apiladas en serie y su principal diferencia radica en las densidades de potencia que pueden proporcionar.

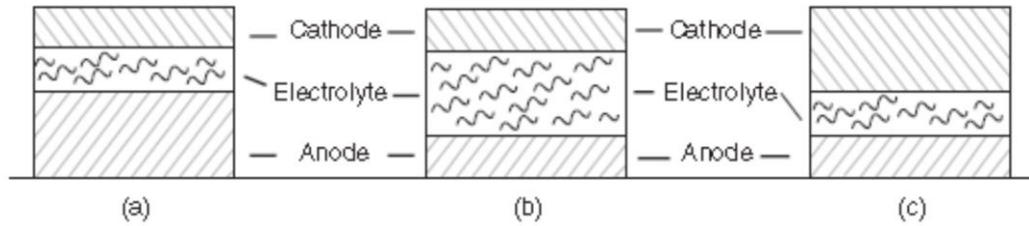


Figura 1.2. Diferentes versiones de SOFC: a) soporte-ánodo, b) soporte-electrolito y c) soporte-cátodo (Fuente: [11]).

Desde su invención hace ya más de 70 años hasta hoy en día, se ha mantenido el reporte sobre la técnica de moldeo en cinta como la mejor alternativa en la manufactura de dispositivos cerámicos multicapa y sustratos con alta eficiencia en la producción, simplicidad del equipo y en el proceso, bajos costos y es consecuentemente para la obtención de delgadas laminas para una configuración en dos dimensiones [12]. Después de todo, la tendencia actual de la investigación en celdas SOFC, está dirigida por su flexibilidad al uso de combustibles hidrocarburos disponibles tales como el metano y el gas natural. La tecnología SOFC es capaz de proveer alta eficiencia eléctrica hasta un 60%, escalable y puede cubrir un completo rango desde 1 kW hasta 1 MW (ver Figura 1.3)

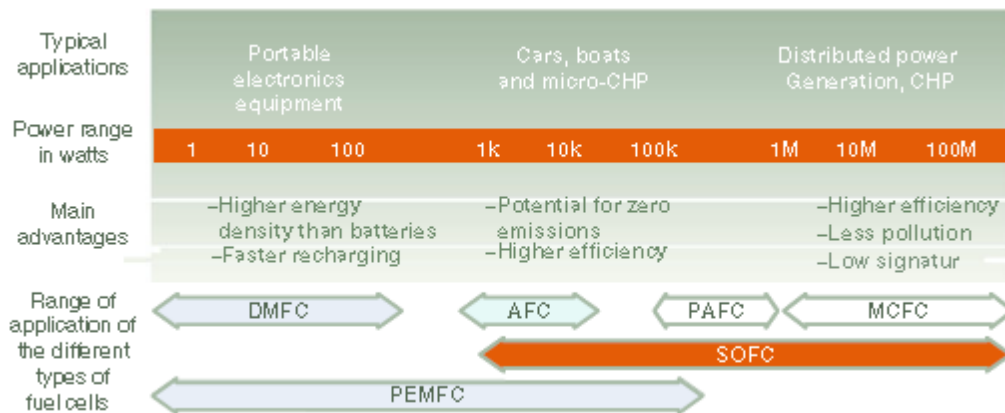


Figura 1.3. Aplicaciones primarias de diferentes tipos de celdas de combustible (Direct Methanol Fuel Cell-DMFC), (Protonic Exchange Membrane Fuel Cell-PEMFC), (Alkaline

Fuel Cell-AFC), (Phosforic Acid Fuel Cell-PAFC), (Molten Carbonate Fuel Cell-MCFC) y (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC) (Fuente: [13]).

No obstante, actualmente, esta tecnología aún está en fase de desarrollo con bastantes desafíos técnicos por ser resueltos antes de posicionar las SOFCs como sistemas prácticos de conversión de energía [8].



Capítulo 2

Justificación

G. G. MacCurdy describe en su libro [14] la experiencia humana como un viaje evolutivo dirigido al aprovechamiento de la energía: “(...) *el grado de civilización de cada época, pueblo o grupo de pueblos, se mide por la capacidad de utilizar la energía para promover el progreso o satisfacer las necesidades de la humanidad*”.

La energía ha desempeñado un papel crítico en la evolución de la humanidad y es innegable que se ha convertido en una necesidad básica de la sociedad moderna en todas las dimensiones imaginables. A través de los siglos, la transición en el uso de las fuentes de energía ha ido desde el uso de recursos renovables, tales como la potencia animal, el agua, el viento y la madera, hasta el empleo de combustibles fósiles, encargados de sostener el sistema industrial actual.

El antropólogo norteamericano L.A.White, postula que el nivel de desarrollo y “progreso” de una cultura está directamente relacionado con la cantidad de energía consumida per cápita, con la eficiencia de los medios tecnológicos para el control y la explotación de la energía y con la cantidad de bienes y servicios producidos destinados para cubrir las necesidades humanas [15]. Sin embargo, durante los últimos doscientos años la sociedad occidental ha consumido más energía per cápita que las demás sociedades históricas juntas [16].

La población mundial actual está alrededor de 7350 millones a una razón de crecimiento de 85 millones por año aproximadamente [17]. En el mundo, una persona consume en promedio diario casi 2 toneladas de petróleo equivalente ($1 \text{ toe o tep} \approx 11.63 \text{ MWh} = 7.57 \text{ barriles de}$

petróleo = 41.88 GJ, es la energía equivalente que rinde 1 tonelada de petróleo (ver Figura 2.1)

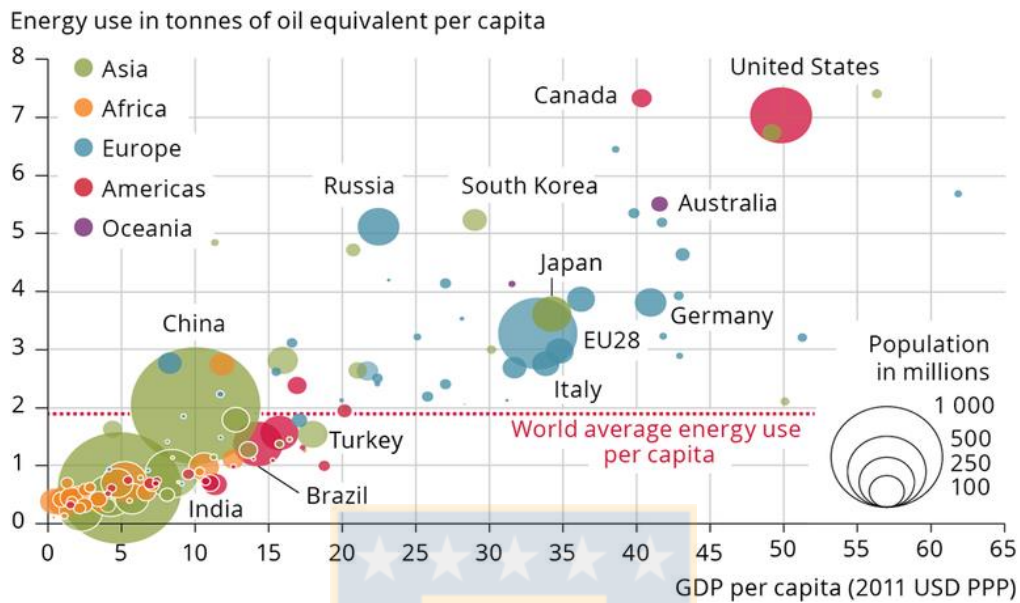


Figura 2.1. El consumo de energía en toe per cápita vs la paridad de poder adquisitivo o razón de cambio monetaria internacional (Purchasing Power Parity, PPP) per cápita (Fuente: [18]).

La mayoría de indicadores económicos no están diseñados para distinguir entre lo “bueno” y lo “malo”, sino más bien para describir y ofrecer una indicación sobre un aspecto de la utilización de la energía. Cabe destacar como ejemplo de lo anterior, en un país el uso de la energía per cápita puede ser bajo debido a que el país es muy pobre o a que tiene una alta eficiencia energética y la economía se basa más en los servicios que en la industria pesada [19].

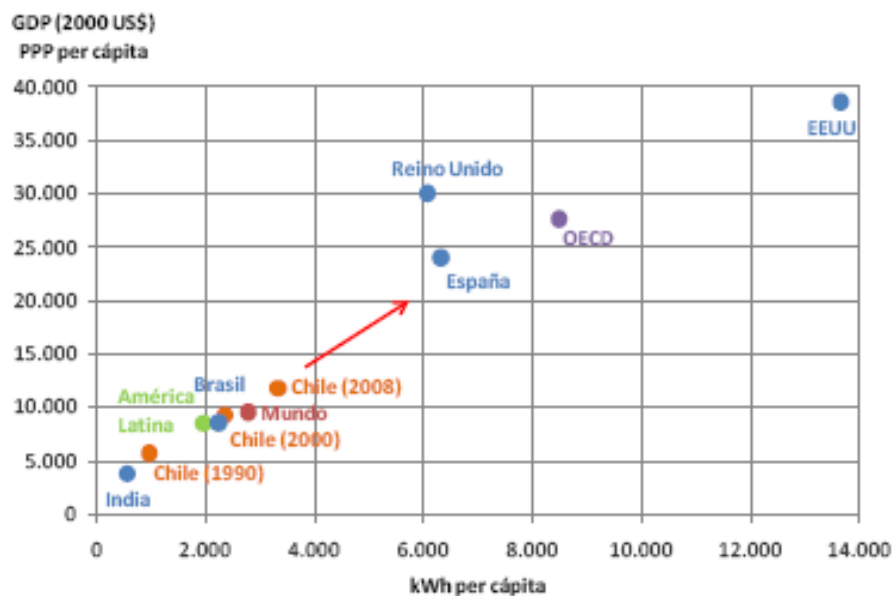


Figura 2.2. Relación PIB/persona vs consumo de energía (Fuente: [20]).

El desarrollo económico implica necesariamente un crecimiento en consumo de energía, situación que queda manifiesta en la Figura 2.2 donde no solo se aprecia la relación lineal entre el Producto Interno Bruto (PIB) per cápita y el consumo de energía eléctrica per cápita, sino también se observa cómo Chile ha ido aproximándose paulatinamente en las últimas dos décadas a comportamientos propios de países desarrollados.

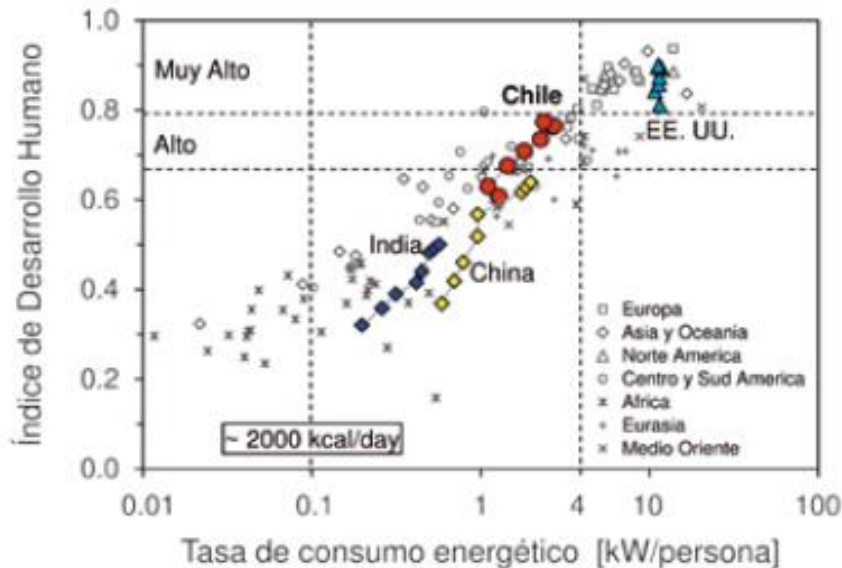


Figura 2.3. Consumo energético y desarrollo. Evolución de Chile, India, China y Estados Unidos de América que corresponde a los años 1980, 1985, 1990, 1995, 2000, 2005, 2006 y 2007. El resto de países con población superior a tres millones de habitantes corresponden a información del 2007 (Fuente: [21]).

Asimismo, se puede estimar el desarrollo de un país con el Índice de Desarrollo Económico (IDH), que no solo considera el Producto Nacional Bruto (PNB) como medida de bienestar sino que incorpora índices referentes a la salud y a la educación. El IDH se define desde el 2010, como la media geométrica de los índices de esperanza de vida, de educación y el PNB [21]. La Figura 2.3 muestra el IDH en función del consumo energético y destaca la evolución la evolución de EEUU, China, India y Chile desde el año 1980 hasta el año 2007.

La búsqueda de altas tasas de crecimiento económico debe traducirse en un incremento sustancial del bienestar o desarrollo sostenible, en otras palabras, de un mejor nivel de vida que sea sostenible a largo plazo en el plano económico y ambiental. No obstante, con relación a un indicador energético dado, es posible que un mismo valor no signifique lo mismo a la hora de comparar países. El significado dependerá del grado de desarrollo de cada país, de la

naturaleza de su economía, de su geografía, de la disponibilidad de recursos energéticos nacionales, y así sucesivamente [19].

En la década de los años noventa se registró que la población mundial se había duplicado desde el año 1960 y su vez, se pronosticó que en los siguientes 50 años este dato podría duplicarse nuevamente. La demanda energética para aquella época era el equivalente a 10^{10} toneladas de carbón o 5.5×10^{10} barriles de petróleo. Datos recientes para el año 2012 aseguran que demanda energética mundial se ha incrementado a un ritmo de 1.8% o 2.2 % por año [3,22], como consecuencia de la progresiva industrialización, del crecimiento económico y del aumento en los estándares de vida y que ahora se ha desplazado a los países en vía de desarrollo. Aparentemente durante los últimos 100 años, el uso de la energía tradicional per cápita (madera, residuos de cosechas, abono) ha sido más o menos constante. Por el contrario, el uso de la energía industrial (principalmente carbón, petróleo, gas natural, energía hidroeléctrica y nuclear) ha mostrado un fuerte incremento.

La mayor demanda energética global se satisface en gran medida con las reservas de combustibles fósiles que en hoy en día están por encima del 80% [23]. El imparable aumento en la demanda se ve enfrentado a la naturaleza finita de los recursos, al igual que la distribución regional de los recursos petrolíferos y de gas no coincide con la distribución de la demanda. Algunos países tienen que confiar casi enteramente en las importaciones de los combustibles fósiles. En la actualidad, la infraestructura global para explotar los combustibles fósiles y para gestionar la actividad industrial está comenzando a envejecer y amenaza con desmoronarse. Las fisuras aparecen por todas partes y crece la preocupación por su futuro [24].

La información pública sobre las reservas de petróleo y de gas incurre en una notable incoherencia y parece escasamente fiable desde el punto de vista legal, comercial, histórica y, en muchos casos, política [23]. Sin embargo, en medio de esta relativa tranquilidad, nuevos estudios postulados por expertos geólogos, basados en la campana de King Hubbert, ofrecen una realidad diferente que sugiere que la producción global de petróleo tocará techo entre los años 2010 y el 2020, y algunos lo estiman, incluso antes. En 1956, el geólogo estadounidense Hubbert desarrolló un modelo matemático que describe la producción de petróleo y que permitió predecir que el tope de producción para los Estados Unidos se daría en los años setenta. Casi todos, dentro o afuera de la industria del petróleo, rechazaron el análisis de Hubbert. La controversia se desencadenó hasta 1970, cuando en los Estados Unidos la producción de petróleo comenzó a caer (ver figura 2.4).

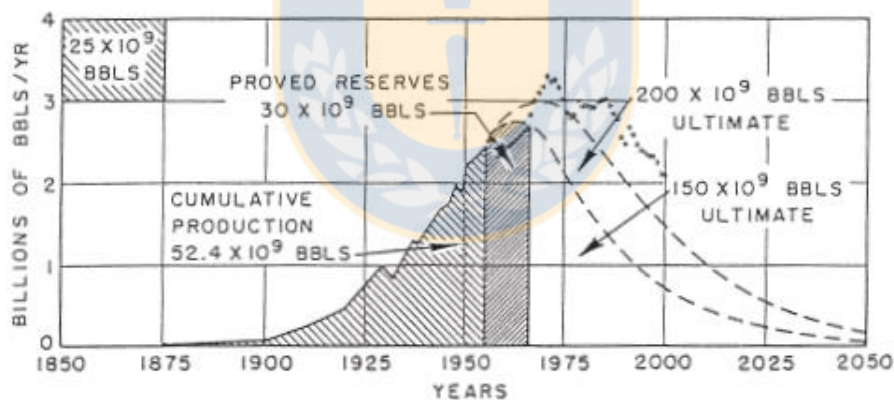


Figura 2.4. Gráfica original de Hubbert en 1956. En la curva discontinua inferior ubicada sobre la derecha, Hubbert da el estimado para los Estados Unidos la tasa de producción de petróleo, si el último petróleo detectable debajo de la curva es 150 billones de barriles. La curva discontinua superior para 200 billones de barriles, fue su famosa predicción. El pico de la producción de petróleo se alcanzaría en los Estados Unidos tempranamente cerca de 1970 (Fuente: [25]).

De todas maneras, pese al desalentador panorama que aún ofrece la economía de los combustibles fósiles, se debe asumir el desafío de liderar el camino hacia el desarrollo de

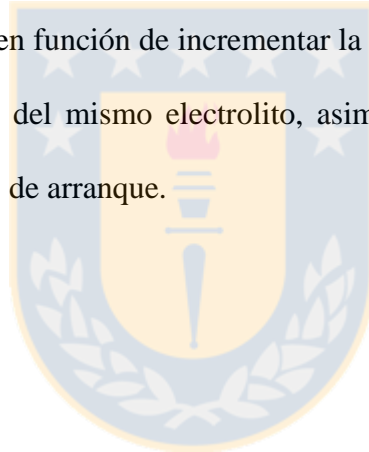
nuevos sistemas de energía. Esto requiere una estrategia energética integral, encabezada por los países industrializados, que tenga en cuenta todo el ciclo de desarrollo no solo para el suministro, la distribución y el almacenamiento, sino también para la conversión que considerar el impacto en los productores y usuarios de los sistemas de energía. Las metas a corto y largo plazo se basan en la eficiencia energética y en la optimización de la integración de las energías renovables al mundo actual. Por lo tanto, los científicos de todo el mundo han encaminado sus investigaciones en torno al desarrollo de las celdas de combustible con el objetivo de proponer una solución a la crisis energética que asoma en gran parte de la población mundial [26].

La ciencia y la tecnología en torno a las celdas de combustible ha evolucionado rápidamente en las últimas dos décadas por constituir una forma eficaz de transformar la energía química del hidrógeno o de los compuestos ricos en hidrógeno en energía eléctrica. Entre todos los tipos de celdas de combustible, se podría afirmar que la eficiencia está mejor representada en un emparedado o reactor electroquímico con electrolito de óxido sólido y dos electrodos de conducción mixta con características físicas y químicas exclusivas a alta temperatura. Una SOFC es enteramente un dispositivo en estado sólido basado en un electrolito de óxido sólido. Potencialmente ofrece alta eficiencia energética con un mínimo de emisiones dentro de una amplia gama de combustibles desde el hidrógeno al gas natural, carbón gaseoso, gasolina o diésel reformado, sólidos carbonaceos gasificados (desperdicios municipales y biomasa [10].

Las SOFCs que operan entre 800°C y 1000°C (HT-SOFC, High Temperature - Solid Oxide Fuel Cell por sus siglas en Inglés) poseen eficiencias globales elevadas puesto que al no regirse por ciclos térmicos, pueden aprovechar el calor residual y adicionalmente son flexibles en el combustible utilizado [27]. Las altas temperaturas promueven la rápida

cinética las reacciones y permiten la reformación del hidrocarburo dentro de la SOFC. El exceso de calor generado como subproducto puede ser utilizado e cogeneración. No obstante, altas temperaturas imponen estrictos requerimientos del material y en el procesamiento.

Bajo esta tesitura, las investigaciones han sugerido e implementado numerosas mejoras en cuanto al uso de una amplia gama de materiales tales como, las peroskitas, las fluoritas, los pirocloros y compuestos que permitan optimizar las condiciones de funcionamiento de sus componentes. La actual situación representa un desafío tecnológico con nuevos materiales que no solo deben cumplir con mejorar las condiciones de trabajo propias de cada componente en la SOFC, sino que permitan reducir las altas temperaturas de operación. La reducción de temperatura está en función de incrementar la vida media de los electrodos, de los sellos, de los colectores y del mismo electrolito, asimismo favorece los procesos de reformado y acorta los tiempos de arranque.



Capítulo 3

Estado del arte

Las SOFCs son sistemas de potencia que emplean un electrolito de óxido sólido capaz de operar a altas temperaturas con el objetivo de asegurar una adecuada conducción iónica y electrónica en sus componentes. Para conducir iones negativos de oxígeno desde el cátodo hasta el ánodo, constituyen un sistema sólido que otorga ventajas con respecto a otros tipos de celdas de combustible, como por ejemplo las de carbonato fundido y las de ácido fosfórico, las cuales requieren la presencia de tres fases en comparación con las dos fases (sólido-gas) de las SOFCs, lo cual reduce problemas de corrosión y dificultades con el manejo del electrolito [28].

En 1899, el óxido de zirconio (ZrO_2 o zirconia) fue descrito como material conductor dentro de un proceso termo-activado de iones de oxígeno en el que al óxido de zirconio ZrO_2 se le adicionó un 8-10 mol% de óxido de itrio Y_2O_3 como dopante para estabilizar y promover vacancias de oxígeno. En la Figura 3.1 se puede observar el resultado de este proceso que dio lugar a la estructura conocida como zirconia estabilizada con itrio (YSZ por sus siglas en Inglés) que ha permitido generalizar hasta hoy en día, el amplio uso del YSZ como electrolito en las SOFCs. Los altos niveles de dopante causan vacancias positivas de oxígeno e iones negativos de itrio para combinar, lo cual disminuye la concentración de vacancias libres de oxígeno.

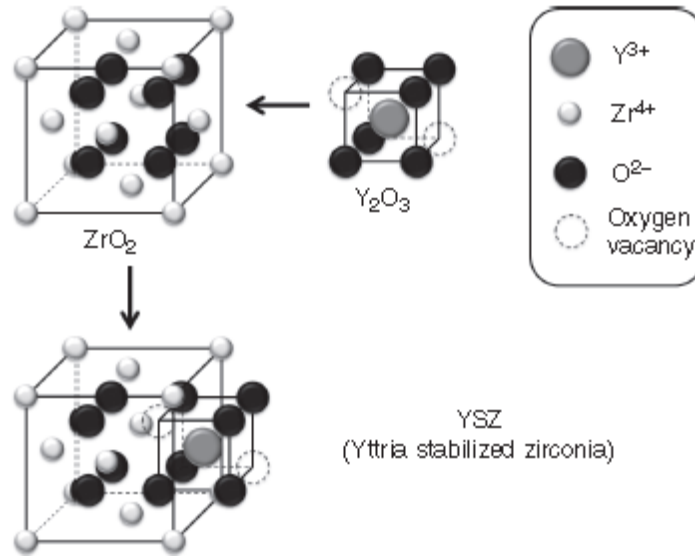


Figura. 3.1. La fase cúbica de la zirconia estabilizada con Itrio YSZ (Fuente: [29]).

Durante años se han investigado otros dopantes, tales como el CaO , MgO , Sc_2O_3 , Bi_2O_3 [30] Ln_2O_3 (Ln =lantánidos) [31] y el Ta_2O_5 , los cuales tienen una estabilidad comparable bajo ciertas condiciones con el YSZ, pero en general cuentan con mayor conductividad iónica. [28,32]. Sin embargo, el YSZ se mantiene como la opción preferida aun cuando su temperatura de operación es de $1000^\circ C$, cuenta con una corta vida útil y un alto costo, e inclusive, si es usado como soporte-electrolito exhibe muchos problemas en su operación a altas temperaturas [33]. Adicionalmente, los materiales alternativos con excelentes características conductoras, bajas energías de activación y rango de temperatura de operación intermedia, registran inconvenientes aun no resueltos. No obstante, se ha encontrado una alta conducción iónica en óxidos que poseen un cristal de estructura abierta como fluoritas y estructuras relacionadas, así como en perovskitas [34,35]. Es decir, en materiales formados por fluoritas dopadas con diferentes óxidos metálicos con cationes de estado de oxidación inferior, y en perovskitas.

La conductividad depende fuertemente de la temperatura. La Figura 3.2 muestra los comportamientos Arrhenius para la conductividad de la mayor parte de óxidos iónico-conductores usados como electrolitos. Un buen ejemplo de esto son los materiales formados por soluciones sólidas de óxido de cerio y óxido de gadolinio [36].

A pesar de que han surgido nuevos conductores iónicos (p.ej. LAMOX y materiales tipo estructura apatita) con importantes ventajas, muchos de ellos no presentan alta conductividad a bajas temperaturas como por ejemplo el $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (o GDC) y carecen de una alta estabilidad como por ejemplo el YSZ. De allí la importancia de explorar nuevas composiciones en conductores iónicos existentes.

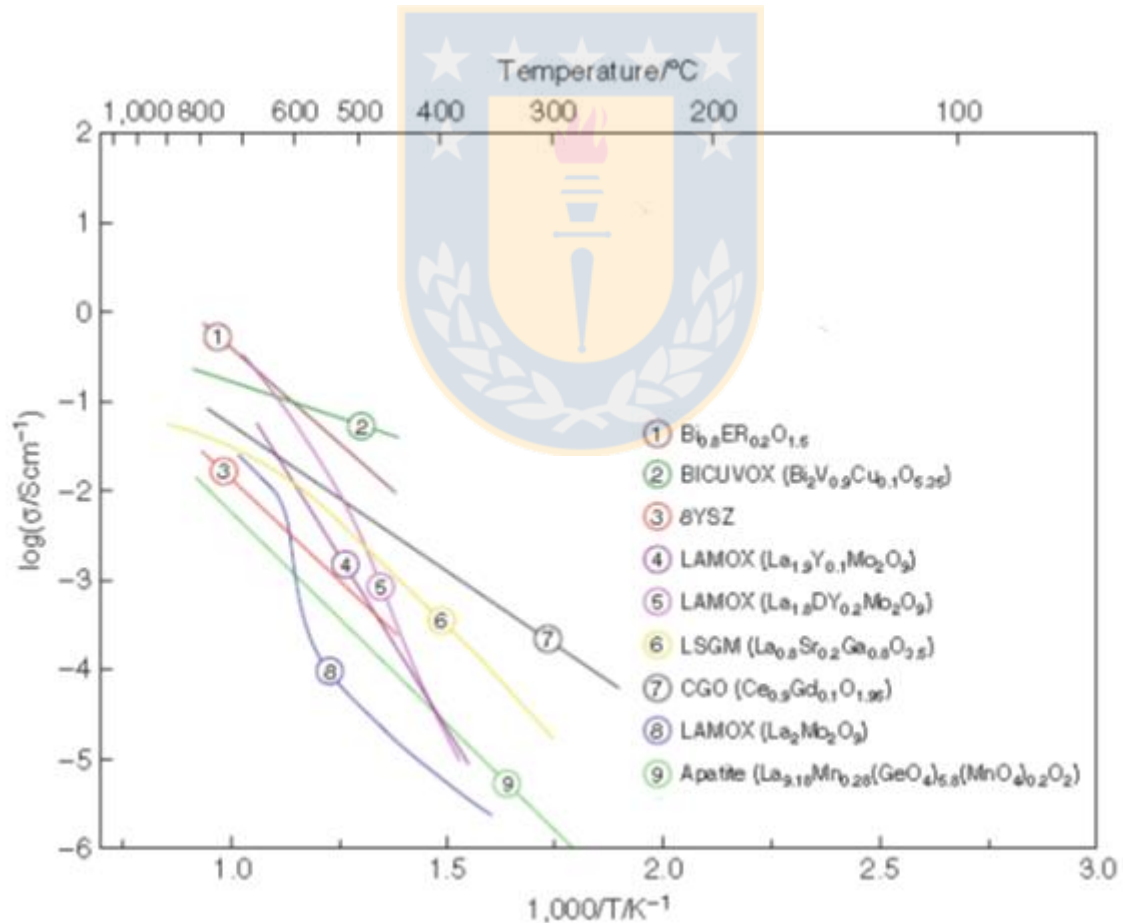


Figura 3.2. Gráficas de Arrhenius de materiales para uso como electrolitos dada su conductividad iónica (Fuente: [36,37]).

En definitiva, las altas temperaturas de operación presentan desafíos principalmente relacionados con la construcción, la durabilidad y las oportunidades en la aplicación de ciclos combinados [38]. La temperatura de operación de la SOFC depende principalmente de la conductividad iónica y el espesor del electrolito [39].

Cuando el óxido de cerio es usado como electrolito en una SOFC, la temperatura de trabajo puede bajar fácilmente a 700°C [40,41] porque la resistencia del CeO₂ es mucho menor que la resistencia del YSZ. A temperaturas de operación de 700°C, aceros inoxidables de bajo costo pueden ser utilizados en los componentes de las SOFCs.

Investigaciones basadas en la termodinámica, indican que en soluciones sólidas CeO₂-RE₂O₃ se realiza más fácil la reducción del Ce⁴⁺ a temperatura intermedia como resultado del incremento de la concentración de RE₂O₃. Por ende, los electrolitos basados en óxido de cerio muestran elevada conductividad iónica (ver Tabla 3.1) cuando se dopan con gadolinio, samario e itrio.

<i>Dopant</i>	<i>Concentration (Mol %)</i>	<i>Conductivity (S cm⁻¹)</i>		<i>Activation energy (kJ mol⁻¹)</i>
		<i>700 °C</i>	<i>500 °C</i>	
Sm ₂ O ₃	10	3.5 × 10 ⁻²	2.9 × 10 ⁻³	68
Gd ₂ O ₃	10	3.6 × 10 ⁻²	3.8 × 10 ⁻³	70
Y ₂ O ₃	10	1.0 × 10 ⁻²	2.1 × 10 ⁻³	95
CaO	5	2.0 × 10 ⁻²	1.5 × 10 ⁻²	80

Tabla 3.1. Conductividad eléctrica para CeO₂-RE₂O₃ (Fuente: [42]).

Sin embargo, estas alternativas en condiciones atmosféricas reductoras a más de 700°C, tienen una significativa contribución electrónica en contra de su eventual rutina como electrolito a temperaturas intermedias, porque pierden su estabilidad a bajas presiones

parciales de oxígeno [6]. Entre el Gd, Sm y el Y, el gadolinio es el dopante más común de las tierras raras, ya que los valores de conductividad iónica han demostrado ser casi tres veces mayor en cantidades equivalentes de dopaje con samario y mayor en comparación con el itrio [43,44,45].

Recientes estudios [43,46,47,48] han reportado conductividades y energías de activación para diferentes concentraciones de dopantes en el rango de 1 a 20% mol y de temperaturas desde 400°C hasta 800°C como se observa en la Figura 3.3.

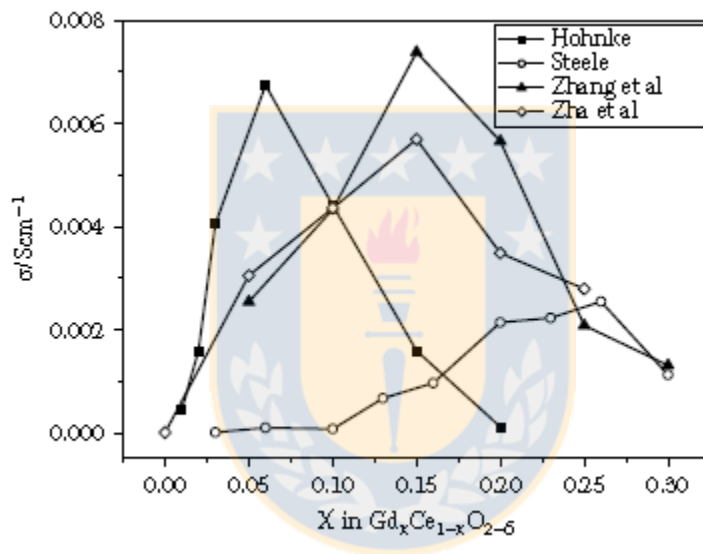


Figura 3.3. Conductividad a 500°C para $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ como función de la concentración de dopante (Fuente: [49]).

La controversia en el pico de la conductividad puede corresponder a la diferencia en la microestructura debido a los distintos procesos de fabricación, así como también a las fases amorfas de las fronteras de grano causadas por impurezas.

No obstante, información termodinámica y de conductividad eléctrica fueron evaluadas por Steele (2000) [43] para seleccionar la composición más adecuada del GDC como electrolito.

De la investigación termodinámica se indica que para soluciones sólidas de $CeO_2-RE_2O_3$ se

hace más fácil la reducción de Ce^{4+} cuanto mayor es la concentración de dopante. Bajo este contexto, como la movilidad asociada a los electrones no parece estar fuertemente ligada a la composición, el $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ tiene un dominio iónico más ancho que el $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ a temperatura intermedia de 500°C a 700°C [50].

Hasta hace poco, el desarrollo de las IT-SOFCs se ha visto limitado por sistemas que puedan entregar elevadas conductividades iónicas que proporcionen potencias de salida aceptables. Se ha encontrado que los conductores de iones mixtos a baja temperatura que surgen combinando el tradicional óxido de cerio dopado-cación, como por ejemplo GDC, SDC y YDC, con sales como cloruros, fluoruros, nitratos e hidróxidos [50], o con cerámicas tradicionales u otras tierras raras basadas en óxido de cerio y carbonatos, permiten alcanzar las mejores características electroquímicas en un electrolito [29]. Estas mejoras en la conductividad se explican a menudo como un sistema de transporte iónico que tiene al menos un estado fundido dentro de un marco rígido que en principio debe tener en cuenta el riesgo en el comportamiento mecánico del electrolito a las temperaturas de operación.

En orden de disminuir la temperatura de operación en las SOFCs, la reducción del espesor del electrolito implica que en general las pérdidas en la celda estarán cada vez más dominadas por pérdidas asociadas a las reacciones en los electrodos y en las interfaces con el electrolito, obligadas por el significativo descenso de la resistencia eléctrica en el electrolito [51]. El alto rendimiento a temperatura intermedia se obtiene con el desarrollo de nuevos materiales para electrodo con elevada conducción mixta (MIEC por sus siglas en inglés) con alta actividad electrocatalítica o con la modificación de los materiales del concepto cerámico-metal (cermet) como por ejemplo, los convencionales cátodos perovskitas óxido de lantano-manganeso dopado con estroncio $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$, manganita estroncio-lantano (LSM) o la magesita galato-estroncio-lantano (LSGM) y el ánodo cermet Ni-YSZ. Las ventajas de los

electrodos convencionales residen en sus probadas características de actividad electrocatalítica a altas temperaturas y su estabilidad con el usual YSZ como electrolito.

En la búsqueda de materiales para de ánodo en un ensamble electrodo/electrolito de una SOFCs con electrolito YSZ surgió la idea de compuestos tipo cermet tal como YSZ-metal debido a que los roles de conducción iónica y electrónica pueden ser ejecutados independientemente por dos materiales diferentes.

El estado del arte de ánodo-soporte está basado en el cermet Ni-YSZ. En principio se ha utilizado el níquel en lugar de cobalto, platino u otros metales nobles, debido su bajo costo [6,52,53]. No obstante, Taguchi et al. [54,55] al estudiar la actividad electroquímica del níquel, el cobalto, el hierro, el platino, el manganeso y el rutenio, encontraron que el níquel exhibe alta actividad electroquímica para la reacción de oxidación del hidrógeno. La cantidad de níquel que se utiliza en el cermet es por lo general, al menos 30% en volumen con el fin de alcanzar el umbral de percolación para la conductividad electrónica para el ánodo [51,54,55,56,57].

A pesar de ser un excelente catalizador, el níquel expone un engrosamiento de la microestructura debido a la agregación del metal a través del crecimiento del grano. Además, posee un coeficiente de expansión térmico ($13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) mucho más alto que el YSZ [52]. La presencia de la fase de este electrolito en el cermet reduce el coeficiente de expansión térmico en orden de ser compatible en un ensamble ánodo/electrolito de la forma Ni-YSZ/YSZ ($10-11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ entre 100-1000°C tanto para el cermet como el YSZ [57]). La relativa baja temperatura de fusión del níquel (1453°C) resulta en una baja temperatura de sinterización (1000°C) [54]. Del mismo modo, el YSZ previene la sinterización e inhibe el engrosamiento y el crecimiento de grano del níquel [56]. Sin embargo, Ni-YSZ tiene como desventaja una escasa estabilidad en la reacción reducción-oxidación, aunque es un excelente

catalizador en la formación de carbón (cuando se usan hidrocarburos), este último puede ser el responsable de la desactivación y posible destrucción del ánodo [58,59]. Asimismo, este material anódico es vulnerable ante la contaminación con sulfuro de hidrógeno donde se ha evidenciado que la fisiorción del azufre se lleva a cabo sobre el níquel [60,61]. A juzgar por lo anterior, se debe afirmar que el hidrógeno es de uso exclusivo de las SOFCs. Si el metano CH_4 es utilizado, debe ser convertido a hidrógeno vía reformado interno o externo con vapor de agua.

De hecho, para permitir la oxidación electroquímica directa del metano, un ánodo de óxido de cerio dopado fue desarrollado desde que se confirmó su excelente función como electrocatalizador de oxidación del CH_4 . Marina et al. [62] y Al Livermore et al. [63] informaron de una alta actividad de oxidación del metano sin la deposición de carbono, mientras que Barnett [64] y Marina et al. [62] reportaron por ejemplo, que el GDC suprime la formación del coque (o de residuos por la eliminación de materias volátiles) en el ánodo. Del mismo modo, otros materiales se han estudiado como catalizadores para el reformado con vapor de metano. El platino, el rodio y el rutenio también tienen una alta actividad catalítica para el reformado de metano. Suzuki et al. [65] estudiaron el cermet Ru-YSZ y los resultados de su análisis permitieron sustentar que el rutenio tenía una gran actividad y una alta resistencia a la deposición de carbón. Adicionalmente, en los cermets las regiones reactivas del ánodo donde se encuentran las tres fases (TPB por sus siglas en inglés) dependen fuertemente de su composición, del método de fabricación y de su microestructura definitiva [45]. De todo lo anterior, un ánodo cermet mejorado con níquel y GDC como conductor mixto promete un panorama positivo para su uso en IT-SOCFs. El níquel y el GDC no son reactivos en un amplio rango de temperaturas y son en esencia inmiscibles. Estas propiedades que simplifican el proceso de síntesis del Ni-GDC, permiten la preparación del NiO y el GDC

a través de cualquier método de elaboración, en especial por combustión auto-sostenida *SCS*. Aunque en este método de síntesis, la precisión en la composición química se pierde, se obtienen ánodos con elevada distribución de las fases y caracterizados por una estructura homogénea [66].

Las técnicas de síntesis para la obtención de nanopulvos precursores para los electrodos que se han destacado por su amplio uso son el auto-ensamblaje por evaporación inducida [67] la co-precipitación [68,69,70], el sol-gel [71,72,73], spray pirolisis [74], el spray secado [75] y la combustión según el estado de los reactantes y el medio de reacción [76] especialmente síntesis por combustión de solución (*SCS*) [66,76,77,78,79,80,81].

Comparadas con muchas rutas de síntesis, la *SCS* se presenta como una interesante y efectiva alternativa a los métodos convencionales para la obtención de materiales nanoestructurados a bajo costo en corto tiempo, en el que se involucra una reacción auto-sostenida altamente exotérmica de una solución homogénea de diferentes oxidantes (p. ej. metales y nitratos) y combustibles (p. ej. urea, glicina, ácido cítrico e hidrácidos) [82].

En muchas investigaciones sobre la selección de materiales, se ha reportado que el control tanto de la estructura por medio de la síntesis como de los procesos de manufactura, converge en un excelente rendimiento de las SOFCs. Asimismo, los avances científicos han mostrado la validez de diseños específicos, la combinación de materiales y por consiguiente, la fabricación de sus componentes medio-ambientalmente amigables como eficientes [83,84,85,86,87,88,89].

Las SOFCs pueden ser clasificadas dentro de dos grupos según el diseño unitario de celda: planar y tubular. El diseño planar tiene un número de ventajas en comparación con el tubular, de las cuales se destacan: un simple proceso de manufactura y altas densidades de potencia eléctrica debido en esencia a un relativo corto camino para los portadores de carga. Sin

embargo, esta estructura cuenta con muchos bordes que necesitan ser sellados a altas temperaturas. Por tanto, las tecnologías para las uniones (ensambles) y para los sellamientos son los campos de mayor investigación en celdas planas [90].

El concepto de ánodo plano como soporte dentro del diseño de una SOFC fue propuesto por primera vez por Souza et al. en 1997 [91]. Desde entonces, la configuración ánodo-soporte ha sido aceptado ampliamente como diseño estándar para SOFCs planares, no solo por su alto rendimiento eléctrico sino por su bajo costo cuando la temperatura de operación es baja ($<800^{\circ}\text{C}$) donde los interconectores de acero inoxidable pueden ser utilizados [92].

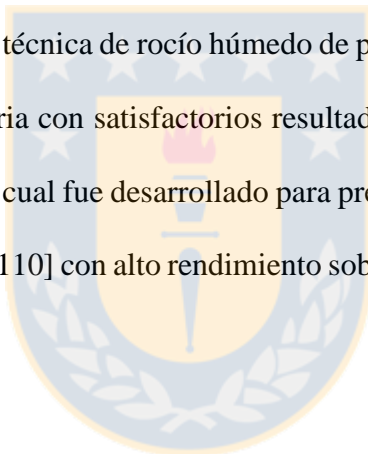
Asimismo y de manera casi simultánea para un arreglo planar, se ha justificado satisfactoriamente la técnica convencional de moldeo en cinta para fabricar ánodos sustrato para SOFCs soportadas en ánodo [93,94,95,96]. El moldeo en cinta es un proceso que ha sido adoptado por muchos grupos de investigación en el mundo porque está plenamente establecido a gran escala en la industria cerámica como un método barato, con cintas uniformes (cerámicas o partes metálicas) de larga dimensión superficial y con espesor controlado.

Tradicionalmente, la mayoría de las tecnologías de moldeo en cinta están basadas en el uso de líquidos orgánicos y solventes perjudiciales para el medio ambiente. Recientemente, la sustitución de los solventes orgánicos por el solvente universal ha llamado mucho la atención convirtiendo el moldeo en cinta acuoso en una de las tecnologías más estables [97].

En cuanto al revestimiento del electrodo con la película del electrolito, en lugar del moldeo en cinta se han desarrollado varias tecnologías dirigidas principalmente al control de la microestructura (homogeneidad y densidad), del espesor, del tipo y geometría de sustrato, y por ende, del costo involucrado [98]. Algunas de las técnicas que se pueden aplicar a los electrodos en las SOFCs son: deposición por vapor química (CVD) [99], electroquímica

(EVD) [99], electrolítica de fase vapor (VED) y Jet (JVD) [101] y electroforética [102], salpicado por radio frecuencia (RF Sputtering) [103], Sol-gel [104], moldeo por calandria (Tape Calendering por sus siglas en inglés) [11], impresión con tabique (screen printing por sus siglas en inglés) [105], moldeo en vacío (vacuum slip casting), rocío húmedo de polvo (wet powder spraying) [106], rocío vía plasma (plasma spraying) [107] y rocío-pirolisis (spray-pyrolisis) [108]. Muchas de estas alternativas y otras más, tienen un gran interés científico en yuxtaposición con un potencial interés comercial del rocío húmedo de polvo (wet powder spraying) [5,8].

En la obtención de un ensamble o semi-celda ánodo/electrolito con soporte ánodo, la aplicación del electrolito con la técnica de rocío húmedo de polvo ha sido ampliamente usada en el laboratorio y en la industria con satisfactorios resultados [109]. Es un método simple, reproducible y muy rentable, el cual fue desarrollado para preparar exitosamente películas de electrolito con menos de 5 μm [110] con alto rendimiento sobre electrodos de soporte porosos [107].



Capítulo 4

Aspectos Teóricos

4.1 Generalidades

Hoy en día los procesos de conversión de energía están bajo especial consideración debida a la disponibilidad de portadores de energía primaria, la emisión de contaminantes asociados con la combustión y a la eficiencia energética. En promedio, los procesos de conversión de energía basados en combustibles fósiles, carbón y energía nuclear destinada a la conversión en energía eléctrica revelan eficiencias no mucho mayor al 30 %. Esto indica que alrededor de las dos terceras partes de la energía primaria es rechazada a la atmosfera en forma de calor o en cantidades de sustancias químicas no aprovechadas en su totalidad. [1,111]. El suministro central de energía eléctrica basado en combustibles fósiles está alrededor y por debajo de un 35% siendo las emisiones de CO₂ y el agotamiento de los combustibles las causas principales [112]. Una alta eficiencia de producción eléctrica de un equipo es de gran valor en la disminución del impacto ambiental y el aprovechamiento máximo de la conversión energética del combustible.

4.2 Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son reactores electroquímicos con un alto potencial para la conversión de energía amigablemente con el medio ambiente, tanto en aplicaciones estacionarias como móviles (ver Figura 4.1). La mejor aplicación de SOFCs es la distribuida, generación estacionaria de energía. Dependiendo del tamaño del generador, la generación de potencia de energía puede ser agrupada en dos grandes mercados: el residencial y el industrial.

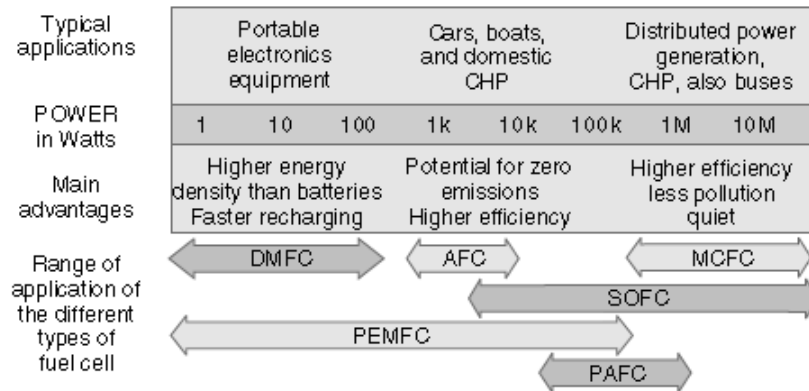


Figura 4.1. Grafico que resume las aplicaciones y las principales ventajas de celdas de combustible de diferentes tipos y en distintas aplicaciones (Tipos de celdas por sus siglas en inglés: DMFC-Direct Methanol Fuel Cell, AFC-Alkaline Fuel Cell, MCFC-Molten Carbonate Fuel Cell, SOFC-Solid Oxide Fuel Cell, PEMFC- Protonic Exchange Membrane Fuel Cell, PAFC- Phosforic Acid Fuel Cell) (Fuente: [38]).

Una celda de combustible es un dispositivo que continuamente convierte energía química en electricidad (y algo de calor) por largo tiempo mientras sea suplido combustible y oxidante [13]. El dispositivo celda de combustible es conceptualmente simple ya que se compone de dos electrodos porosos separados por un electrolito conductor de iones. Por el electrodo anódico ocurre la semi-reacción de oxidación del combustible y por el electrodo catódico ocurre la semi-reacción donde se reduce el oxígeno que consume electrones que provienen del circuito de carga externo (ver Figura 4.2.). Cada componente tiene varias funciones en la celda y deben cumplir con ciertos requerimientos. Cada componente debe tener apropiada estabilidad tanto química, de fase, morfológica y dimensional en ambientes oxidantes y reductores, compatibilidad química con otros componentes y adecuada conductividad. Las componentes en celdas cerámicas deben, en adición, tener similares coeficientes de expansión térmicos para evitar separaciones y grietas durante la fabricación y operación. El electrolito debe ser denso y prevenir la mezcla de gases, mientras que el ánodo y cátodo

deben ser porosos para la permitir el transporte de gases hacia los sitios donde ocurren las reacciones electroquímicas.

4.2.1 Tipos de celdas de combustible

Existen diferentes tipos de celdas de combustible cuyas características se detallan en la Tabla 4.1. Generalmente la denominación se desprende de la naturaleza del electrolito de cada celda o la temperatura de operación. A baja temperatura se incluyen: las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC), las celdas de combustible alcalinas (AFC) y las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), mientras que a alta temperatura pertenecen las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) y las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
ELECTROLITO	Polímero de intercambio protónico (sólido)	Hidróxido de potasio alcalino KOH (líquido) Inmovilizado usualmente asbestos	Ácido fosfórico inmovilizado en SiC (líquido)	Sal de carbonato fundido (Solución de Li, Na, KCO ₃) (líquido) inmovilizado en LiAlO ₂	Cerámico basado en óxido multi-metálicos (sólido)
TEMPERATURA DE OPERACIÓN	< 120°C	120 - 250°C	150 - 220°C	~ 650°C	600 - 1000°C
COMBUSTIBLE	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄ y otros hidrocarburos	H ₂ , CO, CH ₄ y otros hidrocarburos
ION PORTADOR	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻²	O ²⁻ / H ⁺
TIEMPO DE ARRANQUE	s/min	min	horas	horas	horas
POTENCIA DE SALIDA	5 - 250 kW	< 5 kW	~ 200 kW	200 kW - MW	2 kW - MW
*EFICIENCIA	35 - 45 %	35 - 55 %	40 %	> 50 %	> 50 %

Tabla 4.1. Tipos de celdas de combustible de acuerdo al electrolito utilizado y sus principales características. *Eficiencia: la producción de energía eléctrica adicional por medio de cogeneración de energía térmica no se considera (Fuente: [90,113]).

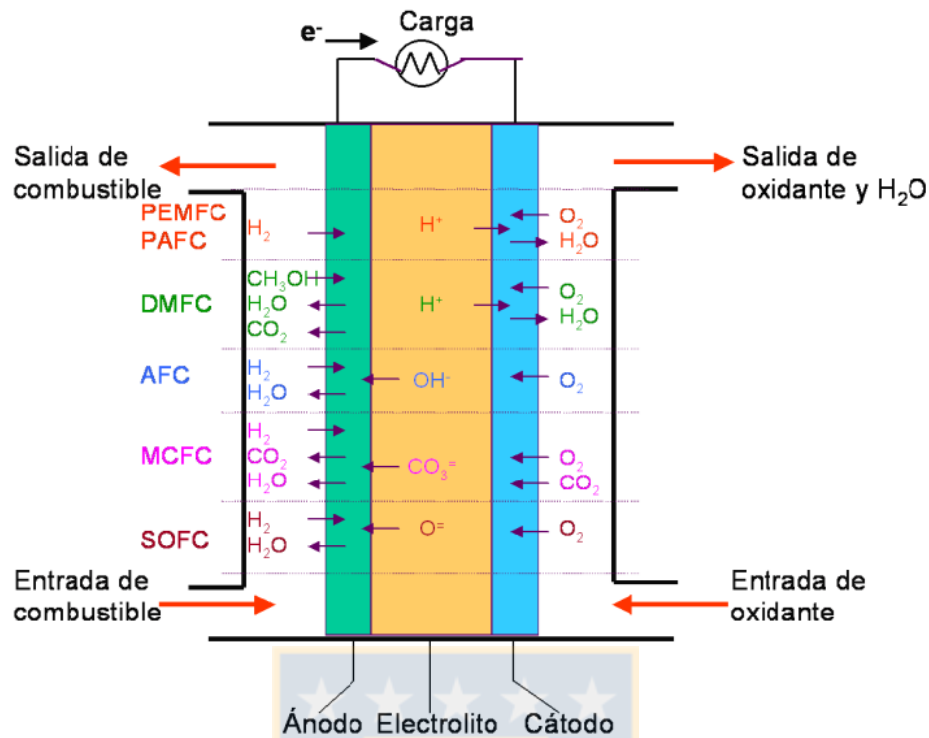


Figura 4.2. Esquema general del funcionamiento de los principales tipos de celdas de combustible (Fuente: [4]).

Las celdas de combustible de alta e intermedia temperatura de operación (SOFC y MCFC) se presentan como las mejores opciones para uso masivo con una amplia gama de aplicación.

4.2.2 Celdas de Combustible de Óxido Sólido

Dentro de los dispositivos cerámicos enteramente sólidos para la conversión de energía, existen dos tipos aquellas basadas en electrolitos con conducción de iones de oxígeno y aquellas basadas en electrolitos con conducción de iones de hidrógeno una pequeña las SOFCs basadas en reacciones electroquímicas de hidrógeno y oxígeno (ver Figura 4.3a y 4.3b).

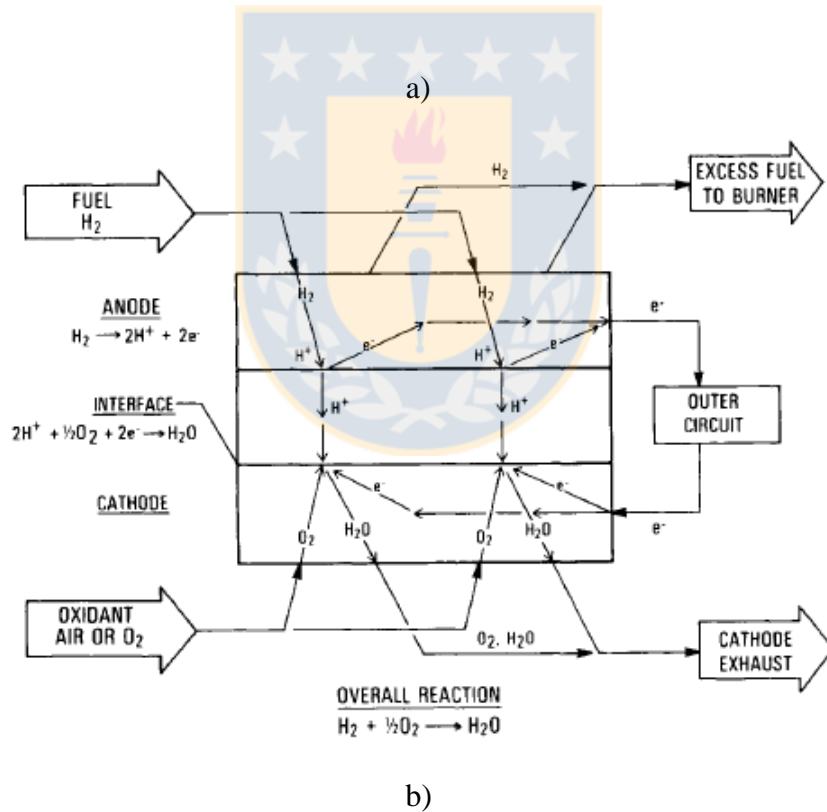
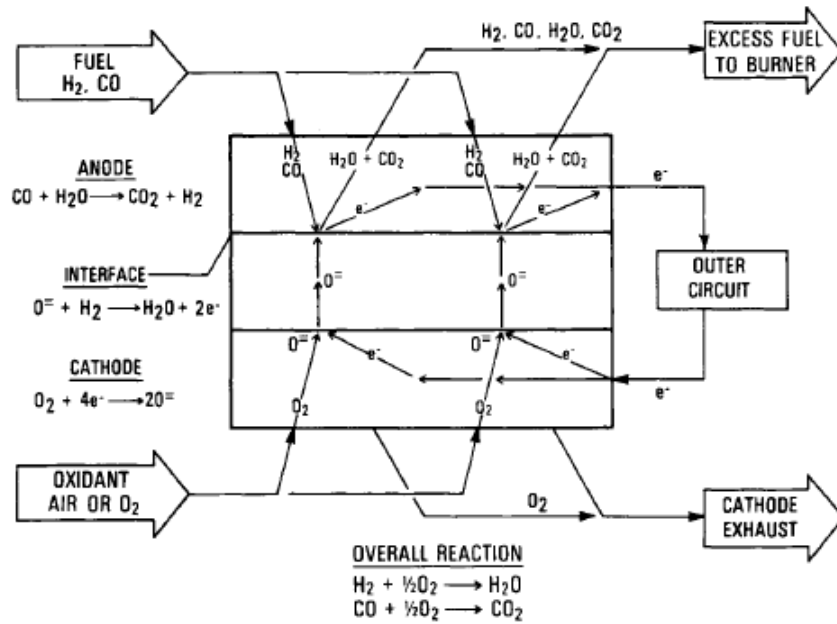


Figura 4.3 a). Diagrama esquemático de reacciones en SOFCs basado en conducción de iones de oxígeno, b) Diagrama esquemático de reacciones en SOFCs basado en conducción de iones de hidrógeno (Fuente: [8]).

Una SOFC trabajando con hidrógeno como combustible alcanzará el 100% en la reducción local de emisiones de CO₂ para un servicio dado de energía que provee electricidad y calor. Por supuesto, las emisiones al medio ambiente del proceso de obtención del hidrógeno deben tenerse en cuenta de modo que el análisis en la producción energética no sea arbitraria. Dado que las principales aplicaciones de las SOFCs son en el área estacionaria (con flexibilidad en el combustible) y/o vehículos basados en diésel, la cuestión del hidrógeno puede ser marginada por algún instante.

Para que las SOFCs puedan ser un éxito comercial, estas deben competir con las existentes máquinas térmicas las cuales producen actualmente electricidad desde la combustión. Tales máquinas operan quemando un combustible para calentar un gas comprimido, seguido de la expansión del gas caliente se produce el movimiento mecánico de un pistón o turbina conducido a un dínamo. Estas no pueden maximizar el potencial termodinámico del combustible además de ser contaminantes en comparación con las celdas de combustible, pero pueden ser sorprendentemente económicas como resultado de un siglo de optimización y producción en masa. Las SOFCs son significativamente más costosas que las máquinas térmicas convencionales las cuales pueden ser manufacturadas por 50 USD/kWe. Las enormes ventajas de las SOFCs cuentan cuando el costo de manufactura es de 10000 USD/kWe [114,115]. Sin embargo, en Estados Unidos, Japón y Europa se ha estimado que SOFCs con sistema de cogeneración podrían ser comercialmente competentes con un costo aproximado de 400 USD/kWe usando métodos de polvo [116,117].

4.2.3 Consideraciones fisicoquímicas

4.2.3.1 Máquinas Térmicas

En un sistema convencional, las eficiencias de los procesos de transformación de energía química en térmica y de mecánica a eléctrica son altas mientras que la eficiencia de las conversiones térmicas a mecánicas y mecánicas a térmicas están sujetas a la limitación de Carnot. Adicionalmente, existe una cota superior de la temperatura para esta eficiencia debido a la resistencia química-mecánica de los materiales metálicos convencionales que son usados en tales procesos de transformación.

La eficiencia termodinámica de máquinas térmicas o eficiencia de Carnot de un sistema operado entre fuentes de calor a alta temperatura (T_H) y a baja temperatura (T_L), está dado por [118]

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (4.1)$$

Para obtener un alto valor de eficiencia, una T_H tan alta como una T_L muy baja son necesarias (o es equivalente cambiar T_L y T_H por Q_L y Q_H que son el calor transferido a la sustancia de trabajo desde la fuente a alta temperatura y el calor entregado por la sustancia a la fuente a baja temperatura, respectivamente). En la practica la restricciones de la eficiencia están en los altos limites T_H (estabilidad de los materiales) los bajos límites de T_L (temperatura ambiente). La eficiencia termal es una habilidad de transformar energía en trabajo

$$\varepsilon = \frac{\text{Energía que tenemos}}{\text{Energía que pagamos por obterla}} = \frac{|W|}{|Q_H|} \quad (4.2)$$

que es la eficiencia de cualquier máquina [119].

El análisis termodinámico de las celdas de combustible y de los ciclos térmicos muestra que los procesos que toman lugar a temperatura constante son más eficientes que los procesos que se dan a temperaturas muy variables [120].

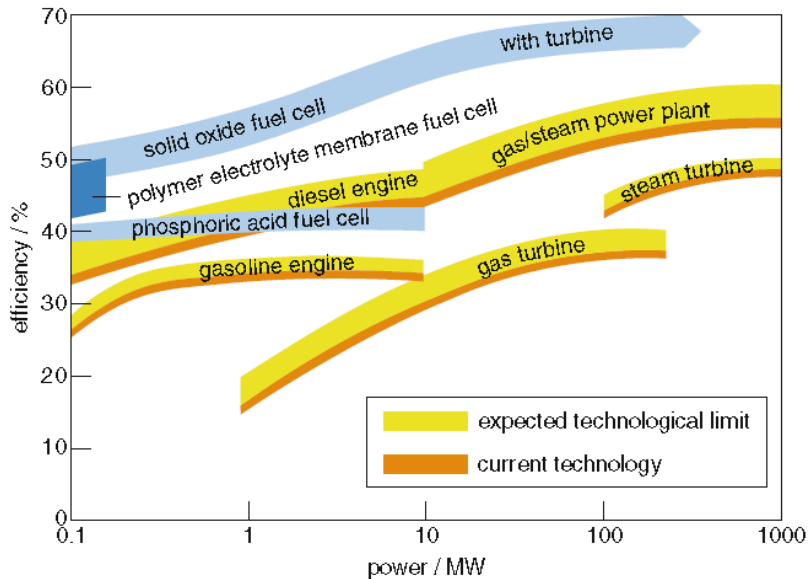


Figura 4.4. Grafica comparativa de la eficiencia eléctrica de varios sistemas de generación convencional y de celdas de combustible, según su rango de potencia generada (Fuente: [121]).

En la Figura 4.4, se observa que los mejores rendimientos se consiguen definitivamente con sistemas híbridos en los que se acoplan celdas de combustible (SOFC y celdas de combustible de carbonato fundido MCFC [122]) y turbinas, de modo que la eficiencia eléctrica teórica en general de las celdas de combustible puede ser incrementada hasta el 75% de rendimiento eléctrico global demostrado en principio por Westinghouse y más allá desarrollado por Roll Royce [123,124]. Estos sistemas híbridos se pueden emplear en aquellas celdas de combustible que operan a altas e intermedias temperaturas, en las que el calor residual es aprovechado en la generación eléctrica con turbinas [27]

4.2.3.2 Principios Termodinámicos

Las leyes de la termodinámica restringen la cantidad de energía que puede ser obtenida en un proceso de conversión, pero el balance global siempre es cero (excepto en procesos nucleares). Los principios termodinámicos permiten una simple descripción reversible de una

celda de combustible. Por lo tanto, el trabajo eléctrico W_E que puede generar una celda de combustible es posible estudiarlo desde el análisis termodinámico de un sistema abierto o cerrado dependiendo de las condiciones de operación de la celda.

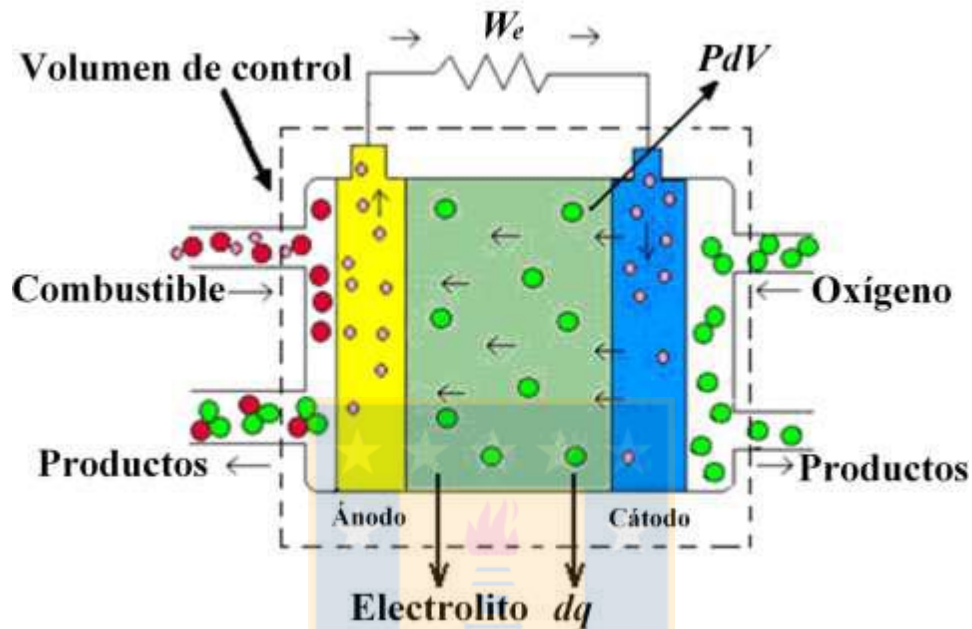


Figura 4.5. Sistema cerrado de control para análisis termodinámico de una celda de combustible (Fuente: [125]).

Considerando un sistema cerrado como en la Figura 4.5 se puede suponer transferencia de calor desde o hacia la celda en un proceso isotérmico, además el W_E puede establecer un trabajo de expansión en una cantidad $p dV$ que por ende es a presión constante.

El cambio infinitesimal de la energía interna del volumen control está representado por la primera ley de la termodinámica

$$dU = dq + dW_E + p dV \quad (4.3)$$

En términos de la energía liberada de las reacciones químicas en el sistema o entalpía H , la producción de trabajo eléctrico es

$$dW_E = dH - dq \quad (4.4)$$

De la segunda ley de la termodinámica para un proceso reversible, la cantidad de energía no disponible para realizar trabajo o entropía S de un sistema, es $dS = \frac{dq}{T}$, por tanto

$$dW_E = dH - TdS \quad (4.5)$$

Así, el máximo trabajo extraíble desde la celda de combustible en condiciones isotérmicas y reversibles, se mide con el cambio de la energía de Gibbs del sistema, es decir, $dW_E = dG$ [126].

El combustible y el aire entran a la celda como flujos no mezclados de diferentes componentes reactantes, entregan una entalpía total $\sum_i n_i H_i$ al sistema y los gases no mezclados de combustión dejan del sistema una entalpía total $\sum_j n_j H_j$ [42]. En analogía con las leyes de conservación en mecánica, el cero de energía puede ser definido en casi cualquier lugar. En las reacciones químicas, el cero de energía es definido a los elementos puros en el estado normal, a presión y temperatura estándar (25°C y 0.1 MPa) y con esta convención la se obtiene tanto la entalpía de formación ΔH_f de los productos como de los reactivos. Así, el calor envuelto en cualquier reacción química a presión constante siempre se observa representado en un ΔH (en la ley de Lavoisier y Laplace: “(...) el calor requerido para descomponer un compuesto es igual al calor de formación” [127]). Por tanto, la entalpía de la reacción se reduce a

$$\Delta H = \sum_i \Delta H_{f_{productos}} - \sum_j \Delta H_{f_{reactivos}} \quad (4.6)$$

El segundo paralelo con la energía potencial mecánica es el “cambio” de la energía. En la celda de combustible, el cambio en la energía de Gibbs de formación ΔG_f , es la energía liberada. Este cambio es la diferencia entre la energía libre de Gibbs de los productos y la energía libre de Gibbs de los reactivos, de la forma

$$\Delta G = \sum_i \Delta G_{f_{productos}} - \sum_j \Delta G_{f_{reactivos}} \quad (4.7)$$

En una SOFC y en otros tipos de celdas de combustible, el cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción en la celda es la cantidad que puede ser convertida totalmente en energía eléctrica, a su vez es en realidad una medida de la espontaneidad o afinidad del proceso, por consiguiente, el descenso en la energía libre de Gibbs a presión constante es la tendencia de un fenómeno a producirse de forma espontánea [126].

Por tanto, en una celda de combustible se tiene la eficiencia termodinámica (máxima) representada por

$$\varepsilon_T = \frac{\text{Energía eléctrica producida}}{\text{Energía térmica total producida durante la reacción química}} \quad (4.8)$$

De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica y si la celda opera reversiblemente, se tiene la expresión,

$$\varepsilon_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (4.9)$$

Para combustibles comunes tales como el hidrógeno, CO e hidrocarburos (ΔH negativa y ΔS negativa), la eficiencia termodinámica de una SOFC es menor que 1 (ε_T mayor o igual a 1 es conceptualmente posible para reacciones en la celda con ΔS positiva, en donde calor de los alrededores es transferido como trabajo útil). De hecho, la reacción de la celda de combustible es irreversible y tanto el ánodo como el cátodo operan con sobrepotenciales; por otra parte, la conductividad del electrolito es finita y es la causa principal de calor si una corriente eléctrica es generada [128].

Cuando se analiza una reacción química, el cambio en la entropía es,

$$\Delta S = S_{productos} - S_{reactivos} = (S_{reactivos}^0 - S_{reactivos}) + (S_{productos}^0 - S_{reactivos}^0) + (S_{productos} - S_{productos}^0) \quad (4.10)$$

siendo S^0 la entropía medida en el estado estándar (1 atm y 298K) [126]. Claramente, el aporte neto entrópico para la celda de combustible es negativo debido a los reactivos. Para el cálculo de la entropía estándar se tiene que $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$ y como es un proceso isobárico, $dS = \frac{C_P}{T} dT$ es la expresión matemática para su computo [129,130].

El rendimiento ideal es una función de la temperatura, concentración y presiones parciales de los reactivos y los productos [38]. Entre el oxidante y el combustible se genera un gradiente de oxígeno de manera que el potencial químico creado produce una diferencia de potencial a circuito abierto entre ánodo y cátodo que desarrolla una fuerza electromotriz a través de la celda bajo condiciones de equilibrio. Esta fuerza realizaría trabajo eléctrico sobre una cantidad de carga Q que pasa por la celda por mol de combustible, entonces

$$W_e = -QE_{eq} \quad (4.11)$$

el signo indica un trabajo que hace el sistema. La cantidad de carga Q es el número de moles de electrones producidos por la reacción de la pila por mol de combustible, que resulta en términos de la constante de Faraday ($F \approx 96495 \text{ C}$) en

$$W_e = -N_{electrones} \cdot F \cdot E_{eq} \quad (4.12)$$

Si el sistema es reversible (o no tiene perdidas), entonces el trabajo eléctrico realizado debe ser igual a la energía libre de Gibbs liberada, de la forma

$$E_{eq} = -\frac{\Delta G}{N_{electrones} \cdot F} \quad (4.13)$$

En una celda de combustible es una celda electroquímica y por tanto la reacción puede ser generalmente representada por reacciones en cada electrodo (ánodo y cátodo) y en conjunto por



considerando la reacción básica para la celda hidrógeno/oxígeno, se tiene



el producto es un mol de H₂O y de reactantes son un mol de H₂ y medio mol de O₂. Para calcular el cambio en la energía libre, la expresión Ec. 4.7 parece bastante simple aunque la ΔG_f no es una constante; cambia con la temperatura y el estado de agregación de la materia (líquido o gas). En una celda de hidrógenoel operando a 400°C la energía libre de formación del vapor de agua es -210.3 kJ/mol (Tabla de [38], para la ΔG_f de la reacción en Ec. 4.15 a diferentes temperaturas), por tanto la fuerza electromotriz para un mol a circuito abierto es, $E_{eq} = 1.09 \text{ V}$ y para 600°C el $\Delta G_f = 199.6 \text{ kJ/mol}$ entonces el máximo obtenible es 0.98 V . Consecuentemente, la eficiencia termodinámica descrita por (4.9) queda en evidencia en cuanto a los valores de poder caloríficos. A temperaturas por encima de 100°C, el agua producida no se condensa y su entalpía de vaporización (44.01 kJ/mol) no entra en la cuentas de la reacción química, por tanto es un bajo poder calorífico (LHV por sus siglas en inglés) que es el usualmente reportado si no hay otra información, o en su defecto el alto poder calorífico (HHV). Una celda operando a 400°C y a 600°C, se tiene $\varepsilon_T^{LHV} = 0.87$ y 0.82 , respectivamente.

En el rendimiento de una reacción química las presiones y las concentraciones son igualmente importantes en la variación de la energía de Gibbs. Considerando una expresión general de (4.15)



con i , j y l coeficientes estequiométricos de los reactivos A, B y el producto C. En términos de actividad química o concentración efectiva de una especie que se traduce en la interacción

de las moléculas unas con otras que en el caso de gases ideales se puede escribir la actividad como

$$a = \frac{P}{P^0} \quad (4.17)$$

donde P es la presión parcial del gas y P⁰ la presión estándar (0.1 MPa). Para el vapor de agua $a = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0}$, donde P_{H₂O}⁰ es la presión de vapor del vapor a la temperatura que se indique.

Las actividades de los reactantes y los productos modifican el cambio en la energía libre. Dada la reacción manifiesta en los argumentos termodinámicos [131] permiten describir la variación en la energía de Gibbs como sigue

$$\Delta G_f = \Delta G_f^0 - RT \ln \left(\frac{a_A^i \cdot a_B^j}{a_C^l} \right) \quad (4.18)$$

donde R es la constante universal para gases, T la temperatura absoluta. Para la celda de hidrógeno/ oxígeno, se tiene

$$\Delta G_f = \Delta G_f^0 - RT \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (4.19)$$

que en unidades eléctricas y presiones parciales con P⁰ = 1, la expresión para la diferencia de potencial es

$$E = E_{eq} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (4.20)$$

que es la forma más conocida de la ecuación de Nernst que se refiere a la diferencia de potencial de circuito abierto [38]. Si el combustible no es una mezcla, la presión de oxígeno se asume fija en el equilibrio, de tal manera que si se utiliza hidrógeno como combustible [52,132], se tiene

$$P_{O_2}^{\frac{1}{2}}(\text{ánodo}) = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \left(\frac{P_{H_2O}(\text{ánodo})}{P_{H_2}(\text{cátodo})} \right) \quad (4.21)$$

no es más que una diferencia de presiones de oxígeno entre ánodo y cátodo

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}(\text{cátodo})}{P_{O_2}(\text{ánodo})} \right) \quad (4.22)$$

Una buena densificación del electrolito asegura una diferencia de presiones parciales en el cátodo como en el ánodo tan altas como sea posible [133], mientras que otros estudios sugieren también que las condiciones de la interfase electrodo/electrolito influyen en el potencial de circuito abierto [134].

Sin embargo, es posible generalizar la expresión del potencial (Ec. 4.22) teniendo en cuenta las amplias posibilidades de combustible a utilizar en una SOFC. De hecho, a intermedia y alta temperatura una amplia gama de hidrocarburos pueden ser procesados por reformado interno, incluso pueden llegar a utilizar monóxido carbono [8] (ver Figura 4.3a). Por ejemplo, para alcanos C_nH_{2n+2} , [132] donde el hidrocarburo es totalmente oxidado en dióxido de carbono y agua [42], la expresión análoga de Ec. 4.20, es

$$E = E_{eq} + \frac{RT}{2(3n+1)F} \left(\frac{P(C_nH_{2n+2} \text{ ánodo}) \cdot P(O_2 \text{ cátodo})^{\frac{3n+1}{2}}}{P(H_2O \text{ ánodo})^{n+1} \cdot P(CO_2 \text{ ánodo})^n} \right) \quad (4.23)$$

con n el número de carbonos. La reacción de oxidación resulta en la liberación de electrones los cuales generan una corriente eléctrica que conducida por un circuito externo produce trabajo y para luego entrar al cátodo (ver Figura 4.6).

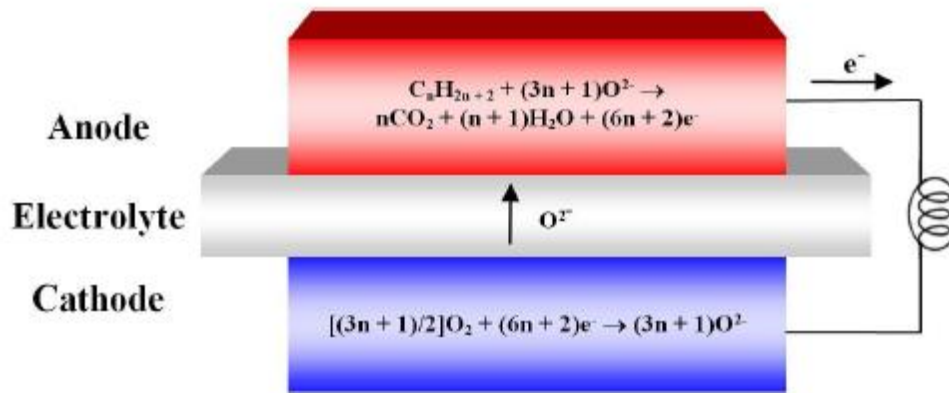


Figura 4.6. Semi-reacciones en ánodo y cátodo de una SOFC para un hidrocarburo (Fuente: [135]).

4.3.3.3 Diferencia de potencial operacional

La fuerza que dirige a los iones de oxígeno para atravesar el electrolito se basa en las diferencias de las presiones parciales de oxígeno en ánodo y en cátodo (Ec. 4.22). El acercamiento clásico de una celda de combustible, es la aproximación empírica de los resultados en la gráfica Voltaje vs Corriente (ver Figura 4.7). El modelamiento de la curva V-I sugiere tres partes: inicialmente son pérdidas por activación (η_{act}), en tiempo cero la reacción ocurre hacia ambas direcciones en los electrodos, en medio las pérdidas que se rigen por la ley de Ohm (η_{ohm}) y al final las pérdidas por concentración (η_{conc}), donde la difusión de los reactantes hacia los sitios activos disminuye.

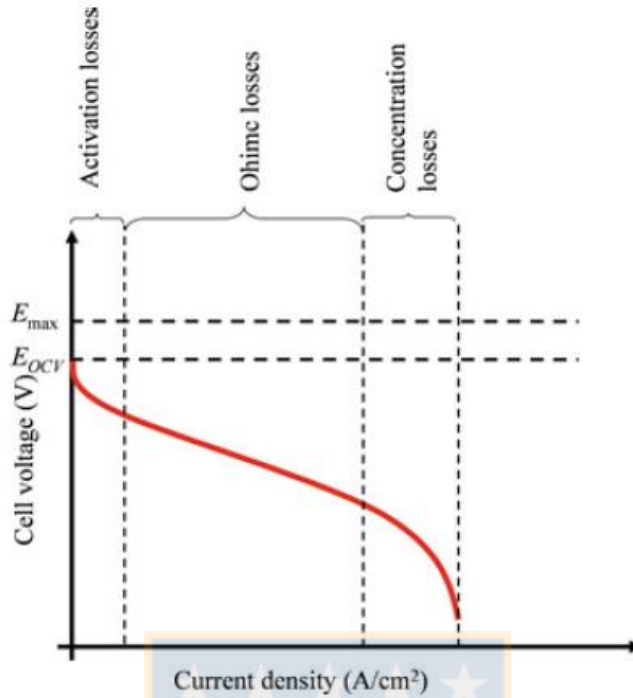


Figura 4.7. Clásico acercamiento a una SOFC. Modelamiento de la curva I-V (Fuente: [120]).

Estas pérdidas son sustraídas del potencial ideal termodinámico dado por Nernst (η), de la forma

$$E = E_{max} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (4.24)$$

El acercamiento clásico dificulta los cálculos ya que cada argumento en Ec. 4.24 además de ser expresiones matemáticas algo complicadas, ignoran virtualmente el impacto de cantidades y las ecuaciones omiten parámetros y factores necesarios para una descripción más ajustada a los procesos físico-químicos que se llevan a cabo para la generación de los productos.

Un modelo representado en un circuito equivalente (ver Figura 4.8), ofrece la oportunidad de investigar las influencias de los factores básicos de forma individual sobre el desempeño de la celda. El potencial E de una SOFC en operación se obtiene a partir de las leyes de Ohm y de Kirchoff del circuito equivalente

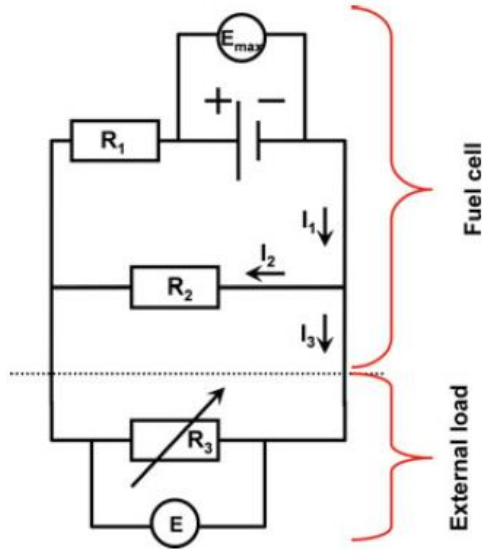


Figura 4.8. Circuito eléctrico equivalente de una SOFC en operación (Fuente: [120]).

Donde R_1 y R_2 describen los comportamientos resistivos del electrolito según el paso de los iones y de los electrones, respectivamente. La resistencia R_3 se asocia la carga externa y E_{max} es el máximo potencial termodinámico.

El conjunto de ecuaciones a resolver es

$$I_1 = \frac{E_{max} - E}{R_1} \quad (4.25)$$

$$I_2 = \frac{E}{R_2} \quad (4.26)$$

$$I_1 = I_2 + I_3 \quad (4.27)$$

Para que el circuito se acerque más a la realidad (no siendo este el caso) se tienen que tener en cuenta el factor de utilización del combustible* (* es la razón entre el flujo de combustible gastado y el flujo de entrada) y para obtener la densidad de corriente máxima que circula por la carga externa, las áreas de resistencia específica (ASR) tanto iónica como electrónica ** (**es la resistencia normalizada por su área, $ASR = R.A$; las pérdidas óhmicas pueden ser

calculadas multiplicando las veces de la densidad de corriente J por la ASR, es decir, $\eta_{ohm} = J \cdot ASR$).

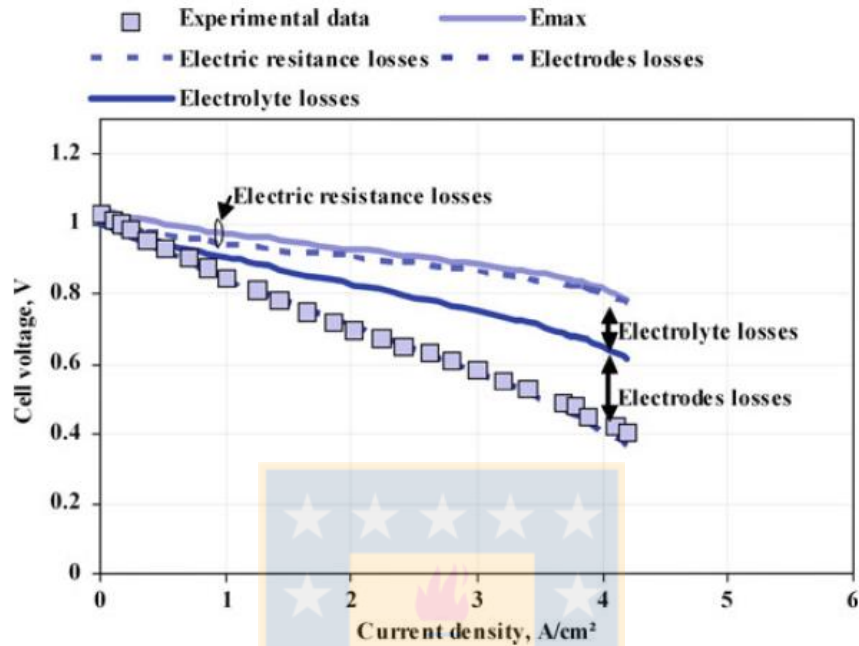


Figura 4.9. Curva Voltaje vs densidad de corriente que indican las principales pérdidas en el potencial, la data experimental también es mostrada (Fuente: [120]).

Basados en el acercamiento mediante el modelo, las pérdidas en el potencial inicial son estimadas y comparadas con las experimentales realizadas por J. Milewski et al. [120] y mostradas en la Figura 4.9. La diferencia de potencial máxima calculada para presiones parciales adoptadas a ambas salidas tanto en ánodo y en cátodo da la forma adecuada según las pérdidas por activación y de concentración (difusión) en otras palabras a η_{act} y η_{conc} . Las demás pérdidas en el voltaje son generadas por las resistencias asociadas al electrolito. Particularmente la influencia de resistencia R_2 (η_{Oohm}) ocurre principalmente al arranque de la curva que describe la celda en operación.

4.3 Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia

Si bien la tecnología SOFC existente ha demostrado alta eficiencia energética con un mínimo de emisiones contaminantes sobre las tecnologías convencionales, el costo y algunos problemas asociados de las actuales SOFCs siguen siendo un dilema para su amplia comercialización excepto aquellas plantas estacionarias que operan normalmente a temperaturas alrededor de los 900°C a 1000°C debido a la relativa baja conducción iónica y alta energía de activación del YSZ [136]. Un efectivo acercamiento para rebajar los costos está en la reducción de la temperatura de operación. Si la temperatura de operación es por debajo de los 700°C, los interconectores, los componentes estructurales y de intercambio de calor y pueden ser fabricados con metales relativamente más baratos. Una importante reducción de la temperatura se traduce en un incremento en la eficiencia termodinámica, fiabilidad del sistema, rendimiento y durabilidad de la celda. Todo esto aumenta la posibilidad de utilizar las SOFCs para una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo residenciales y de locomoción. Una reducción en la temperatura resulta en un significativo aumento en la resistividad tanto en el electrolito como en el electrodo que se evidencia en caídas en el potencial. Para compensar las pérdidas en el rendimiento, el espesor del electrolito debe ser reducido con el fin de disminuir la resistencia óhmica de la celda de combustible.

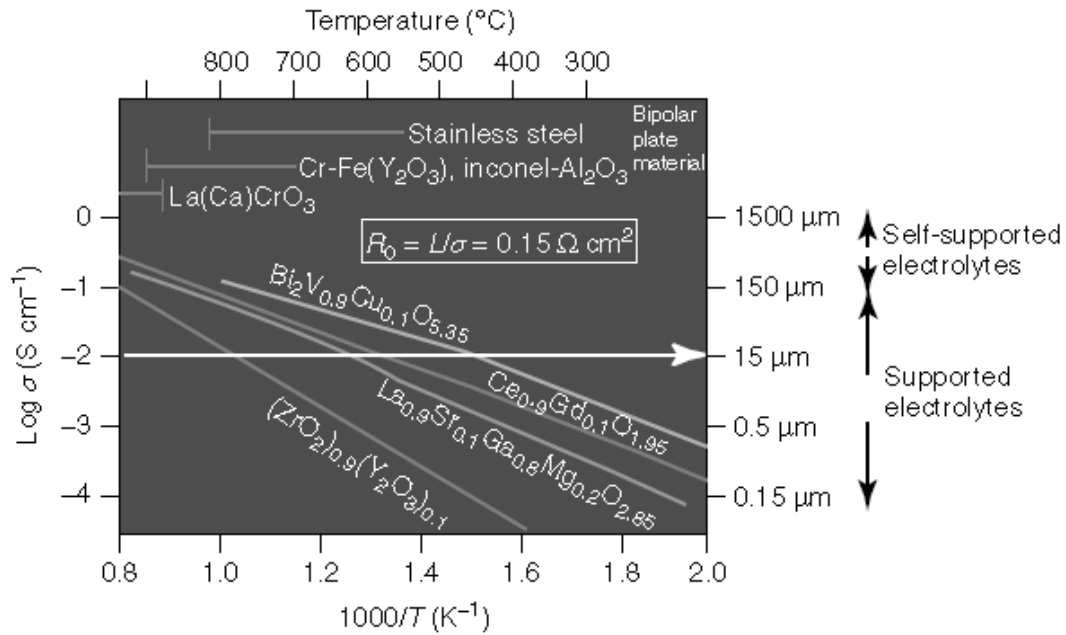


Figura 4.10. Conductividad específica versus temperatura para destacados electrolitos de óxido sólido (Fuente: [38]).

Claramente el YSZ tiene suficiente conductividad iónica para cumplir con el objetivo alrededor de los 700°C y para el GDC la temperatura esta alrededor de los 500°C. Para garantizar que la resistencia interna total (electrodo/electrolito) sea lo suficientemente pequeña, de la Figura 3.10 se considera que el valor ASR del electrolito es 0,15 Ωcm² ($\sigma = L/ASR = 0,0015/0,15$). Esto asume que electrolitos tan delgados como 15μm pueden por supuesto ser llevados a cabo [55]. De hecho tales películas finas pueden ser elaboradas por una extensa variedad de técnicas. Sin embargo, cuando se usa un delgado y frágil electrolito, por mandato una estructura tipo electrodo-soporte debe ser empleado [137].

4.3.1 Electrolito IT-SOFC

Hacia 1960, las investigaciones dejaban claro que todos los conceptos (planar, tubular, etc) se beneficiarían si las celdas podrían ser operadas entre 700°C y 850°C [42] especialmente usando óxidos que muestren mejor conductividad iónica que los óxidos basados ZnO₂. Al

principio, los óxidos mixtos altamente conductores con cerio fueron descartados debido a su conductividad electrónica y por su inestabilidad mecánica en ambientes oxidantes y reductores [138]. Poco después, progresos en el análisis teórico en los procesos de transporte iónico y electrónico, de los óxidos de cerio dopados permanecieron viables como electrolitos sólidos, particularmente para operación a bajas temperaturas. [139,140,141,142]. El óxido de cerio es un material mixto conductor iónico y electrónico [50]. A pesar de su favorable propiedad en el transporte iónico, el CeO_2 no había sido tenido en cuenta hasta hace relativamente poco como real candidato en las aplicaciones de celdas de combustible debido a su alta conductividad electrónica.

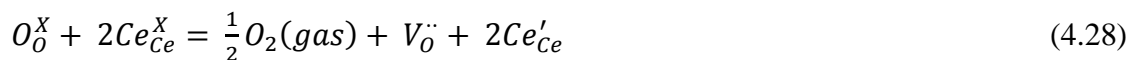
4.3.2 Sistema CeO_2 (Conducción mixta)

La estructura del tipo fluorita es una de las estructuras más estudiadas por los científicos por largo tiempo. Esto principalmente se puede atribuir a una larga tolerancia para altos niveles de desorden atómico [143], su capacidad para adaptarse a una amplia variedad de aliovalentes* e isovalentes** cationes y aniones y su estabilidad térmica y química (*aliovalentes = con diferente carga o valencia, **isovalentes = con la misma carga o valencia).

Cuando el CeO_2 se reduce a CeO_{2-x} (donde x es la desviación de la estequiometría o déficit de oxígeno) sin cambios de fase especialmente a alta temperatura es inestable, defectos son formados en forma de Ce^{3+} lo que se traduce en una carga negativa comparada con la red normal. También, como el Ce^{4+} se reduce a Ce^{3+} , se encontró que el parámetro de red se incrementó, mostrando una expansión de la red cubica centrada en las caras (FCC). Un aumento del 1.8% en el parámetro de red ha sido reportado después de un tratamiento de reducción a 600°C con respecto al CeO_2 estequiométrico. Adicionalmente, cuando el CeO_2

es reducido a temperaturas desde 800°C a 900°C, se forman óxidos de fase cubica de Ce₂O₃ los cuales expanden la estructura gradualmente. Una reducción más allá de 1000°C, el sesquióxido de cerio (Ce₂O₃) cristaliza en una fase hexagonal [144]. El CeO₂ difiere con el ampliamente conocido ZnO₂ en dos aspectos principales. Primero, existe en la estructura cubica fluorita incluso sin dopar; segundo el Ce⁴⁺ se puede reducir parcialmente a Ce³⁺ y en este proceso se generan vacancias extras y electrones que saltando (o vía “hopping”) entre los estados de valencia de los átomos de cerio dan lugar a una conductividad electrónica en adición a la conductividad de los iones de oxígeno. [145]. Como resultado, el contenido de oxígeno, 2-x, depende no solamente de la sustitución, sino también de la temperatura y la actividad de oxígeno. Recientes trabajos, [146,147,148,149] han discutido que estos defectos sustitucionales negativos son balanceados con algunos Ce³⁺ yendo a espacios intersiciales o por vacancias iónicas de óxido. Estudios posteriores [150] con base en la auto-difusión del oxígeno en el no-estequiométrico CeO₂, parece mostrar que el comportamiento fue consistente con el modelo de vacantes de oxígeno. En definitiva, se ha demostrado que la principal que el compensador principal del CeO₂ son las vacantes de oxígeno [44,151,152].

En resumen, la notable disparidad entre electrolitos basados en sistemas CeO₂ y sistemas ZnO₂ radica en la magnitud de la componente electrónica en la conductividad. La presencia de la valencia variable Ce³⁺ (Ce'_{Ce}) y Ce⁴⁺ (Ce^X_{Ce}) eleva considerablemente la conducción electrónica en ambientes reductores mencionado anteriormente. El proceso de reducción del óxido de cerio puede ser escrito desde la notación de Kröger–Vink



La significativa conducción electrónica a altas temperaturas y bajas presiones de oxígeno confina los electrolitos basados en CeO₂ para SOFCs, a las aplicaciones de baja temperatura,

es decir, por debajo de 600°C , donde la conductividad electrónica puede ser considerablemente suprimida a un nivel aceptable. Si no se tuviera en cuenta este efecto, la eficiencia eléctrica de SOFC se vería enormemente comprometida.

En todos los casos, la conductividad de iones rápidos de oxígeno es un requerimiento clave para un exitoso material, y en este sentido debería tener alta concentración de defectos puntuales móviles de oxígeno con cierta facilidad de desplazamiento en la red.

4.3.3 Sistemas CeO_2 dopados (Conducción iónica)

Con el fin de formar vacantes adicionales es necesario tener algunos cationes de valencia variable en la estructura para aceptar los electrones de los oxígenos extraídos. La inclusión de dopantes divalentes o trivalentes además de estabilizar la estructura, dan lugar a la creación de vacancias responsables de la conducción iónica.

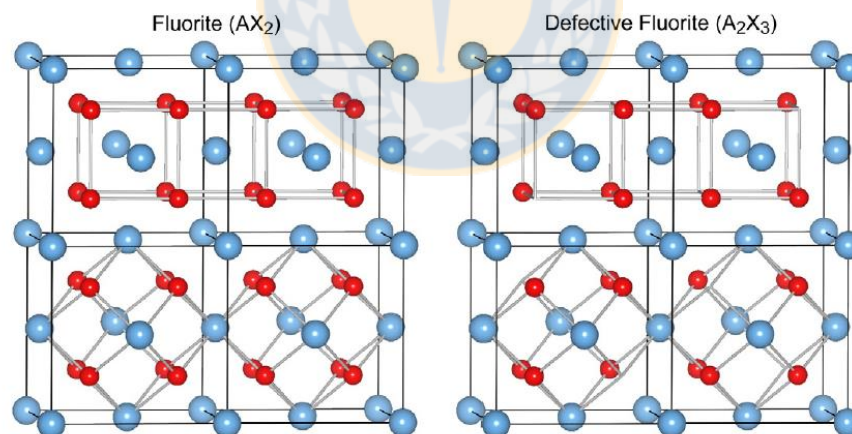


Figura 4.11. Estructura tipo fluorita con líneas conectando los iones vecinos más cercanos de oxígeno enfatizando su arreglo cúbico y las conexiones entre los iones del cerio y el oxígeno dibujadas para resaltar la estructura de jaula alrededor de la red intersticial localizada hacia $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ (derecha). Estructura tipo fluorita defectuosa con cuatro de los sitios aniónicos vacantes (izquierda). Las esferas azules se reservan para los cationes y las rojas para los oxígenos (Fuente: [153]).

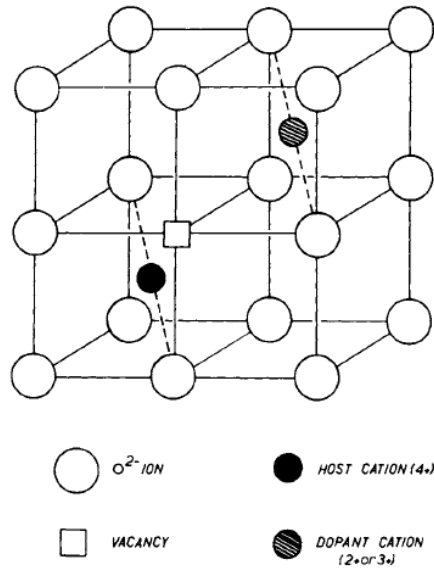


Figura 4.12. Media unidad de celda de una estructura fluorita. Se muestra la posición del dopante catión-oxígeno y la vacancia asociada como resultado del equilibrio termodinámico de una fluorita AO₂ y una fluorita “defectuosa” A₂O₃ (Fuente: [150]).

Un tipo de fluorita “defectuosa” como dopante es la mejor opción en virtud de obtener vacancias extras en la red (ver Figura 4.11 y Figura 4.12). En sistemas óxido de cerio dopados, la conductividad depende de la clase de dopante y su concentración. Cationes aliovalentes con bajas valencias tales como el M₂O₃ generan vacancias por disolución en la fluorita CeO₂ que escrita como ecuación de defectos es,



por cada dos átomos metálicos se crea una vacancia de oxígeno. Los iones de óxido se pueden mover por la red mediante el mecanismo de vacancias. Sin embargo defectos asociados, es decir, $2M'_{Ce} - V_{\ddot{O}}$ son formados los cuales atrapan las vacancias que migran y reducen la conductividad iónica. La energía de asociación de esta clase de defectos depende del grado de coincidencia entre el huésped y el catión dopante el cual debería ser un mínimo para asegurar una óptima conducción iónica [151,154].

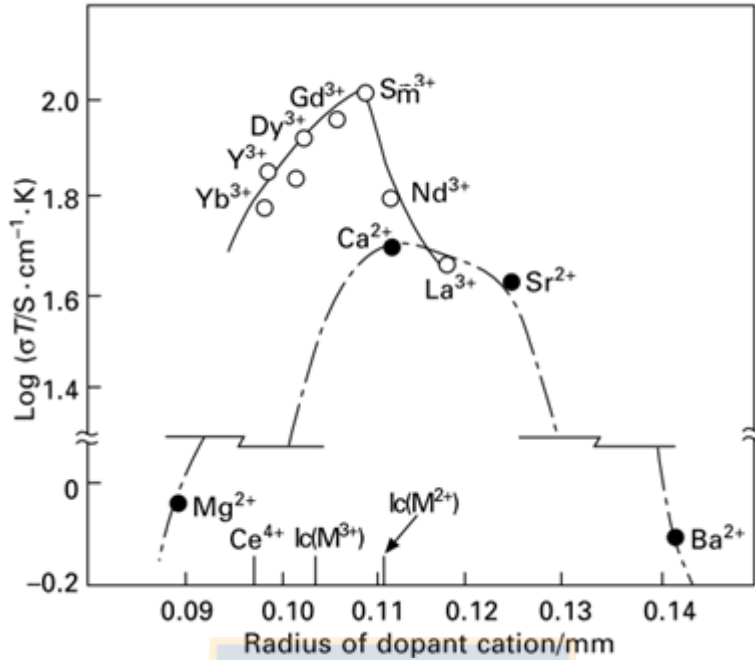


Figura 4.13. Conductividad iónica del CeO₂ a 1073K vs el radio de catión dopante. El l_c en el eje horizontal es el radio crítico de los cationes divalentes o trivalentes (Fuente: [92,143]).

El incremento en el radio del catión dopante es directamente proporcional al incremento de la constante de red (ver Figura 4.14), lo se traduce en un problema de estabilidad con el estrés generado. Cuando se dopa con grandes iones y alta concentración de dopante, la red cubica huésped se expande con la posibilidad de aparición de micro-grietas [155], en particular con solo un ~1.7% de cambio en volumen de la celda unitaria del óxido de cerio cuando es dopado con samario (Ce_{0.8}(Sm_{1.5}O)₂ o SDC por sus siglas en ingles).

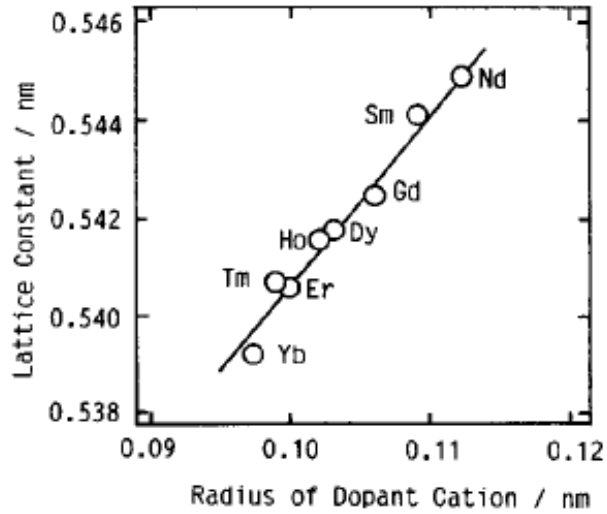


Figura 4.14. La relación entre la constante de red y el radio del catión dopante de $Ce_{0.8}(Ln_{1.5}O)_2$ con Ln=tierras raras (Fuente: [156]).

Según Yahiro et al. [156], la concentración de vacantes de oxígeno fue considerada como una constante entre los sistemas de tierras raras adicionadas en el óxido de cerio. Por tanto, la diferencia de conductividades eléctricas de las diversas muestras, debería estar ligada a la movilidad de los iones de oxígeno. La movilidad varía como $\exp(-\Delta H_m/kT)$ donde ΔH_A es la entalpía de activación para el movimiento de las $V_O^{\bullet\bullet}$. La total entalpía de activación ΔH_T para una conducción iónica, está dada por

$$\Delta H_T = \Delta H_m + \Delta H_a \quad (4.30)$$

donde ΔH_a y ΔH_m es la entalpía de asociación y de migración de los defectos $M'_{Ce} - V_O^{\bullet\bullet}$.

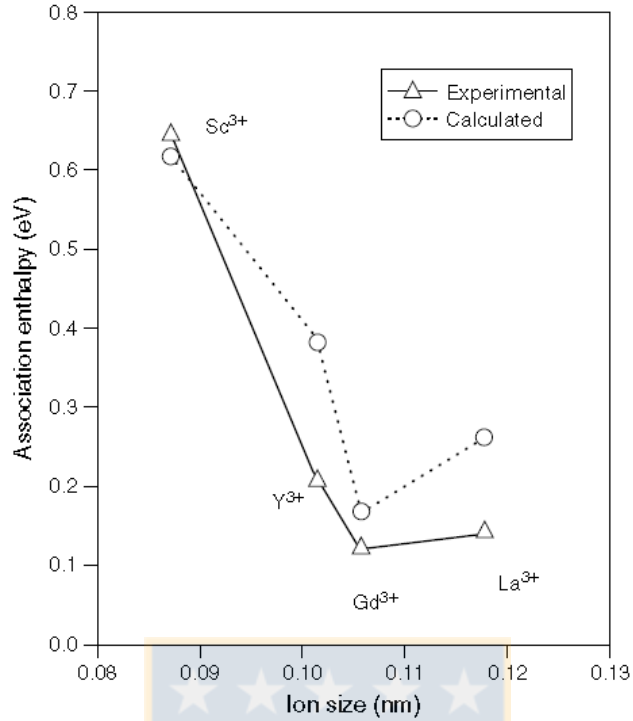


Figura 4.15. Entalpía de asociación de vacancias calculada y experimental para conductividad de iones de oxígeno en óxido de cerio dopado vs el radio iónico de ion dopante (Fuente: [137]).

De acuerdo con lo anterior, resultados de conductividad iónica de dopantes trivalentes por Gerhart-Anderson et al. [154] demostraron que la mínima entalpía de asociación ocurre para el dopante Gd^{3+} (ver Figura 4.15). Como se observa en la Figura 4.13, el ion dopante Sm^{3+} entre los óxidos de tierras raras y el ion Ca^{2+} entre los óxidos alcalinotérreos con un radio iónico cercano a 0.11 nm da la mayor conductividad eléctrica. Al parecer, la contradicción ocurre dada la cercanía de los radios iónicos del Sm^{3+} y del Gd^{3+} [156].

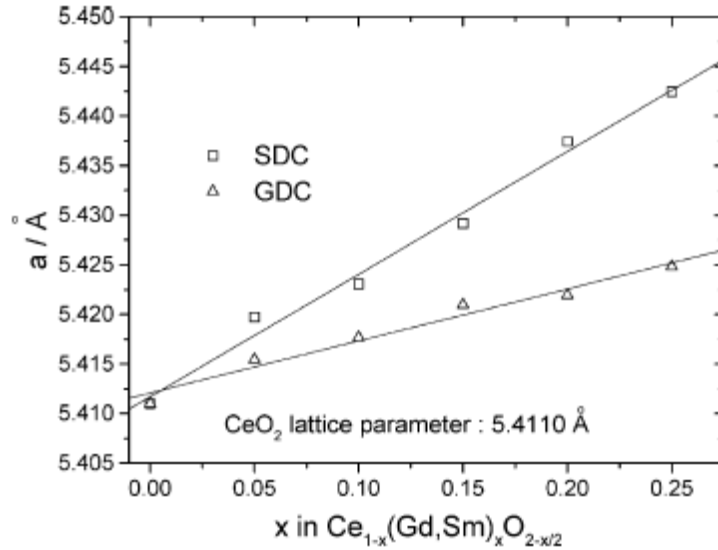


Figura 4.16. Dependencia del parámetro de celda unitaria vs la concentración de dopante de los iones de Sm^{3+} y Gd^{3+} (Fuente: [47]).

Todo indica que para el caso de la relajación de los pequeños iones del dopante hacia la vacancia de oxígeno incrementa la estabilidad del complejo, mientras que para iones dopantes grandes existe una energía asociada con la reducción del estrés del cristal cuando una vacancia de oxígenos es introducida en un sitio vecino (ver Tabla 4.2).

Composition	Dopant	r_d (Å)	$r_d - r_c$	$r_d - r_{\text{Ce}}$	ΔE (eV)	σ_0	$\sigma, 500^\circ\text{C}$ (S cm^{-1})	$\sigma, 600^\circ\text{C}$ (S cm^{-1})	$\sigma, 700^\circ\text{C}$ (S cm^{-1})
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	Gd^{3+}	1.053	0.015	0.083	0.64	1.09×10^5	0.0095	0.0253	0.0544
$\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	Sm^{3+}	1.079	0.041	0.109	0.66	5.08×10^4	0.0033	0.0090	0.0200
$\text{Ce}_{0.887}\text{Y}_{0.113}\text{O}_{1.9435}$	Y^{3+}	1.019	-0.019	0.049	0.87	3.16×10^6	0.0087	0.0344	0.1015
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Gd^{3+}	1.053	0.015	0.083	0.78	5.0×10^5	0.0053	0.0180	0.0470

Tabla 4.2 Conductividad iónica de electrolitos seleccionados (Fuente: [43]).

Tanto el aumento del radio iónico como el de la concentración de dopante, incrementa la constante de red obedeciendo muy bien la ley de Vegard (ver Figura 4.16) en consecuencia la red cubica del CeO_2 se expande y con ello el aumento de la movilidad de los iones de oxígeno.

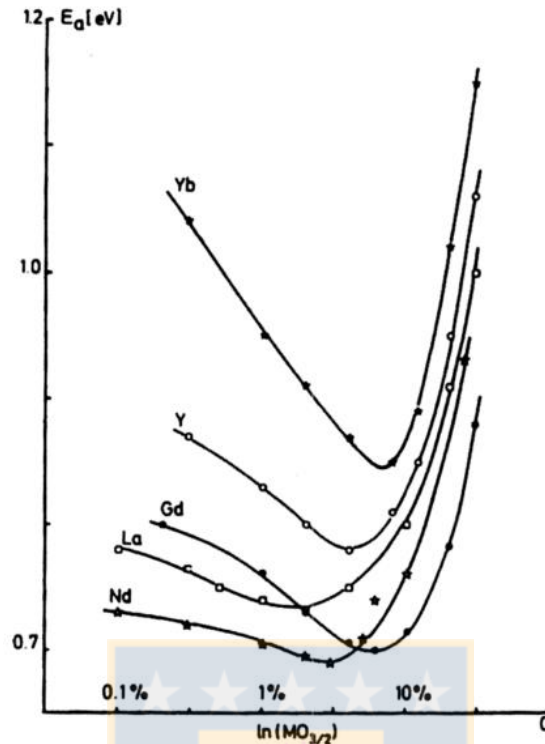


Figura 4.17. Energía de activación en función de la concentración de dopante (escala logarítmica) para dopantes Yb, Y, Gd, La y Nd en óxido de cerio (Fuente: [157]).

La concentración de vacancias es una función de la temperatura para la mayoría de los electrolitos de interés tecnológico y es difícil seleccionar una óptima concentración de dopante pero tendencias en la energía de activación dentro del volumen de la red para la conductividad iónica como función de la concentración de dopante indica un mínimo alrededor de 8-12% de RE_2O_3 lo cual corresponde a una concentración de vacancias de 2-3% (ver Figura 4.17). Es de esperar que a altas concentraciones de dopante las interacciones entre las vacancias de oxígeno incrementen la entalpía de migración en la red. Desafortunadamente esta observación queda oculta en la literatura científica ya que los investigadores reportan una significativa contribución de la resistencia en las fronteras de grano [43]. De las mediciones de corriente alterna de electrolitos de una fase cristalina han demostrado que su comportamiento puede describirse matemáticamente con una función compleja tal como la

impedancia Z . De esta manera se explica porque es natural encontrar en un material policristalino que la conductividad en el volumen de los granos sea significativamente mayor que en las fronteras debido a la discontinuidad y a la carga espacial generada [158].

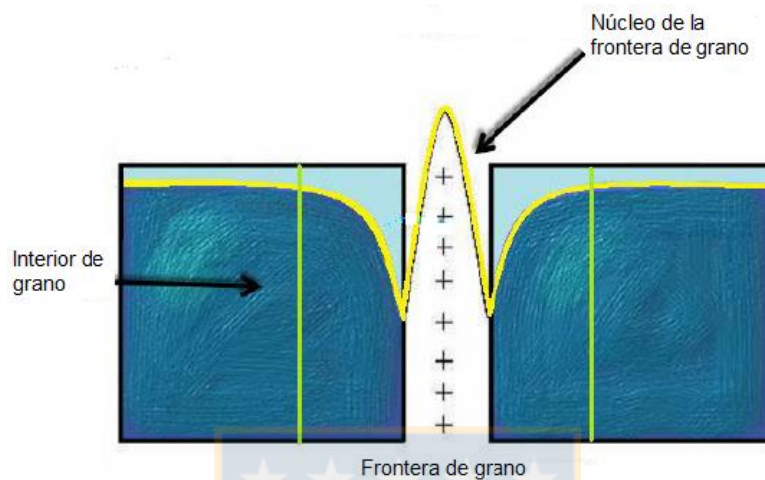


Figura 4.18. Representación esquemática del efecto del potencial de la carga espacial (Fuente: [159]).

De la Figura 4.18 los bloques en azul de manera simplificada representan dos granos adyacentes del material electrolítico (de acuerdo con el modelo de ladrillos o bloques), el perfil de vacancias de oxígeno ilustrado por la línea de color amarillo. Se ha demostrado [133] que los sistemas basados en óxido de cerio presentan la característica de ser altamente resistentes a la migración de iones en las fronteras de grano. Este efecto resulta menor a temperaturas intermedias y altas.

Los cálculos por simulación de potenciales en una red realizados por Minervini et al. [152], confirmaron que los complejos $Gd'_{Ce} - V_O^{\bullet\bullet}$ deberían exhibir la más baja entalpía de asociación. Además, el cambio en la constante de red no es severo con el Gd^{3+} debido a la similitud de tamaño con los huéspedes Ce^{4+} y Ce^{3+} .

De igual forma, se tiene que a concentraciones altas de dopante, se forman trampas más profundas que consisten en interacciones entre iones próximos y por tanto se incrementa la

energía de activación. La composición asociada con el mínimo de energía de activación es determinada por el rango de interacción del ion dopante con los móviles iones de oxígeno (ver Figura 4.17). Es necesario considerar la interacción de una vacancia a una distancia con los terceros o cuartos vecinos más cercanos [44].

De todo lo anterior resulta admitir al $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) como la opción preferida para electrolito con los compromisos de alta estabilidad ante ambientes reductores y una buena conducción iónica a temperatura intermedia [108].

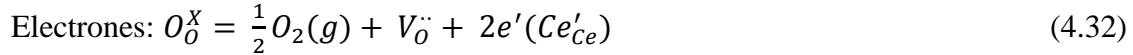
Usualmente, el comportamiento del transporte eléctrico en electrolitos tipo fluorita (CeReO) está representado por la ecuación de Arrhenius

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{KT}\right) \quad (4.31)$$

donde K la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, ΔE_A es la energía de activación necesaria para que tenga lugar el proceso, en tanto, para dopantes trivalentes a bajas temperaturas el término pre-exponencial σ_0 debería ser independiente de la concentración (aunque a menudo parece mostrar dependencia) [128,131,137,160].

En definitiva, la movilidad de las $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ depende de la estructura del cristal, tipo de dopante y asociación entre los defectos. Sin embargo, en muchos casos es el cambio de concentración de portadores de carga el que afecta la conductividad eléctrica. Este tipo de comportamiento tiene obvias implicaciones en la selección de composiciones de electrolitos basados en CeO_2 ya que es importante minimizar la formación de cationes Ce^{3+} los cuales son responsables de la aparición de conductividad electrónica bajo condiciones anódicas reductoras. La conductividad electrónica en sistemas de CeO_2 dopados está relacionada con la formación de electrones y “huecos” asociados con el cambio no-estequiométrico del oxígeno en la red.

Para el electrolito $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2-x}$ con x un valor muy pequeño de deficiencias de oxígeno, la reacción de reducción puede ser representada como



es bien conocido que la conducción electrónica en el óxido de cerio es vía pequeños polarones* o mecanismo difusivo de movimiento “hopping”** que en el GDC es un efecto termo-activado a altas temperaturas [161] (* en un pequeño polarón, el electrón se encuentra confinado en un pozo de potencial de tamaño de una celda unitaria o menor como resultado de los desplazamientos iónicos que lo crearon) (** el mecanismo “hopping” se caracteriza por su baja movilidad a altas temperaturas mediante el cual el electrón por tunelamiento se transfiere entre dos estados electrónicos centrados en diferentes posiciones llamado en este caso pequeño polarón).

Cuando el cambio en la concentración en las vacantes de oxígeno en las reacciones de formación de electrones y “huecos” (Ec. 4.27 y Ec. 4.28) es muy pequeño e insignificante comparada con las introducidas originalmente por la concentración ($y/2$), las concentraciones

de electrones y “huecos” se incrementan con $P_{O_2}^{-1/4}$ y $P_{O_2}^{1/4}$ a temperatura constante T [145],

como se expresa siguiendo la ley de acción de masas, de la forma

$$\text{Concentración de “huecos”}: [h^{\cdot}] = k_1 V_O^{\cdot\cdot 1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (4.34)$$

$$\text{Concentración de electrones}: [e'] = k_2 V_O^{\cdot\cdot -1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (4.35)$$

donde k_1 y k_2 son las constantes de equilibrio de la Ec. 4.27 y la Ec. 4.28, respectivamente.

Si la movilidad de estos portadores de carga no depende de la presión parcial de oxígeno

(como usualmente se asume) las conductividades de los “huecos” y los electrones incrementan con $P_{O_2}^{\frac{1}{4}}$ y $P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$, respectivamente [145].

La conductividad total eléctrica σ_{Tot} es la suma de las contribuciones desde los iones (σ_i), electrones (σ_e) y “huecos” (σ_h) de la forma,

$$\sigma_{Tot} = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_h \quad (4.36)$$

Las conductividades parciales en óxidos basados en cerio a presión constante P_{O_2} exhiben un comportamiento tipo Arrhenius dependiente de T con energías de activación Q_i , Q_e y Q_h para los iones, electrones y “huecos” que estas a su vez son independientes de la presión y la temperatura. Por lo tanto, se tiene

$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_{ion}^0}{T} \exp\left(-\frac{Q_{ion}}{RT}\right) \quad (4.37)$$

$$\sigma_h = \frac{\sigma_h^0}{T} P_{O_2}^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{Q_h}{RT}\right) \quad (4.38)$$

$$\sigma_e = \frac{\sigma_e^0}{T} P_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{Q_e}{RT}\right) \quad (4.39)$$

con R la constante universal, además σ_{ion} , σ_i , σ_e , Q_{ion} , Q_i y Q_e son todas independientes de la presión parcial de oxígeno y de la temperatura absoluta [8,162]. En resumidas cuentas, a altas presiones parciales de oxígeno la conductividad total es predominantemente iónica, mientras que a bajas presiones prevalece la conductividad electrónica (ver Figura 4.19).



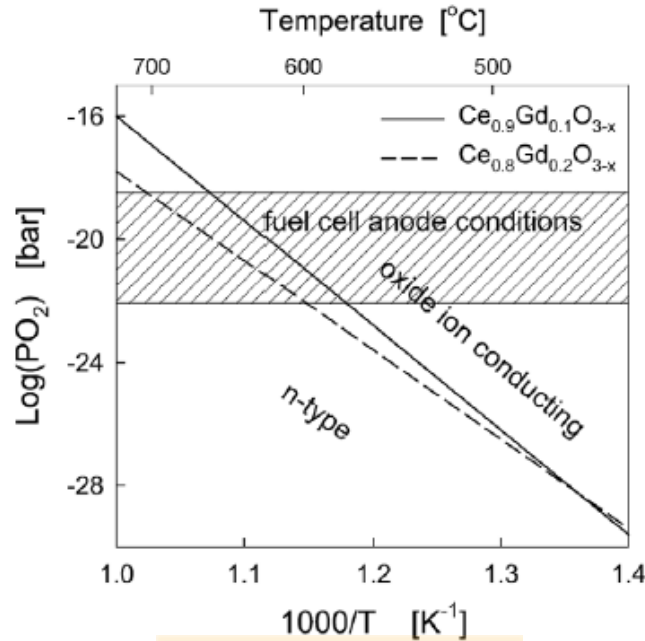


Figura 4.19. Electrolytic boundary at which the ionic and electronic conductivities are equal (Source: [163]).

La reducción del cerio a bajas presiones ($P_{O_2} < 10^{-19} \text{ atm}$) y temperaturas altas ($T > 600^\circ\text{C}$) convierte el GDC en un conductor electrónico primario dependiendo claro está de la microestructura (i.e. densidad de las fronteras de grano y la textura). Esto crea una filtración no deseada de corriente a través del electrolito [137].

Es así que la presencia de estos tipos de conducción en el electrolito sometido en una superficie al combustible y al oxígeno por la otra hace que en circuito abierto se puedan producir reacciones electroquímicas en los electrodos acompañados por la conducción iónica y electrónica en el electrolito produciendo un proceso de permeabilidad electroquímica de oxígeno.

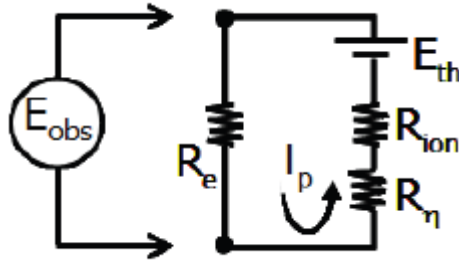


Figura 4.20. Circuito equivalente asociado al sistema en las condiciones de trabajo (Fuente: [164]).

Del circuito equivalente (ver Figura 4.20), se observa un descenso de la fuerza electromotriz de salida del sistema de acuerdo con,

$$E_{obs}^{OCV} = E_{th}^{OCV} \left(\frac{R_e}{R_{ion} + R_{\eta} + R_e} \right) \quad (4.40)$$

donde E_{obs}^{OCV} es el potencial observado en circuito abierto, E_{th}^{OCV} es el potencial termodinámico teórico cuando el electrolito es conductor iónico puro, R_{ion} y R_e la resistencia iónica y electrónica del electrolito en circuito abierto, y R_{η} la resistencia por polarización en las interfases entre los electrodos y el electrolito. La expresión (Ec. 4.40) en términos de conductancia, es

$$E_{obs}^{OCV} = E_{th}^{OCV} \left(\frac{\sigma_{ion}\sigma_{\eta}}{\sigma_{\eta}\sigma_e + \sigma_{ion}\sigma_e + \sigma_{ion}\sigma_{\eta}} \right) \quad (4.41)$$

Sin embargo, la presencia de cierta conductividad electrónica minoritaria en el electrolito puede ser útil para aumentar el rendimiento de los propios electrodos ya que extiende los puntos activos para que las reacciones electroquímicas que tengan lugar [165,166].

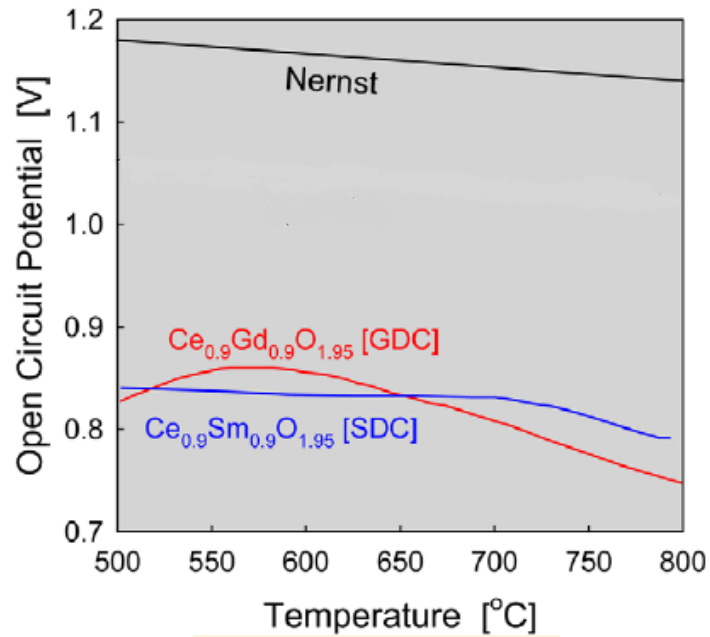


Figura 4.21. Potencial de circuito abierto de una celda con hidrógeno (3% H₂O) y con oxígeno. El potencial termodinámico de Nernst para un electrolito ideal. Las curvas roja y azul son datos experimentales del GDC y del SDC (Fuente: [163]).

En la Figura 4.21 se observan valores de voltaje a circuito abierto de los dopados CeO₂ demasiado bajos debido principalmente a las pérdidas en el potencial en las interfaces con los electrodos [163]. Lo anterior pone de manifiesto la importancia de la compatibilidad fisicoquímica entre el electrolito y el electrodo. En definitiva y siendo consecuentes con lo mencionado para electrolitos IT-SOFCs se han realizado estudios recientes que han propuesto una temperatura de operación óptima de 500°C para un electrolito con Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} [42].

4.4. Ánodo

La función de un ánodo es catalizar la oxidación del combustible y transportar los electrones desde los sitios de reacción hasta el colector de corriente. Asimismo, debe permitir la difusión del combustible a los sitios de reacción dentro y fuera de la interfase ánodo/electrolito y los

productos de la reacción lejos de él. Otros requerimientos incluyen la compatibilidad desde el punto de vista químico, mecánico y térmico. Aspectos pertinentes como la estructura, propiedades eléctricas y electroquímicas deben ser tomadas en consideración en la elección del material para ánodo.

Dentro de los requerimientos de un ánodo están: alta actividad electro-catalítica que permita la conducción de electrones a través de un circuito externo, la conducción iónica que favorezca la oxidación del hidrógeno con los iones O^{2-} en la superficie del catalizador, estabilidad química y mecánica ante rigurosos ambientes reductores del combustible a altas temperaturas, poroso que facilite el flujo del gas a las zonas activas donde se da lugar a las reacciones químicas, además debes ser compatible desde el punto de vista químico, mecánico y térmico con el electrolito.

4.4.1 Ánodo compuesto IT-SOFC (cerámico-metal)

En estado del arte de las SOFCs, los compuestos cerámicos basados en níquel son los más comúnmente usados, los cuales exhiben excelente actividad electro-catalítica para las reacciones electroquímicas anódicas, oxidación del combustible y reformado interno, como también suficiente conducción de corriente. Una amplia gama de electrodos con metales puros como Ni, Pt, Ru, y Co han sido estudiados dentro de los requerimientos de operación bajo condiciones reductoras y alta conductividad [167]. El Ni ofrece la pérdida más baja en el potencial anódico. El Ni metálico tiene conductividades electrónicas de $1.4 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ y $2.6 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ a 25°C y 1000°C , respectivamente; un coeficiente de expansión térmico de $13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, y un punto de fusión de 1453°C [55]. Todo indica que un electrodo de níquel puro es la mejor opción por sus propiedades físico-químicas para ánodo, pero es inadecuado con el simple hecho de tener en cuenta la disparidad de los coeficientes de expansión térmicos

entre el Ni y el electrolito cerámico. Los metales de transición, los cuales muestran altas actividades para la oxidación del hidrógeno, tienden a cambiar su microestructura a altas temperaturas y bajo condiciones reductoras, esto es, la coalescencia de las partículas metálicas conduce a la densificación del ánodo [168]. Especialmente el relativo bajo punto de fusión del Ni resulta en la tendencia de una baja temperatura de sinterización (~1000°C). Para estabilizar la morfología del ánodo en términos de la porosidad y coeficientes de expansión térmica, Spacil [169] propuso hace ya más de cinco décadas el concepto de cermet como ánodo para SOFC. Este concepto, ha sido una de las más importantes innovaciones en la historia y aun es el modelo de ánodo del presente desarrollo en SOFCs. En efecto, en un cermet la componente cerámica constituye red esquelética rígida para la dispersión de las partículas de metálicas y actúa como un inhibidor ante el engrosamiento del metal durante su consolidación y prolongados tiempos de operación. Adicionalmente, provee un coeficiente de expansión termal comparable con el del electrolito y ofrece una contribución a la conductividad iónica al extender las zonas activas. La componente metálica, en particular el níquel, provee soporte mecánico, conductividad electrónica y áreas de actividad catalítica para la oxidación de combustibles con hidrógeno e hidrocarburos, estos últimos pueden llevarse a cabo por reformado interno directamente en el ánodo [170,171].

El más desarrollado y ampliamente utilizado ánodo SOFC es un poroso cermet de Ni con el famoso YSZ. El NiO/YSZ es preferido porque cumple con la mayoría de los requerimientos para ánodo SOFC y por su bajo costo (en cuanto al níquel cuando es comparado con otros metales como el cobalto, el platino y el paladio). Es un compuesto químicamente estable bajo ambientes reductores a altas temperaturas. [54,55,56,163].

Sin embargo, con el ánimo de aprovechar todo el potencial del electrolito en un ánodo es incuestionable el uso del justificado GDC, como consecuencia el níquel debe ser acoplado

con el GDC en el electrodo. Para el ánodo, existe un mejor paridad de coeficiente de expansión térmico α cuando el GDC ($12.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) es el electrolito en comparación con el YSZ ($10.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) [$\alpha_{\text{Ni}} = 13.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{NiO/GDC}} = 13.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ vs $\alpha_{\text{NiO/YSZ}} = 12.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$] [72,172]. Después de la profunda discusión teórica alrededor de las características que representan al YSZ y al GDC, se desprende que son estructuras equivalentes. Lo anterior autoriza admitir que existe una estrecha analogía entre los ánodos de NiO-YSZ y de NiO-GDC, respectivamente.

El Ni-YSZ (Ni-GDC) son esencialmente inmiscibles en uno en el otro y no reactivos sobre en un amplio rango de temperaturas [50,173]. Esto permite una cómoda preparación del compuesto NiO-YSZ (NiO-GDC) vía sinterización convencional a $\sim 1300^\circ\text{C}$ después de una reducción bajo la exposición de hidrógeno+nitrógeno a 800°C o durante la primera operación de la SOFC. La reducción de NiO en níquel está asociada con la generación de poros como una disminución en el volumen de alrededor del 40% y se produce durante la conversión del NiO a Ni [55]. La presencia del níquel metálico en el ánodo conduce a una mejor resistencia al choque térmico debido a su alta conductividad térmica y plasticidad [174].

El control de la composición, las condiciones de fabricación y la microestructura son factores críticos para obtener alta actividad en el electrodo, es así que cualquier cambio en la microestructura se reflejará en una tendencia en el rendimiento del ánodo [33,175]. Aunque existen numerosas técnicas por las cuales los ánodos pueden ser elaborados, en todos los casos el NiO-YSZ (NiO-GDC) después del tratamiento térmico de sinterización es un material denso y la mayoría de la porosidad resulta del proceso de reducción [176]. Los ánodos basados en níquel son relativamente fáciles de producir y trabajan con eficiencia; sin embargo, desventajas tales como la pobre estabilidad en el proceso óxido-reducción, aglomeración de las partículas de níquel, baja tolerancia con el azufre y deposición de carbón

en caso del uso de hidrocarburos como combustible [177]. No obstante los sistemas óxido de cerio dopados ostentan bajos niveles de deposición de carbón cuando operan con hidrocarburos [178,179]. La razón de deposición de carbón sobre un ánodo basado en Ni está influenciada por la componente del óxido cerámico. La cobertura de oxígeno sobre la superficie del Ni se ve reforzada por el GDC y por ende la deposición del carbón se suprime por esta acción [180,181].

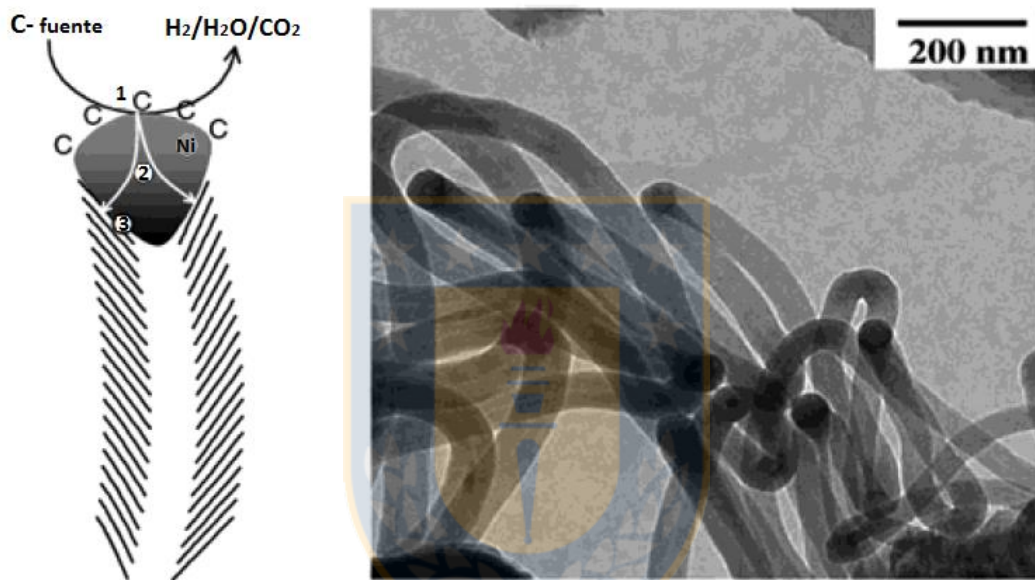


Figura 4.22. A izquierda un esquema ilustrado de las tres etapas del mecanismo de deposición de carbón en el Ni. A la derecha una micrografía de transmisión electrónica de un Ni catalítico que ha sido expuesto a una mezcla de propano e hidrógeno a 823°C (Fuente: [182]).

El mecanismo de formación de carbón sobre Ni (se esquematiza en la Figura 4.22 izquierda), implica: 1) la deposición de una fuente de carbono sobre la superficie metálica, 2) la disolución del carbono dentro del volumen del Ni que finalmente 3) se precipita como una fibra. Las partículas de Ni se ven claramente en las puntas de los filamentos de carbono (Figura 4.22 derecha). La deposición del carbono destruye la microestructura del ánodo Ni-cermet. Una vez comienza el carbono a depositarse, este mismo actúa como un agente que promueve una nueva y posterior deposición, de manera que una gran cantidad de carbono

puede establecer un bloqueo al flujo de gas combustible. Dado que la temperatura de descomposición de los hidrocarburos disminuye con el aumento del número de carbonos en los hidrocarburos, la posibilidad de deposición de carbono aumenta con el número de carbonos. Por otra parte, los vapores de agua se desprenden desde los sitios electroquímicamente activos y esto promueve el reformado con vapor de agua. Por lo tanto, bajo la operación de la celda, la posibilidad de deposición de carbono disminuye en la vecindad de los sitios activos.

Por otro lado, el rendimiento eléctrico de los ánodos Ni-cermets decrece rápido y de una manera cuasi-lineal con respecto a grado de envenenamiento por azufre (usualmente es en forma de sulfuro de hidrógeno H_2S) introducido dentro del vapor del combustible. Se ha propuesto que el mecanismo por el cual ocurre el envenenamiento por azufre en ánodos Ni-cermets para SOFCs se debe a su adsorción en la superficie del níquel [183]. No obstante, en ánodos Ni-cermet con un 10% de GDC se presentan alta resistencia ante la deposición del azufre debido a su conducción mixta y su alta adsorción de H_2 . Ante estas propiedades del GDC, las reacciones electroquímicas pueden continuar aunque el níquel este cubierto de azufre, sin detrimento en el rendimiento [184]. Por otro lado, en ánodos Ni-cermets se ha observado una tendencia con respecto a la reversibilidad. En efecto, el envenenamiento tiende a ser más reversible si la temperatura es más alta, si la concentración de H_2S es baja, o si los tiempos de exposición son cortos ante el sulfuro.

El incremento de la cantidad de níquel disminuye las propiedades mecánicas del ánodo como consecuencia del incremento de la porosidad. La cantidad de NiO no debe ser más alta del 60% en orden de mantener las relativas propiedades mecánicas [185].

La microestructura del cermet, es decir el tamaño de partícula, el área superficial, la conectividad de las partículas de níquel, la tortuosidad, la porosidad y las Frontera de Triple

Fase (TPB por sus siglas en inglés) son muy importantes a la hora de un buen desempeño y una estabilidad a largo plazo del electrodo [22, 81].

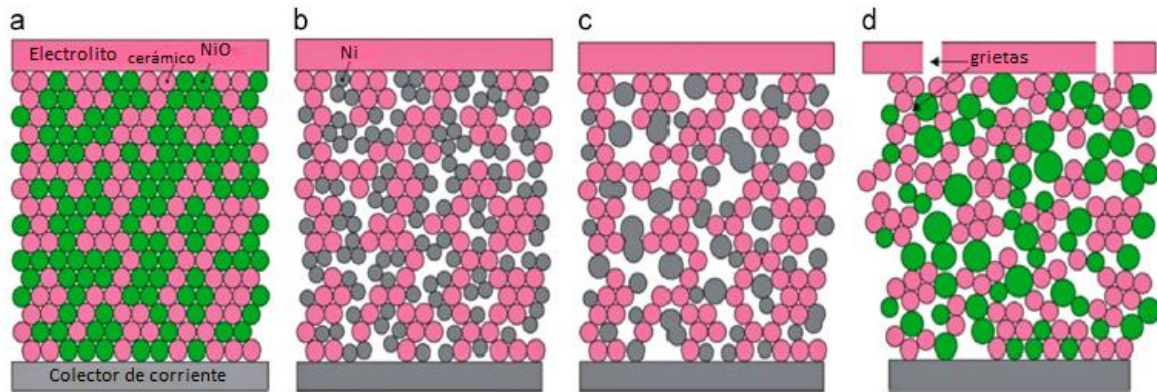


Figura 4.23. Cambios microestructurales durante el proceso de óxido-reducción en ánodos cermet a) estado sinterizado, b) estado reducido de corto plazo de operación, c) estado reducido de largo plazo de operación, d) primer estado re-oxidado (Fuente: [55]).

Los ánodos basados en Ni pueden cambiar sus dimensiones geométricas. En efecto, es de esperar que bajo una pronunciada variación en la presión parcial de oxígeno en la reducción y la oxidación, cambios en su microestructura puedan ocurrir en el ánodo durante largos tiempos de operación. Por ejemplo, si el suministro de combustible se interrumpe, el oxígeno continuará pasando por el electrolito (creando grietas ver Figura 4.23d) o a través de las sellos imperfectos, se oxida el Ni a NiO. Del mismo modo, la oxidación del electrodo puede ocurrir con un aumento en la utilización del combustible y por ende en un incremento en la formación de agua dentro del ánodo [55,186].

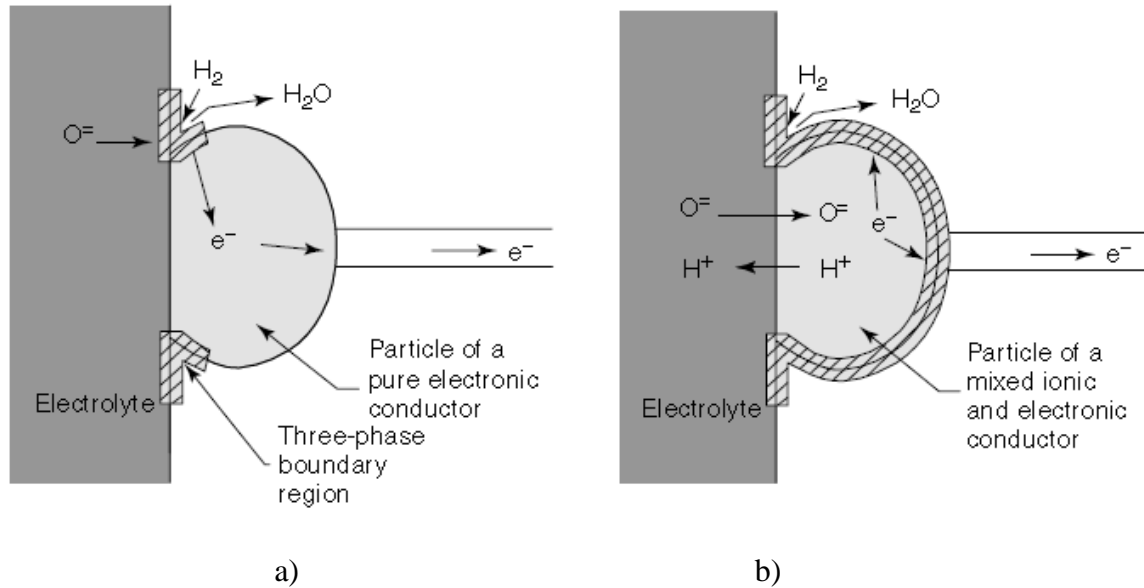


Figura 4.24. Ilustración de las zonas activas o áreas de frontera de triple fase (TPBs) de diferentes materiales para ánodos SOFC a) Cermet electrónicamente conductor y b) conductor mixto (Fuente: [38]).

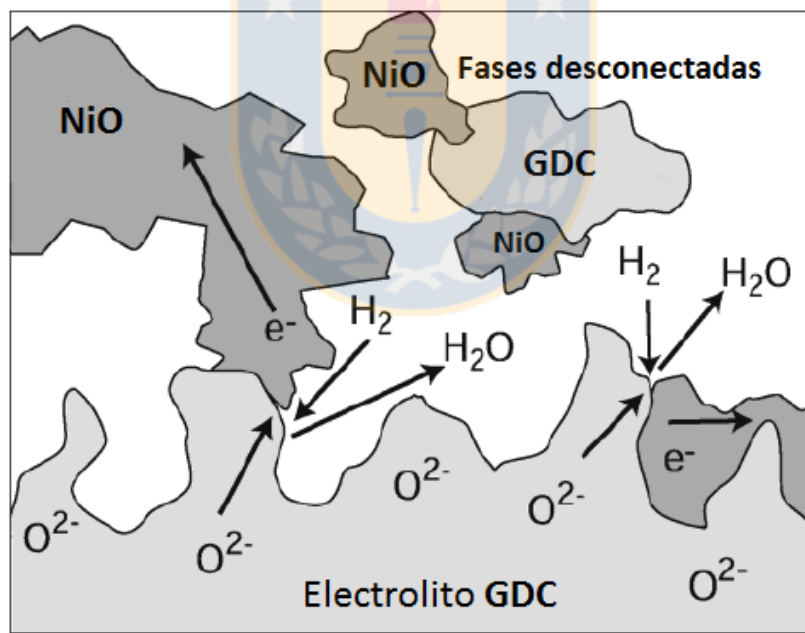


Figura 4.25. Esquema de las TPBs en el NiO/GDC hidrógeno como combustible (Fuente: Elaboración propia).

Las reacciones electroquímicas entre el gas y los componentes sólidos de la celda involucra tres fases: la fase gas, el electrolito cerámico y el electrodo metálico. El concepto de áreas de

frontera de triple fase o TPBs fue introducido antes como zonas activas donde se da lugar a las reacciones. Las TPBs son los sitios donde se reúnen los reactantes uno con el otro, estos son en particular: el gas combustible, el ion del electrolito, y el electrón en el Ni (ver Figura 4.25). Por lo tanto, cambios en la microestructura y las propiedades de la superficie de los materiales para ánodo pueden tener un significativo impacto sobre el rendimiento y durabilidad de las SOFCs. Una ventaja en la opción de materiales conductores mixtos en el ánodo es que ellos pueden proveer extensas TPBs entre el reactante, el ánodo y el electrolito como se ilustra en la Figura 4.24 b).

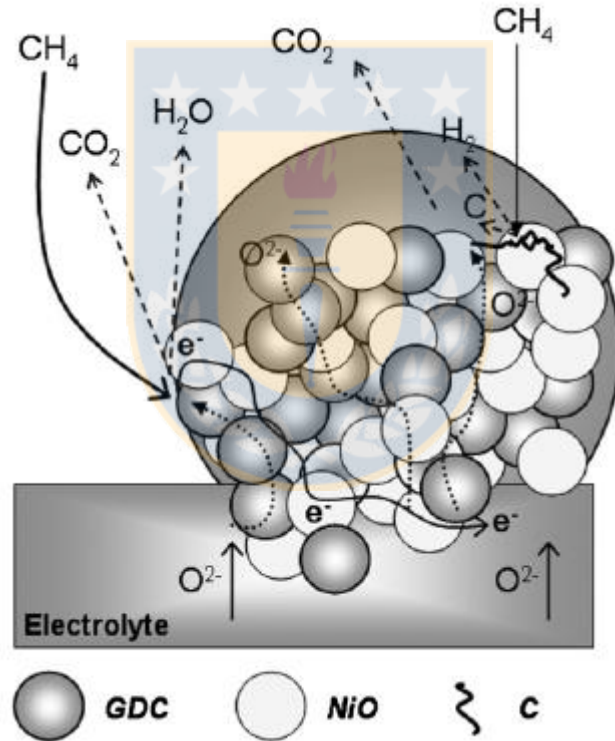


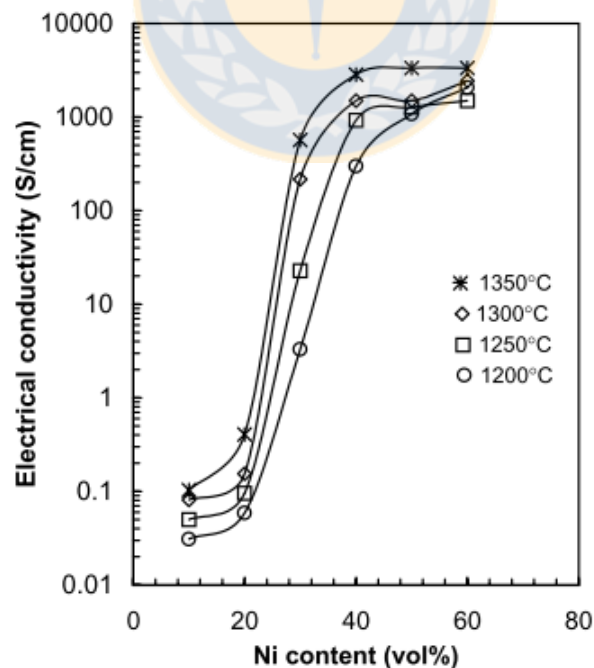
Figura 4.26. Microestructura ideal del NiO-GDC y GDC y los caminos seguidos por los portadores de carga (Fuente: [187]).

Una microestructura que presente buenas conexiones entre los granos de NiO-NiO, GDC-GDC, NiO-GDC con una alta interconectividad de los poros, es esencial para mejorar el área de la TPB (ver Figura 4.26). Las microestructuras obtenidas podrían mejorar

significativamente las características de rendimiento del ánodo, ya que, como se sabe, depende en gran medida de la distribución de partículas de Ni en la matriz de cerámica, aumentando el número de sitios activos en el límite entre Ni (conductor electrónico), GDC (conductor iónico) y el gas H₂ (combustible) (ver Figura 4.23b) [73].

4.4.2 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica del cermet depende fuertemente de su contenido en níquel como lo prevé la teoría de percolación con la curva en forma de S (ver Figura 4.27a y Figura 4.27b). El umbral de percolación para la conductividad está alrededor de al menos un 30% de Ni [50]. Asimismo, la fase del Ni debe convertirse en un continuo, en este caso los granos de níquel pueden actuar como un medio continuo permitiendo migrar a los electrones por el material. Esto requiere de una adecuada microestructura la cual estriba en la morfología y umbral de contenido de Ni [73].



a)

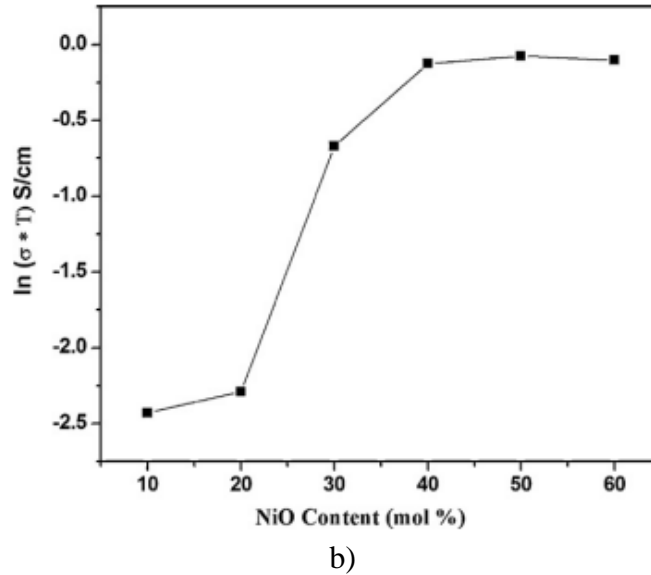


Figura 4.27. a) Variación de la conductividad eléctrica como función del contenido de níquel, a) del NiO-YSZ medida a 1000°C con distintas temperaturas de sinterizado (tomado de [50] y b) del NiO-GDC medida a 600°C con única temperatura de sinterizado de 1000°C (Fuente: [79]).

La movilidad de cargas a través del material se altera cuando cambia la morfología o la proporción de fases en el material. En cambio la microestructura no modifica el parámetro de sensibilidad térmica del material puesto que este valor intrínseco solo tiene que ver con la energía de activación del proceso de conducción. En la determinación de las propiedades eléctricas del cermet es usual medir la conductividad como función de la temperatura.

La conductividad en los cermet ha revelado que su respuesta es mucho más compleja que la obtenida desde la descripción de un electrolito cerámico policristalino [188]. De hecho, las dos fases sólidas proporcionan vías continuas para el transporte de carga, de modo que la contribución electrónica viene dada por el NiO y el GDC participa como medio iónico conductor.

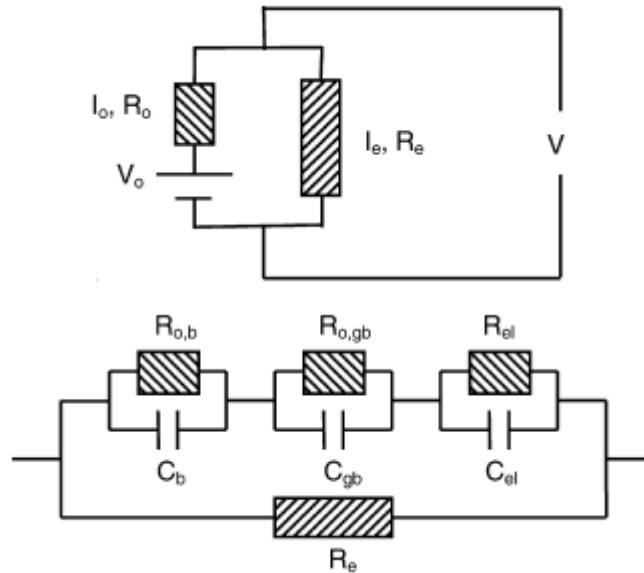


Figura 4.28. Ánodo cermet representado por circuito equivalente DC (arriba) y por circuito equivalente AC (abajo) (Fuente: [188]).

De la Figura 4.28, se tiene que $R_{o,b}$ es la resistencia iónica debido al volumen de grano, $R_{o,gb}$ es la resistencia iónica que ofrece la frontera de grano y R_{el} la resistencia electrónica en el electrodo, con sus correspondientes capacitancias asociadas $C_{o,b}$, $C_{o,gb}$, y C_{el} , respectivamente.

Este comportamiento se puede visualizar por simplicidad con un circuito equivalente DC donde dos ramas paralelas representan individualmente la resistencia al paso de electrones y al paso de iones, respectivamente. Mientras que la rama electrónica puede aún ser representada por un simple resistor, la rama iónica debería incluir al menos dos sistemas resistencia-capacitor conectadas en serie, relacionadas a las contribuciones a la conductividad desde los granos y desde las fronteras de grano. Esta clase de descripción es el resultado de aplicar el denominado modelo de capas de bloques [158]. Además, la presencia de porosidad significativa en estos compuestos, no sólo actúa como un simple aislante sino también origina resistencias de constricción local para el transporte de carga [50]. Usando el método de las

cuatro puntas en DC, la resistencia del cermet puede ser descrita principalmente al comportamiento descrito por la resistencia del volumen de grano y la resistencia de las fronteras de grano y a la transferencia de carga entre una doble capa generada entre la cara en contacto directo con el combustible y la cara en contacto con el electrolito, de modo que la resistencia equivalente es $R_{Eq} = R_{o,b} + R_{o,gb} + R_{el}$ [150,189].

Para las rutas síntesis con las que se obtienen cristalitas de gran tamaño, cabe esperar un incremento en la resistencia total debido a que la resistencia en las fronteras de grano sera en consecuencia menor que la propia en el volumen de grano; no obstante, se presenta en general la desigualdad $C_{gb} > C_b$ [77]. De las características observadas desde el análisis de impedancia electroquímica en electrodos NiO-GDC, el rendimiento se debe a una mezcla electrónica e iónica aunque preserva el típico comportamiento de electrolito policristalino térmicamente activado por tanto es usual modelar el comportamiento con la ecuación de Arrhenius

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (4.43)$$

con A el factor pre-exponencial, E_A la energía de activación de los procesos, K la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Obviamente, teniendo en cuenta los comentarios anteriores, los parámetros estimados de esta manera no son representativos de las propiedades intrínsecas de la fase de electrolito, pero, en cambio, incluyen una contribución debida a la presencia de conducción electrónica en paralelo por NiO, y quizá también alguna influencia de la porosidad.

4.5 Diseños de ánodo para SOFC

Actualmente, existen dos tipos básicos de SOFC en términos de estructura de la celda: plano y tubular. Para las SOFCs planas, cada celda está elaborada en forma de disco, cuadrado o

rectangular. Las celdas se ponen en serie y se conectan mediante las placas de interconexión, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.29.

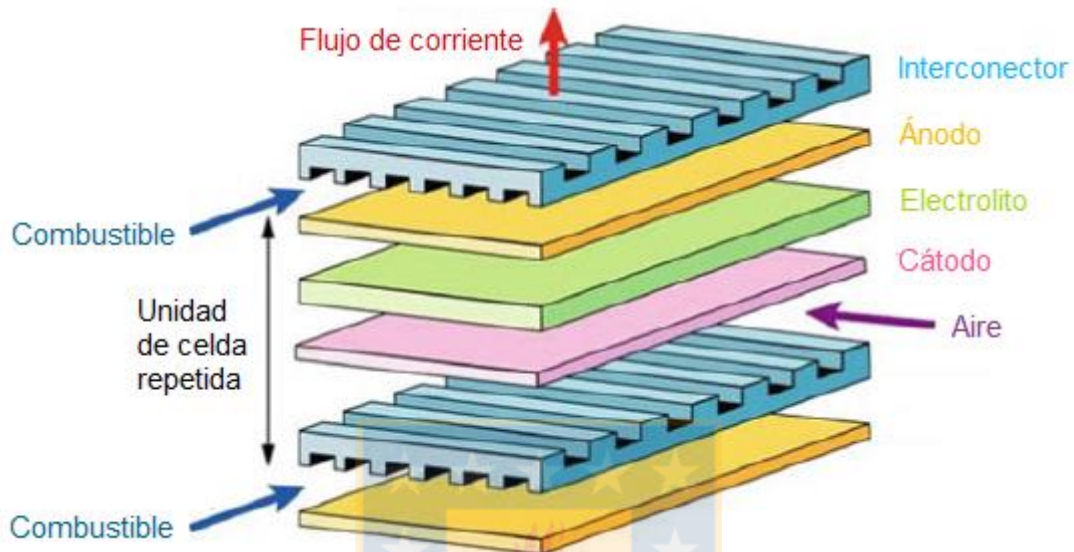


Figura. 4.29. Esquema de un diseño planar SOFC (Fuente: [10]).

Los diseños de celdas planares tienen una serie de ventajas sobre los diseños tubulares, incluyendo procesos de fabricación más sencillos y una trayectoria de corriente relativamente corta que da como resultado una mayor densidad de potencia y eficiencia. Sin embargo, hay muchos bordes que necesitan ser sellados a altas temperaturas. Por lo tanto, las tecnologías de unión de las componentes y de sellado son la investigación más importante para los componentes planares de SOFC. Sin embargo, el SOFC tubular sigue siendo favorable para aplicaciones portátiles donde se requiere un arranque rápido y un enfriamiento. Desde finales de los años noventa, el desarrollo de sistemas planares con soporte electrolito y soporte electrodo han despertado gran interés. La inclinación se basa en la reducción de las pérdidas óhmicas con un electrolito delgado entre los 10 a 20 micrones soportado en ánodo entre los

300 y 1500 micrones. Un ánodo voluminoso implica una microestructura porosa para promover la difusión de los gases combustible.

4.6 Moldeo en cinta de ánodos-soporte

Para la consolidación de polvos cerámicos para producir un “cuerpo verde” (o cuerpo sólido con geometría diseñada para una posterior sinterización) se tienen los métodos de formación principales y más comúnmente usados en la industria, están: el prensado en seco o semi-seco del polvo (por ejemplo, usando una matriz), la mezcla del polvo con agua y/o polímeros orgánicos para producir una masa de plástico que se forma mediante prensado o deformación y por moldeo desde una concentrada suspensión o slurry (por ejemplo, moldeo en cinta). La técnica de fabricación para cada capa funcional en una SOFC depende en gran medida de la practicidad de los diseños de las SOFCs. Los criterios de selección que se consideran son: la rentabilidad, la viabilidad para la producción en masa y la automatización, la repetitividad del proceso y la precisión. Los diseños más populares en la moderna tecnología SOFC junto al proceso de fabricación más ampliamente utilizado son los sustratos funcionales como soporte y capas delgadas mediante un moldeo en cinta. El ánodo proporciona soporte mecánico sobre el cual una capa delgada puede ser depositada.

El proceso de moldeo en cinta consiste básicamente en una suspensión de finos polvos inorgánicos en medios líquidos acuosos y no-acuosos, compuesto de solventes, plastificantes y aglutinantes que en un todo forman el lodo o slurry que es moldeado por medio de un dispositivo conocido como “Doctor Blade”(ver Figura 4.30). El dispositivo permite depositar el slurry que pasando por debajo del borde de una cuchilla (o cuchillas) lo nivela o “dirige” (doctor) en una capa con espesor controlado y un ancho como la superficie de la banda avanza a lo largo de una mesa de soporte (ver Figura 4.31). Es sistema dual de cuchillas (ver Figura

4.30) provee una altura constante del slurry en el reservorio y reduce la fricción cinética entre el slurry y la cuchilla externa. Alturas asimétricas de las cuchillas pueden ser útiles en búsqueda de mantener constantes e iguales la magnitud de la velocidad de flujo en dirección vertical del slurry y la velocidad de la banda transportadora [12]

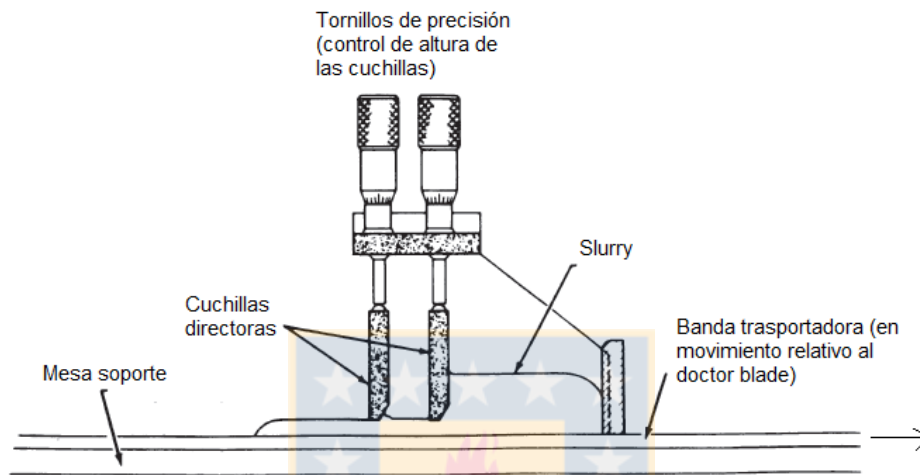


Figura 4.30. Esquema de la configuración de un dispositivo con diseño de doble cuchilla director ajustable (Doctor Blade dual) (Fuente: [12]).



Figura 4.31. Esquematización de un proceso de moldeo en cinta (Fuente: Elaboración propia).

Capítulo 5

Procedimientos Teórico - Experimentales

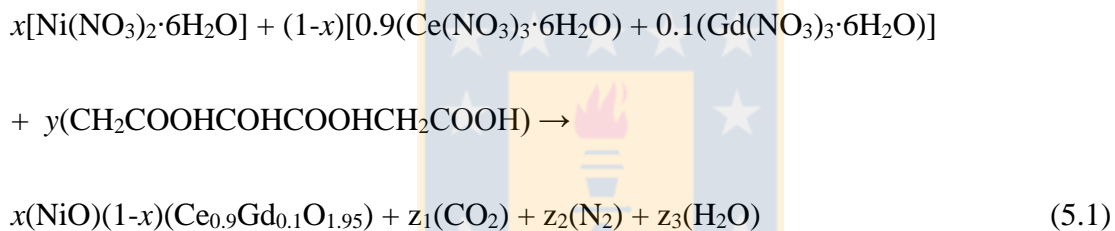
5.1 Polvos de NiO-GDC

5.1.1 Síntesis de solución por Combustión auto-Sostenida

La síntesis por combustión o síntesis por auto-propagación de alta temperatura es un método efectivo y de bajo costo para la producción de numerosos de materiales a nivel industrial. Es un proceso versátil, simple y rápido, que permite la síntesis eficaz de una variedad de materiales de tamaño nanométrico. Este proceso implica una reacción auto-sostenida en solución homogénea de diferentes nitratos metálicos y ácido cítrico como combustible. Este proceso no sólo produce materiales óxidos de tamaño nanométrico sino que también permite uniformes (homogéneo) cantidades de traza de dopaje de tierras raras con iones tipo impurezas en un solo paso. La SCS es un método basado en la química de propulsores [190] que permite una reacción de óxido-reducción termo-inducida entre los oxidantes y el combustible [191].

Cantidades estequiométricas de alta pureza de nitratos de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich $\geq 99.5\%$), gadolinio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich $\geq 99.5\%$), y níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich $\geq 99.5\%$) mezclados con ácido cítrico (ACS reactivo $\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich) fueron disueltos con un agitador magnético durante tres horas en suficiente volumen de agua destilada hasta conseguir una solución clara y homogénea. El ácido cítrico fue calculado por medio de la química de propulsores (i.e. la razón de valencias oxidantes y valencias reductoras debe ser igual a 1).

La solución obtenida se vació en un crisol de alúmina y se llevó por unos minutos a un horno precalentado a 500 °C, mientras el proceso auto-sostenido de combustión ocurre. La alta energía exotérmica que se genera durante la combustión, se manifiesta en una localizada temperatura alrededor de los 1100 °C [192], con gran cantidad de gases liberados de N₂, CO₂ y vapor de agua. Se obtuvo abundante espuma, frágil, porosa e irregular que mediante mortero de ágata se convirtió en un polvo fino. Finalmente, para eliminar los residuos orgánicos, se calcinaron los polvos con una rampa de 2 °C por minuto hasta la temperatura final de 600°C, la cual se mantuvo por dos horas [187]. La reacción química que conduce la SCS está dada por



Se prepararon polvos de $x\text{NiO} (1-x)\text{GDC}$ donde $x = 0, 0.1, 0.2, \dots, 0.9, 1$ (en %mol), con y , que se obtiene de la química de propulsores; z_1, z_2 y z_3 son constantes que se desprenden del proceso de [66,78]. La sumatoria total de valencias catiónicas y aniónicas por los coeficientes estequiométricos debe ser cero

$$\Sigma (\text{coeficientes de elementos oxidantes} \cdot \text{valencias}) + \Sigma (\text{coeficientes de elementos reductores} \cdot \text{valencias}) = 0 \quad (5.2)$$

Estas valencias deben ser balanceadas por el total de las valencias del combustible; así, la composición demanda encontrar y para cada caso en orden de liberar la máxima energía de la reacción [82].

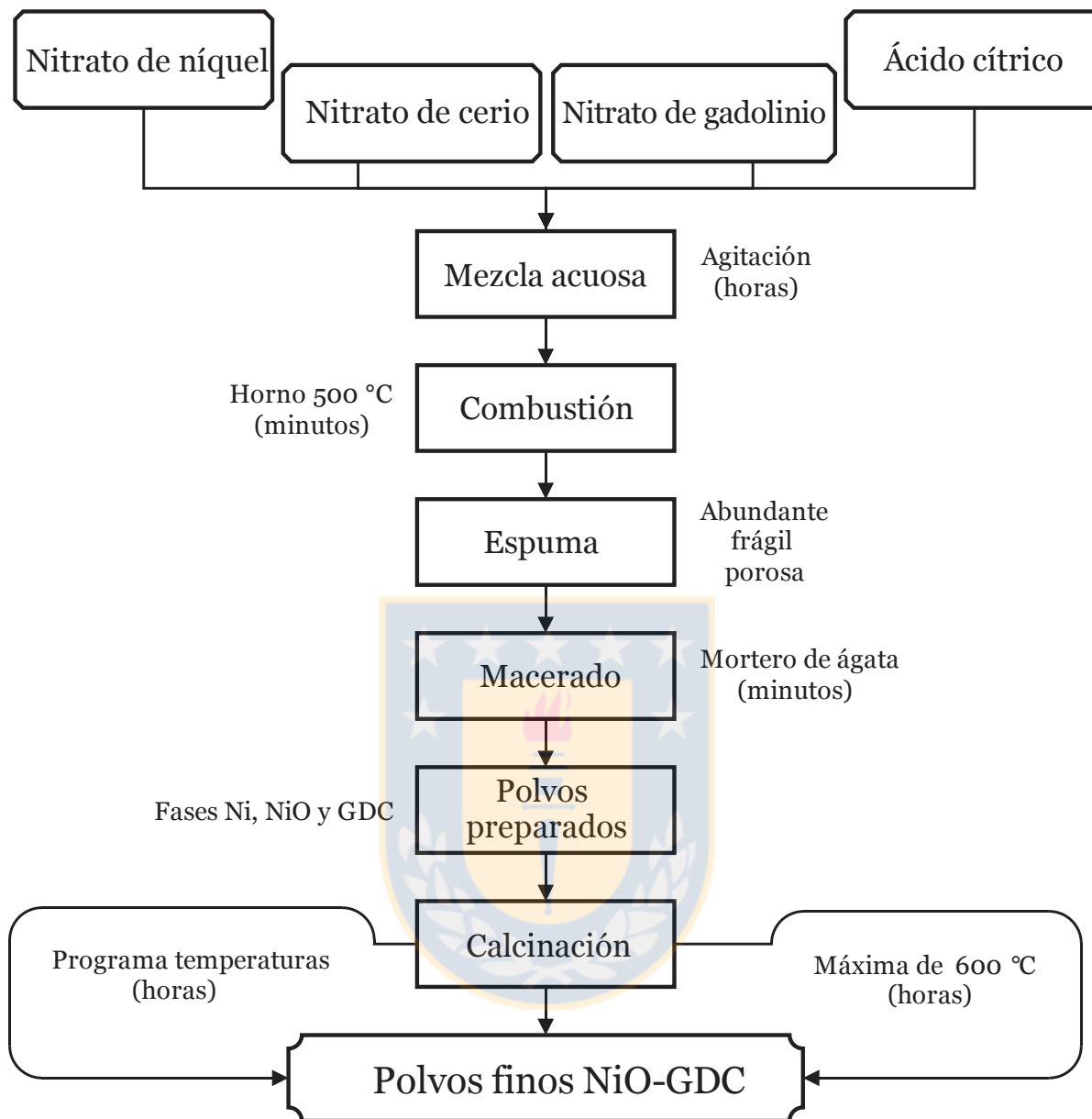


Figura 5.1. Diagrama de flujo del proceso para la obtención de polvos precursores de NiO-GDC para ánodos-soporte planos SOFC (Fuente: Elaboración propia).

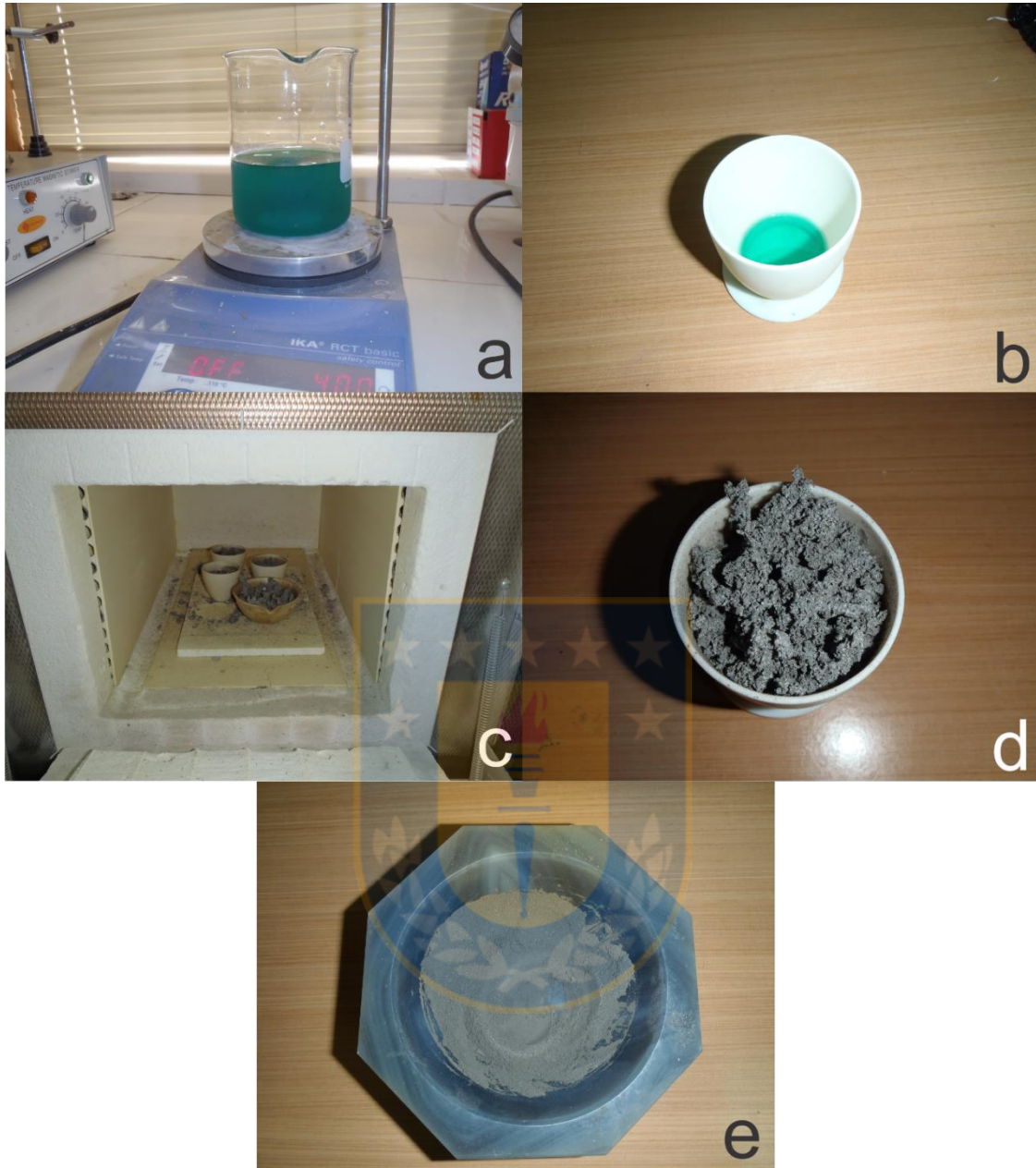


Figura 5.2. Preparación de polvos precursores, a) disolución de los nitratos y el combustible por agitación en suficiente volumen de agua destilada, b) Obtención de una solución clara, homogénea y de color azul verdoso, c) y d) Espuma producto de la SCS, e) Resultado de la molienda de la espuma en polvos finos (Fuente: Elaboración propia).

En la Figura 5.1 es la redacción en forma de diagrama de flujo de la obtención de los polvos precursores. Asimismo, la Figura 5.2, permite visualizar las correspondientes etapas de los

procesos para la obtención de polvos finos nanocrystalinos de NiO–GDC para ánodos-soporte planos SOFC.

5.1.2 Caracterización de polvos

5.1.2.1 Difracción de rayos X

La difracción es un fenómeno característico de la radiación cuando se hace incidir sobre un material que presenta orden de largo alcance, siendo la distancia d entre los motivos que se repiten comparable a la longitud de onda λ de la radiación incidente. La técnica de difracción de rayos X de polvos es una herramienta muy poderosa en la investigación de la estructura interna de los materiales cristalinos; dentro de las grandes aplicaciones están: identificación y cuantificación de las fases presentes, la determinación precisa de los parámetros de red, determinación de las propiedades microestructurales (tamaño de cristalito, microdeformaciones), determinación de las orientaciones cristalográficas.

La identificación de fases cristalinas en polvo depende esencialmente de dos tipos de información: a) las distancias interplanares de los planos difractantes ($h k l$), b) la intensidad relativa de cada medición d .

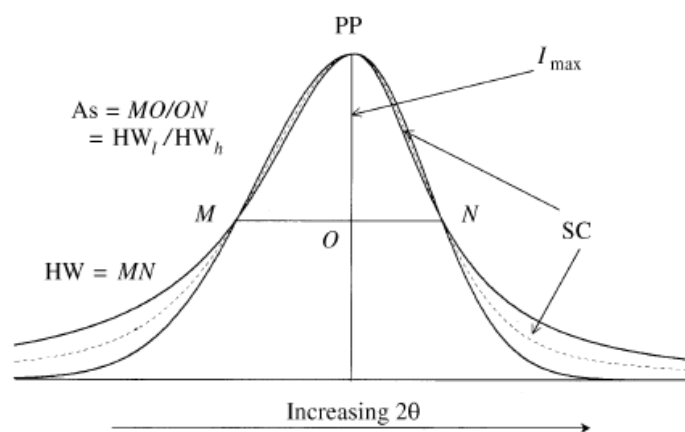


Figura 5.3. Parámetros básicos del pico de difracción (Fuente: [193]).

De la geometría del pico de difracción se tienen cinco parámetros básicos: posición del pico (2θ), intensidad máxima, ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM), asimetría (HM_l/HM_h , l y h denotan ángulo bajo y ángulo alto, para una asimetría central) y coeficiente de forma, permiten extraer con precisión la información que caracteriza el material bajo estudio (ver Figura 5.3).

Análisis cuantitativos por difracción están basados en el hecho que la intensidad del patrón de difracción de una fase en particular en una mezcla de fases depende de la concentración de la fase en la mezcla. Las características (mecánicas, eléctricas, químicas, etc.) de agregados de una sola fase son determinadas teniendo en cuenta dos factores: a) las propiedades de un cristal individual del material y b) el camino en el cual los cristales individuales están juntos para formar la masa del compuesto [194].

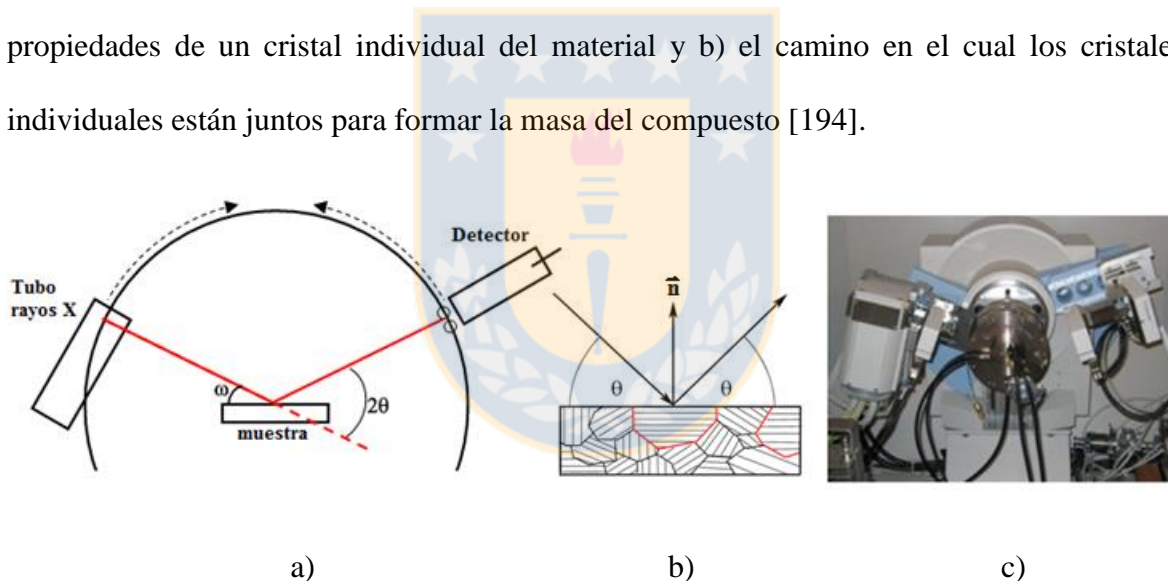


Figura 5.4. a) Geometría Bragg-Bretano, b) Difracción de rayos X de una muestra policristalina c) Difractómetro BRUKER (Fuente: Elaboración propia).

El análisis DRX fue usado para caracterizar las fases presentes en las muestras como puede ser representado en la Figura 5.4b, tanto sintetizadas, como en las calcinadas. Estas medidas se llevaron a cabo utilizando la geometría Bragg-Bretano (Figura 5.4a) con un difractómetro BRUKER AXS D8 (Figura 5.4c) equipado con un tubo de rayos X con blanco de cobre

(CuK α con longitud de onda $\lambda=1.54 \text{ \AA}$), un filtro de níquel y un detector puntual. Se seleccionaron condiciones operacionales tales como una corriente de 30 mA y un voltaje de 40KV en el tubo para obtener alta calidad en los perfiles DRX; además alta estadística de cuentas, picos angostos y detección de picos pequeños. Los datos DRX fueron recogidos en el rango de 10° hasta 70° , con pasos de 0.02° con un tiempo de conteo de 1 segundo por paso, suficiente para la intensidad obtenida (generalmente si los picos son débiles, más tiempo para la adquisición de datos es requerido [195]). En este trabajo se utilizó el análisis Rietveld versión 4.2 preparado para TOPAS (BRUKER AXS) y el refinamiento DRX. El método Rietveld de ajuste no lineal por mínimos cuadrados, tiene como objetivo el mejor ajuste entre el perfil experimental y uno calculado con base en las intensidades de los picos después de un integro refinamiento de parámetros dado por el método [196]. Para la aplicación del método Rietveld, la función instrumental fue empíricamente parametrizada desde la forma de perfil de una muestra estándar de corindón (NIST 676^a), medida bajo las mismas condiciones.

El protocolo de refinamiento incluye también la mayor cantidad de parámetros tales como: cero desplazamientos del fondo (Ruido), factores de escala, anchuras de los picos y parámetros de celda unitaria. Por otro lado, los efectos del ensanchamiento de las líneas debido al tamaño de cristalito y de la deformación de la red fueron analizados con el enfoque de la V-V, en el cual ambos parten de una convolución de lorentzianas y gaussianas, variando en 2θ como una función de $1/\cos\theta$ y $\tan\theta$ respectivamente [197,198,199]. La calidad y confiabilidad del análisis Rietveld fue cuantificada por las correspondientes figuras de mérito: el ajuste de la suma ponderada de los mínimos cuadrados, R_w , el ajuste estadísticamente esperado de los mínimos cuadrados, R_{exp} , el perfil residual, R_p , y la bondad

de ajuste (GoF por sus siglas en inglés y referida muchas veces como Chi-cuadrado) [200].

De aquí $GoF = R_{wp}/R_{exp}$ un $GoF = 1$, significa un ajuste perfecto.

Se ocupó el programa PANalytical X`Pert Highscore Plus (XPHS) [201] que permitió tomar el pico de cada línea en su posición. Se identificaron las fases de los polvos con la base de datos del software. La información procesada desde el XPHS se resolvió en el programa Origin 8.0 para ajustar matemáticamente cada pico a una distribución Pearson VII (PVII) el dentro del enfoque multi-línea [202], y a una distribución Voigt (V) para una sola-línea [203].

El tamaño de cristalito y la microdeformación de los nanocompuestos sintetizados y calcinados fue examinada con la resolución del patrón de polvos dentro de sus constituyentes reflexiones de Bragg con tres acercamientos: 1) anchura integral (β) de una sola-línea, 2) anchura integral de multi-línea y 3) análisis del patrón de polvos mediante el ajuste total de los picos de difracción con el método de la doble-Voigt (V-V) con refinamiento Rietveld.

El primer acercamiento se usa tradicionalmente para la investigación de estructuras cristalinas a partir de los datos de difracción de polvo mediante las intensidades I_{hkl} de las reflexiones máximas individuales (ver Figura 5.5) [204]. Para el segundo análisis basta con la resolución de dos reflexiones de la misma fase para aplicar los métodos gráficos de tamaño-deformación o más conocido como análisis Williamson-Hall [205]. El método de la V-V expone una importante base del estudio debido a su clara dependencia e independencia de la deformación y del tamaño de cristalito con respecto al orden de reflexión [198]. En adición, el método Rietveld de ajuste no lineal por mínimos cuadrados que tiene como objetivo el mejor ajuste del perfil experimental y uno calculado con base en las intensidades de los picos después de un integro refinamiento de parámetros dado por el método [196].

Mejorados algoritmos y softwares para descomposición de patrones y la disponibilidad de datos con buena calidad de instrumentos de alta resolución han resultado en un aumento del interés por el uso de la anchura β en análisis microestructural. En el análisis se requieren que funciones analíticas sean adscritas a cada reflexión [206]. En principio, los fundamentos matemáticos que permiten que las anchuras de funciones convolucionadas puedan ser separados fácilmente se da únicamente si y solo con el uso de β [207].

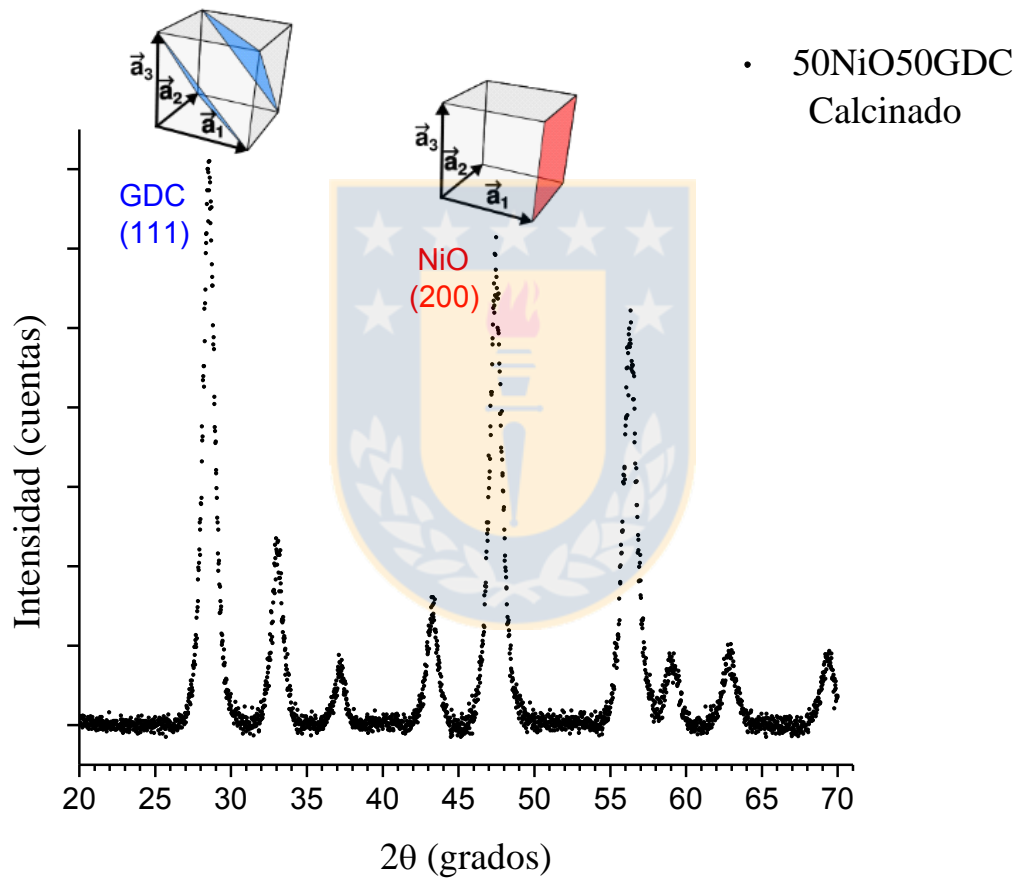


Figura 5.5. Reflexiones individuales máximas GDC (111) y NiO (200) de la muestra 50NiO-50GDC calcinada (Fuente: Elaboración propia).

El tamaño de partícula es un factor fundamental y delicado que afecta a las intensidades absolutas y relativas que contribuyen más que cualquier otro factor a los efectos de "distribución no aleatoria". Esto es especialmente crítico en la geometría Bragg-Bretano, que

se basa en un haz divergente que incide sobre la muestra plana que luego se enfoca sobre el detector. Sólo alrededor de $0,1 \text{ cm}^3$ del volumen participa en la difracción de polvo de rayos X, y la capa superficial es la fuente principal. Los problemas surgen a partir de grandes tamaños de partículas y micro-absorción [208].

5.1.2.2 Análisis mediante una sola-línea

Es evidente que tanto la muestra bajo estudio como el instrumento son los responsables del ensanchamiento de las líneas de difracción. Por ende, el perfil DRX observado debe ser examinado como una convolución de funciones [209]. De modo que, para extraer la información microestructural de la muestra, es necesario remover los efectos instrumentales por desconvolución. No obstante, la precisión alcanzada por este procedimiento es en general incompatible con el método de análisis de una línea de difracción. Sin embargo, al hacer uso de una función V, basta con remover los efectos asociados con el instrumento al asumir la tendencia de la forma del pico y de esta manera, los únicos parámetros tales como β_{Lins} y β_{Gins} del perfil de las líneas del estándar son requeridos. De hecho, los fundamentos matemáticos que permiten que las anchuras de funciones convolucionadas puedan ser separadas fácilmente se dan, única y exclusivamente, con el uso de anchuras integrales [207].

La función de resolución instrumental (FRI) fue empíricamente parametrizada desde la forma de perfil de una muestra estándar de corindón (NIST 676^a), medida bajo las mismas condiciones operacionales. Como resultado, se observó que la variación de $\text{FWHM}_{\text{Lins}}$ y $\text{FWHM}_{\text{Gins}}$, es suave y no cambia de manera significativa, debido al instrumento en el intervalo de barrido. Por consiguiente, un modelo lineal es adecuado y suficiente para la FRI. Los efectos instrumentales quedan descritos por las relaciones matemáticas: $\text{FWHM}_{\text{Lins}} = 3,551\text{E-}05(2\theta) + 2,34\text{E-}03$ y $\text{FWHM}_{\text{Gins}} = 7,977\text{E-}05(2\theta) + 3,584\text{E-}04$ para tres puntos de

medida $35,16^\circ$ $43,36^\circ$ y $57,51^\circ$ correspondientes a los picos con mayor intensidad del corindón.

La corrección de anchura integral β debida al instrumento, se realizó con dos enfoques matemáticos [195,203],

$$[L]: \beta = \beta_{\text{obs}} - \beta_{\text{ins}} \quad (5.3)$$

$$[G]: (\beta)^2 = (\beta_{\text{obs}})^2 - (\beta_{\text{ins}})^2 \quad (5.4)$$

El análisis microestructural del tamaño de cristalito y de la microdeformación de una sola línea de difracción proviene de un extenso estudio soportado en la teoría de propagación del error.

Tamaño de cristalito y microdeformación

Scherrer demostró que el tamaño de un cristalito difractante está directamente relacionado con la anchura de los picos del patrón de difracción surgiendo desde su estructura cristalina, es decir, entre más estrecho el pico más grande el tamaño de cristalito. Esto se debe a la periodicidad de los dominios de cristalitos en fase refuerzan las difracciones de los rayos X, resultando un pico alto y estrecho [210]. Si los cristales son libres de defectos y ordenados periódicamente, el rayo X es difractado al mismo ángulo, aún a través de las varias capas de la muestra. Si los cristales son ordenados azarosamente, o tienen grados de periodicidad muy bajos, los picos resultan más anchos [211].

La ecuación de Scherrer fue deducida bajo la suposición de que solo el tamaño de un dominio coherente es el responsable de ensanchamiento del pico de difracción. Sin embargo, se ha utilizado ampliamente hasta hoy en día, incluso en los casos en los que otros factores podrían causar ensanchamiento de los picos y en aquellos en que no pudieran excluirse de manera total. Para una radiación monocromática que incide sobre un polvo mono-disperso de

cristalitos cúbicos, la expresión derivada por Scherrer (salvo una constante que surge de la representación gaussiana del pico) para el tamaño de cristalito [212] es

$$t = \lambda / (\beta_L \cdot \cos\theta) \quad (5.5)$$

donde, t es el tamaño <aparente> de cristalito en dirección perpendicular a los planos de la red, β_L es la anchura integral corregida debido a los efectos instrumentales de la componente lorentziana en 2θ radianes del ajuste f del pico de intensidad máxima, θ el ángulo de Bragg y λ la longitud de onda de los rayos X.

Las deformaciones de la red cristalina están representadas por múltiples desplazamientos de los átomos desde sus posiciones en una estructura idealizada debido a dislocaciones, vacancias, defectos intersticiales y sustitucionales. Cabe señalar que las distancias entre planos continuamente están cambiando de $d_0 - \Delta d$ a $d_0 + \Delta d$ (donde d_0 y Δd son la distancia interplanar de un cristal ideal y la variación media de la distancia entre planos $(h\ k\ l)$ en el volumen del cristal, respectivamente). La derivación de ε a partir de la ecuación de Bragg es

$$\eta = 4\varepsilon = \beta_G / \tan\theta \quad (5.6)$$

donde β_G es la anchura integral corregida debido a los efectos instrumentales de la componente gaussiana correspondiente en 2θ radianes del ajuste f del pico de intensidad máxima. Si se asumen todos los valores igualmente probables de estrés entre 0 y cierto valor máximo, entonces 4ε corresponde al límite máximo de deformación [213]. La precisión sobre la constante y de ε depende solo de la calidad de los datos y la validez del procedimiento usado para separar las anchuras por deconvolución [206].

El análisis de una sola-línea es pertinente en muchos casos para permitir su uso sobre la base de la Ec. 5.5 y la Ec. 5.6, parece apropiado asumir que las componentes $[L]$ y $[G]$ del ensanchado y estructurado perfil f , se deben al ensanchamiento tamaño-cristalito y al ensanchamiento por deformación de la red [214].

Se calculó el tamaño de cristalito y el límite máximo de deformación de las fases presentes en los nanocompuestos sintetizados y calcinados con base en los picos de difracción que presentaron mayor intensidad. Los dominios coherentes representativos de las fases de NiO y GDC son los planos (200) y (111), respectivamente. Los valores de anchura integral utilizados en (5.5) y (5.6), fueron calculados de la forma

$$\beta_L = \text{FWHM}_L \cdot \pi/2 \quad (5.7)$$

$$\beta_G = \text{FWHM}_G \cdot ((\pi/\text{Ln}(2))^{1/2}/2) \quad (5.8)$$

los anchos a la mitad del máximo FWHM_L y FWHM_G fueron obtenidos desde el ajuste V.

5.1.2.3 Análisis mediante multi-línea

Para obtener la anchura β , se utiliza el valor FWHM corregido según el perfil de ajuste matemático tipo Lorentz [L] o Gauss [G] del instrumento. Este FWHM que computa PVII, se incluye en la relación que describe β en términos FWHM y la función gama (Γ), es decir, el coeficiente de forma para una PVII:

$$(\text{FWHM} / \beta)^{\text{PVII}} = (2(2^{1/m}-1)^{1/2} \cdot \Gamma[m]) / (\pi^{1/2} \cdot \Gamma[m-(1/2)]) \quad (5.9)$$

La forma del pico, está sujeta al parámetro de acomodo m que combina efectivamente funciones [L] y [G] para describir el perfil [215]. Las contribuciones individuales al ensanchamiento debido al tamaño de cristalito y a la deformación pueden ser determinadas únicamente después de sustraer el efecto del ensanchamiento de los picos debido al instrumento [216]. El ancho de los picos y su forma varían con respecto a 2θ .

Es fundamental examinar la variación de FWHM con respecto a 2θ del instrumento [206]. Los polinomios (Ec. 5.10 y Ec. 5.11) que describen la FRI fueron propuestos por Cagliotti, Paoletti y Ricci [217] en el refinamiento Rietveld para explicar el comportamiento del ensanchamiento [L] o [G] debido al instrumento, de la forma

$$\text{FWHM}_{\text{ins}}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (5.10)$$

$$\text{FWHM}_{\text{ins}} = X \tan \theta + Y / \cos \theta \quad (5.11)$$

U, V, W y/o X, Y son parámetros refinables.

Para el análisis multi-línea, la variación de FWHM_{ins} en el intervalo de barrido es suave y no cambia de manera significativa. Por consiguiente, se puede considerar un modelo lineal para la FRI con tres puntos de medida: $35,16^\circ$, $43,36^\circ$ y $57,5^\circ$. Los efectos del instrumento quedan descritos por la relación matemática $\text{FWHM}_{\text{ins}} = 7,329 \times 10^{-5}(2\theta) + 6,06 \times 10^{-4}$. La corrección de FWHM_{obs} debida al instrumento, se realizó con tres enfoques matemáticos [L], [G] y parabólico [P]. Si el pico tiene un perfil [L] o [G], la influencia del instrumental es removida en Ec. 5.9 para obtener el valor β según

$$[\text{L}]: \text{FWHM} = \text{FWHM}_{\text{obs}} - \text{FWHM}_{\text{ins}} \quad (5.12)$$

o

$$[\text{G}]: (\text{FWHM})^2 = (\text{FWHM}_{\text{obs}})^2 - (\text{FWHM}_{\text{ins}})^2 \quad (5.13)$$

Wagner y Aqua [218] sugirieron la relación parabólica de anchuras integrales dada por

$$[\text{P}]: \beta_T = \beta \cdot (1 - (\beta_{\text{ins}}/\beta)^2) \quad (5.14)$$

En la Ec. 5.14 se asumen todos los efectos instrumentales a un perfil gaussiano, $\beta_{\text{ins}} = (\pi/\text{Ln}(2))^{1/2} \cdot \text{FWHM}_{\text{ins}}/2$ [215].

Tamaño de cristalito y microdeformación

En el enfoque multi-línea, es obligatorio que la Ec. 5.5 y la Ec. 5.6 estén expresadas con sus respectivos subíndices según el orden de la reflexión de Bragg de la fase que corresponda, es decir,

$$t_{\text{hkl}} = \lambda / (\beta_{\text{hkl}}^f \cdot \cos \theta_{\text{hkl}}) \quad (5.15)$$

$$\eta = \beta_{\text{hkl}}^f / \tan \theta_{\text{hkl}} \quad (5.16)$$

En el análisis de la microestructura, si el tamaño de cristalito y la deformación están presentes simultáneamente, es natural aceptar la competencia entre el tamaño de cristalito y la deformación por la anchura del pico de difracción. Schoenin sugirió que el tamaño-ensanchamiento es representado por un perfil $[L]$ y la deformación-ensanchamiento por un perfil $[G]$ y propuso un método gráfico para la separación de cada contribución al ensanchamiento de cada pico [219]. No obstante, y mucho antes, Williamson y Hall asumieron que el ancho proviene de una relación tipo $[L]$. Basado en lo anterior, las siguientes ecuaciones son usadas en el análisis de múltiple línea [198]:

Para Hall [220] ambos perfiles son descritos por funciones $[L]$,

$$[L]-[L]: \quad \beta_T^f = \beta_C^f + \beta_S^f \rightarrow \beta_T^f = (K \cdot \lambda / t \cdot \cos \theta) + (4 \epsilon \tan \theta) \quad (5.17)$$

Por su parte, Kurdyumov et al. [221] propusieron que ambos perfiles pueden ser descritos por funciones $[G]$,

$$[G]-[G]: \quad (\beta_T^f)^2 = (\beta_C^f)^2 + (\beta_S^f)^2 \rightarrow (\beta_T^f)^2 = (K \cdot \lambda / t \cdot \cos \theta)^2 + (4 \epsilon \tan \theta)^2 \quad (5.18)$$

Sin embargo, Schoenin, Halder y Wagner demostraron que el perfil que describe el tamaño de cristalito está dado por una función $[L]$ y la deformación está representada por una función $[G]$. Es así como Halder y Wagner [222] desarrollaron la ecuación,

$$[L]-[G]: \quad (\beta_C^f / \beta_T^f) = 1 - (\beta_S^f / \beta_T^f)^2 \rightarrow \beta_T^f = (K \cdot \lambda / t \cdot \cos \theta) + ((4 \epsilon \tan \theta)^2 / \beta_T^f) \quad (5.19)$$

Donde β_T^f es el ancho del perfil, β_C^f es la contribución al ancho del perfil debido al tamaño de cristalito y β_S^f es la contribución al ancho del perfil debido a la deformación.

La expresión Ec. 5.17 es la llamada ecuación de Williamson-Hall, la Ec. 5.19 es similar a la aproximación de Halder y Wagner [223], para la anchura integral de una función de V y la Ec. 5.18 es válida para una presunción Gaussiana.

Las correcciones de la anchura observada Ec. 5.12, Ec. 5.13 y Ec. 5.14, son aplicadas en su orden a las relaciones Ec. 5.17, Ec. 5.18 y Ec. 5.19 conforme a la presunción de los perfiles

matemáticos que representan al tamaño de cristalito y a la microdeformación, respectivamente. El análisis microestructural de tamaño de cristalito y microdeformación multi-línea provienen de un extenso estudio soportado en la teoría de propagación del error.

5.1.2.4 Análisis mediante la V-V con refinamiento Rietveld

Una precisa descripción de las formas de perfil en un patrón de polvo es crítico para el éxito de cualquier aplicación de ajuste.

Tamaño de cristalito y microdeformación

El enfoque V-V que emplea TOPAS admite el cálculo de L_{Vol} de acuerdo a la Ec. 5.5 para un tamaño intermedio de cristalito y la Ec. 5.6 para la deformación, que son modelados por una función V. El acercamiento con parámetros fundamentales de TOPAS asume el cálculo de η con la distorsión $\Delta d/d$ de una red con el 50% de probabilidad de ser relacionada sin distorsión [224].

5.1.3 Análisis cuantitativo y semi-cuantitativo

5.1.3.1 Refinamiento Rietveld

Dentro del moderno análisis de difracción por rayos X se destaca el programa TOPAS [225] que define un nuevo estándar para el perfil y el análisis estructural con un eficiente método donde confluyen todos los perfiles empleados y aplicados en técnicas de ajuste. De hecho, entre las aplicaciones más importantes sobresale la incorporación de un modificado refinamiento Rietveld que aumenta la precisión, evitando deconvolucionar picos solapados.

5.1.3.2 Fluorescencia de rayos X

Es una técnica más simple y rápida que la química húmeda para la detección y cuantificación de elementos presentes, además es no destructiva permitiendo la disponibilidad del polvo

para otras técnicas de caracterización. La Fluorescencia de rayos X (FRX) por dispersión de longitud de onda para cuantificar las fases de las muestras sintetizadas y calcinadas, fue llevada a cabo con el espectrómetro ZSX PRIMUS II de Rigaku. El análisis semi-cantitativo se realizó con el software SQX. Este programa se basa en barridos de series espectrales, las cuales son optimizadas por resolución espectral (por elección del cristal colimador) más que por sensibilidad. Los picos de los elementos son identificados y las tasas de cuentas del fondo son sustraídas automáticamente. El programa aplica acercamientos teóricos de “parámetros fundamentales” usando la información desde la física de los rayos X, para calcular matrices (de corrección) individuales para cada elemento detectado en la muestra. El procedimiento sigue un iterativo proceso el cual finalmente produce la concentración del elemento.

En la espectroscopía de FRX por dispersión de longitud de onda, la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones es una medida proporcional a la concentración de los elementos presentes. En otras palabras, el resultado del análisis por FRX es un espectro que muestra la intensidad de la radiación en función de la longitud de onda.

5.1.4 Área Superficial

El área superficial de un polvo es importante tanto como la característica de su tamaño como el indicativo de la actividad del polvo en las reacciones tales como se encuentran en la sinterización. Las medidas de área superficial son realizadas por absorción de gas siguiendo el método de Brunauer et al. [226] (o método BET). Las técnicas de adsorción de gas determinan el volumen de gas necesario para cubrir el polvo bajo estudio con una monocapa de gas adsorbido, y con el diámetro molecular, es posible calcular el área superficial del polvo. La ventaja del método BET se basa en considerar la adsorción de varias capas más que una sola capa arrojando valores realistas.

El método determina la superficie específica a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte como el nitrógeno (adsorbato) sobre la superficie del sólido a la temperatura de ebullición del gas a -196°C . Para el cálculo del volumen de la monocapa se hace uso de la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación,

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \left(\frac{C-1}{V_M \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad (5.20)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión parcial P del adsorbato, V_M es el volumen de gas requerido para formar la monocapa, P la presión de equilibrio, P_0 la presión de saturación del nitrógeno a -196°C y C una constante relacionada con la energía de adsorción neta según la ecuación

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (5.21)$$

con E_1 como el calor necesario para la adsorción de la primera capa de moléculas, E_L que es el calor de adsorción de la segunda y capas superiores, en otras palabras el calor de licuefacción, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Representando $P/[V(P_0 - P)]$ vs P/P_0 , se obtiene una recta cuya pendiente es $\alpha = (C-1)/V_M \cdot C$ y la ordenada en el origen es $\beta = 1/V_M \cdot C$. A partir de estas dos constantes es posible calcular el volumen de la monocapa como $V_M = 1/(\alpha + \beta)$; de aquí el valor de superficie específica es

$$S_{BET} = 4.35 \left(\frac{V_M}{\text{Masa de la muestra}} \right) \quad (5.22)$$

Las isotermas de adsorción/desorción se realizaron en un equipo automático Micrometrics TRISTAR II 3020, utilizando nitrógeno como adsorbato a -196°C . La superficie específica es determinada mediante la Ec. 5.22 y la distribución de tamaño de poro por el método de

Barrett, Joyner y Halenda (BJH) aplicada a la desorción. Previo a la adsorción y desorción de nitrógeno, aproximadamente 100 mg de muestra es desgasificada a 150°C durante 2 h en atmósfera inerte, para limpiar la superficie interna del sólido.

El equivalente del diámetro de una partícula primaria con aproximación cerrada de forma esférica puede ser calculado desde la información de área superficial usando la relación,

$$D_{BET} = \frac{6000}{(w_{NiO} \cdot \rho_{NiO} + w_{GDC} \cdot \rho_{GDC}) \cdot S_{BET}} \quad (5.23)$$

donde w_{NiO} y w_{GDC} son los pesos porcentuales estequiométricos tanto del NiO y del GDC, ρ_{NiO} y ρ_{GDC} las densidades teóricas del NiO (6,67 g/cm³) y del GDC (7,159 g/cm³), respectivamente.

5.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM y STEM)

En la microscopía de transmisión haces de electrones de alta energía son dispersados elásticamente por el campo de potencial positivo de los núcleos atómicos de la muestra bajo estudio, del fenómeno de la dualidad onda-partícula resulta finalmente que los haces son difractados. Las imágenes de campo claro (BF) revelan la estructura interna de la muestra y se obtienen seleccionando los electrones sin desviarse o con mínima desviación desde un volumen representativo del material. El contraste obtenido de estas imágenes depende del espesor, la densidad y los elementos atómicos de las diferentes zonas observadas. Las imágenes de campo oscuro (DF), se seleccionan los electrones que son dispersados al atravesar la muestra, bloqueando mediante la apertura de objetivo el haz directo (responsable de BF). Las zonas brillantes y oscuras permiten diferenciar zonas amorfas de zonas cristalinas como también la presencia en estructuras cristalinas.

La estructura, la morfología, el tamaño y los planos cristalinos fueron examinados bajo microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes y el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) se obtuvieron con los microscopios de transmisión JEOL 2010F y de alta resolución, JEOL ARM 200F y FEI TITAN G2 80-300. La información de las imágenes se obtuvo al realizar una Transformada Rápida de Fourier (FTT) sobre la imagen de transmisión de electrones de alta resolución (HR-TEM). Una máscara se aplicó al espectro resultante en orden de seleccionar una familia de planos en particular, así como su desplazamiento de campo asociado (correspondiente a una intensidad difusa alrededor de la región de Bragg). Mediante la herramienta de Transformada Inversa (IFTT), se consiguió una imagen donde se aisló una dirección cristalográfica en la partícula [227]. Se obtuvieron micrografías BF y DF que provienen de la selección de los electrones dispersados por el material y de la apertura requerida para tal imagen. Características composicionales de áreas fueron analizados mediante el detector EDS adjunto al TEM. Se obtuvieron imágenes SEM y TEM con el mismo equipo HITACHI SEM/STEM S5500. Imágenes BF y DF fueron realizadas simultáneamente por medio de un detector Duo-STEM. Asimismo, se realizó el sondeo de la composición química de los nanomateriales por EDS.

5.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El tamaño de partícula es un parámetro crítico en el procesamiento de materiales. En general, los nanopulvos mejoran las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas de cerámicas, metales sinterizados y de compuestos [228]. La microestructura fue examinada en el nanocompuesto 50NiO-50GDC tanto sintetizado como calcinado. Las micrografías de barrido electrónico fueron tomadas con equipo QEMSCAN QUANTA 650 y la identificación química elemental fue realizada con del detector de dispersión de energía de rayos X.

5.1.7 Dureza y Tenacidad (pastillas)

La dureza, H_v , es la resistencia a la formación de huellas localizadas en una superficie por un nanoindentador normalizado de una geometría determinada, (puntas de pirámides de diamante tipo Vickers), en unas condiciones también normalizadas [229] La microdureza puede ser determinada por la razón de la carga aplicada definida geométricamente vía la impresión (área proyectada de la Figura 5.6) dejada por el contacto del indentador con la superficie de la muestra usando la relación

$$H_v = 1854.4 \left(\frac{P}{d^2} \right) \text{ en GPa} \quad (5.24)$$

Donde H_v es la dureza Vickers en (GPa) sin grietas, P es la carga en (N) y d es la longitud diagonal de la indentación en (m).

Los polvos calcinados a 600°C por 2 horas fueron presionados uniaxialmente en pastillas con un espesor aproximado de 3 mm y con un diámetro de 10 mm y sinterizadas a 1350°C por 4 horas con una razón de calentamiento de 12.5°C/min asegurando pasar lo más rápido por zona crítica de contracción del NiO y del GDC respectivamente. Las muestras sinterizadas fueron cuidadosamente pulidas con pasta de diamante hasta producir un acabado tipo espejo. La dureza Vickers de las muestras pulidas fue medida a temperatura ambiente por el microdurómetro marca STRUERS. En los ensayos de indentación, la carga varió desde 980.7 mN a 19.61 N. El tiempo de indentación fue de 5 s. De seis a ocho indentaciones fueron realizadas para cada carga en todas las muestras. Las muestras seleccionadas fueron 70NiO-30GDC, 60NiO-40GDC y 50NiO-50GDC, respectivamente.

La tenacidad del material es una medida de la resistencia del material a la propagación de una grieta o al daño. La resistencia a la fractura fue determinado por la técnica de indentación usando el mismo instrumento con punta de diamante Vickers de 136° entre caras. Dada la

carga a la cual se genera la fractura en cada muestra como también las mediciones de las longitudes de las diagonales de la huella del indentador y las longitudes entre las grietas, permiten calcular el factor crítico de tensiones o tenacidad. La resistencia a la fractura (K_{IC}) se calculó con la fórmula de Evans et al. [230],

$$K_{IC} = 0.16H_V a^2 c^{-3/2} \text{ en } (MPa \cdot m^{1/2}) \quad (5.25)$$

con H_V la dureza Vickers, a y c son las longitudes de la semi-diagonal y de las grietas generadas por la indentación (ver Figura 5.6)

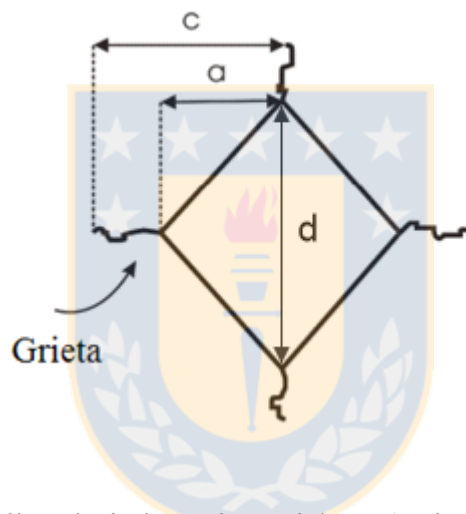


Figura 5.6. Marca o “huella” de indentación Vickers (resistencia a la fractura) (Fuente: Elaboración propia).

5.2 Moldeo acuoso en cinta de ánodos-soporte de NiO-GDC

La técnica de fabricación de un material policristalino generalmente involucra la consolidación y formado de un polvo fino seguido de un proceso de sinterizado para lograr la microestructura y las propiedades requeridas. En vista de lo anterior emerge la técnica de conformado en cinta para la producción de láminas delgadas de material cerámico en gran cantidad y a bajo coste, que pueden ser apiladas y laminadas en estructuras multicapas. Es un proceso estable, de operación continua, con un equipo simple, en donde la suspensión

cerámica es extendida sobre una superficie plana, en lugar de ser vertida en un molde. Es un proceso de formación de una película o cinta de espesor controlado cuando una suspensión fluye bajo una cuchilla (ver Figura 5.7). De acuerdo a la naturaleza del solvente en el slurry, la técnica puede ser dividida acuosa y no-acuosa. Aunque la primera tiene la ventaja de fácil dispersión del polvo precursor y rápida evaporación del solvente, la cual es importante en la consecución de un apropiado slurry para un proceso de moldeo continuo. La mayor diferencia entre moldeo no-acuoso y acuoso está referida a que este último es mucho más sensitivo a perturbaciones en el procedimiento [231]. El slurry acuoso tiene baja tolerancia ante los menores cambios en las condiciones de secado, composiciones de partida y/o control en el espesor de la cinta. La producción de cintas uniformes y libres de grietas, se consiguen si y solo si cuando todas las variables son extremadamente vigiladas y bien controladas.

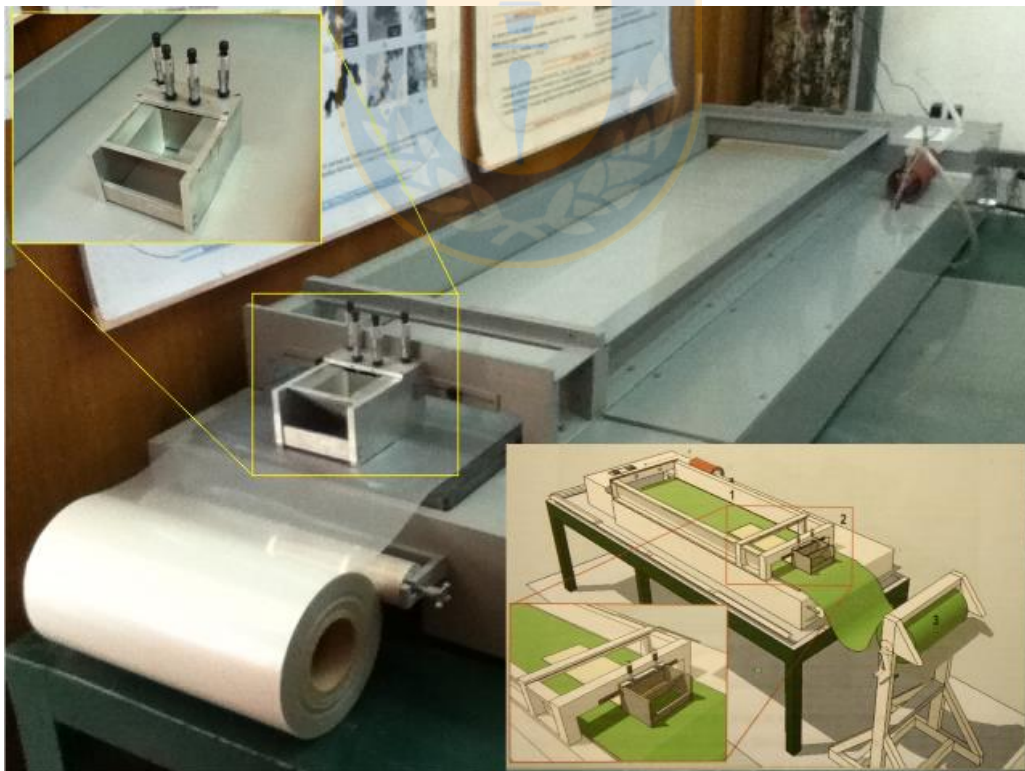


Figura 5.7. Máquina para moldeo en cinta usada en el laboratorio (Fuente: Elaboración propia).

El moldeo acuoso ha recibido enorme atención por sus características: medio ambiente-amigable y costo-efectivo. Por tanto, formulaciones del slurry usando agua como solvente ha crecido con rapidez en la literatura científica. Sin embargo, los problemas con el uso de agua en el slurry son: el fraguado de la suspensión debido a la inestabilidad del pH, formación de espuma en la molienda y mezclado, polimerización prematura, formación durante el de-airado, formación de grietas durante el secado, fragilidad de la cinta, excesivo fraguado en el proceso de secado, pobre calidad de la superficie de la cinta expuesta al aire, marcas de agua y espacios vacíos, trazas de estrés sobre la cinta en su remoción de la película sustrato y formación de grietas en el proceso de sinterización [232].

Un slurry consiste de un polvo cerámico en un solvente, con la adición de dispersantes, plastificantes y aglutinantes que es moldeado en una superficie móvil o estacionaria. En general, las reglas que se infieren para el moldeo del slurry están: 1) la razón entre los componentes orgánicos y el polvo debe ser tan baja como sea posible; 2) la cantidad de solvente ser fijada al mínimo para mantener una homogeneidad en el slurry y reducir el riesgo de formación de defectos; 3) la cantidad de dispersante debe ser el mínimo necesario para asegurar la estabilidad del slurry; 4) la razón entre el plastificante y el aglutinante debe ser ajustada para hacer la cinta, flexible, resistente, manejable y fácil de liberar de la superficie de soporte.

De acuerdo a Hotza et al. [233], una buena caracterización de los polvos precursores es necesaria para incrementar la confiabilidad en el procesamiento y en particular con el moldeo acuoso en cinta. Para alcanzar un efectivo empaquetamiento de las partículas, el polvo precursor debe tener un tamaño de partícula pequeño. Sin embargo pequeño tamaño de partícula implica altas superficies específicas, la cual no es muy conveniente porque se

producen intensas contracciones en la cinta, asimismo se requieren altas concentraciones de aditivos [234]. En esta etapa de la ruta de fabricación, la cinta en “verde” es calentada para producir la microestructura deseada. Los cambios que ocurren en este lapso pueden ser muy complejos, dependiendo de la naturaleza de los polvos precursores. En el NiO-GDC, la fuerza motriz para la sinterización es la minimización de la energía libre superficial de las masas consolidadas de partículas de cada fase de forma individual.

En la Figura 5.8 todo el proceso se reúne en pasos consecutivos. El primero y probablemente el más importante es la fabricación del slurry con el polvo en consideración formulado previamente, se calcina y se macera para alcanzar un compuesto fino. Aditivos orgánicos y/o inorgánicos son adicionados al polvo para formar el slurry. El slurry es entonces mezclado y triturado mayormente en el molino de bolas para asegurar la homogenización y destrucción de los aglomerados. La suspensión es de-aireada usualmente con bombas de vacío. Así es como el slurry se dispone para su conformado en una cinta en “verde” con control de espesor por medio de la cuchilla(s) del Doctor Blade. La relación entre la muestra en “verde” y la sinterizada depende de las propiedades del slurry y del grado de libertad del sistema cuando la muestra se contrae en el momento de secado y durante la sinterización, lo que a su vez depende de numerosos parámetros intrínsecos (es decir, aquellos que son tomados de las curvas dilatométricas, naturaleza del polvo, tamaño, composición y formulación del slurry, temperatura, rampa y duración de la sinterización) como también de los parámetros extrínsecos de los sustratos en el secado (película transportadora de la máquina de moldeo en cinta) o del porta muestras para su sinterizado, que pueden conducir a la fricción y el desgaste al inhibir la contracción radial, aumentando el nivel de contracción vertical y longitudinal.

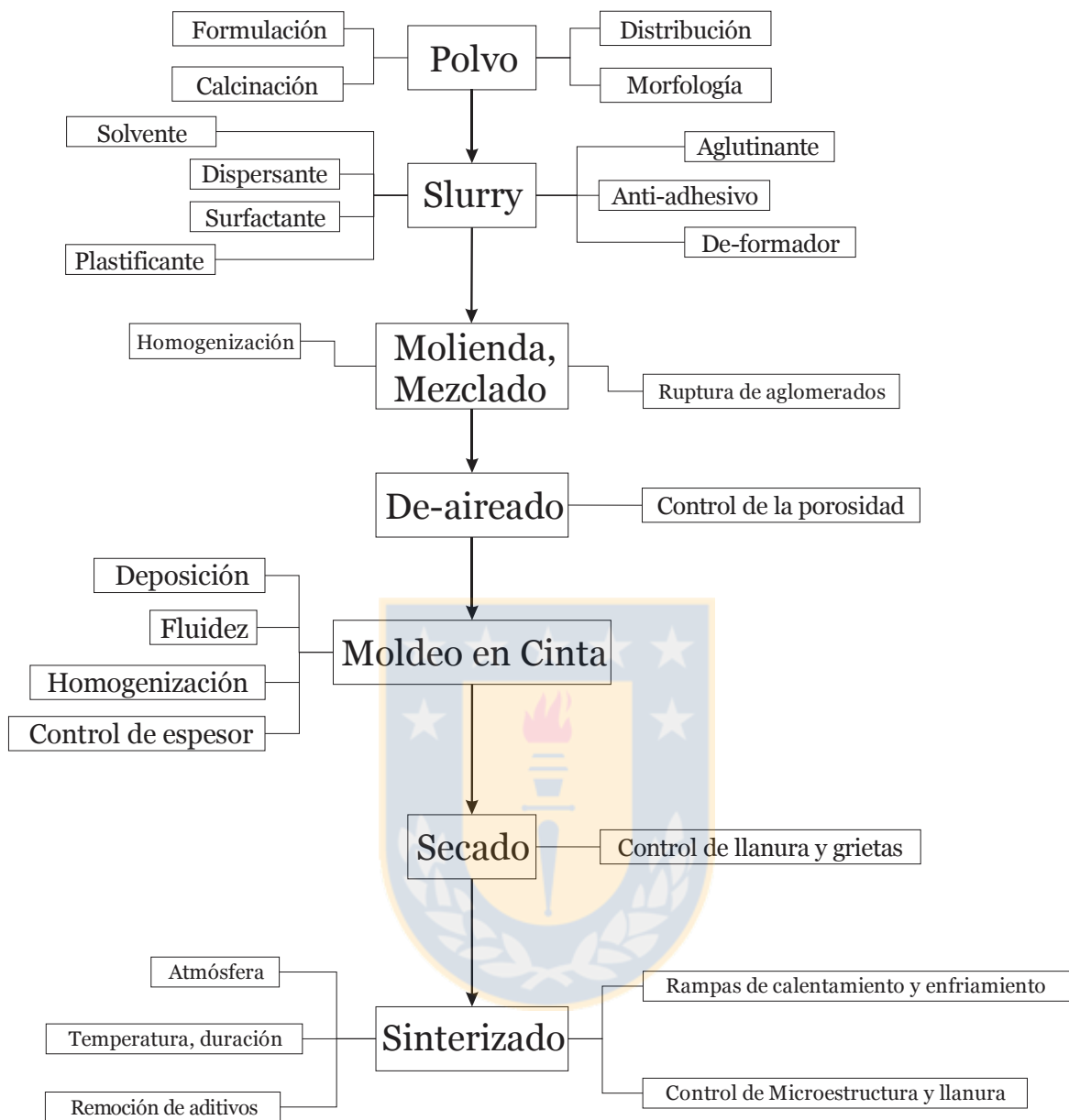


Figura 5.8. Diagrama de flujo para un conformado acuoso y no-acuoso (Fuente: Elaboración propia).

5.2.1 Ánodos de NiO-GDC por moldeo acuoso en cinta

Para la fabricación de ánodos como soporte plano para SOFCs con estequiometría 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC, se adoptó la formulación según experiencia de Fu et al. (2009) [86], para el conformado plano de ánodos como sustrato de Ni-GDC a partir

de polvos de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC, Nextech, US) y NiO (J.T. Baker, US) mezclados con una razón de peso de 35:65 en un molino de bolas. El equilibrio donde converge el comportamiento con las mejores propiedades percolativas, mecánicas, y eléctricas del NiO-GDC como electrodo anódico ocurre para 65NiO-35GDC o 60NiO-40GDC [86,235,236], respectivamente.

La optimización de Fu et al. [86] de la suspensión cerámica-metálica 65NiO-35GDC esta resumida en la Tabla 5.1.

<i>Químicos</i>	<i>Función</i>	<i>% peso</i>
NiO	Fase electrónica	35.75
GDC	Fase iónica	19.25
PAA (Acido Poli-acrílico)	Dispersante	1.5
PVA (Alcohol Poli-vinílico 88% parcialmente hidrolizado)	Aglutinante	4.5
PEG 400 (Poli-etilenglicol)	Plastificante	1.35
Glicerol	Anti-adhesivo	1.35
Agua desionizada	Solvente	36.1
2,4,7,9 tetrametil-5 decino 4, 7-diol etoxilado	Surfactante	0.1
Octanol	deformador	0.1

Tabla 5.1. Formula de slurry para un ánodo sustrato de NiO-GDC (Fuente: [86]).

No existe una sola teoría unificada que explique todas las características observadas en los slurries que permitan anticipar su comportamiento para modificar los parámetros de manera eficaz. Desafortunadamente tal teoría permitiría elegir ingredientes y controlar procesos

fisicoquímicos sobre una base científica en lugar del ensayo-error. No obstante, investigaciones alrededor de los mecanismos de formación tanto del slurry y de su conformado han demostrado ser controlados por procesos de difusión controlada.

Se conservó la receta (Tabla 5.1) fijando el porcentaje de dispersante y de aglutinante hasta encontrar de manera empírica una relación de ajuste para las tres composiciones de slurry con características apropiadas para el conformado en cinta. Los cambios en los slurries bajo estudio se presentan resumidos según su composición en la Tabla 5.2.

<i>Ingrediente</i>	<i>% peso</i>		
	<i>50NiO-50GDC</i>	<i>65NiO-35GDC</i>	<i>80NiO-20GDC</i>
NiO	20.88	31.03	41.14
GDC	20.88	16.71	10.28
PAA	1.5	1.5	1.5
PVA	4.5	4.5	4.5
PEG 400	3.84	4.39	4.73
Glicerol	3.84	4.39	4.73
2,4,7,9 tetrametil-5 decino 4, 7-diol etoxilado	0.16	0.19	0.20
Octanol	0.26	0.29	0.32
Agua	43.85	36.96	32.56

Tabla 5.2. Ajustes a la formula optimizada para la obtención de slurries con composiciones 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).

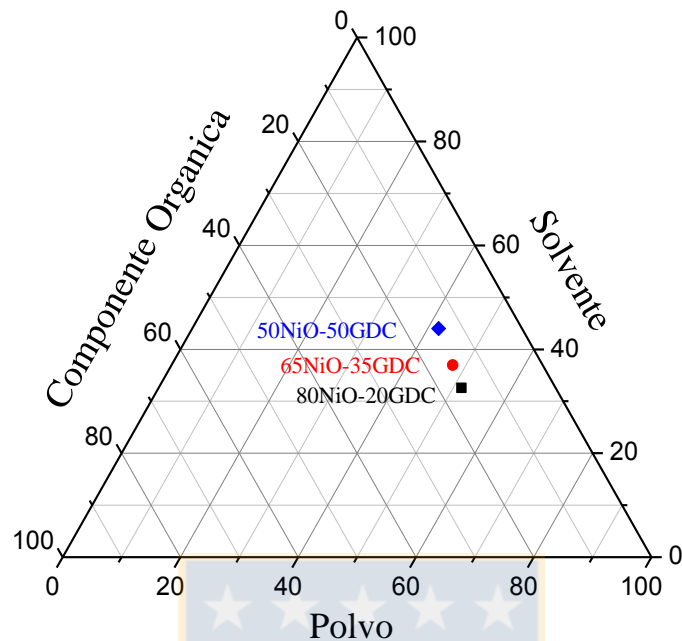


Figura 5.9. Formulaciones de los slurries acuosos para 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).

En la Figura 5.9 es un resumen visual del diagrama ternario que muestra las diferentes composiciones de los slurries obtenidos para su moldeo en cinta.

Los materiales para empezar son: polvos de $x\text{NiO} - (1-x)\text{GDC}$ con $x = 0.5, 0.65$ y 0.8 sintetizados SCS y posteriormente calcinados a 600°C , PAA de 1800 g/mol (Sigma Aldrich), PEG de $380\text{-}420\text{ g/mol}$ (Sigma Aldrich), PVA soluble en agua caliente y completamente hidrolizado (Sigma Aldrich P1763-250G), Glicerol de 92 g/mol (Sigma Aldrich), 2,4,7,9 tetrametil-5 decino 4, 7-diol etoxilado de $670\text{-}700\text{ g/mol}$ (Sigma Aldrich), Octanol anhidro $\geq 99\%$ (Sigma Aldrich), agua desionizada para la solución dispersante y agua desionizada con pH 9 o 10 para la solución aglutinante. Cabe mencionar que la receta según Fu et al. [86] para la obtención del slurry con 40 g de polvo de 65NiO-35GDC corresponde a la preparación en nuestro laboratorio de un slurry con 40 g de 50NiO-50GDC estequiométrico.

El proceso de moldeo en cinta acuoso fue realizado a través de varias etapas. Inicialmente se aseguró un polvo calcinado extrafino con una pre-molienda de 1 hora (ver Figura 5.10). El efecto cascada de las bolas de zirconio de 5 mm de diámetro, se consiguió a 150 rpm dentro de un contenedor cilíndrico con tapa de 250 cm³ (ver recuadro internos de la Figura 5.10). El primer paso para la preparación del slurry es la dispersión por molienda. Para ello se disolvió (con agitador magnético en 1 h a 400 rpm) previamente cantidad de PAA en agua desionizada con pH 9 o 10 según receta (ver Tabla 5.1). Durante la primera etapa de la molienda/mezclado (Figura 5.37a), los ingredientes que se añaden al molino son: la polvo de $x\text{NiO}(1-x)\text{GDC}$ y la solución agua+ PAA y se dispone a rotar por 18 horas a 150 rpm.



Figura 5.10. Molino de bolas (máquina de giro Wisemix Ball Mill®), en el recuadro un esquema con ampliación del contenedor con bolas de zirconio (Fuente: Elaboración propia).

Esta etapa fue apoyada de manera espontánea con sacudidos (tipo jarra coctelera) por 5 minutos aproximadamente (Figura 5.11a). Al término se destapó el contenedor para romper grandes aglomeraciones de material+bolas de zirconio y remover material adherido en la pared debido a la acción de fuerzas centrípetas (Figura 5.11b), con el ánimo de aprovechar y

dispersar todo el material. La experiencia demostró que largos periodos de molienda/mezclado permiten la re-aglomeración del material. Es así como se obtuvo un material pastoso con algunos cúmulos endurecidos por el secado dado al tiempo y a la rapidez de rotación (Figura 5.11c). De lo anterior es mandatorio seguir un orden de mezclado y adición de los ingredientes en la formulación ya que es crítica para el éxito del slurry. De hecho para deshacer los cúmulos y por ende homogenizar el material en proceso se evita inicialmente el uso del aglutinante (Figura 5.11d). Adicionalmente, cabe señalar que el aglutinante usado es más soluble en el plastificante que en el material que viene del proceso de dispersión. Con todo lo anterior, se propuso añadir primero: el deformador, el surfactante, el anti-adhesivo y del plastificante; para cumplir con los objetivos, se dejó en molienda/mezclado por 3 horas; Finalmente, se incorporó la matriz polimérica o solución aglutinante a la molienda/mezclado por 24 horas a 200 rpm (Figura 5.11e). A falta de 2 horas para terminar con el procedimiento anterior, se procedió a disminuir la rapidez de giro de la molienda/mezclado a 50 rpm con el propósito de remover las burbujas que se generaron durante todo el proceso (Figura 5.11f).



Figura 5.11. Etapas del proceso del moldeo en cinta con polvos precursores de NiO-GDC en a) Resultado de la dispersión inicial por molinda sin sacudidos, b) Resultado de la dispersión apoyada con técnica “jarra coctelera”, c) Resultado de frecuentes y espontáneos sacudidos + molino de bolas, d) Resultado a cabo de las 18 horas de molinda, e) Adición de la solución

aglutinante, f) Resultado de la molienda/mezclado después de 22 horas en molino de bolas, g) Resultado después de 2 horas a 50 rpm con eliminación de burbujas, h) Tamizado del slurry, i) Moldeo en cinta del slurry, j) Obtención de la cinta en “verde” después del secado a temperatura ambiente (Fuente: Elaboración propia).

En la Figura 5.11g se observa un slurry con adecuada apariencia viscosa, homogénea y pocas burbujas para su moldeo en cinta. El tamizado separó las bolas de zirconio y alejó el riesgo de la no-uniformidad del slurry (Figura 5.11h) al filtrar los aglomerados no disueltos y/o contaminantes. Para su moldeo final, se utilizó un Doctor Blade de dos cuchillas con forma cuadrada en el fondo (ver Figura 5.12), con un reservorio de volumen reducido mediante tabiques de acrílico (ver recuadro interno de la Figura 5.12). Se depositó el slurry en el reservorio con extremo cuidado para no generar flujos turbulentos ni burbujas extra en la suspensión. El resultado final se puede observar de un recipiente conformado en cinta 50NiO-50GDC en la Figura 5.11i y en la Figura y 5.11j, la cinta en verde después del secado al aire durante la noche.

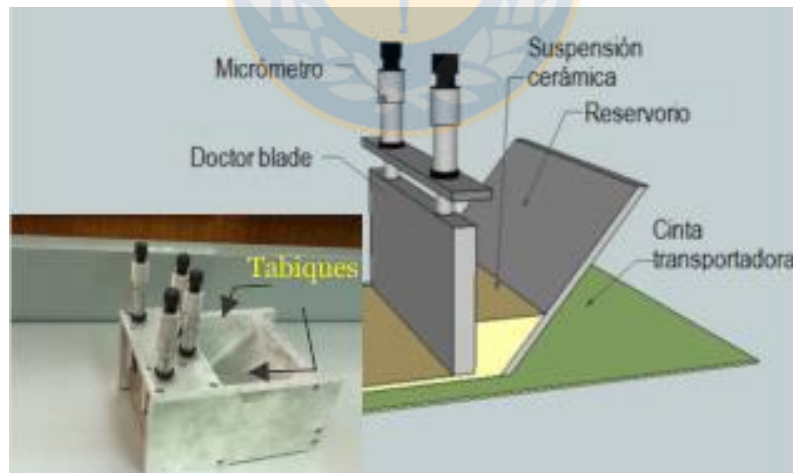


Figura 5.12. Esquema de un dispositivo Doctor Blade de una-cuchilla y en el recuadro una foto de un Doctor Blade de doble-cuchilla usado en el laboratorio con reservorio reducido por tabiques plásticos (Fuente: Elaboración propia).

De esta manera, se obtuvieron cintas apropiadas con amplia extensión útil para estudio. Para conseguir ánodos planos, se ubicaron las muestras en verde entre placas de alúmina de la

misma forma y tamaño (ver Figura 6.35). Finalmente, el esquema de temperaturas, etapas y rampas de calentamiento durante el sinterizado (ver Figura 5.14) fue programado con base en las propiedades de expansión térmica del NiO-GDC.

5.2.2 Caracterización de ánodos

5.2.2.1 Microestructura ánodos-soporte

A veces es útil distinguir entre las propiedades intrínsecas de un material y las propiedades que dependen de la microestructura. Las propiedades intrínsecas están determinadas por la estructura a escala atómica y son propiedades que no son susceptibles a cambios significativos por modificación de la microestructura, propiedades tales como el punto de fusión, el módulo de elasticidad, el coeficiente de expansión térmica y si el material es quebradizo, magnético, ferroeléctrico o semiconductor. Por el contrario, muchas de las propiedades críticas para las aplicaciones de la ingeniería de materiales son fuertemente dependientes de la microestructura, como por ejemplo, la resistencia mecánica, la constante dieléctrica y la conductividad eléctrica. Las propiedades intrínsecas deben ser consideradas a momento de seleccionar los materiales. El rol de proceso de fabricación es producir microestructuras con esperadas propiedades ingenieriles (ver Figura 5.13).

En la etapa de sinterización, la minimización de la energía libre superficial puede ser alcanzada mediante procesos de difusión atómica que conducen a la densificación de la cinta (por transporte de la materia desde el interior de los granos hacia los poros) o por engrosamiento de la microestructura (mediante reordenamiento de la materia entre diferentes partes de las superficies de los poros sin conducir realmente a una disminución del volumen de poro) [232].

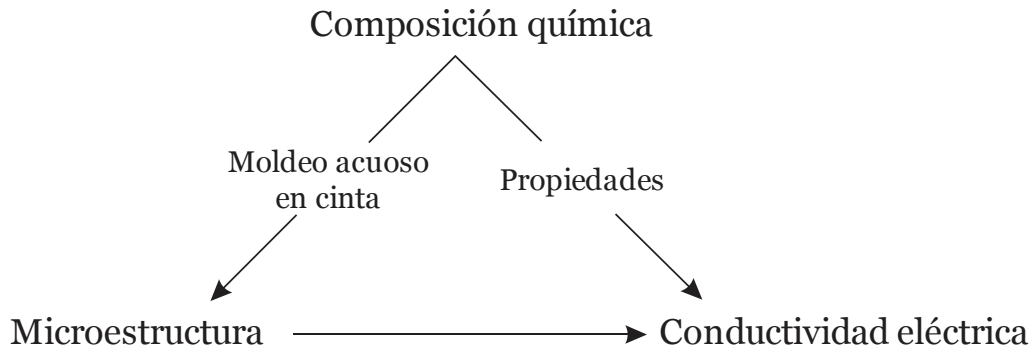


Figura 5.13. Relaciones importantes en la fabricación (Fuente: Elaboración propia).

El programa de temperaturas, etapas y rampas de calentamiento para sinterizado (ver Figura 5.14) de las muestras bajo estudio se basó en el análisis del comportamiento dilatométrico de los mismos realizado por [66,73,237]. El desarrollo del plan de sinterización ocupa una velocidad de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para el primer paso hasta los 600°C con el objetivo de minimizar la posibilidad de agrietamiento en los ánodos por la evaporación de cada uno de los componentes orgánicos en durante este rango de temperaturas. El siguiente paso a $12.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ es vertiginoso para que nanocompuesto porque busca pasar rápidamente por la región donde ocurre la mayor contracción de cada una de las fases. De esta manera se evita que la diferencia en los valores de expansión térmica del NiO y del GDC sea relevante individualmente en el sinterizado del nanocompuesto. En el enfriamiento, la razón de cambio de la temperatura fue baja ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para asegurar la estabilidad de ánodo sin pliegues ni grietas.

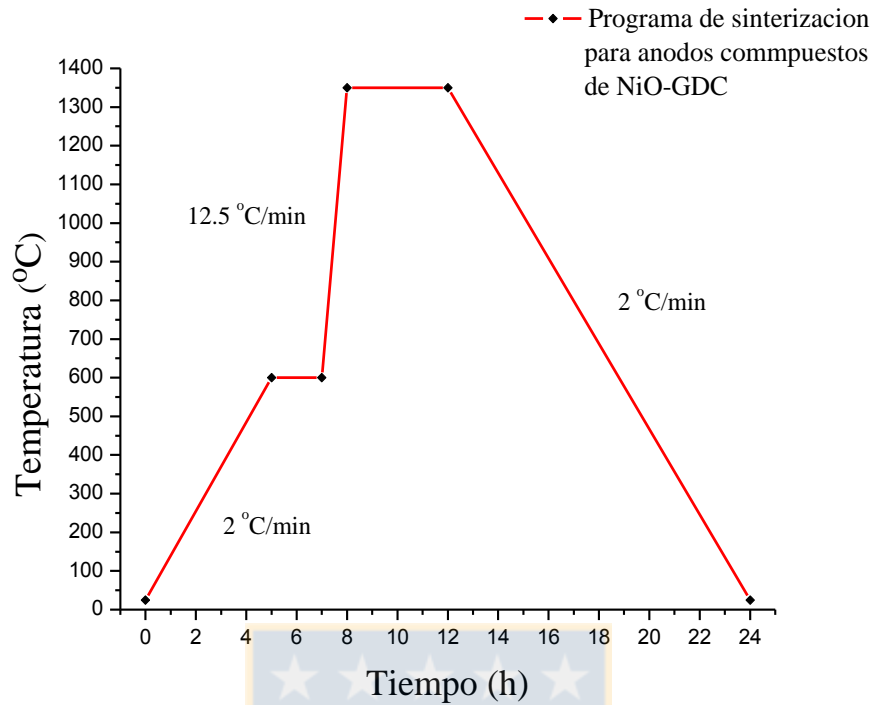


Figura 5.14. Esquema del programa de sinterización utilizado para las muestras con composición 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).

Ensayos de reducción a temperatura programada para nanocompuestos NiO-GDC realizados por Marrero-Jerez et al. [82], revelaron una temperatura de 500°C para que la reducción tome lugar.

La microestructura fue examinada en ánodos con estequiometría propuesta para estudio: 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC sinterizados a 1350°C. Estos mismos fueron reducidos con un flujo de 40 ml/min de gases con 10% de H₂ y 90% de N₂ por 3 horas a 500°C (ver Figura 5.15). Las micrografías de barrido electrónico (tanto con electrones secundarios SE como con electrones retrodispersados BSE) fueron tomadas con equipo Vega II LSH SEM TESCAN y HITACHI SEM 1510.

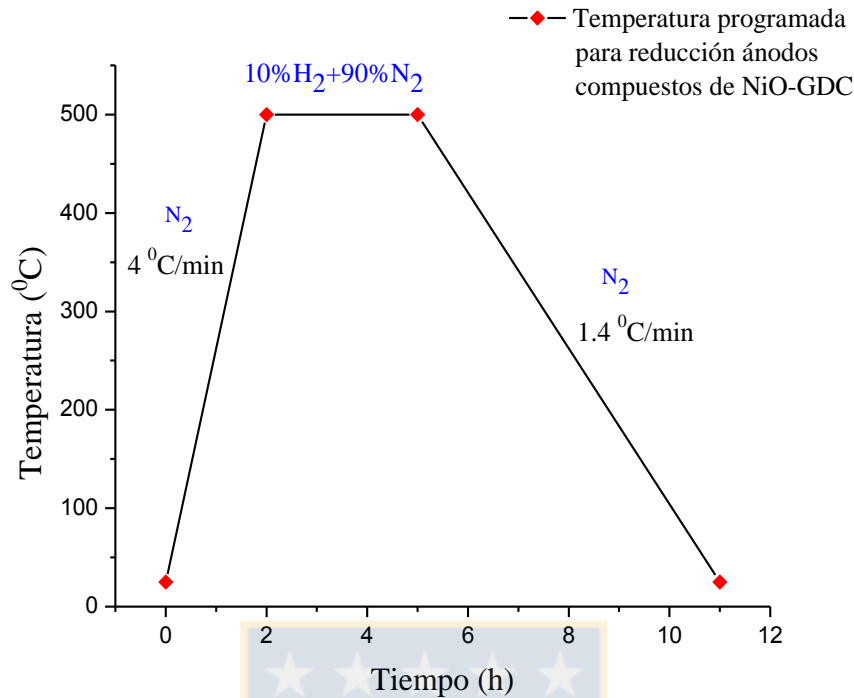


Figura 5.15. Programa de temperatura seguido para la reducción de ánodos de 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).

Sobre la base del mecanismo de reacción global, hay algunos requerimientos básicos de la microestructura del NiO-GDC; Primero, debe haber suficiente porosidad para el transporte de gases. Segundo la conectividad debe ser continua dentro de la fase GDC y la fase NiO para facilitar el movimiento iónico y electrónico, respectivamente. Tercero, la microestructura debe ser optimizada para garantizar regiones de alta densidad de TPBs para facilitar las reacciones. Del examen de la microestructura mediante las micrografías de barrido electrónico, se advierte el éxito de lograr suficiente porosidad e interconectividad entre granos en los ánodos fabricados por moldeo acuoso en cinta.

5.2.2.2 Conductividad eléctrica de ánodos-soporte

Existen relaciones importantes entre la conductividad eléctrica efectiva del electrodo compuesto y la microestructura del electrodo, incluyendo la composición, la porosidad, la

relación de tamaño de partícula de los componentes de los materiales de partida y su distribución, condiciones atmosféricas y de temperatura para la densificación y la reducción etc. El tamaño de partícula influye en la distribución de las fases y en el umbral de percolación (el umbral de percolación de esferas aleatoriamente distribuidas en un espacio tridimensional es 33%, es decir, una tercera parte del volumen [238]). En general, pequeñas partículas tienden a agruparse alrededor de las partículas grandes para formar un camino continuo. Por lo tanto, cabe esperar una conductividad eléctrica alta para el caso de pequeños tamaños de partícula de NiO comparados con las partículas de GDC. Por el contrario, pequeños tamaños de partícula del GDC alrededor de las partículas metálicas, producen un efecto generalizado de apantallamiento eléctrico en el electrodo. Como se ha mencionado antes, la conductividad efectiva a través del electrodo puede separarse en contribuciones a la conductividad desde intra-partícula e inter-partícula. De hecho, la conductividad neta se determina como el resultado de las resistencias efectivas que se agregan en serie.

En el método de las cuatro puntas consiste en hacer pasar a través de un material plano una corriente entre dos puntos equidistantes y se mide el voltaje entre otros dos puntos equidistantes y separados tres veces más comparado con los puntos de aplicación de corriente. Esta configuración simplifica los cálculos de la ecuación para la obtención de la diferencia de potencial que es proporcional a la resistividad del material, la geometría y el espesor de la muestra.

La expresión para la resistividad eléctrica cuando para contactos que están equidistantes es

$$\rho_{el} = \left(\frac{t \cdot \pi}{\ln 2} \right) \frac{\Delta V}{I} \quad (5.26)$$

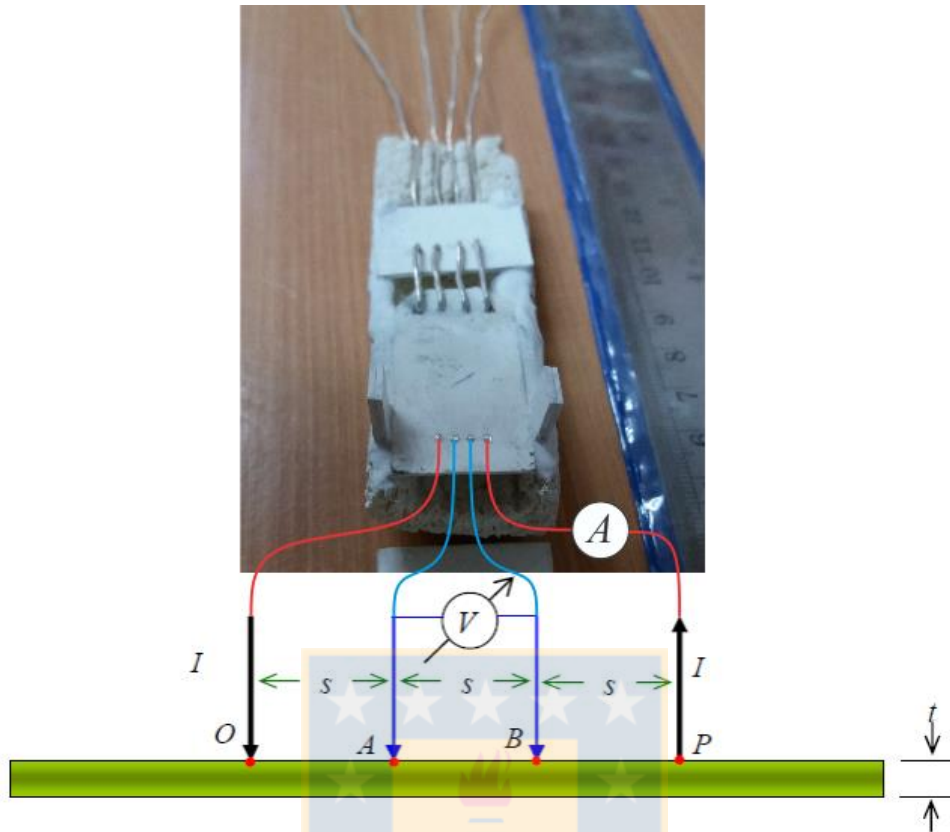


Figura 5.16. Portamuestras con un esquema representativo de las cuatro puntas separadas por la misma distancia s sobre una muestra plana de espesor t con $s \gg t$ (Fuente: Elaboración propia).

Es un método no destructivo que permite medir la resistividad en términos de una resistencia equivalente.

En la Figura 5.16 se muestra el diseño del portamuestras para la medición de la conductividad en DC para los ánodos planos. El montaje sirvió para mantener las condiciones geométricas (es decir, $s \gg t$) y de garantía como método no destructivo para medir la conductividad. Se fabricó el dispositivo con alúmina y los alambres de plata como electrodos puntiagudos se conectaron a los ánodos mediante de pasta de plata. Se llevó a cabo el montaje de circuito DC del portamuestra+ánodo como resistencia de carga ante una fuente de corriente variable con un voltímetro y un amperímetro conectados en paralelo y en serie, respectivamente

(Figura 5.17a). El portamuestra+ánodo se mantuvo en el centro del horno tubular LENTON LTF 1200 durante la escala de temperatura (ver Figura 5.17b y Figura 5.17c)

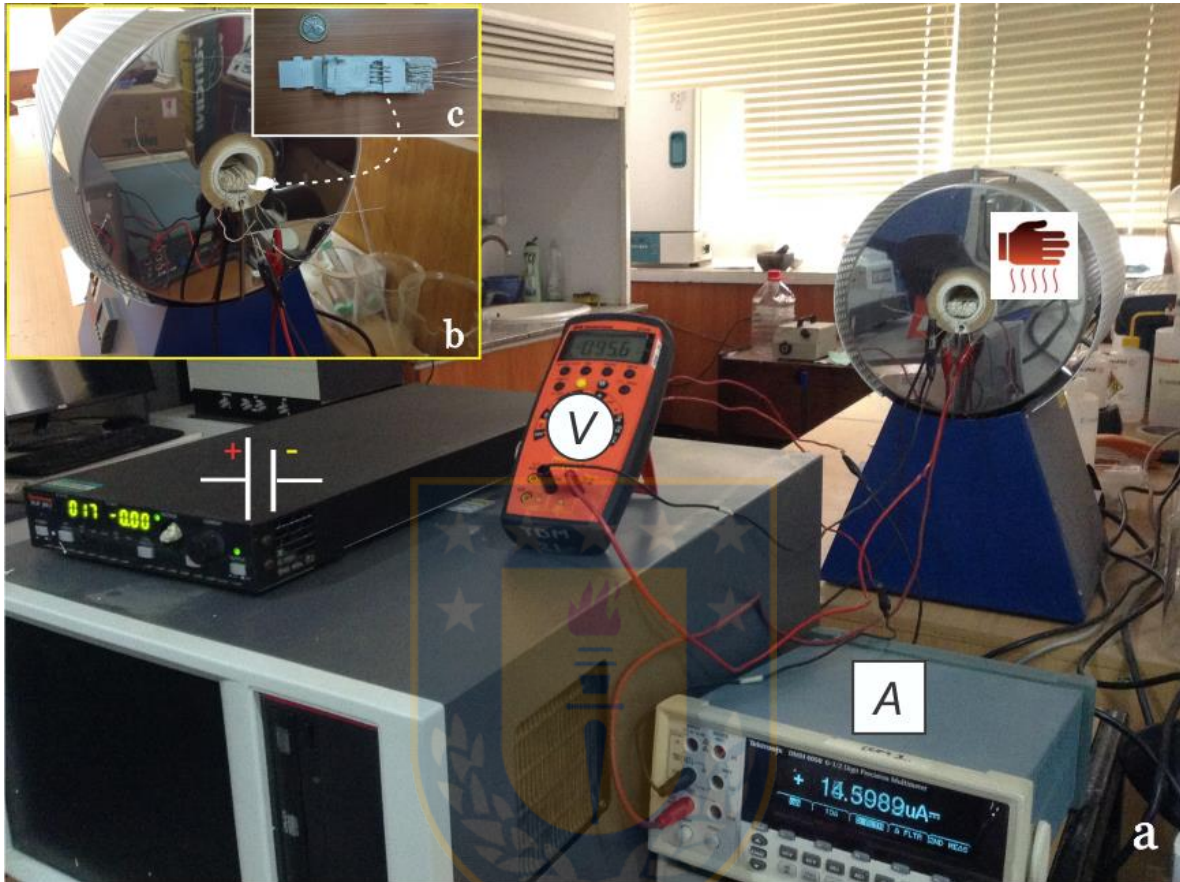


Figura 5.17. Montaje experimental: a) medición de conductividad por medio del método de las 4-Puntas DC, b) Horno tubular con el portamuestras+ánodo y c) portamuestras+ánodo (Fuente: Elaboración propia).

Capítulo 6

Resultados y discusión

6.1 Generalidades

Las características físicas y químicas de polvos son altamente responsables de las propiedades físicas y químicas del producto sintetizado final desde esos polvos [239]. Se ha demostrado virtualmente en todos los cerámicos, la dependencia de las propiedades del producto final sobre la naturaleza del polvo precursor particularmente en propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas [240]. Por lo tanto, en orden de mantener o modificar las propiedades deseadas de un material dado es necesario tener cuan detallado como sea posible las caracterizaciones de los polvos iniciales. Esto es verdad especialmente para un moldeo en cinta [12].

Usualmente, los cermets Ni/GDC son preparados por el método de mezcla mecánica de polvos precursores de NiO y de GDC, se sinterizan y luego se reducen. En general, la reducción del NiO se lleva a cabo in situ o durante su primera puesta en marcha. A pesar de ser simple y que permite el control exacto de la composición, este método convencional depende en gran medida de las características de los polvos de partida y de la ruta de procesamiento. Como resultado, la distribución de elementos no es uniforme, produciendo microestructuras no homogéneas que por ende desembocan en un ánodo de bajo rendimiento. El engrosamiento de los granos debido a la sinterización es un problema importante ya que conduce a la disminución de las TPBs y a la pérdida en conjunto del rendimiento. No obstante este problema puede ser resuelto con el uso de nanopulvos con una distribución fina y homogénea dentro de la matriz cerámica de GDC. La técnica SCS garantiza la calidad en la obtención de los nanopulvos con características importantes como forma, tamaño, extensión

de la aglomeración, y pureza que conducen a una alta dispersión con uniformidad en la fabricación de las componentes SOFCs.

6.2 Caracterización estructural

6.2.1 Identificación de fases

El XPHS es un primer paso para confirmar la naturaleza policristalina a escala nanométrica tanto para polvos sintetizados como calcinados. Con respecto a la ruta de síntesis y a la temperatura de calcinación, los polvos mostraron la imperceptible presencia de carbono, nitrógeno e hidrógeno. En definitiva, durante el proceso de calcinación todos los residuos provenientes de la combustión fueron eliminados. Asimismo, este tratamiento térmico promovió la completa oxidación del níquel [241].

Los perfiles DRX de los nanopolvos $x\text{NiO}-(1-x)\text{GDC}$ (Figura 6.1 y Figura 6.2) fueron identificados con los estándares JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Las fases cúbicas de óxido de níquel (78-0423), óxido de cerio dopado con gadolinio (75-0161) y níquel metálico (87-0712) pertenecen al grupo espacial Fm-3m. Se obtuvieron fases cristalinas bien diferenciadas de NiO y GDC y Ni, lo cual indica que no hubo solución sólida entre ellas. Las fases de NiO y GDC se mantuvieron después de la calcinación sin nuevos picos de difracción (Figura 6.2).

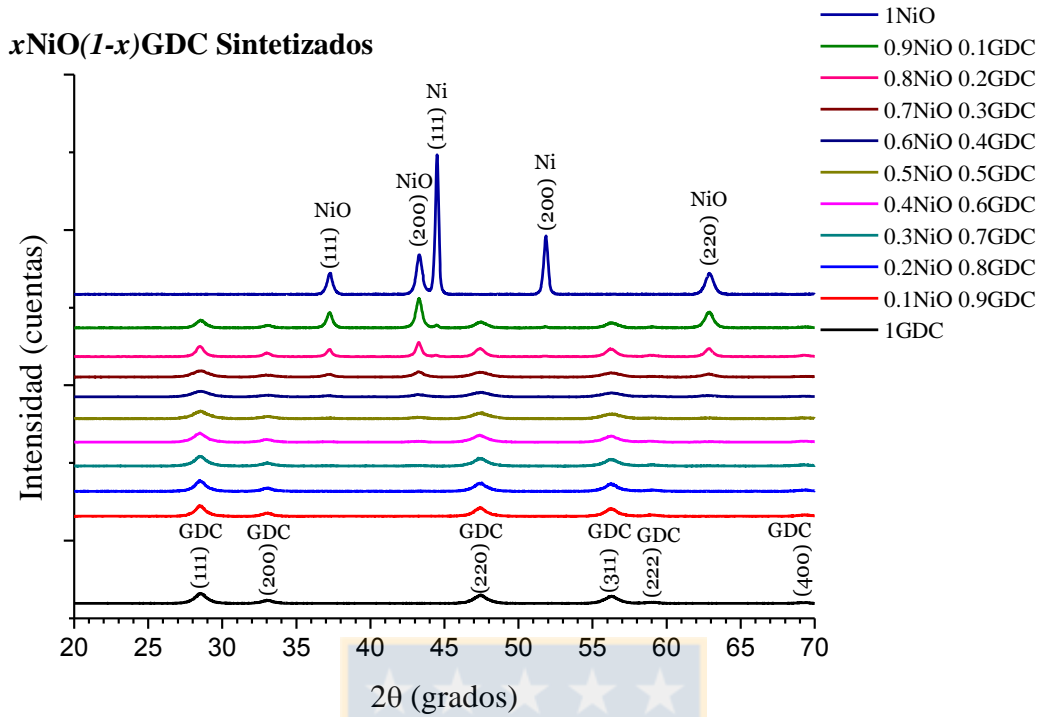


Figura 6.1. Perfiles experimentales DRX de las muestras sintetizadas (Fuente: Elaboración propia).

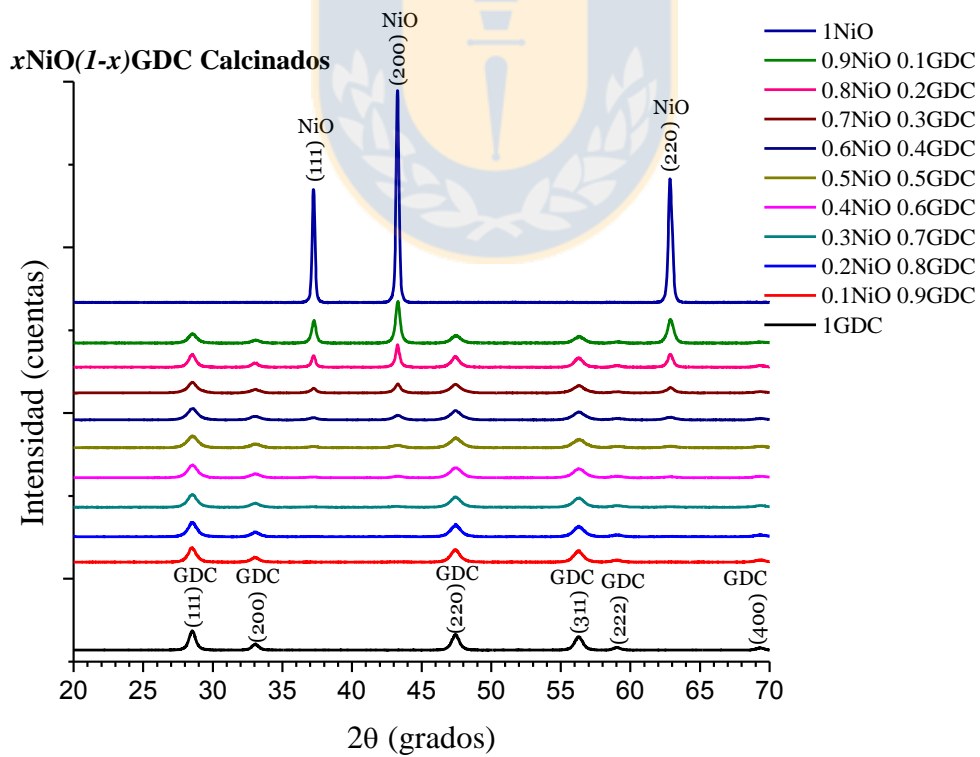


Figura 6.2. Perfiles experimentales DRX de las muestras calcinadas (Fuente: Elaboración propia).

6.2.2 Crecimiento de las fases

Las propiedades químicas y físicas de los nanocristales dependen fuertemente de las superficies cristalográficas, y el proceso de ordenación se da como consecuencia de la minimización de la energía libre del sistema. El crecimiento espontáneo depende de dos términos en el cambio de energía libre durante su proceso: el cambio de la energía libre volumétrica (término con signo negativo que promueve el proceso) y la tensión superficial γ (término con signo positivo que lo inhibe). Basado en el problema clásico de Madelung, es decir, la divergencia asociada con r^{-1} en el potencial de Coulomb de sistemas condensados, la solución dipolar para la construcción de superficies en el NiO es la relación $\gamma_{(100)} < \gamma_{(110)} < \gamma_{(111)}$ [242,243]. De la minimización de la energía, el crecimiento preferencial se lleva a cabo en el plano (100). De los difractogramas (ver Figura 6.1 y Figura 6.2) se observa que para la familia de planos equivalentes (200) la “fuerza” inhibidora es menor en comparación con los planos (110) y (111).

Considerando la construcción de las superficies en el GDC como una estructura tipo fluorita con la misma base de solución, la superficie de crecimiento (111) es energéticamente favorable. Asimismo, esta puede ser vista como la separación de dos planos adyacentes con terminación anión. En esta estructura, los planos están cargados aunque con momento dipolar neto perpendicular a la superficie igual a cero. La superficie (110) es neutral y con baja energía aun cuando los cálculos indican que su energía superficial es mayor en comparación a la correspondiente superficie (111) (ver Figura 6.1 y Figura 6.2) [244].

El incremento de la intensidad del pico, acompañado con la disminución de su anchura, es un indicador del crecimiento del cristalito por calcinación (levemente perceptible a ojo debido a las escalas de la Figura 6.1 y Figura 6.2). El tratamiento térmico es un importante

paso en la formación de una estructura, porque las condiciones de esta etapa no solo determinan su forma definitiva, sino que también aseguran una alta dispersión del material formado [245]. Es así como, a temperaturas de calcinación de 500°C a 800°C, las condiciones para el crecimiento cristalográfico optimizan la tasa de reacción en el plano (100) del NiO, en contraste con lo que ocurre en los planos (110) y (111) [246]. La aparición de la fase del níquel metálico confirma que una atmosfera reductora fue producida localmente durante la combustión. Es indiscutible que el Ni metálico desaparece en forma de NiO, y en consecuencia es natural el aumento observado en la intensidad de los picos de NiO. En efecto, las superficies cristalográficas desempeñan un rol importante cuando el Ni migra y se difunde a temperaturas de calcinación. Atkinson et al. (1978) [241] demostraron que una de las maneras preferenciales de migración a 600°C es la difusión a lo largo de las fronteras de grano.

6.2.3 Ajuste Voigt, Pseudo-Voigt y Pearson VII

En el análisis del ensanchamiento de líneas, la generalización de la aproximación en ajustes lorentzianos y gaussianos se ha justificado experimentalmente [247]. Por lo tanto, si no se asume con convicción un ajuste matemático para el perfil del pico de difracción, una convolución de funciones $[L]$ y $[G]$ es la mejor manera de describir la estructura del pico [198,223,248]. La estructura matemática de β permite aproximar el perfil del patrón de difracción a funciones analíticas $[L]$ y $[G]$.

La distribución PVII es una función que varía de $[G]$ (ancha hacia la punta y estrecha hacia la base) a $[L]$ (opuesto a la Gaussiana) con la selección de un parámetro m de acomodo a la forma del perfil de difracción con cada pico [202,206]. Cabe anotar que, la Voigt (V), la pseudo-Voigt (pV) y la PVII, ofrecen descripciones aproximadas con el mismo grado de

precisión a la forma de los picos [208,214]. No obstante, PVII no confiere la posibilidad de resolver (analíticamente) la convolución de funciones $[L]$ y $[G]$. Asimismo, aunque brinda alta confiabilidad en el ajuste, no es una función de V que permita extraer la información física estructural.

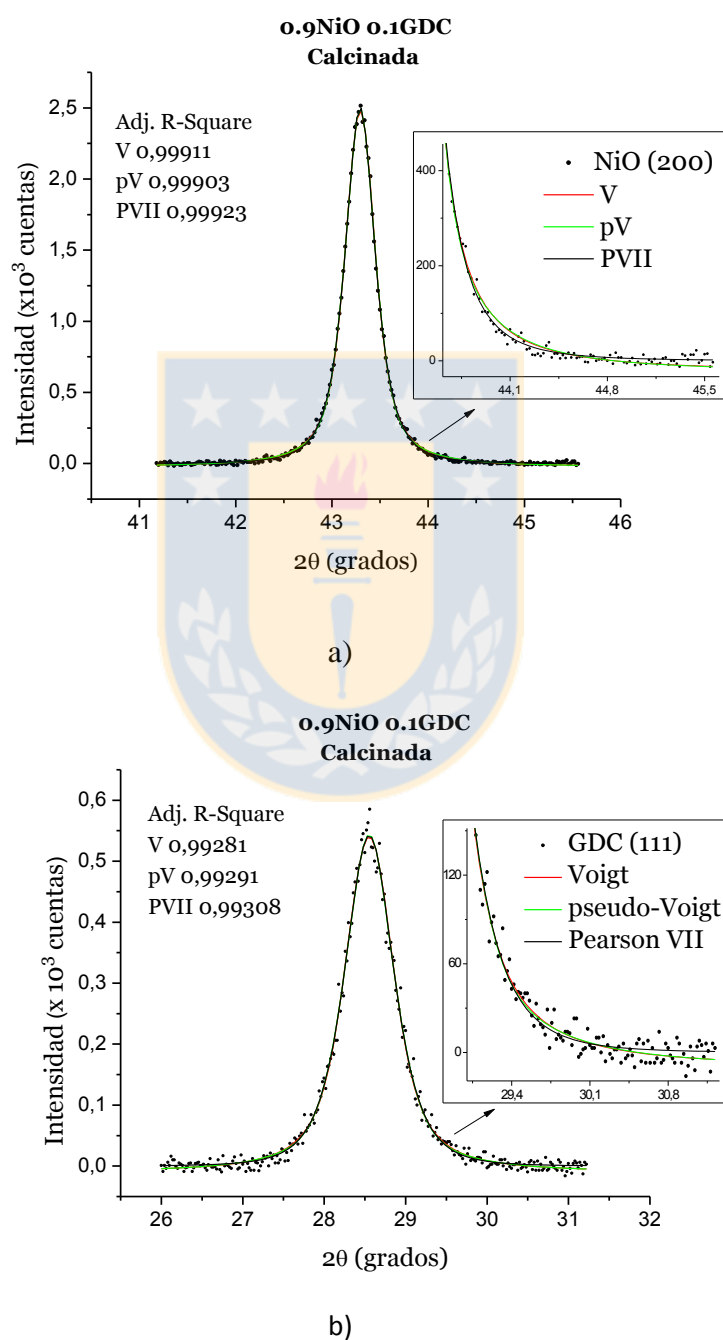


Figura 6.3. Gráfica comparativa de los ajustes V, pV y Pearson VII para a) el pico de NiO (200) y para b) el pico de GDC (111) de muestra calcinada (Fuente: Elaboración propia).

En la Figura 6.3a y la Figura 6.3b, se pueden observar las diferencias entre los ajustes V, pV y PVII. Es evidente que tanto la V como la pV pierden precisión a lo largo del perfil, incluso, el desacuerdo es indiscutible al observar con detalle (imágenes magnificadas tanto en a) como en b)) la zona de inflexión donde nacen las colas. La PVII se ajusta adecuadamente en la cima, concuerda en todo su contorno y se distingue hacia las colas. La proximidad entre los valores de precisión de ajuste (Adjustment R-square calculados por Origin 8.0) de los perfiles no limitó la categórica decisión sobre la elección de PVII como la mejor representación matemática de los picos.

6.2.3.1 Análisis de una sola-línea

Para lograr un óptimo y completo análisis de una sola-línea de difracción, es esencial identificar con nitidez los picos del patrón de difracción con el fin de realizar el mejor ajuste de cada una de las reflexiones más intensas de las correspondientes fases. El perfil de difracción DRX permitió observar que la distancia 2θ que separa las posiciones de los picos de Ni (111) y NiO (200) es del orden de 1 grado. Desafortunadamente, el pico que presenta una intensidad mayor con respecto a su adyacente, se caracterizó por reflejar una mayor precisión en el ajuste. En otras palabras, la truncación por un leve (o mayor) solapamiento de los picos, aumentó el margen de error [249], tal como ocurrió con el pico de NiO para $x = 1$, respectivamente.

En los nanocompuestos sintetizados, el pico representativo del 10%mol de NiO estuvo ausente para su estimación. De hecho, para el 20%mol y el 30 %mol de NiO, los picos respectivos fueron casi indetectables en analogía con los resultados obtenidos por Chavan et al. [79].

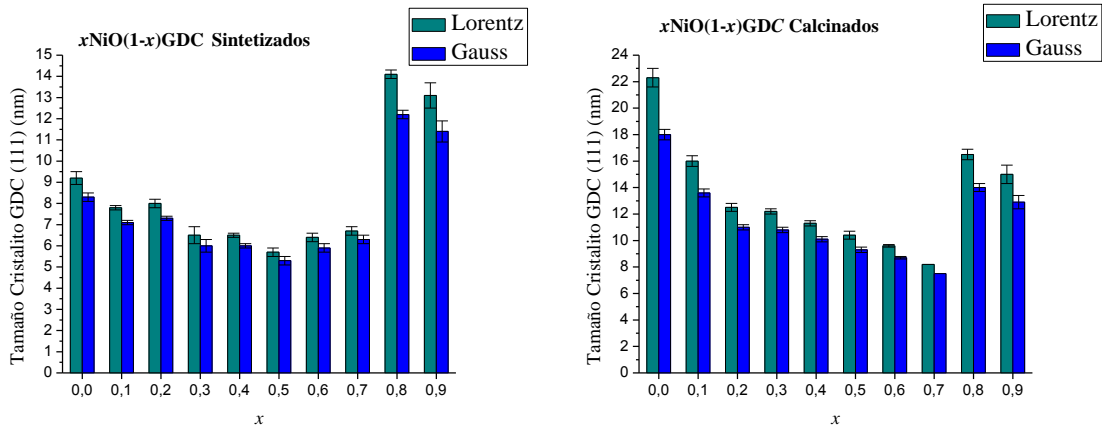


Figura 6.4. Tamaño de cristalito del GDC corregido según [L], [G], sintetizadas (izquierda) y calcinadas (derecha) (Fuente: Elaboración propia).

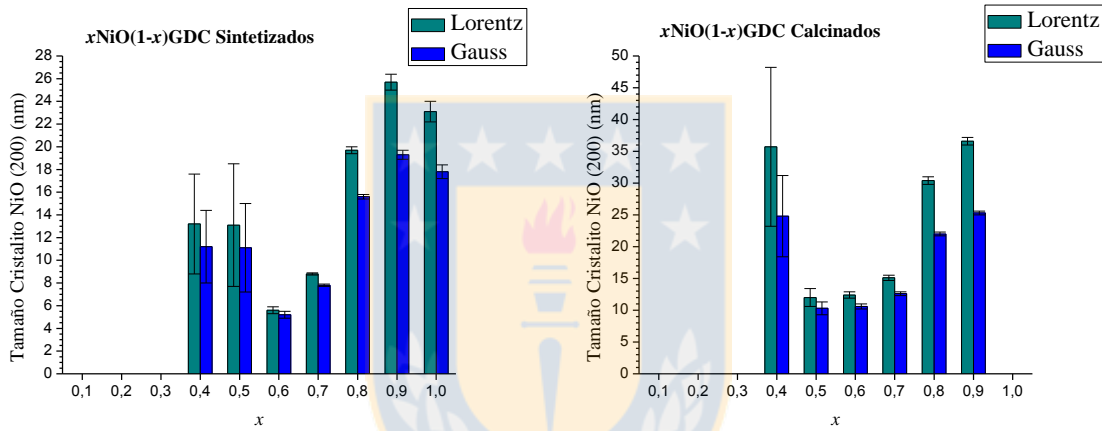


Figura 6.5. Tamaño de cristalito del NiO corregido según [L], [G], sintetizadas (izquierda) y calcinadas (derecha) (Fuente: Elaboración propia).

En la Figura 6.4 y la Figura 6.5, se observa un comportamiento particular cuando las proporciones (%mol) de NiO y de GDC son cercanas entre sí. Los resultados muestran que al parecer, la competencia por el aumento de tamaño se compensa, y por ende, la evolución de cada fase no es preferencial. En otros términos, el aumento del tamaño de cristalito está intrínsecamente ligado a las condiciones de crecimiento cristalino de las fases individuales. En la figura 6.5 (derecha), para el nanocompuesto $x = 1$, el ancho del pico es mucho menor (alrededor del 13%) que lo estimado con el ajuste V para el corindón, lo cual podría predecir un alto valor de tamaño de cristalito para este nanocompuesto. Por otra parte, se observó una

importante influencia en los resultados de tamaño de cristalito cuando se consideró el perfil matemático para los efectos instrumentales según [L] o [G].

Los ajustes V de los perfiles DRX no mostraron un corrimiento significativo de los picos (ver Figura 6.1 y Figura 6.2). No obstante, se observó un ensanchamiento de las líneas con respecto a su ángulo de difracción, lo que indica una deformación a escala nanométrica. La Ec. 5.6 asume la deformación uniforme en todas las direcciones cristalográficas, aun cuando físicamente es razonable encontrar anisotropía en un material nanocristalino.

Los resultados de microdeformación para muestras sintetizadas y calcinadas, sugieren que el ensanchamiento del pico se debe al tamaño de cristalito. Los valores obtenidos de deformación son muy pequeños (ver Tabla 6.1). Sin embargo, la densidad de dislocaciones ρ relacionada al tamaño de cristalito t de los polvos nanocerámicos, de la forma

$$\rho = \frac{n}{t^2} \quad (6.1)$$

donde n es un factor, con $n = 1$ para un mínimo densidad de dislocaciones [250].

De hecho, se considera casi libre de microdeformación al polvo de silicio con un 0,01% [251]. En consecuencia, se puede admitir el significado físico de los resultados obtenidos, a la proximidad entre los coeficientes de expansión termal del GDC ($12E^{-06}K^{-1}$) y del NiO ($14E^{-06}K^{-1}$) [79].

GDC (111)	Sintetizados						GDC (111)	Calcinaados					
	Lorentz			Gauss				Lorentz			Gauss		
	η ($\times 10^{-3}$)	error ($\times 10^{-3}$)	ρ ($\times 10^{11}$)	η ($\times 10^{-3}$)	error ($\times 10^{-3}$)	ρ ($\times 10^{11}$)		η ($\times 10^{-3}$)	error ($\times 10^{-3}$)	ρ ($\times 10^{11}$)	η ($\times 10^{-3}$)	error ($\times 10^{-3}$)	ρ ($\times 10^{11}$)
$x = 0$	6,9	0,5	11,8	8,8	0,6	14,5	$x = 0$	4,3	0,2	2,0	6,1	0,2	3,0
$x = 0,1$	--	--	16,4	--	--	19,8	$x = 0,1$	5,4	0,2	3,9	7,3	0,3	5,4
$x = 0,2$	2,5	0,7	15,6	4,2	0,8	18,7	$x = 0,2$	5,2	0,3	6,4	7,0	0,3	8,3
$x = 0,3$	--	--	23,7	--	--	27,7	$x = 0,3$	6,2	0,2	6,7	8,1	0,2	8,6
$x = 0,4$	2,9	0,8	23,7	4,6	0,8	27,7	$x = 0,4$	6,7	0,2	7,8	8,5	0,2	9,8
$x = 0,5$	5,6	1,2	30,8	7,5	1,3	35,5	$x = 0,5$	7,1	0,4	9,2	9,0	0,4	11,5
$x = 0,6$	12,0	0,7	24,4	14,0	0,7	28,7	$x = 0,6$	5,0	0,3	10,8	6,8	0,3	13,2
$x = 0,7$	10,0	0,7	22,3	12,0	0,7	25,1	$x = 0,7$	--	--	14,8	--	--	17,7
$x = 0,8$	3,2	0,2	5,0	4,9	0,3	6,7	$x = 0,8$	3,9	0,2	3,7	5,7	0,3	5,1
$x = 0,9$	6,2	0,5	5,8	8,1	0,6	7,7	$x = 0,9$	5,7	0,4	4,4	7,6	0,5	6,0
NiO (200)	η ($\times 10^{-3}$)	error ($\times 10^{-3}$)	ρ ($\times 10^{11}$)	η ($\times 10^{-3}$)	error ($\times 10^{-3}$)	ρ ($\times 10^{11}$)	NiO (200)	η ($\times 10^{-3}$)	error ($\times 10^{-3}$)	ρ ($\times 10^{11}$)	η ($\times 10^{-3}$)	error ($\times 10^{-3}$)	ρ ($\times 10^{11}$)
$x = 0,1$	--	--	--	--	--	--	$x = 0,1$	11,0	2,2	--	13,0	2,2	--
$x = 0,2$	--	--	--	--	--	--	$x = 0,2$	8,5	1,2	--	10,0	1,2	--
$x = 0,3$	--	--	--	--	--	--	$x = 0,3$	8,9	1,2	--	11,0	1,2	--
$x = 0,4$	7,6	1,8	5,7	9,3	1,8	7,9	$x = 0,4$	6,8	0,7	0,8	8,5	0,7	1,6
$x = 0,5$	8,2	2,3	5,8	9,9	2,3	8,1	$x = 0,5$	4,3	0,9	6,9	5,9	1,0	9,4
$x = 0,6$	--	--	31,9	--	--	36,9	$x = 0,6$	2,0	0,4	6,5	3,5	0,5	8,9
$x = 0,7$	--	--	12,9	--	--	16,4	$x = 0,7$	--	--	4,4	--	--	6,3
$x = 0,8$	--	--	2,58	--	--	4,1	$x = 0,8$	--	--	1,1	--	--	2,1
$x = 0,9$	1,1	0,1	1,5	2,4	0,1	2,7	$x = 0,9$	0,5	0,05	0,7	1,5	0,08	1,6
$x = 1$	0,6	0,2	1,9	1,7	0,3	3,2	$x = 1$	0,4	0,03	--	1,2	0,05	--

Tabla 6.1. Valores de microdeformación η y de densidad de dislocaciones ρ corregidos según Lorentz y Gauss del GDC (111) y NiO (200) en muestras sintetizadas y calcinadas (Fuente: Elaboración propia).

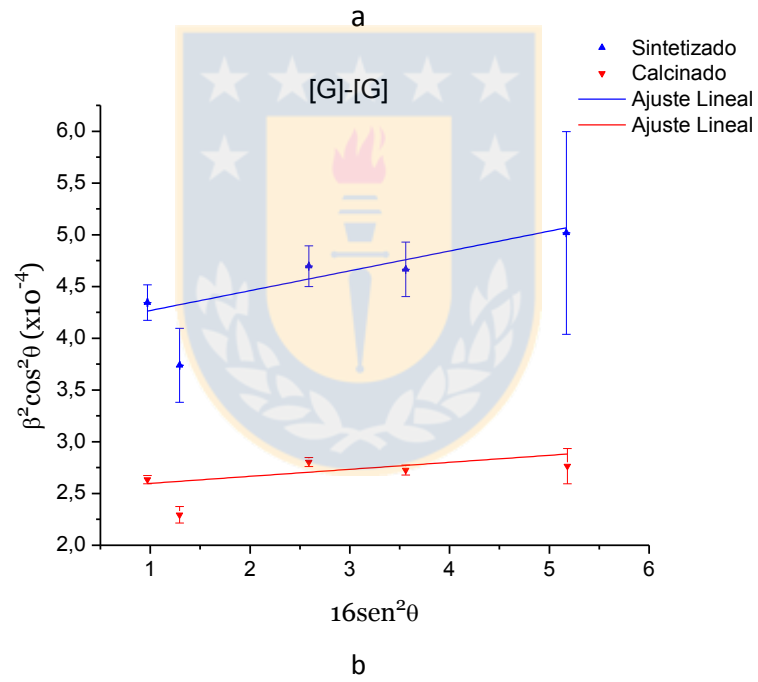
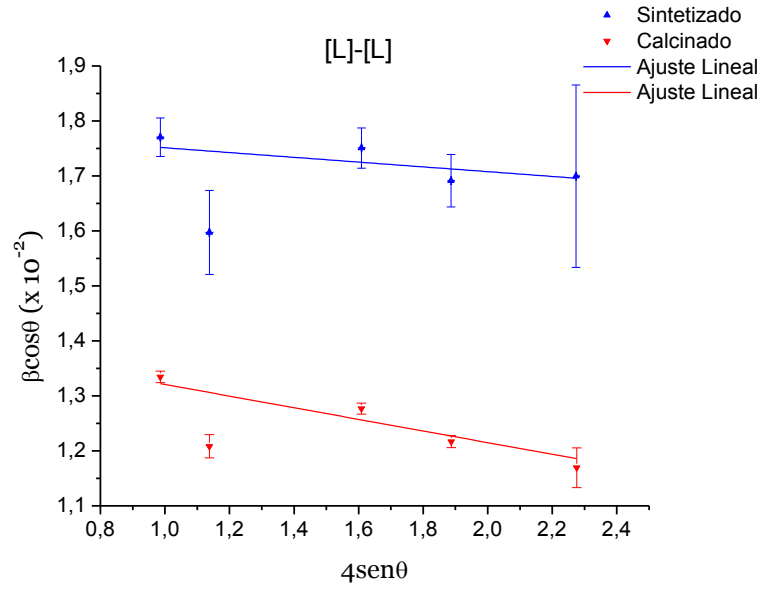
6.2.3.2 Análisis multi-línea

Usualmente, los cristalitas que componen la muestra no tienen la misma forma y dimensión, y por tanto el tamaño aparente se ve influenciado por la variabilidad en forma y tamaño de los cristalitas, lo que dificulta evaluar el significado del tamaño aparente. Estas restricciones son también asumidas implícitamente en el método gráfico, el cual combina en esencia la Ec. 5.16 con una expresión de deformación aparente deducida desde la ley de Bragg (Ec. 5.17) [252].

Mientras que en el análisis de una sola-línea se requieren perfiles de ajuste que admitan deconvolución en funciones analíticas, en el análisis multi-línea (que se resume en un método gráfico), cualquier distribución que se utilice como ajuste, permitirá la separación de las contribuciones al ensanchamiento del pico, en tamaño de cristalito y microdeformación, sin

necesidad de deconvolución mediante la interpretación de los parámetros específicos del ajuste lineal (ver Figura 6.6a, Figura 6.6b y Figura 6.6c).

El método gráfico [L]-[L] muestra la importancia del signo en el valor de la microdeformación. Para el GDC la microdeformación es compresiva mientras que para el NiO es una microdeformación de tensión tanto en sintetizados como en calcinados. La presunción de la forma gaussiana a la microdeformación da como resultado la elongación positiva de los nano compuestos. Un átomo como el gadolinio en el óxido de cerio es visto como un defecto sustitucional que puede inducir una microdeformación por compresión de los vecinos del cristal, mientras que en el óxido de níquel se puede presentar una microdeformación por tensión [79]. No hubo posibilidad de resolver el solapamiento desde los fondos de los difractogramas por la baja intensidad de los picos de NiO ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ sintetizados y para $x = 0.1, 0.2$ calcinados) en analogía con los resultados de Chavan et al. (2012) [79]. Elevados valores de error estándar del parámetro de acomodo m , se presentaron en los picos (222) y (400) del GDC (el más alto fue eliminado para los cálculos) y en los tres picos del NiO para $x = 0.4$ y 0.5 sintetizadas y para $x = 0.2, y 0.5$ calcinadas. La magnitud de la microdeformación plástica fue realmente pequeña, en el orden de $10^{-3}, 10^{-4}$ y 10^{-5} [253]. De la Tabla 6.2 se deduce que el método [G]-[G] para las muestras sintetizadas describe mucho mejor la microdeformación, mientras que para las muestras calcinadas ocurre que [L]-[L] perfila mejor los picos de GDC y [G]-[G] los picos de NiO.



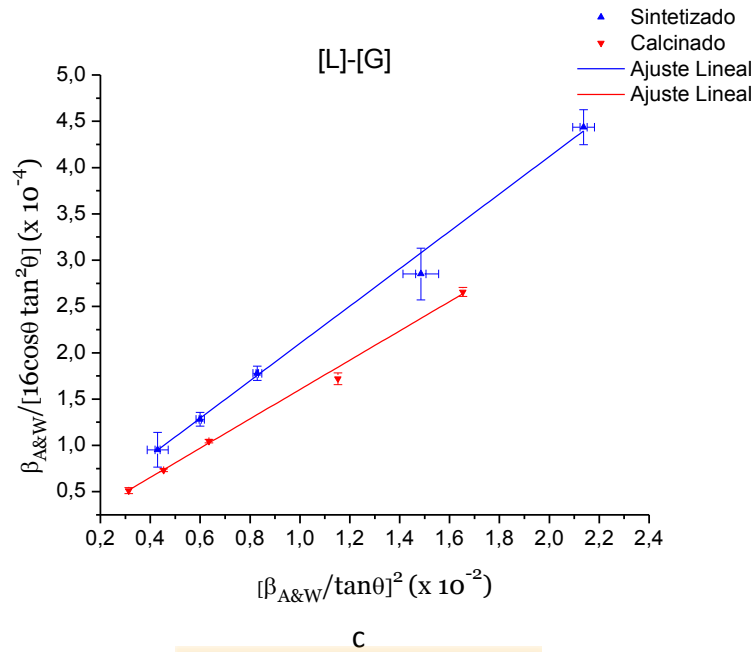


Figura 6.6. Métodos gráficos: a) [L]-[L], b) [G]-[G] y c) [L]-[G] del GDC con 5 picos para $x = 0.3$ (Fuente: Elaboración propia).

En el análisis multi-línea se considera la contribución intrínseca de la deformación al ensanchamiento del pico de difracción razón por la cual se observa deformación significativamente mayor o menor que cero, asimismo se dio un incremento del promedio de tamaño de cristalito para todas las direcciones cristalográficas [254]. No obstante, los resultados de microdeformación desde el análisis multi-línea permiten desestimar el efecto de la microdeformación en las muestras tanto sintetizadas como calcinadas. De hecho, estos resultados son comparables con el valor de microdeformación del polvo de silicio (se considera casi libre de microdeformación al polvo de silicio con un 0.01% [251]).

GDC	Sintetizados								Calcinados							
	Rietveld		[L]-[L]		[G]-[G]		[L]-[G]		Rietveld		[L]-[L]		[G]-[G]		[L]-[G]	
	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)
x = 0	--	--	-1,6	0,83	--	--	-1,8	1,6	--	--	-1,1	0,52	--	--	-1,4	0,7
x = 0.1	--	--	--	--	4,1	2,3	--	--	--	--	-1,1	0,24	1,7	0,9	--	--
x = 0.2	--	--	--	--	4,8	1,2	3,1	1,0	--	--	-1,1	0,54	1,9	1,8	--	--
x = 0.3	--	--	--	--	4,5	1,0	2,9	0,8	--	--	-1,0	0,4	2,7	0,9	1,5	0,9
x = 0.4	--	--	--	--	4,0	3,0	--	--	--	--	-0,54	0,49	3,6	0,9	2,1	0,9
x = 0.5	--	--	--	--	5,7	1,9	3,7	1,5	--	--	-1,6	0,58	--	--	-1,9	1,0
x = 0.6	--	--	--	--	4,8	3,9	--	--	--	--	-1,3	0,44	--	--	--	--
x = 0.7	--	--	--	--	4,6	1,3	3,0	1,1	--	--	-1,0	0,73	--	--	--	--
x = 0.8	--	--	--	--	4,0	1,1	2,4	1,0	--	--	-1,2	0,24	--	--	-1,1	0,6
x = 0.9	--	--	0,37	0,34	4,7	0,4	3,1	0,3	--	--	-0,93	0,36	2,3	0,8	--	--
NiO	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)
x = 0.1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
x = 0.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
x = 0.3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	6,7	6,5	--	--
x = 0.4	--	--	--	--	7,3	2,5	5,3	2,3	--	--	--	--	3,9	3,2	--	--
x = 0.5	--	--	--	--	6,9	3,1	4,8	2,9	--	--	--	--	4,3	1,5	2,8	1,2
x = 0.6	--	--	--	--	6,0	3,1	3,8	2,8	--	--	-0,48	0,32	2,3	0,4	1,1	0,5
x = 0.7	--	--	--	--	2,0	1,5	0,7	2,5	--	--	0,8	0,62	4,0	0,5	3,3	0,6
x = 0.8	--	--	1,1	0,78	3,4	0,5	2,3	0,4	--	--	--	--	2,0	0,2	1,1	0,1
x = 0.9	--	--	1,8	1,1	4,2	0,7	3,1	0,8	--	--	0,87	0,78	2,8	0,5	1,9	0,5
x = 1	3,0	0,17	1,4	0,4	3,7	1,0	2,6	0,09	1,4	0,017	--	--	--	--	--	--
Ni	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)	η (x10 ⁻³)	Error (x10 ⁻³)
x = 0.8	1,7	0,17	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
x = 0.9	1,9	0,17	0,47	--	3,0	--	42	--	--	--	--	--	--	--	--	--
x = 1	1,9	0,34	-3,5	--	3,3	--	2,8	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Tabla 6.2. Valores de microdeformación calculados usando refinamiento Rietveld y los métodos gráficos [L]-[L], [G]-[G] y [L]-[G] de las muestras sintetizadas y calcinadas (Fuente: Elaboración propia).

Se obtuvieron tamaños de cristalitas que confirmaron la naturaleza nanométrica de las muestras. El crecimiento de los cristalitas obedece a los eventos termo-químicos envueltos en la síntesis y a la posterior calcinación. En las Figura 6.7 y Figura 6.8 para el GDC, se puede apreciar la tendencia en el crecimiento del cristallito (tanto en la preparación como en la calcinación de las muestras) cuando se tuvieron bajas o altas cantidades de níquel. Por otro lado, para el NiO (tanto en la preparación como en la calcinación), el crecimiento estuvo intrínsecamente ligado al aumento en la cantidad de níquel.

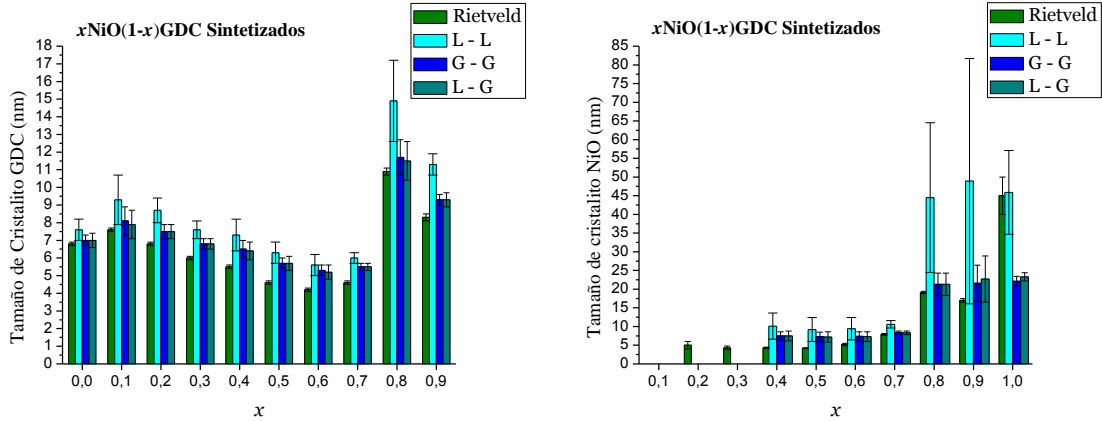


Figura 6.7. Tamaños de cristalito de GDC y NiO obtenidos con refinamiento Rietveld y los métodos gráficos [L]-[L], [G]-[G] y [L]-[G] de las muestras sintetizadas (Fuente: Elaboración propia).

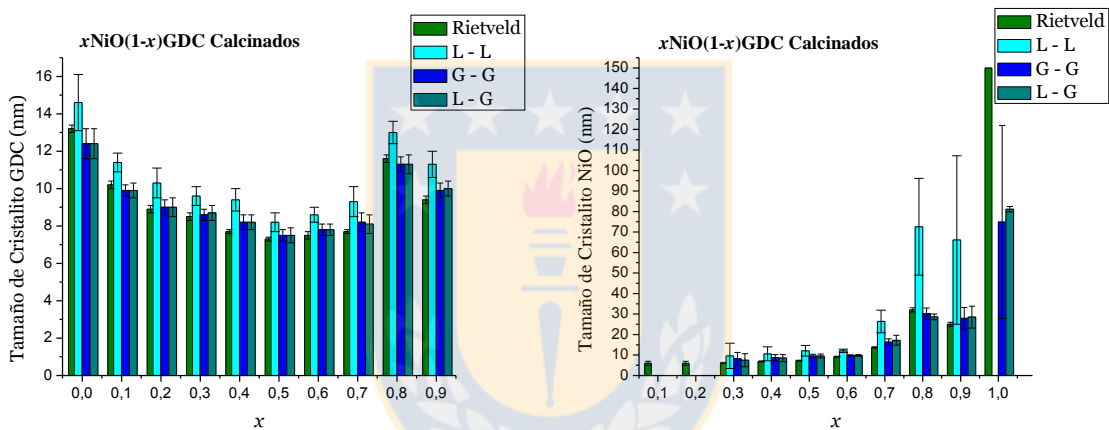


Figura 6.8. Tamaños de cristalito de GDC y NiO obtenidos con refinamiento Rietveld y los métodos gráficos [L]-[L], [G]-[G] y [L]-[G] de las muestras calcinadas (Fuente: Elaboración propia).

6.2.4 Análisis cuantitativo y semi-cuantitativo

6.2.4.1 Rietveld

Es así como se deduce después de aplicar el método Rietveld, que la cantidad de NiO y GDC no coincide con la que debería haber (ver Figura 6.9).

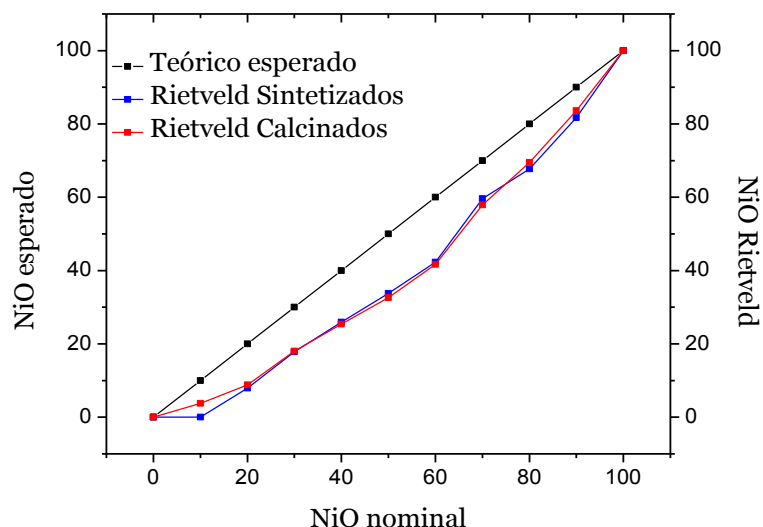


Figura 6.9. Fracción en peso nominal (estequiométrica) con refinamiento Rietveld de NiO en muestras sintetizadas y calcinadas (Fuente: Elaboración propia).

La cantidad de NiO y de GDC en las muestras calcinadas y de partida es la misma. El área de los picos de difracción de las dos fases coincide, lo cual indica que durante el proceso de calcinación no se produce la cristalización de fase amorfa que pudiese estar presente en el material de partida. Como los fondos de los difractogramas son idénticos, y el área de los picos de la muestra calcinada es aproximadamente el doble de la de partida, se puede afirmar que durante la calcinación no se produce cristalización de la fase amorfa, sino la oxidación del Ni que aparece en el material de partida. El intervalo de bondad para las muestras sintetizadas fue $1.06 \leq \text{GoF} \leq 1.33$ y para las muestras calcinadas fue $1.05 \leq \text{GoF} \leq 1.10$. El parámetro de red de las fases fue independiente de x y tuvo un margen de error de 0.0002 (parámetro de red JCPDS $a_{\text{NiO}} = 4.1790 \text{ \AA}$, $a_{\text{GDC}} = 5.4180 \text{ \AA}$ y $a_{\text{Ni}} = 3.5238 \text{ \AA}$). Cabe notar la ausencia de níquel en la muestra sintetizada, $x = 0.1$.

6.2.4.2 Fluorescencia de rayos X

De los resultados obtenidos por FRX en las muestras sintetizadas y calcinadas se deduce que la cantidad de NiO y GDC no concuerda con la que se predice en la estequiometría de partida (ver Figura 6.10).

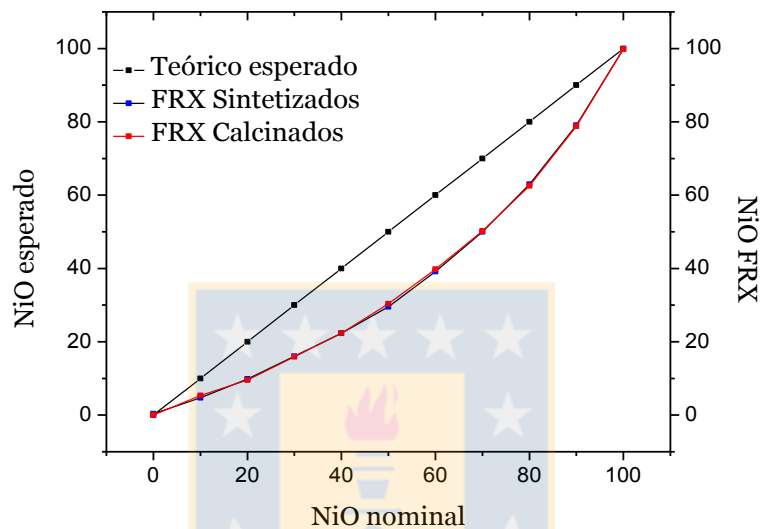


Figura 6.10. Fracción en peso nominal (estequiométrica) con FRX de NiO en muestras sintetizadas y calcinadas (Fuente: Elaboración propia).

El porcentaje de impurezas ajustadas por el software se mantuvo en un intervalo de 0 a 0.67 que puede ser visto como el margen de error de la semi-cuantificación. Cabe notar que el níquel metálico es asumido en el análisis por fluorescencia como óxido de níquel.

Por consiguiente, se calcularon las temperaturas de llama adiabática de combustión, como una posible causa de divergencia entre lo esperado teóricamente y lo obtenido, tanto con Rietveld, como con FRX. La data termodinámica de los reactivos y de los productos incluye las entalpías de reacción por combustión ([255,256,257,258]), para los cálculos se asume $GDC \approx CeO_2 = -260Kcal/mol$ y para el $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \approx -700Kcal/mol$, mientras que las

cantidades de gases generados fueron calculadas con base en la Ec. 5.1. Por lo tanto, las temperaturas de llama como función de la razón combustible/oxidante, fueron estimadas con

$$\Delta H = \sum n \Delta H_{\text{prod}} - \sum n \Delta H_{\text{reac}} = \int_{298}^{T_c} (\sum n C_p) dT \quad (6.2)$$

donde ΔH_{prod} y ΔH_{reac} son las entalpías de formación de los productos y reactantes respectivamente, T_c es la temperatura crítica teórica de llama adiabática y C_p es la capacidad calorífica molar a presión constante [256,258].

A pesar de la complejidad del comportamiento térmico de la combustión, la expresión Ec. 6.2 asume un proceso termodinámico ideal en el que no se realiza intercambio de calor con el medio. El argumento adiabático en la primera ley de la termodinámica se convierte en la máxima temperatura posible que se puede generar en un proceso por combustión. Por ende, para las muestras de partida, el intervalo de temperaturas máximas calculadas según el contenido de níquel fue $1189.5\text{K} \leq T_c \leq 1301.8\text{K}$. Estas temperaturas son coherentes con las mediciones realizadas por Chinarro et al. [259] en el análisis de imagen para el estudio de la síntesis de materiales cerámicos y cerámico-metales por combustión. Con todo, se puede afirmar que las temperaturas en la síntesis no fueron las responsables de las diferencias encontradas por Rietveld y por FRX con respecto a lo esperado. Si bien la SCS es rara vez una reacción completa y como resultado, los productos son altamente heterogéneos, el alejamiento de la linealidad entre lo esperado y lo obtenido se debe al fenómeno de volatilización del níquel [260]. El principal mecanismo es la re-oxidación del níquel por el agua generada por la misma reacción de combustión según Ec. 5.1 de síntesis. Matsui et al. [261] indicaron que los hidróxidos de níquel se pueden formar a presiones parciales de H_2O relativamente altas. Sehested et al. [262] reportaron que la formación de complejos de $\text{Ni}_2\text{-OH}$ ocurre a una razón alta entre las presiones parciales de H_2O y H_2 ($[\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2}]$). La condición localizada de alta concentración de vapor de agua a cierta presión de gas hidrógeno

es fácilmente alcanzable a temperaturas de combustión. Cabe mencionar que el Ni₂-OH formado es un material altamente volátil, y puede ser volatilizado y/o descompuesto a NiO. Tanto los resultados por Rietveld como por FRX demostraron que las condiciones óptimas para la volatilización de los complejos Ni₂-OH se establecieron para $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ y 0.7 en los nanocompuestos de $x\text{NiO}-(1-x)\text{GDC}$. Sin lugar a dudas, la presencia de la fase GDC y su proporción en la preparación de los nanocompuestos, determinan la consecución estequiométrica final de los polvos.

Proyecciones por interpolación matemática de los resultados semi-cuantitativos por el método Rietveld y por FRX para polvos calcinados muestran un significativo desfase con lo esperado desde los cálculos estequiométricos dados por la expresión de síntesis (Ec. 5.1).

<i>Nominal</i>	<i>Calculado por Rietveld</i>	<i>Calculado por FRX</i>
50NiO-50GDC	32NiO-68GDC	30NiO-70GDC
65NiO-35GDC	50NiO-50GDC	45NiO-55GDC
80NiO-20GDC	69NiO-31GDC	62NiO-38GDC

Tabla 6.3. Comparativo semi-cuantitativo para composiciones $x = 0.5, 0.65$ y 0.8 (Fuente: Elaboración propia).

La Tabla 6.3 hace énfasis al intervalo composicional de interés con la región que comprende desde el 30% y hasta el 70% de la cantidad de níquel porque las características físico-químicas y microestructurales de los compuestos de NiO-GDC observadas han demostrado radicales diferencias que se traducen en el comportamiento y en el rendimiento como un funcional ánodo para una SOFC.

6.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM y STEM)

Este procedimiento permitió visualizar las fronteras de los cristalitos. Las distancias interplanares fueron calculadas usando el software Gatan Digital Micrograph (GDM) e indexadas con las referencias JCPDS de las fases respectivas.

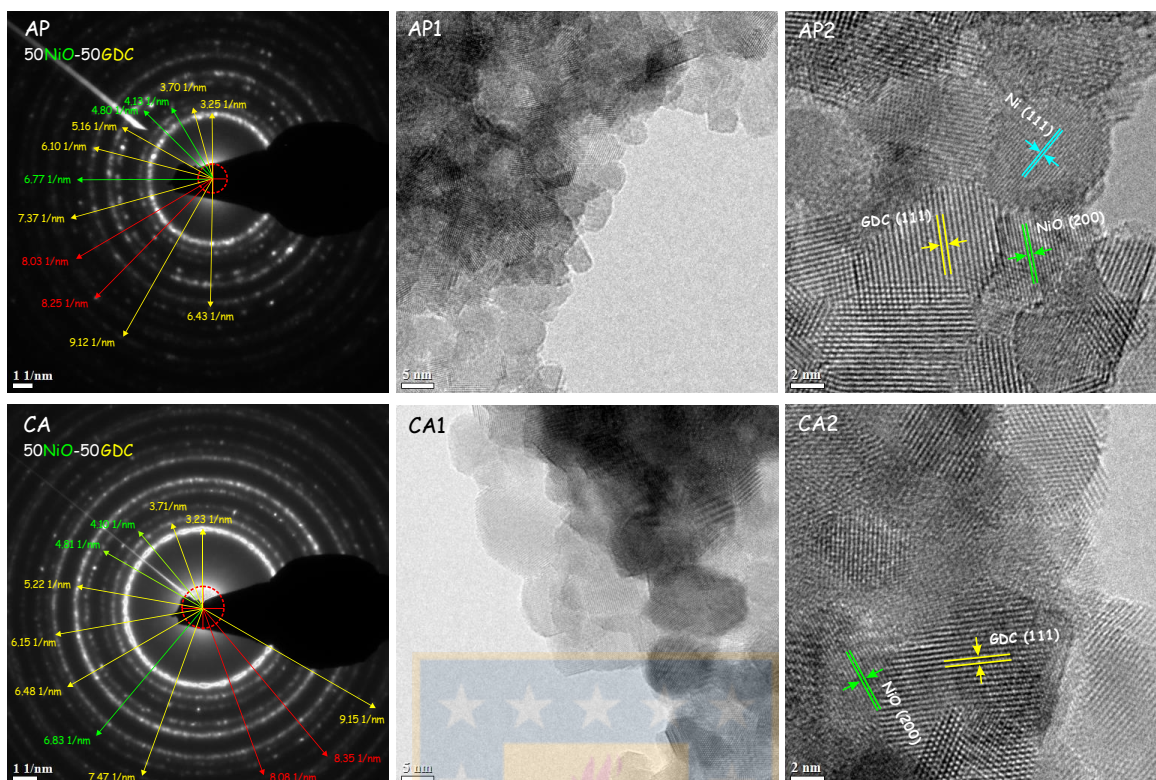


Figura 6.11. Micrografías TEM con dos magnificaciones (1 y 2) e imágenes SAED de los nanocompuestos de NiO-GDC en proporción 50%mol tanto sintetizados (AP) como calcinados (CA) (Fuente: Elaboración propia).

En la Figura 6.11, se observan las muestras representativas con 50%mol de NiO-GDC tanto sintetizadas (AP) como calcinadas (CA) con naturaleza nanocrystalina y el arreglo de los planos de red con resolución atómica. Los patrones SAED de los nanocompuestos bajo estudio fueron obtenidos y medidos por la cámara con dispositivo de carga acoplada (CCD) usando el GDM. Se identificaron los planos cristalográficos del GDC (amarillo) y los planos cristalográficos del NiO (verde). La precisión en la medida limitó la plena identificación (rojo) del níquel (220), el GDC (331) y el NiO (311) al coincidir con las medidas de 8,03 1/nm y 8,08, de igual manera el GDC (420) y el NiO (222) al concordar con las medidas de 8,25 1/nm y 8,35 1/nm, respectivamente. Adicionalmente, el plano cristalográfico representante del níquel (111) se solapo dentro una difusa zona entre el NiO (200) (cuarto anillo) y el GDC (220) (quinto anillo). Las imágenes AP1 y CA1 como las AP2 y CA2

corresponden a dos magnificaciones distintas. En AP1 y CA1 se presentan agregados de nanopartículas con estructura cristalina interna. En AP1 existe una amplia distribución en el tamaño de nanopartículas entre 5 y 10 nm mientras que en CA1 es evidente un crecimiento de cristalito por el tratamiento térmico entre 10 nm y 20 nm, con una mezcla de formas esféricas e irregulares no esféricas tanto sintetizadas como calcinadas.

La microscopía HR-TEM es útil para llevar las variaciones microestructurales tales como los detalles estructurales en los límites de grano a resoluciones muy altas, e incluso escala atómica. Un aspecto importante es el examen de la superficie e irregularidades en la región límite que proporcionan información sobre las características de transformación de las fases.

Las interfaces son de importancia fundamental en la tecnológica de materiales policristalinos debido a que sus propiedades tanto eléctrica como mecánica, dependen en gran medida de las características interfaciales. En la caracterización de las interfaces de los sistemas cermet, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución ofrece una oportunidad única [263]. En, las micrografías AP2 y CA2 (Figura 6.11), se observan claramente los arreglos a escala atómica de las fases implicadas tanto en la síntesis como en la posterior calcinación.

Para la muestra 65NiO-35GDC, en la Figura 6.12c se observa la identificación de las fases aglomeradas del NiO dentro de una dispersa fase GDC debido al previo análisis del contraste obtenido desde las micrografías 6.12a de BF y la micrografía 6.12b de DF, respectivamente; y en los recuadros el patrón de difracción que confirma la naturaleza de cada fase en el nanocompuesto.

Para la muestra 80NiO-20GDC, en la Figura 6.13c se observa la identificación de las fases aglomeradas del NiO dentro de una dispersa fase GDC debido al previo análisis del contraste obtenido desde las micrografías 6.13a de BF y la micrografía 6.13b de DF, respectivamente;

y en los recuadros el patrón de difracción que confirma la naturaleza de cada fase en el nanocompuesto.

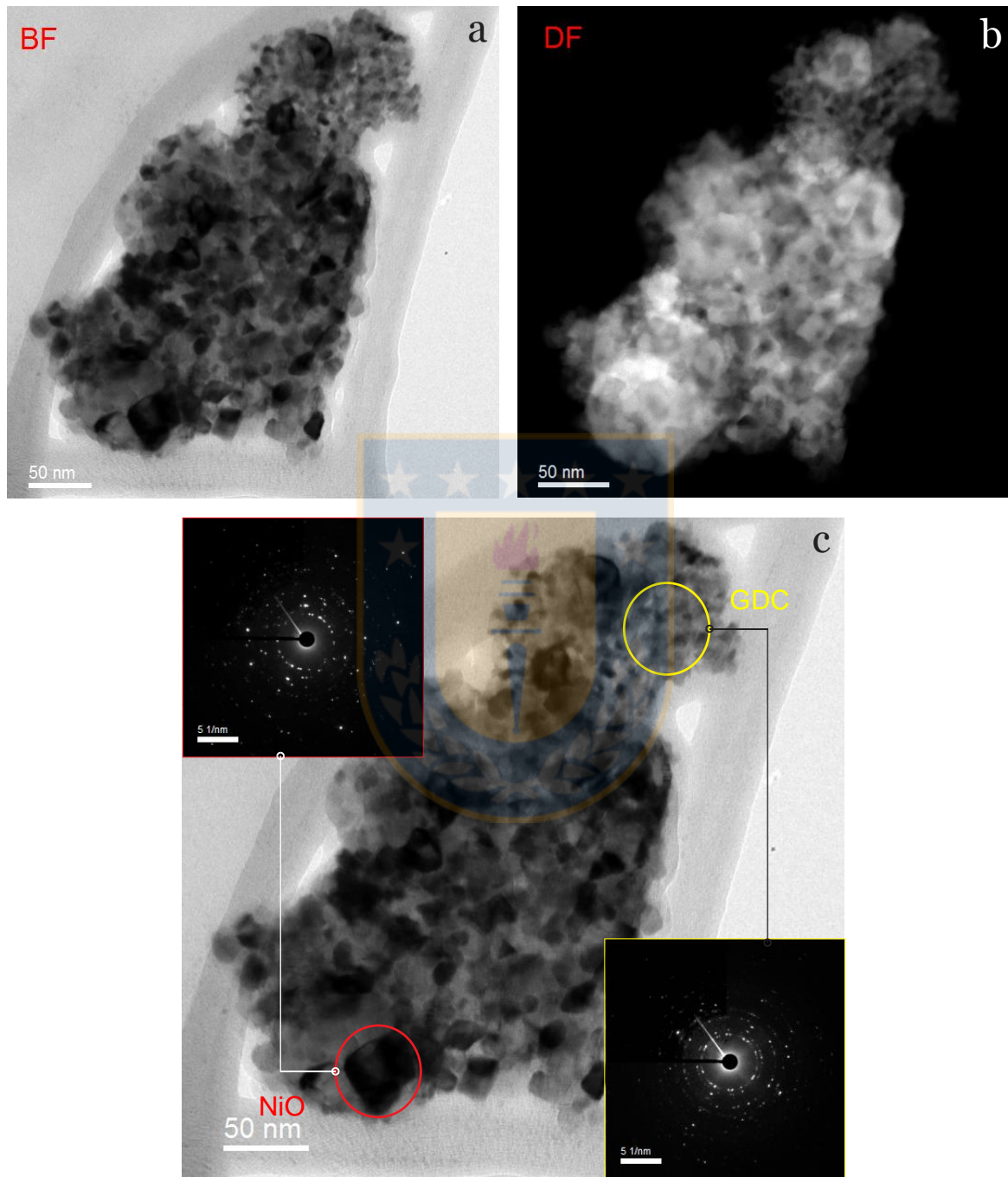


Figura 6.12. Micrografías de TEM del nanocompuesto 65NiO-35GDC estequiométrico en a) BF, b) DF y c) Imagen BF del aglomerado y recuadros internos con imágenes SAED de cada fase (Fuente: Elaboración propia).

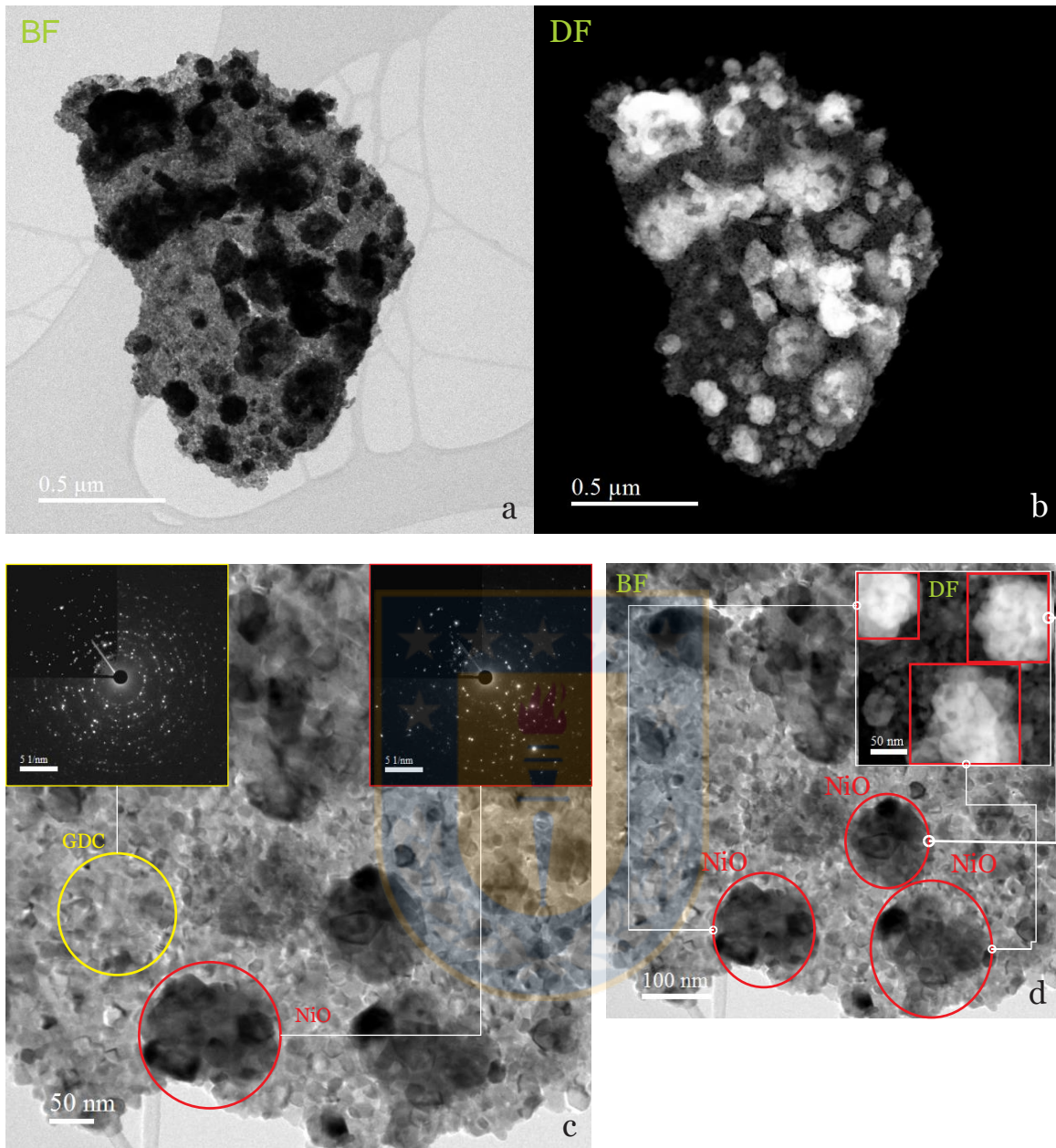


Figura 6.13. Micrografías de TEM del nanocompuesto 80NiO-20GDC estequiométrico en a) campo claro (BF), b) de campo oscuro (DF) y c) Imagen BF del aglomerado y recuadros internos con imágenes SAED de las fases respectivas, d) identificación de aglomerados de NiO (Fuente: Elaboración propia).

En la Figura 6.14 y la Figura 6.15 son micrografías de alta resolución TEM de los nanocompuestos 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC, respectivamente. En ellas, se observan claramente las estructuras internas de los cristales que confirman la alta cristalinidad de las

nanopartículas. Las imágenes de Patrón de Difracción Digital (PDD) fueron obtenidas aplicando la transformada rápida de Fourier (FFT) de la zona delimitada por el rectángulo de color verde. Se indexaron los planos cristalográficos acorde a los diagramas de los patrones de difracción estándar para estructuras de cristales cúbicos [264].

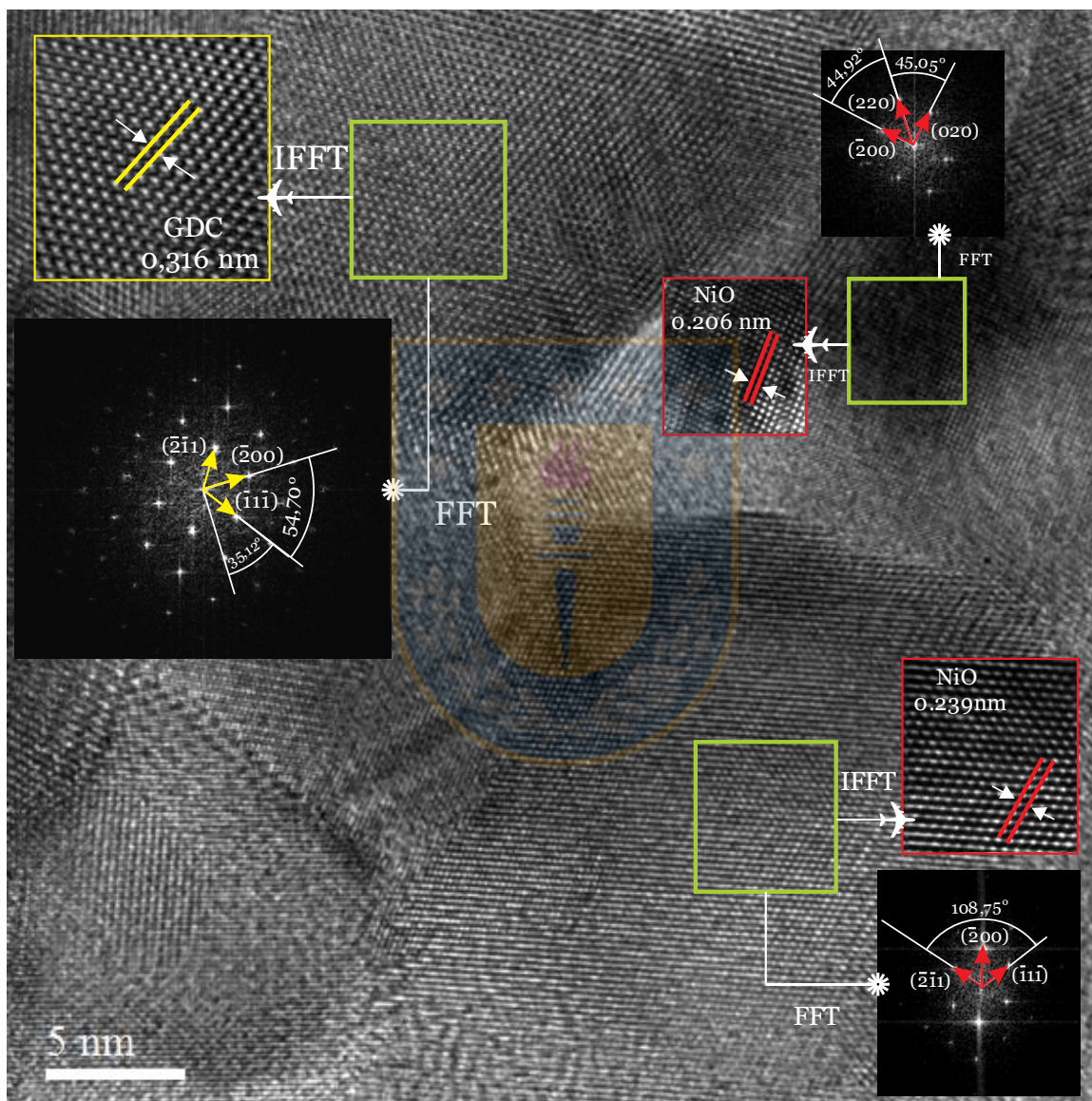


Figura 6.14. Micrografía de alta resolución TEM del nanocompuesto 65NiO-35GDC estequiométrico con las correspondientes fases indexadas (Fuente: Elaboración propia).

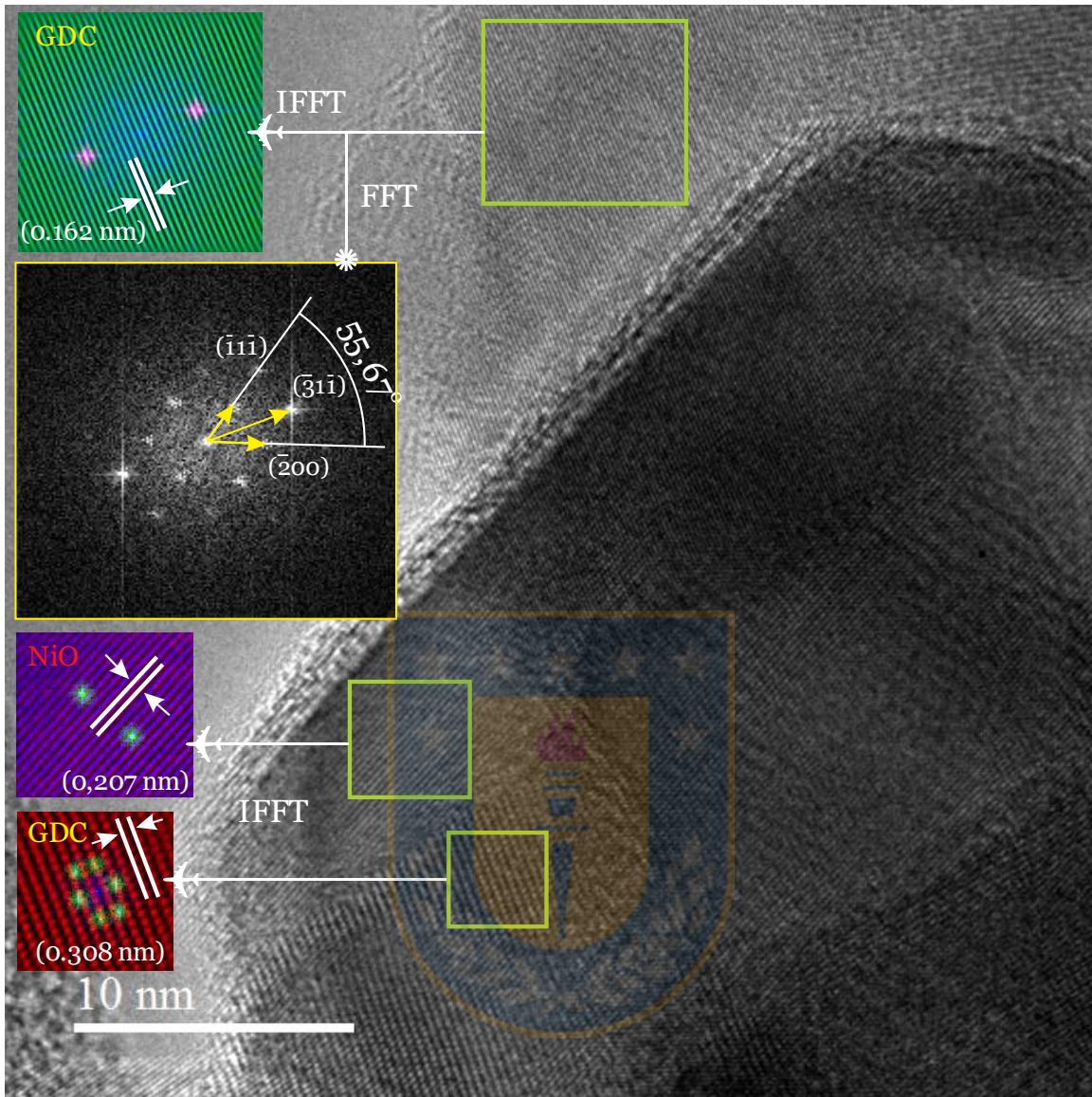
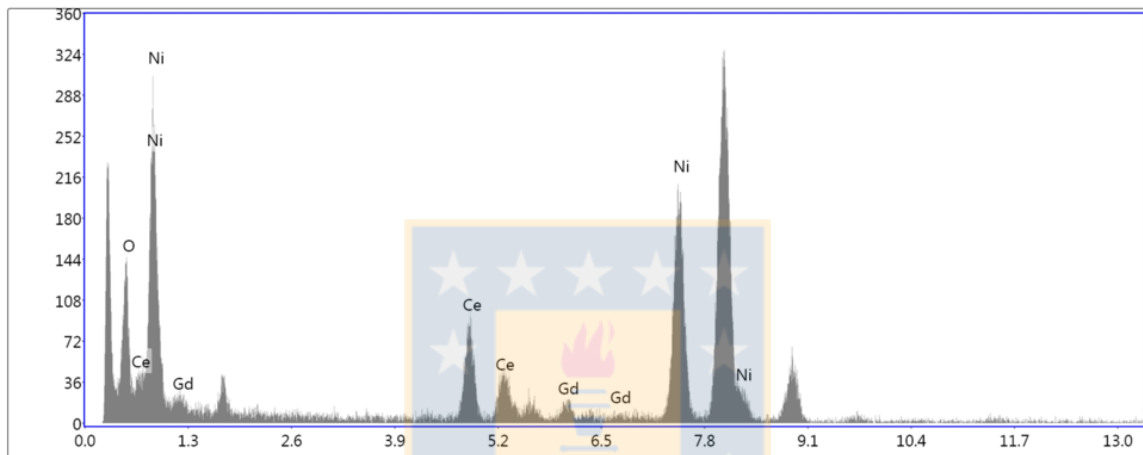
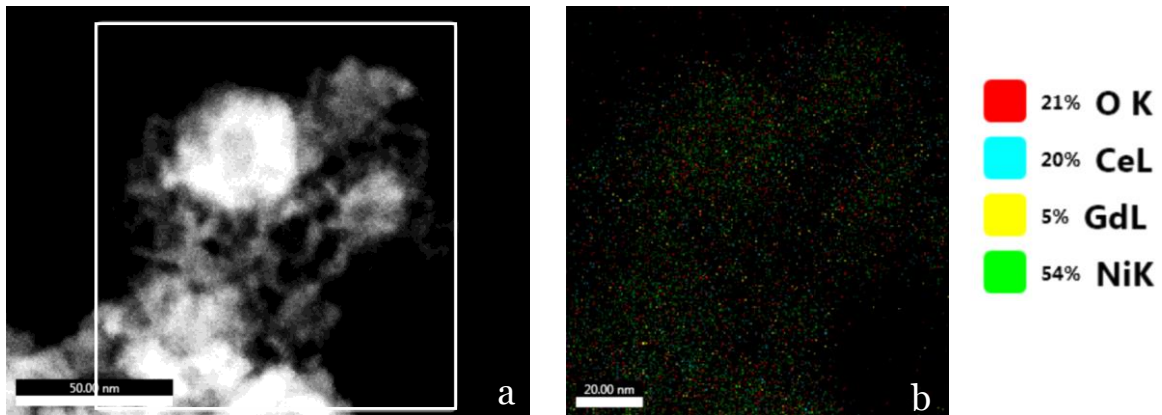


Figura 6.15. Micrografía de alta resolución TEM del nanocompuesto 80NiO-20GDC estequiométrico con las correspondientes fases indexadas (Fuente: Elaboración propia).

En la Figura 6.16a y en la Figura 6.18a se observan las zonas delimitadas por un rectángulo de color blanco donde se realizó el análisis químico elemental por EDS adjunto al TEM de las muestras 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC, respectivamente. Asimismo, se aprecia en la Figura 6.16b y en la Figura 6.18b el mapa elemental en colores con el respectivo ajuste de los espectros para su análisis cuantitativo.



Lsec: 309.7 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XLT2 SUTW Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Error%	KABFactor
O K	12.88	45.81	9.4	2.64	0.75
CeL	47.21	19.17	6.6	8.08	3.89
GdL	6.05	2.19	0.8	4.91	4.34
NiK	33.86	32.83	18.6	2.23	1

Figura 6.16. a) Zona delimitada para análisis químico y b) resultados del EDS en mapa de colores. Espectro EDS para análisis cuantitativo de la zona para la muestra 65NiO-35GDC (Fuente: Elaboración propia).

Para el nanocompuesto 65NiO-35GDC, la Figura 6.17 es el resultado de la diferenciación por color asignado a la concentración de cada elemento desde la Figura 6.16b.

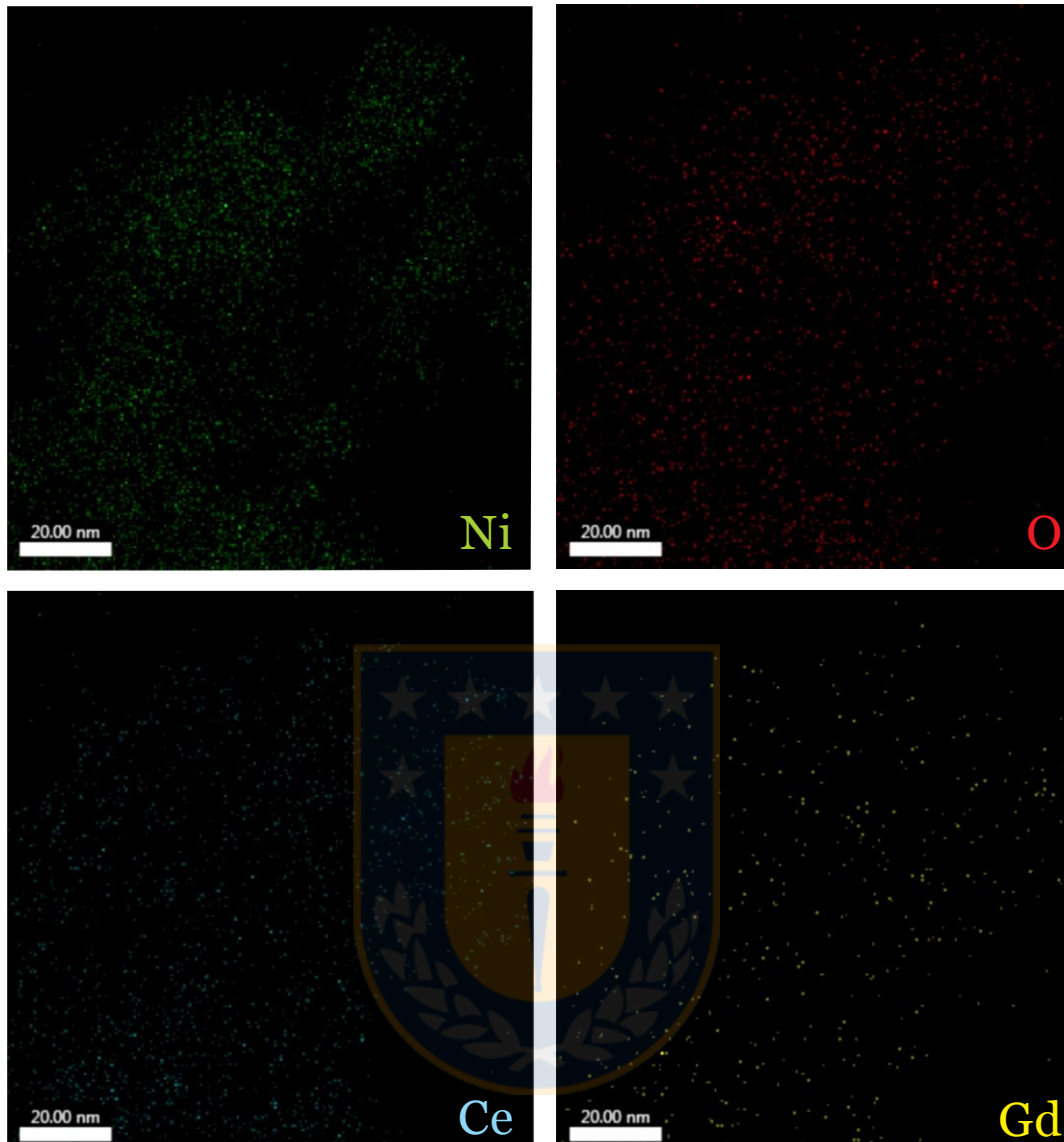
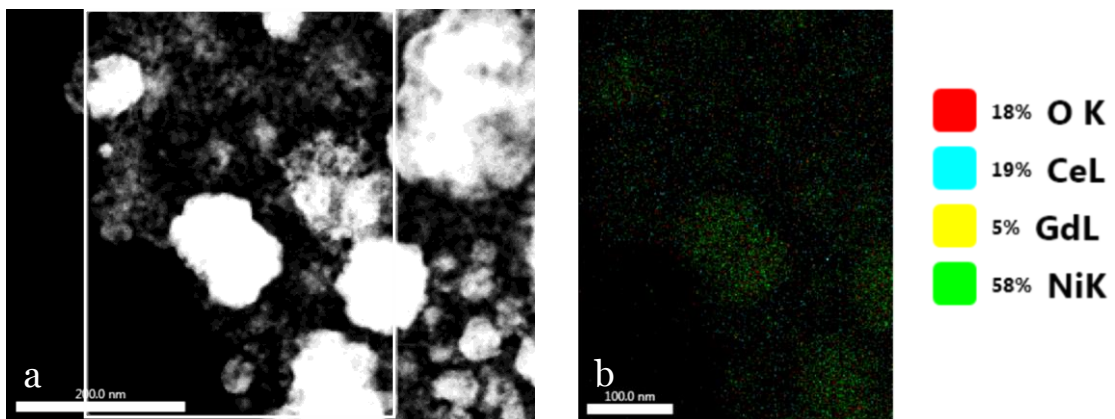
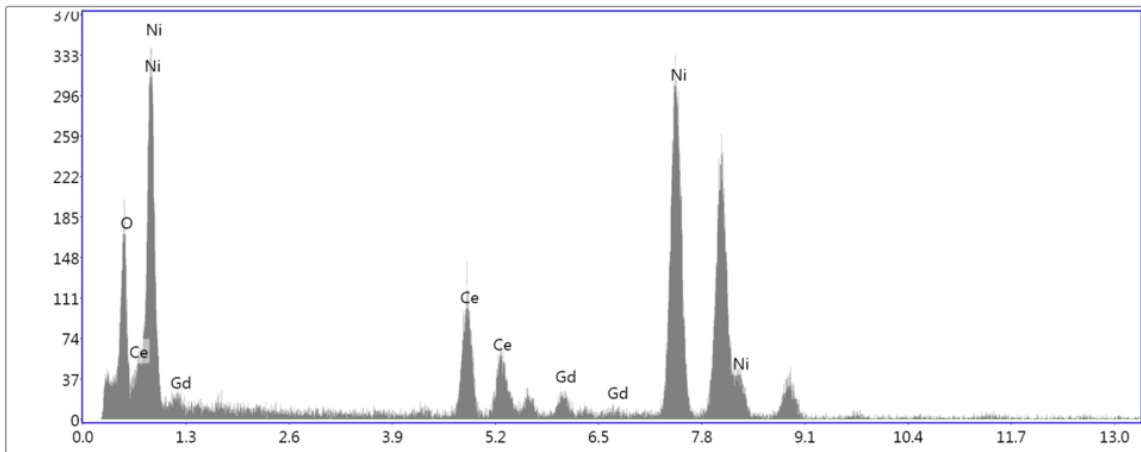


Figura 6.17. Mapa individualizado por color asignado a cada elemento correspondiente a la zona delimitada de la muestra $65\text{NiO}-35\text{GdC}$ (Fuente: Elaboración propia).





Lsec: 399.9 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XLT2 SUTW Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Error%	KABFactor
O K	10.86	40.35	9.3	2.16	0.75
CeL	44.53	18.89	7.4	5.95	3.89
GdL	6.97	2.63	1	6.06	4.34
NiK	37.65	38.12	24.3	1.52	1

Figura 6.18. a) Zona delimitada para análisis químico y b) resultados del EDS en mapa de colores. Espectro EDS para análisis semi-cuantitativo de la zona para la muestra 65NiO-35GDC (Fuente: Elaboración propia).

Para el nanocompuesto 80NiO-20GDC, la Figura 6.19 es el resultado de la diferenciación por color asignado a la concentración de cada elemento desde la Figura 6.18b.

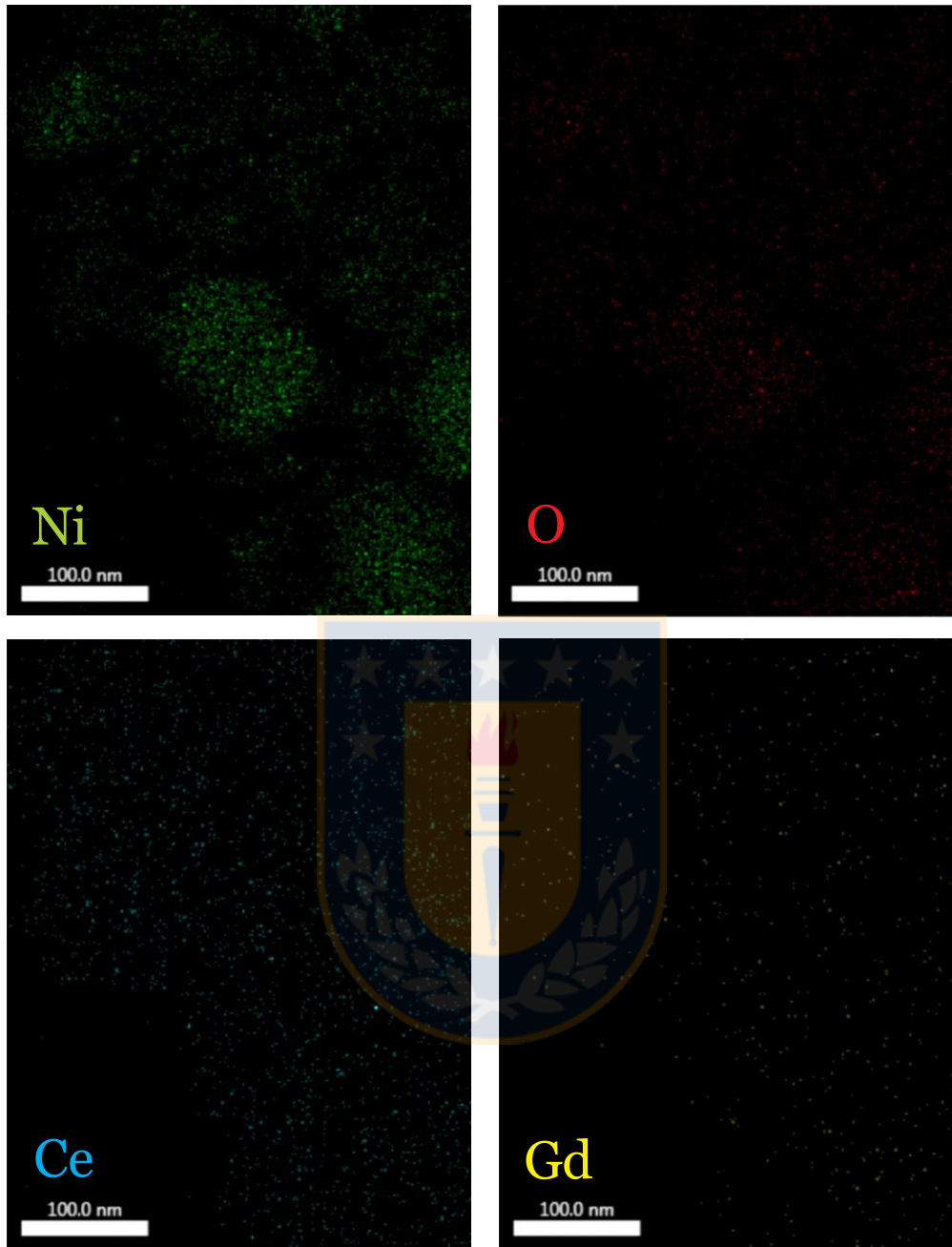


Figura 6.19. Mapa individualizado por color asignado a cada elemento correspondiente a la zona delimitada de la muestra 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).

En las micrografías de la Figura 6.20 y la Figura 6.22 se presentan los elementos livianos y pesados, su concentración en los aglomerados y asimismo la disposición de los poros de los nanocompuestos 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC, respectivamente. Los espectros de la Figura 6.21 y de la Figura 6.23, confirman níquel, oxígeno, cerio y gadolinio como elementos

constituyentes y en los recuadros la data del análisis cuantitativo por EDS conforme a las áreas seleccionadas tanto para 65NiO-35GDC como para 80NiO20GDC.

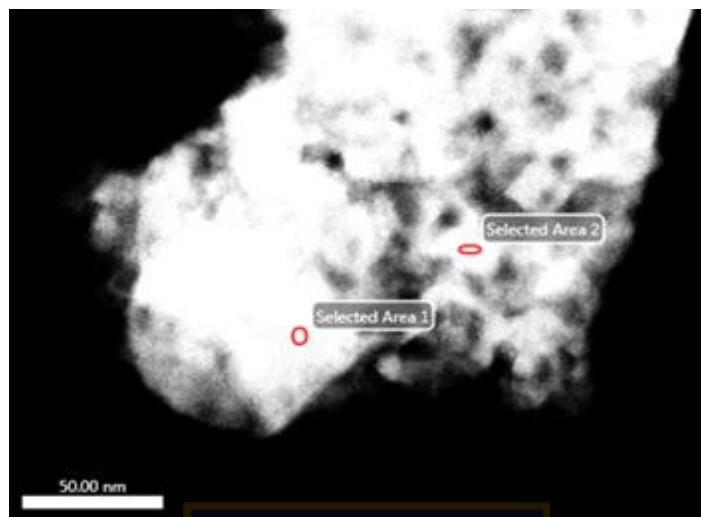


Figura 6.20. Micrografía DF del nanocompuesto 65NiO-35GDC (Fuente: Elaboración propia).

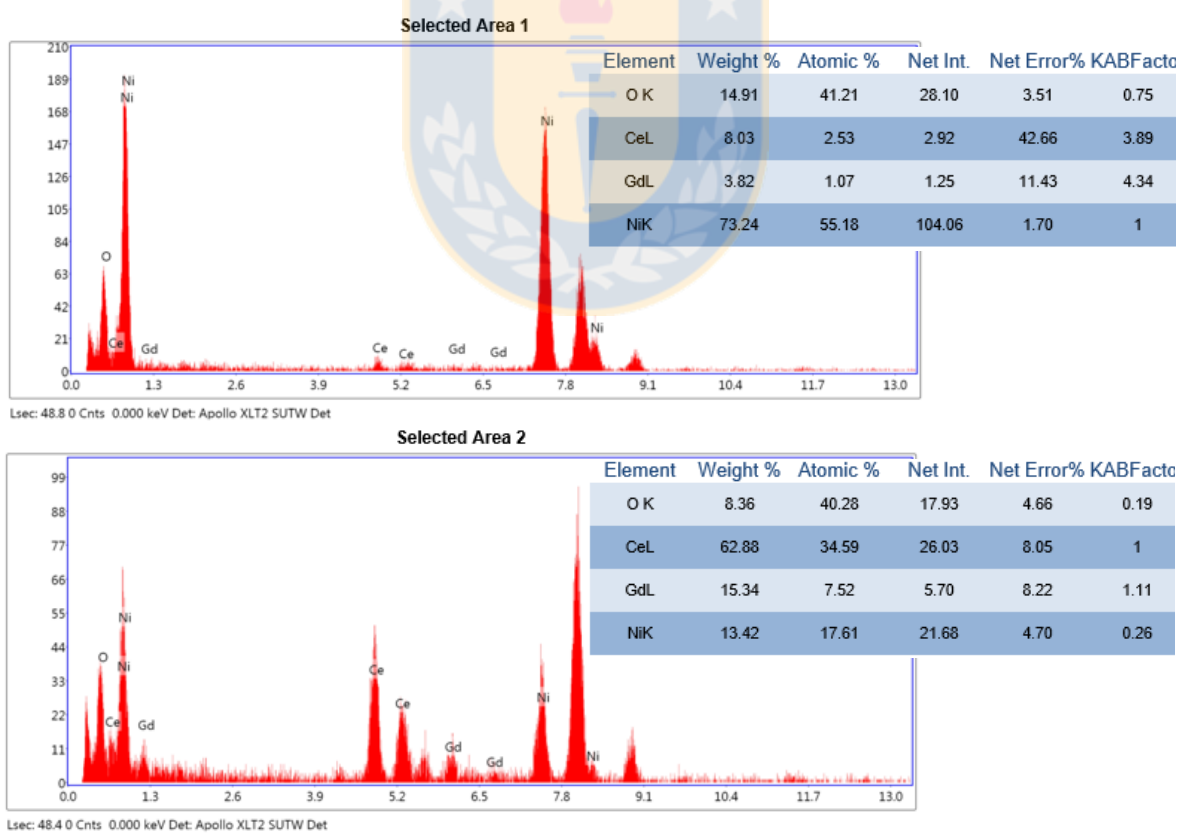


Figura 6.21. Espectros de las dos áreas seleccionadas del nanocompuesto 65NiO-35GDC (Fuente: Elaboración propia).

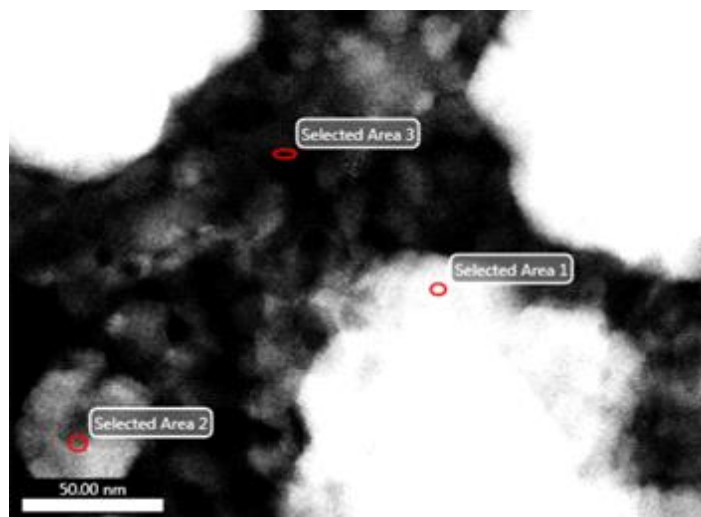
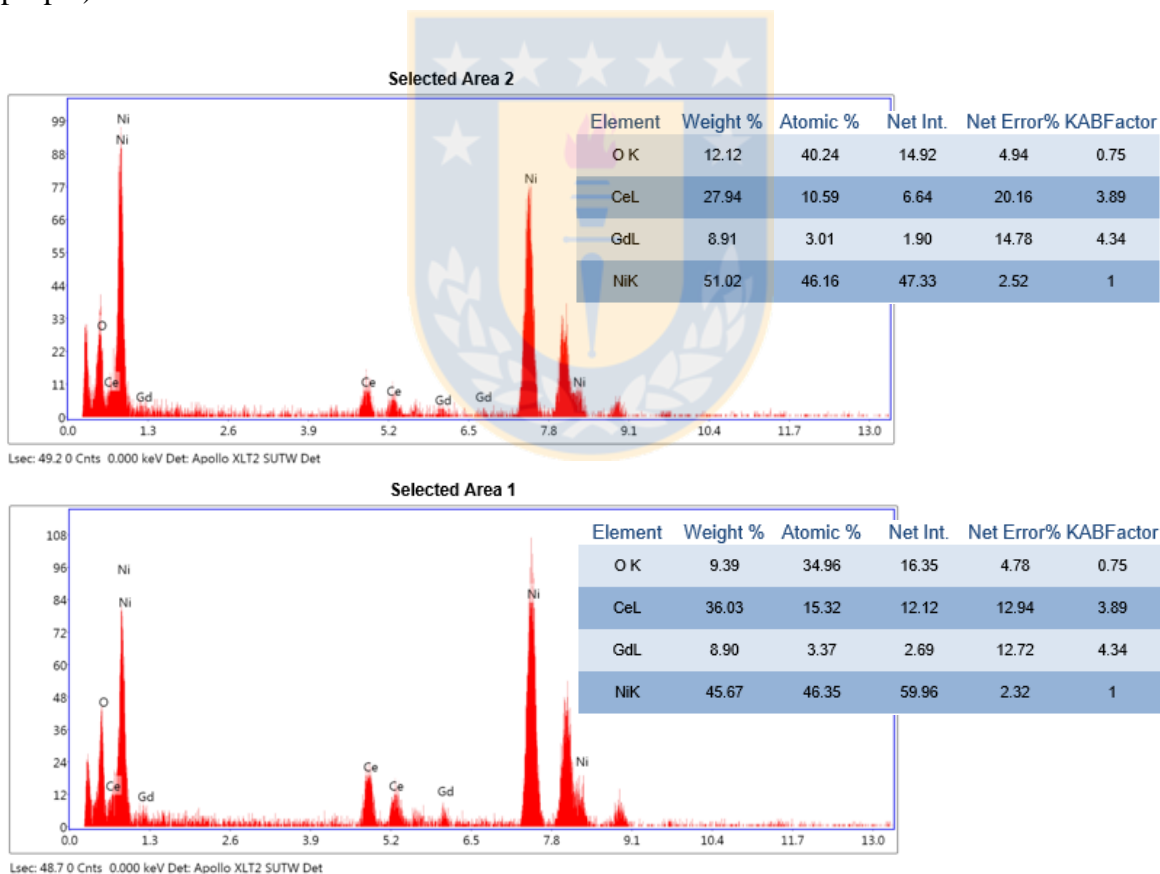


Figura 6.22. Micrografía DF del nanocompuesto 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).



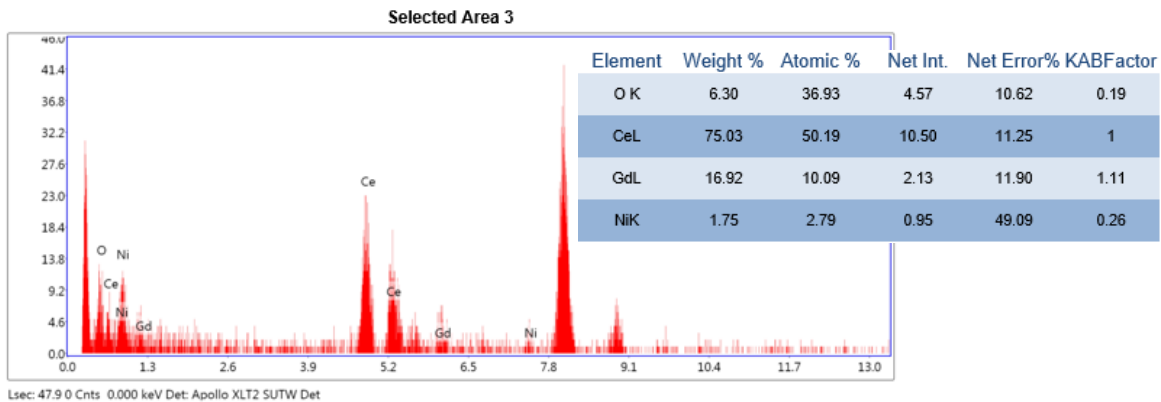


Figura 6.23. Espectros de las tres áreas seleccionadas del nanocompuesto 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).

En la Figura 6.24 se muestran micrografías y el análisis químico con mapeo elemental por colores del nanocompuesto representativo 80NiO-20GDC por EDS adjunto al microscopio STEM equipado con detectores BF y DF. En general, se observó la inmiscibilidad de las fases con evidente aglomeración del NiO con grandes tamaños de partícula en comparación con el GDC. En muchos casos se presenta GDC como una envoltura del NiO. La fase metálica tiene pobres propiedades humectantes con el GDC debido a su alta energía interfacial, por consiguiente tienden a crecer y a aglomerarse (ver Figura 6.24). Efectivamente, las partículas de Ni son sólidos con elevadas áreas superficiales y termodinámicamente deben disminuir su energía libre, por tanto el crecimiento de aglomerados minimiza su área superficial.

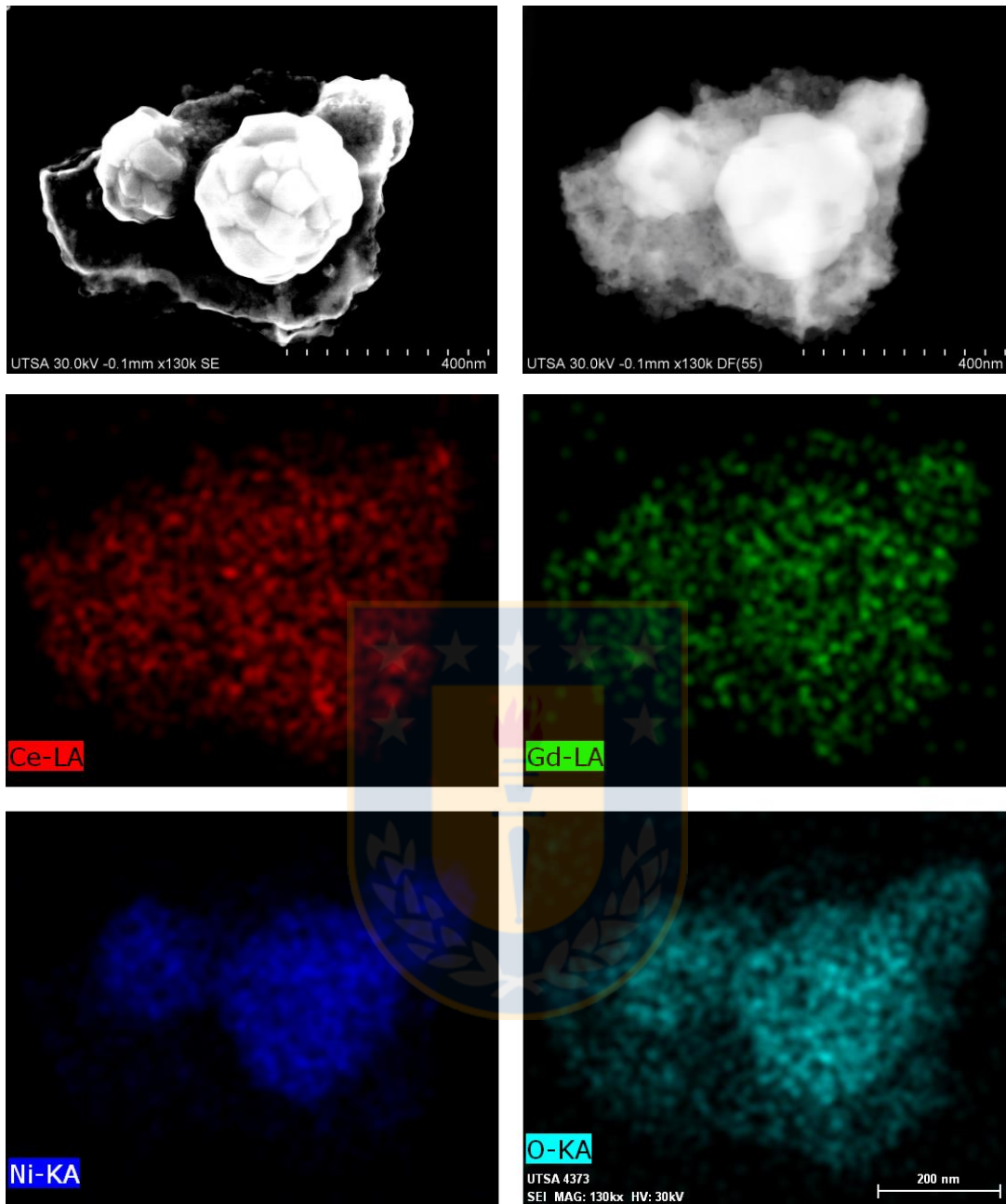


Figura 6.24. Micrografías STEM de BF y DF, con mapeo EDS y distribución por color de los elementos de 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).

Como se ha mencionado anteriormente, el tamaño de cristalito es una de las más importantes características de una cerámica nanoestructurada. En la Figura 6.25, se observa nanocristales bien definidos y cristalinos. De igual manera, y como es de esperar con la superposición de

redes geométricas, se aprecian repetidas bandas claras y oscuras conocidas como patrones de Moire [265].

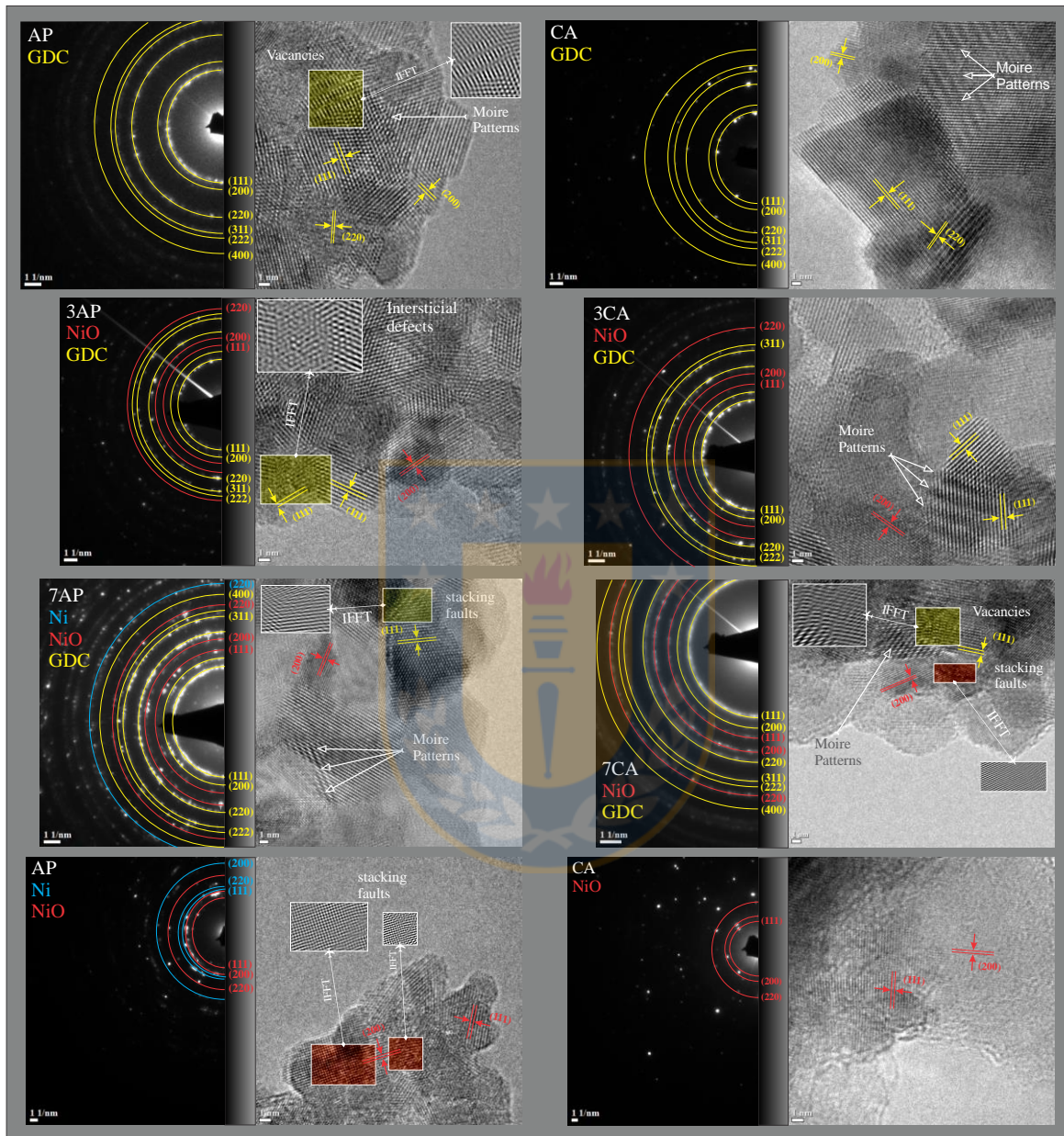


Figura 6.25. Micrografías de alta resolución y los patrones SAED de muestras sintetizadas (AP) y calcinadas (CA) para $x = 0.0, 0.3, 0.7$ y 1.0 (Fuente: Elaboración propia).

De igual manera, los espectros SAED confirmaron la difracción de electrones desde los planos de la red (Figura 6.25). Con el uso del software, se reconocieron las fases de NiO

(200) y de GDC (111) tanto sintetizados como calcinados, mediante la estimación de las distancias interplanares en todos los nanocompuestos. Para las muestras sintetizadas y calcinadas con $x = 0.0$ y 1.0 se estimaron las distancias interplanares correspondientes a las direcciones cristalográficas (111) y (220) del NiO y (200), (220), (311), (222) y (400) del GDC. En las micrografías de la Figura 6.25, esta de manifiesto un aumento del tamaño de cristalito en ambas fases debido al tratamiento térmico por calcinación. En cuanto a la medición del tamaño de cristalito, las imágenes HR-TEM tienen una consistente ventaja con respecto a las obtenidas con TEM porque permiten medir directamente la longitud de los dominios coherentes con bajo margen de error (tamaño del pixel = 0,01 nm aprox.). Sin embargo, con HR-TEM, la medición estadística de los tamaños de cristalitos se pierde por la reducida cantidad de cristalitos de cada fase y su factibilidad para medir sus longitudes. Se observaron microdeformaciones causadas por defectos (intersticiales y vacancias) en el GDC y por fallas de apilamiento en el NiO. Aun así, la evidencia sugiere la no presencia de microdeformación como consecuencia de la compresión o la dilatación de los planos cristalinos en las respectivas fases. De hecho, el efecto de la cantidad de níquel en todos los nanocompuestos bajo estudio no expuso una generalizada microdeformación por defectos y/o fallas.

6.2.5.1 Contaminación de las muestras

Desafortunadamente, las características alcanzadas por los polvos conducentes a la fabricación de los ánodos cermets de alto rendimiento se ven influenciadas por la acción de la contaminación. La SCS es una técnica fuertemente vulnerable a los contaminantes provenientes de una atmosfera impregnada de impurezas de procesos anteriores como de los recipientes y utensilios usados para el proceso (p. ej. Crisoles, morteros etc). En la Figura

6.26a se observa la alta dispersión de los cristalitas de NiO y de GDC. La Figura 6.26b corresponde a micrografías del borde de la grilla donde se aprecia claramente la silueta que define el medio contaminante donde están inmersas las dos fases.

Por otro lado, es usual la presencia de impurezas de silicio en los materiales de partida (tanto en la síntesis de los polvos precursores como en el cualquier etapa del moldeo en cinta). Estas impurezas también pueden crear problemas en el funcionamiento a largo plazo, ya que estas mismas pueden acumularse en los núcleos de frontera de grano alterando la microestructura y formando una fase secundaria de vidrio de silicato sódico [266].

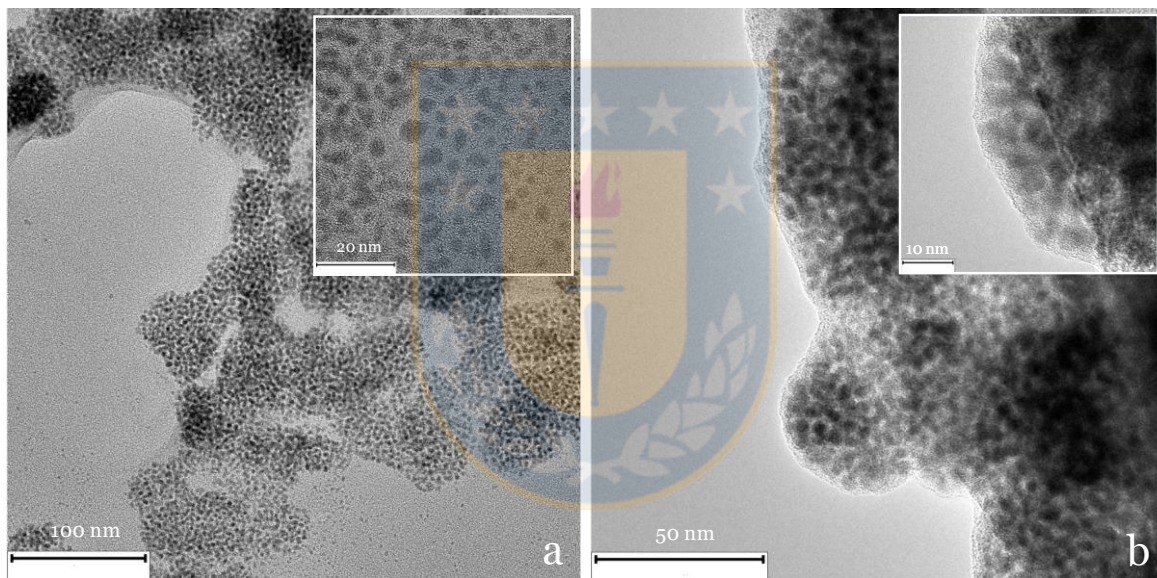
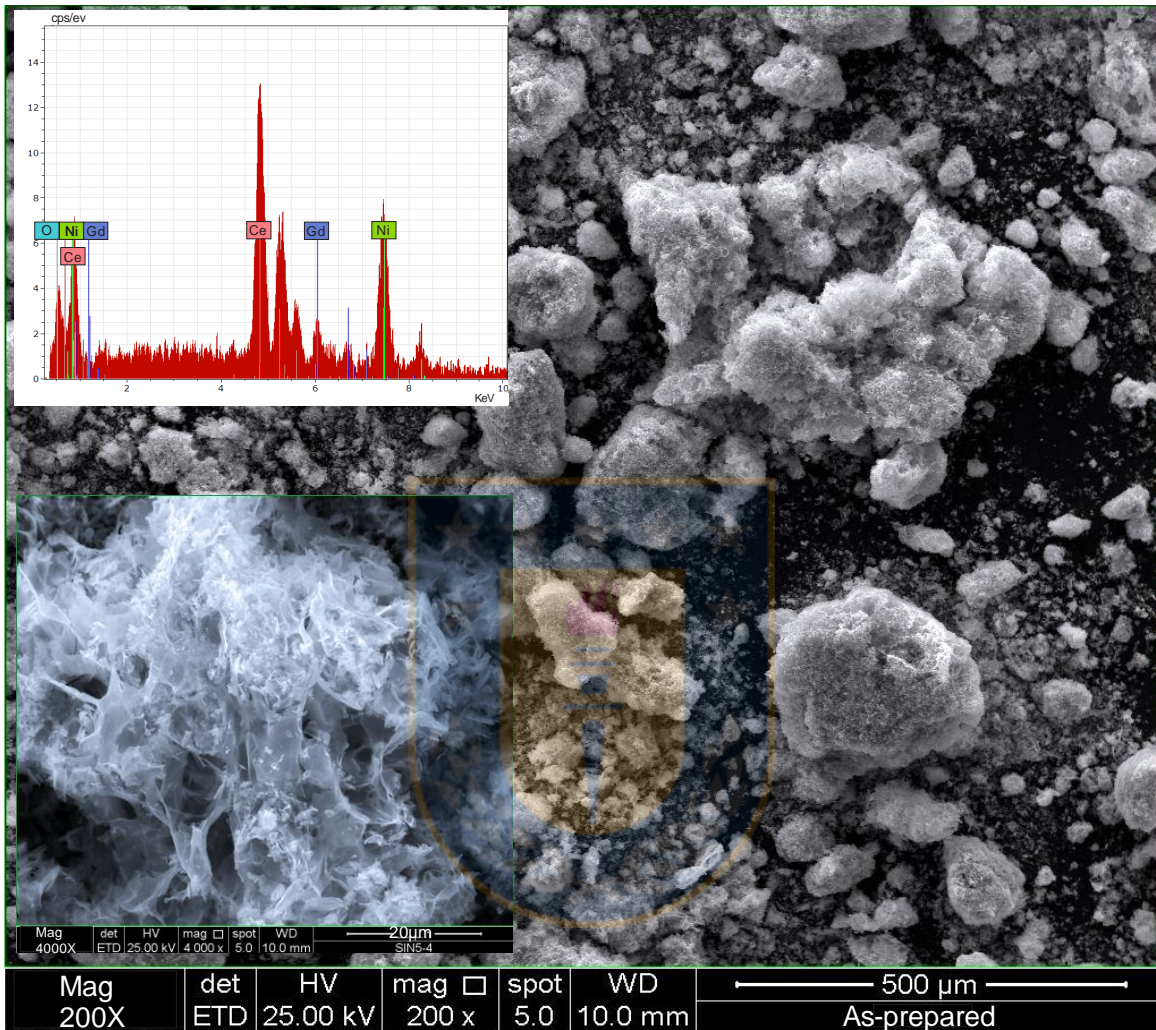


Figura 6.26. Micrografías TEM. a) Alta dispersión de cristalitas y b) Medio amorfo contaminante de los nanopolvos (Fuente: Elaboración propia).

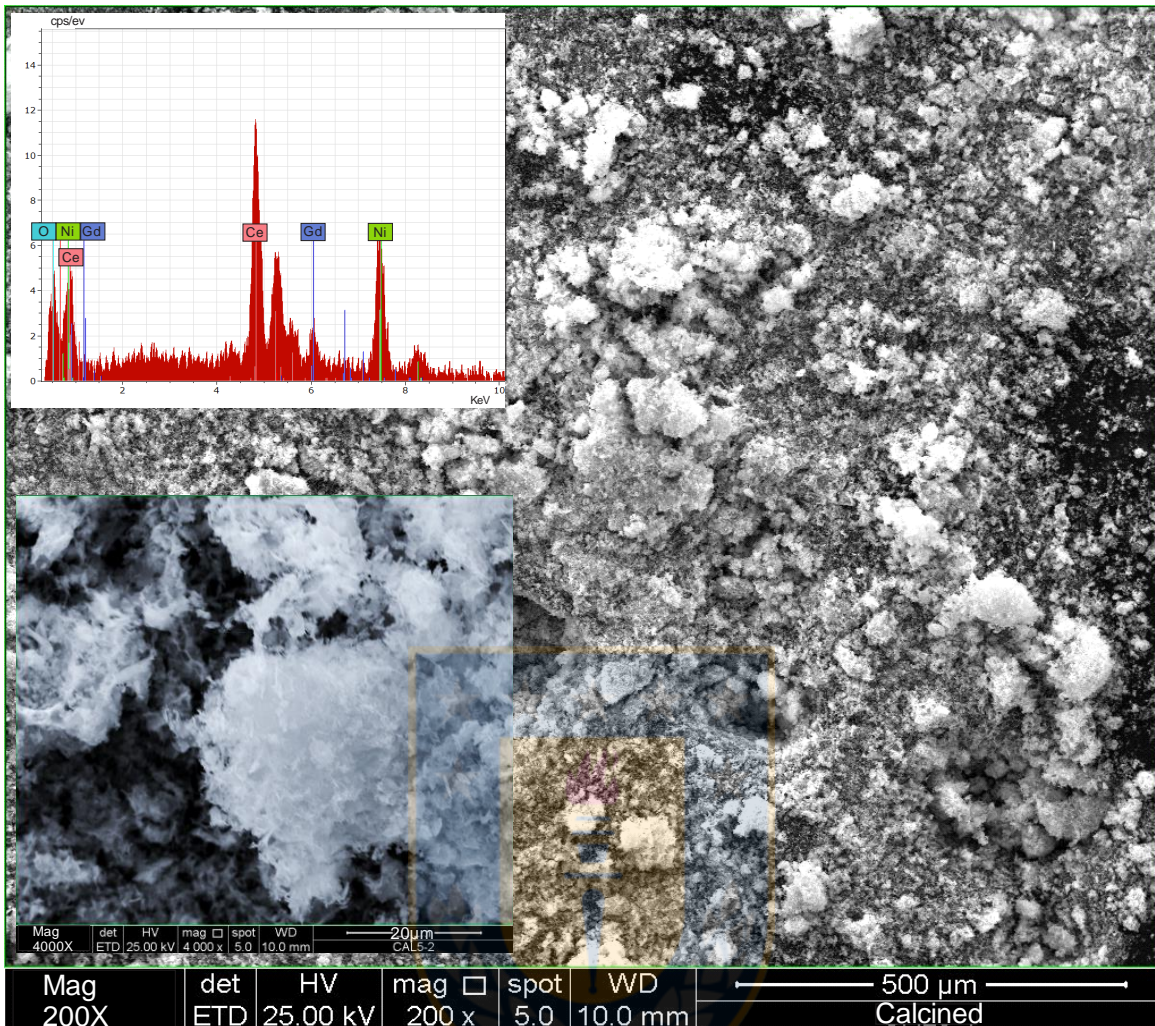
6.2.6 Microscopía SEM de polvos

En la Figura 6.26, son imágenes de barrido electrónico de los nanocompuestos calcinados que muestran homogeneidad y menos aglomeración en comparación con los nanopolvos sintetizados. En general se observa una morfología porosa, de espuma y tipo copo de algodón. Asimismo, aparecen los espectrogramas del análisis químico elemental que confirmaron la

presencia de níquel, oxígeno, cerio y gadolinio tanto para la muestra sintetizada como la muestra calcinada.



a)



b)

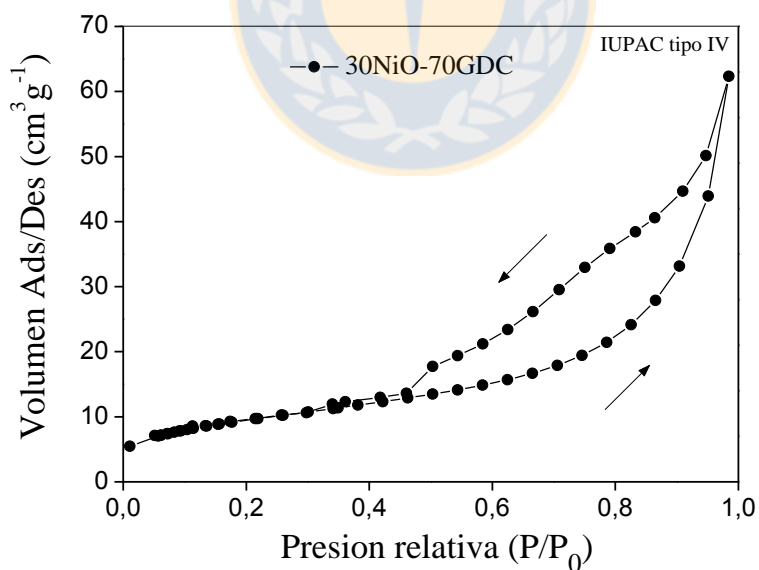
Figura 6.27. Micrografías de barrido electrónico de 4000X y de 200X (recuadro), y los espectrogramas de energía dispersa de rayos X (recuadro) de nanocompuestos con proporción 50NiO-50GDC tanto a) sintetizados como b) calcinados (Fuente: Elaboración propia).

La SCS es una técnica de síntesis que permite obtener polvos finos con considerables aglomerados (ver Figura 6.27a). Los aglomerados observados en la preparación de los polvos desde la síntesis son el resultado de las propiedades del níquel (engrosamiento), las altas temperaturas de combustión, los altos gradientes de temperatura y la salida espontánea de gases muy calientes. En definitiva, los procesos de oxidación que se dan con el tratamiento

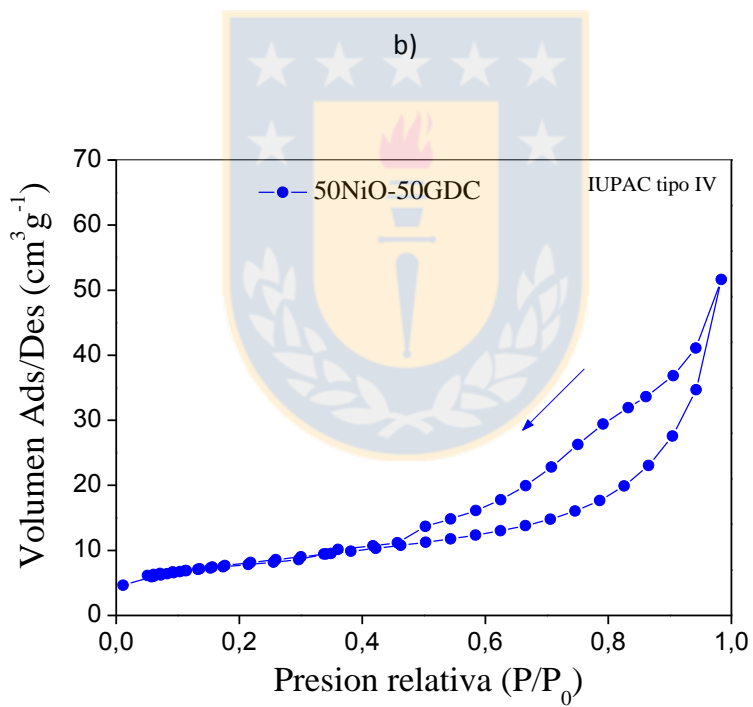
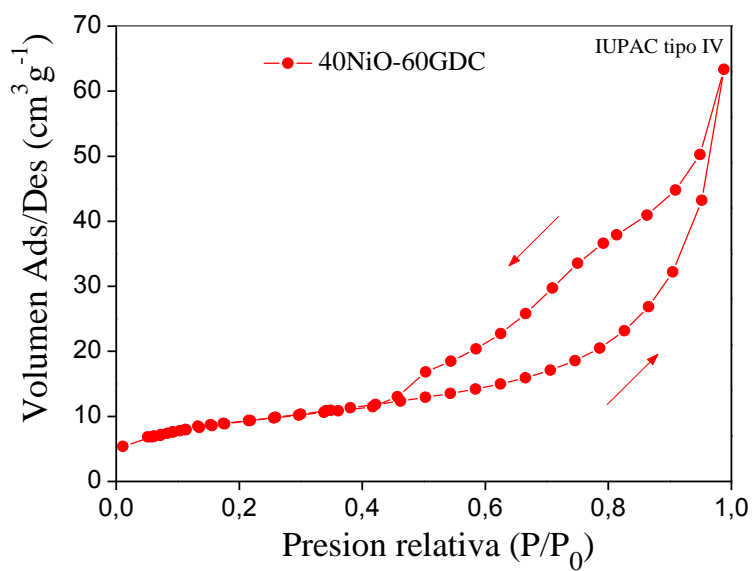
térmico por calcinación que promovieron la destrucción de los aglomerados (ver Figura 6.27b). De hecho, se obtiene al final polvos muy finos, de naturaleza nanométricas con distribución homogénea. En principio, la búsqueda de una microestructura ideal para ánodo cermet se basa en la consecución de nano-granos con amplia y uniforme dispersión, con numerosos contactos entre ellos para asegurar TPBs extensas y activas.

6.2.7 Área Superficial

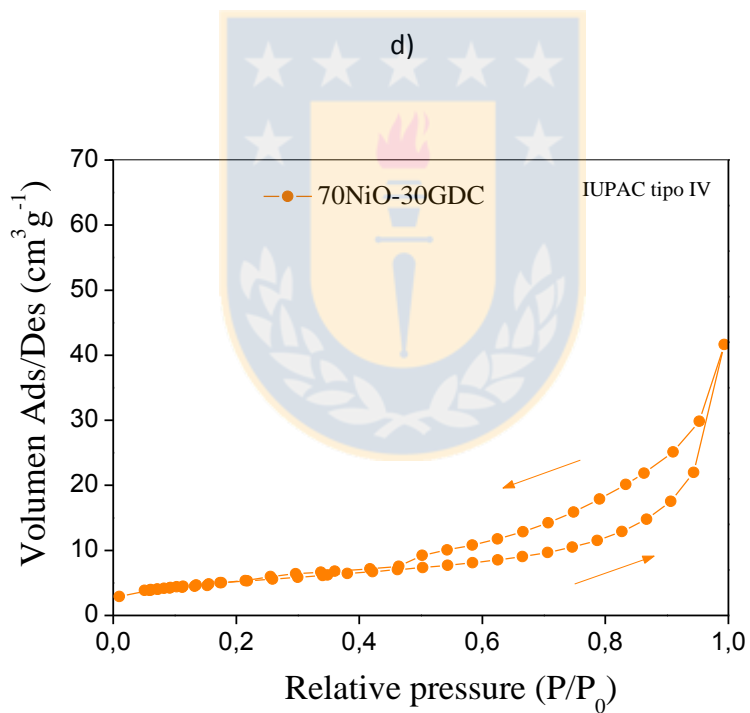
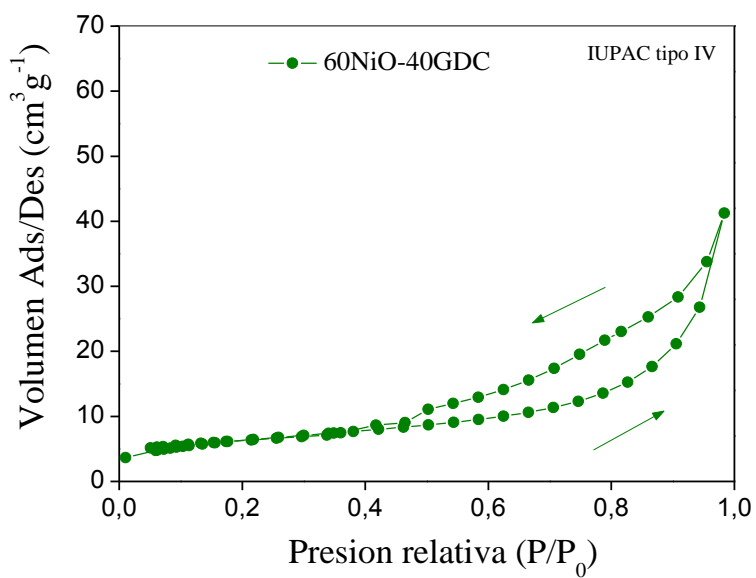
De la Figura 6.28 se observan una serie de isotermas tipo IV (según la IUPAC). El rasgo distintivo de esta isoterma es el lazo de histéresis característico de los sólidos mesoporosos (es decir absorbentes que tiene un tamaño de poro entre los 20 Å y los 500 Å). La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por la condensación capilar y por las propiedades percolativas del material.



a)



c)



e)

Figura 6.28. Isothermas de adsorción/desorción para a) $x = 0.3$, b) $x = 0.4$, c) $x = 0.5$, d) $x = 0.6$ y e) $x = 0.7$ (Fuente: Elaboración propia).

<i>Muestras calcinadas</i>	S_{BET} (m^2g^{-1})	V (cm^3g^{-1})	V_0 (cm^3g^{-1})	V_M (cm^3g^{-1})	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	ϕ_{V-V}	ϕ_{WH}
30NiO70GDC	33	0,07	0,02	0,05	25,92	14,6	1,77	1,35
40NiO60GDC	32	0,07	0,02	0,05	26,92	14,6	1,84	1,34
50NiO50GDC	28	0,05	0,01	0,04	30,99	14,6	2,12	1,52
60NiO40GDC	22	0,04	0,01	0,03	39,72	16,7	2,37	1,91
70NiO30GDC	18	0,03	0,01	0,02	48,89	21,4	2,28	1,36

Tabla 6.4. Datos obtenidos desde mediciones de área superficial S_{BET} de las muestras para $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ y 0.7 respectivamente, teniendo en cuenta la condensación capilar en los mesoporos según el modelo BJH (Fuente: Elaboración propia).

De la Tabla 6.4, el D_{BET} de los nanopulvos calcinados está en el rango de 25,92 nm a 48,89 nm y son más altos que los tamaños de cristalitos calculados desde la anchura de los picos DRX con la ecuación de Scherrer. La coalescencia de las partículas y el crecimiento de los cristales durante la calcinación disminuyen significativamente el área superficial y el volumen de los poros intra-partícula. La razón entre el tamaño de partícula primaria (D_{BET}) y el tamaño de cristalito (D_{DRX}), $\phi = \frac{D_{BET}}{D_{DRX}}$ de los nanocompuestos calcinados se muestra en la Tabla 6.4. El tamaño de cristalito es tomado desde dos análisis multi-línea: el ajuste del patrón completo DRX con V-V y refinamiento Rietveld y por Willianson-Hall (W-H) corregidos según [L]. La relación ϕ es bien conocida porque es un factor que refleja el grado de aglomeración de los cristalitos y es un indicativo de su naturaleza de aglomerado poroso con un valor igual a 1,0 que corresponde a una completa dispersión [267] con un mínimo de aglomeración para los cermets con baja cantidad de níquel según el ajuste V-V y completamente diferente visto desde el análisis gráfico con W-H donde la dispersión aparentemente no depende de la cantidad de níquel en la preparación de los nanocompuestos.

6.2.8 Dureza y Tenacidad

La deformación (sin aparición de grietas) como también la fractura causada por la aplicación de la carga sobre las estructuras sólidas, es considerada como una cantidad de dureza y de tenacidad en los materiales.

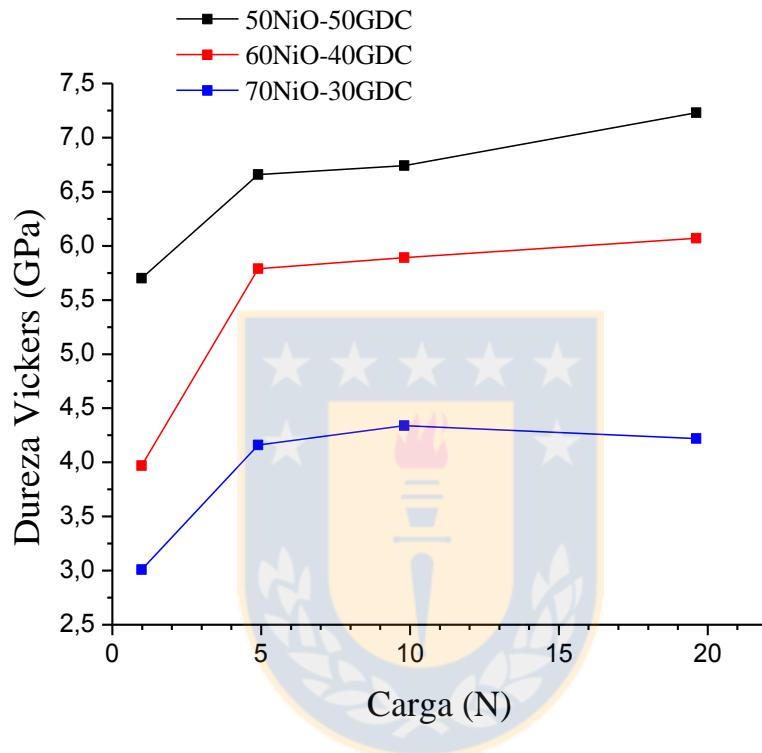


Figura 6.29. Dependencia de la dureza sobre la carga aplicada para muestras ($x = 0.5, 0.6$ y 0.7) sinterizadas a 1350°C (Fuente: Elaboración propia).

La Figura 6.29 muestra la dependencia de la dureza con respecto a la carga aplicada de tres compuestos cermet. Se observa un incremento gradual con respecto a la carga aplicada en cada una de las muestras. De la misma forma, la muestra con menor cantidad de la matriz cerámica resultó con bajos valores de dureza Vickers. Por otro lado, el aumento en la cantidad de níquel en la síntesis de los nanocompuestos refleja un incremento a la resistencia a su fractura como reflejan los resultados del ensayo de tenacidad en la Tabla 6.5.

<i>Tenacidad (MPa m^{1/2})</i>	<i>H_v 0.1 (0.980 N)</i>	<i>H_v 0.5 (4.903 N)</i>	<i>H_v 1.0 (9.807 N)</i>	<i>H_v 2.0 (19.614 N)</i>
50NiO-50GDC			1.12 ± 0,1	1.06 ± 0,1
60NiO-40GDC		2.12 ± 0,3	1.55 ± 0,1	1.47 ± 0,1
70NiO-30GDC			2.58 ± 0,2	2.97 ± 0,2

Tabla 6.5. Resistencia a la fractura para muestras de NiO-GDC (para $x = 0.5, 0.6$ y 0.7) sinterizadas a 1350°C (Fuente: Elaboración propia).

6.3 Moldeo en cinta de ánodos-soporte para SOFCs

6.3.1 Generalidades

A primera vista, el concepto de obtener una cinta de NiO-GDC por moldeo acuoso es una tarea muy simple porque sugiere seguir la receta ajustando algunos parámetros que busquen replicar lo que se ha conseguido para el análisis de sus caracterizaciones. En este orden de ideas, muchos esfuerzos fueron enfocados para hacer uso de los modelos teóricos y con ellos modificar o establecer los parámetros que describen la influencia de los detalles de cada proceso para un moldeo en cinta. Sin embargo, el entendimiento de la complejidad de la técnica emerge de primera instancia de la impotencia sobre el control de las particularidades. De hecho, aunque estas puedan ser dominadas, la experiencia ha demostrado un predominio del refinamiento mediante la implementación de argumentos artísticos ligados a la convicción sobre los argumentos desde la ciencia. En definitiva, el moldeo en cinta acuoso es más un arte que una ciencia.

Fueron realizados numerosos ensayos con el objetivo de interpretar, mejorar y ejecutar la receta base (Tabla 5.1) para obtener un slurry con propiedades apropiadas para el conformado en cinta de los nanocompuestos con estequiometría 50NiO-50GDC, 65NiO35GDC y 80NiO-20GDC. Se cumplió con éxito el propósito de diseñar slurries acuosos para la manufactura de cintas, reproducibles, uniformes, con baja macroporosidad (porosidad visible a ojo), sin grietas, sin fracturas por torsión durante el secado, flexibles y suficientemente extensas con

espesores de 1 mm aproximadamente. Después del procedimiento de sinterizado, se obtuvieron ánodos planos, firmes, manejables, con un espesor funcional para su desempeño como sustrato-soporte, sin grietas y sin contracciones unilaterales.

La consecución de ánodos-soporte planos para SOFCs estuvo fuertemente vinculada a la etapa de confección y de manufactura del slurry porque cualquier efecto no deseado debió ser corregido desde esa etapa. El ajuste de las proporciones de solución dispersante y de solución aglutinante resultó en tres nuevas recetas según la estequiometría de los polvos. Cada una de estas recetas produjo cintas con características diferentes para su manejo. Se notó que el aumento de la componente cerámica en el nanocompuesto requería añadir una mayor cantidad de aditivos al slurry. Por otro lado, se observó un significativo aumento de burbujas en la molienda/mezclado de las composiciones 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC, que definieron una cinta menos firme, caracterizada por un incremento en la cantidad de poros abiertos (pero sin grietas) y mucho menos ondulada en su extensión. En resumidas cuentas, el aumento de la componente metálica disminuyó la proporción de los aditivos en los slurries. La relación aglutinante/plastificante respondió, en primera medida, a la pérdida de firmeza y flexibilidad en las cintas como resultado de la reducción de los aditivos; en el secado sobre la película transportadora, la relación tenso-activo/anti-adhesivo disminuyó la permeabilidad en el material permitiendo que el solvente se evaporara de una manera más lenta. La experiencia demostró que el incremento de la macroporosidad estuvo directamente vinculado a periodos cortos para la remoción de burbujas a bajas revoluciones de giro del molino de bolas más que la reducción en la cantidad de octanol. En general, se obtuvieron cintas densas, uniformes y con suficiente flexibilidad para su manejo (ver Figura 6.30).

El incremento del contenido de níquel se manifestó en la pérdida de flexibilidad y en el aumento de macroporosidad abierta en la superficie en contacto con el aire.

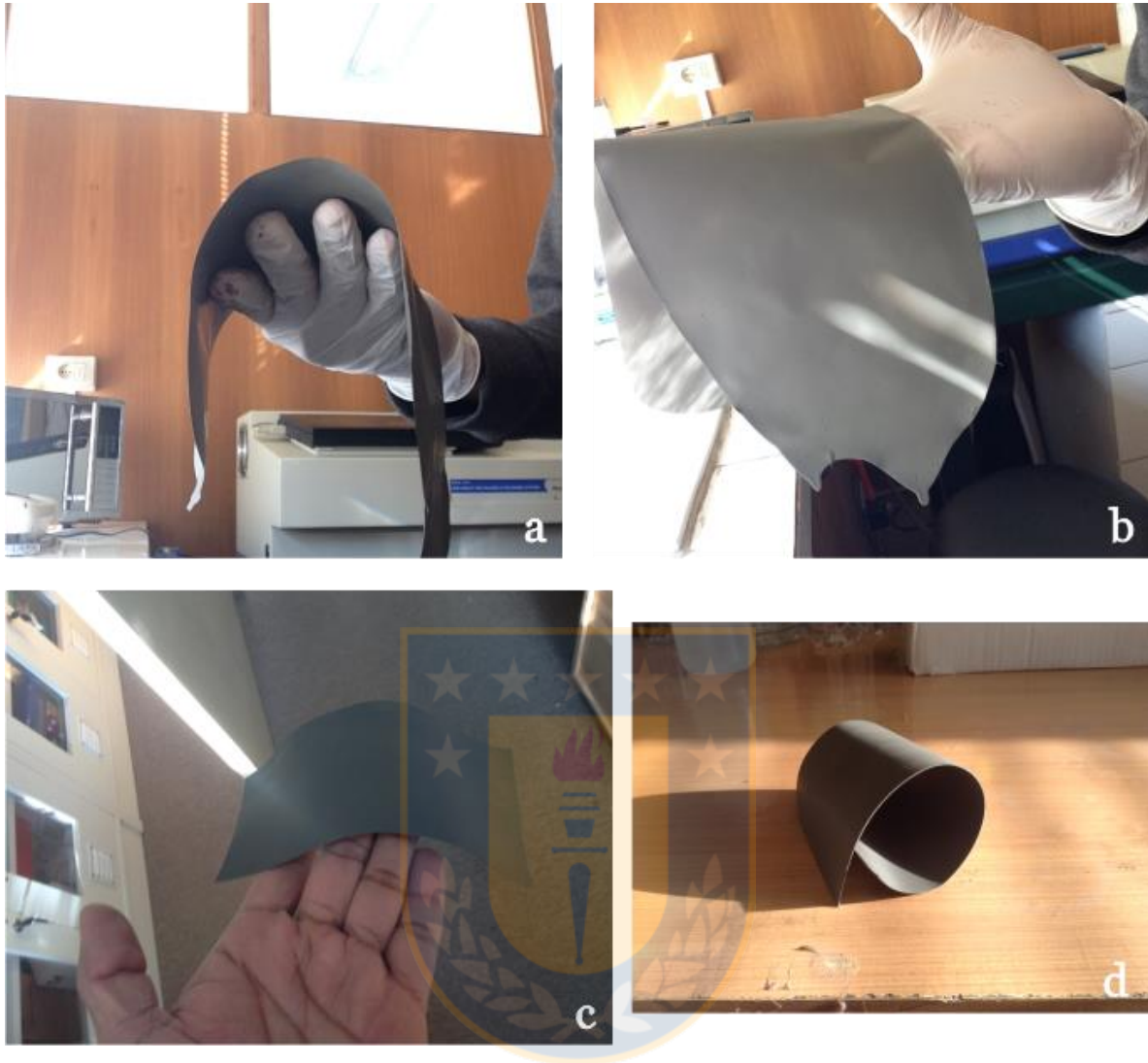


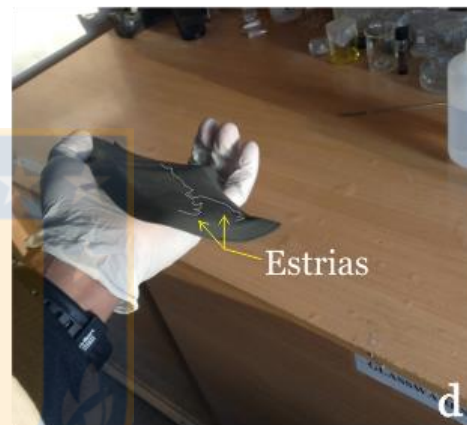
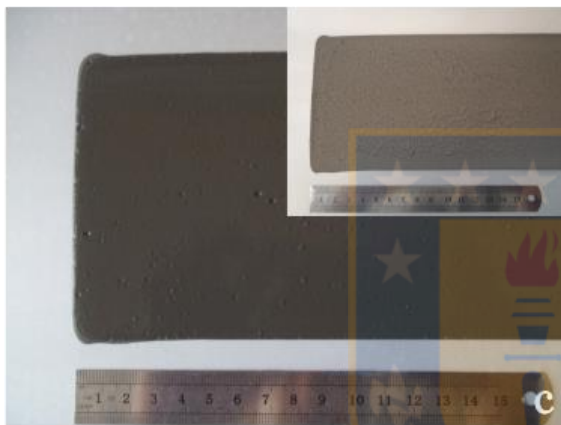
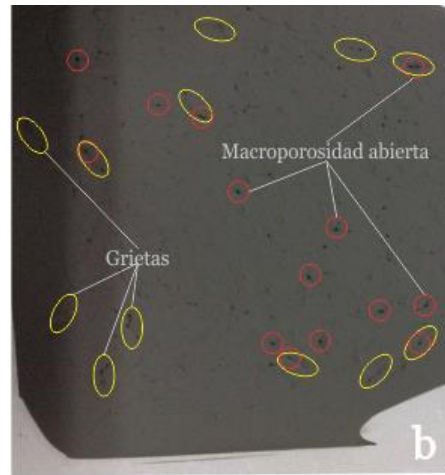
Figura 6.30. Moldeado en cinta de: a) 50NiO-GDC , b) 65NiO-35GDC , c) 80NiO-20GDC y d) flexibilidad típica de las cintas para su manipulación (Fuente: Elaboración propia).

En la Figura 6.31 se observan cintas en “verde” con problemas que fueron resueltos desde la preparación del slurry. Las turbulencias generadas al verter rápidamente el slurry dentro del reservorio provocaron líneas de movimiento del particulado visibles solo cuando se completó el secado al aire (ver Figura 6.31a). En la Figura 6.31b se observa múltiples cráteres que provienen del incremento en la cantidad de burbujas que se generaron por periodos prolongados de molienda/mezclado a altas revoluciones de giro y/o por cortos lapsos de

remoción de burbujas a bajas revoluciones; adicionalmente, con la totalidad del solvente evaporado, el fondo de la cinta contenida por la adhesión con la película transportadora, dieron lugar al desarrollo de esfuerzos internos que originaron grietas y rizos en toda su extensión. La Figura 6.31c es el resultado de un reciente moldeo de una cinta con numerosos cráteres de distintos tamaños; se aprecia en el recuadro el agrietamiento total de la cinta al final del secado al aire. Gradientes de presión localizados en el fluido causaron fallas que finalmente se convirtieron en macroporos. El exceso de cráteres facilitó la interconexión de fracturas que generaron un agrietamiento total de la cinta. En la Figura 6.31d, se muestra una débil integración de la carga sólida con los aditivos. La cinta aparece con “estrías” que fueron generadas por el rastro dejado por el flujo de los aditivos no consolidados en el cuerpo del slurry. En la foto de la Figura 6.31 se muestra el reciente moldeo en cinta de un slurry con baja carga sólida caracterizada por una suspensión con muy baja viscosidad. En la Figura 6.31f se evidencia el propósito de aumentar la flexibilidad de la cinta con un exceso de aglutinante/plastificante. En la Figura 6.31g se muestran los pliegues de una cinta después del secado con una apariencia de un tubo cortado por su longitud. Este aspecto es el resultado de la contracción simétrica de la cinta cuando el vapor de agua no permea con facilidad. A medida que se produce la evaporación, la tensión capilar en la superficie de secado se presenta primero. Esta tensión extrae líquido desde el interior para unificar la presión hidrostática y como la permeabilidad del slurry es baja (o ante la escena de un grueso conformado), entonces se desarrolla un gradiente de presión. Por lo tanto, la red sólida se somete a una compresión mayor sobre la superficie de secado, y esto causa que la cinta aun húmeda se pliegue hacia arriba (ver también Figura 6.31a). La amplificación de una zona del pliegue de la cinta permite observar grietas transversales a la dirección de movimiento del slurry durante su conformado. El paso del slurry por debajo de las cuchillas del Doctor Blade

produce tensiones en la misma dirección de movimiento a causa de la fricción. Las grietas se desarrollaron cuando se alcanzó el límite crítico de la resistencia a la fractura para un cierto espesor de cinta y una rapidez de evaporación del solvente. La figura 6.31h da cuenta de un granulo no disuelto que desafortunadamente arruinó el moldeo en cinta. También se observa alta macroporosidad abierta en la superficie. Finalmente, la cinta de la Figura 6.31i es el resultado de una temprana integración de la solución aglutinante al material en proceso. La adición de esta solución sin una eficiente molienda agrupó los aglomerados no disueltos, creando distintos tamaños de gránulos que fueron visibles únicamente al paso por el Doctor Blade.





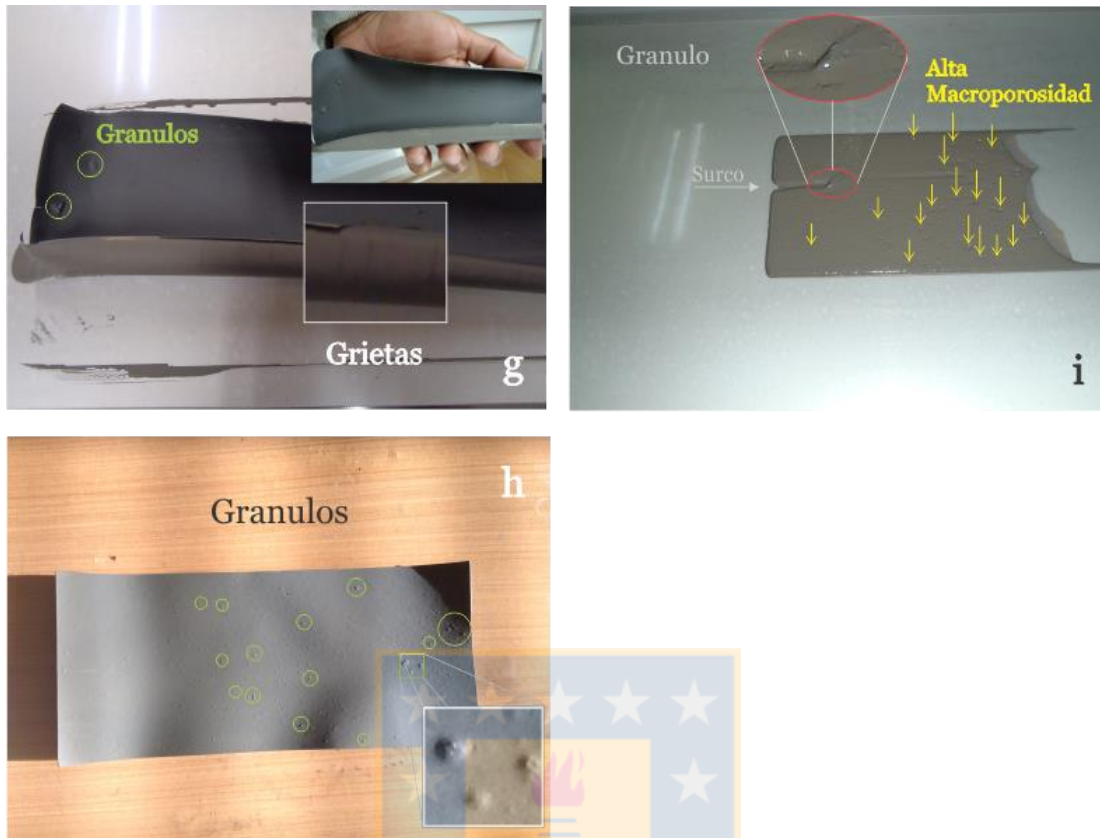


Figura 6.31. Resultado del conformado en cinta de NiO-GDC con problemas tales como: a) Cinta después de secado con rastros de flujos viscosos turbulentos del slurry, b) Cinta recién conformada con alta macroporosidad abierta y numerosas grietas, c) Cinta recién conformada con múltiples cráteres y en el recuadro una cinta totalmente agrietada después del secado, d) Cinta con estrías por la erosión dejada por los aditivos no consolidados desde la molienda/mezclado, e) Slurry con baja carga sólida para su moldeo, f) Cinta con un exceso de solución aglutinante, g) Cinta con baja permeabilidad, h) Cinta recién moldeada con alta macroporosidad, e ineficiente molienda, i) Cinta con agrupación de aglomerados por incorporación anticipada de la solución aglutinante y una ineficiente mezclado/molienda (Fuente: Elaboración propia).

6.3.1.1 Reciclaje de cintas en “verde”

A pesar de los obstáculos, el moldeo acuoso de cintas de NiO-GDC es ciento por ciento renovable. Las cintas en “verde” pueden ser recicladas bajo un tratamiento térmico programado. Para el reciclaje, se depositaron trozos pequeños en un crisol (ver Figura 6.32) y se llevaron al horno bajo un programa de temperaturas con una máxima de 400°C por 24 horas. Este programa permitió evaporar por completo todos los aditivos orgánicos. De la

Figura 6.32, el difractograma representativo del nanocompuesto 50NiO-50GDC presenta picos bien definidos y diferenciados de las fases cristalinas de NiO y GDC. El método Rietveld arrojó un porcentaje esperado por SCS con 67.2% de NiO y 32.8% de GDC. Del ajuste V-V se obtuvo el cálculo del tamaño de cristalito $t = 7.7 \pm 0.2$ nm y $t = 7.6 \pm 0.2$ nm para el NiO y el GDC, respectivamente. La caracterización por TEM (ver Figura 6.32) permite visualizar la naturaleza típica de cristalitos de polvos de NiO-GDC sintetizados por SCS y posteriormente calcinados. La caracterización DRX y las micrografías TEM confirmaron el éxito de programa de temperaturas.

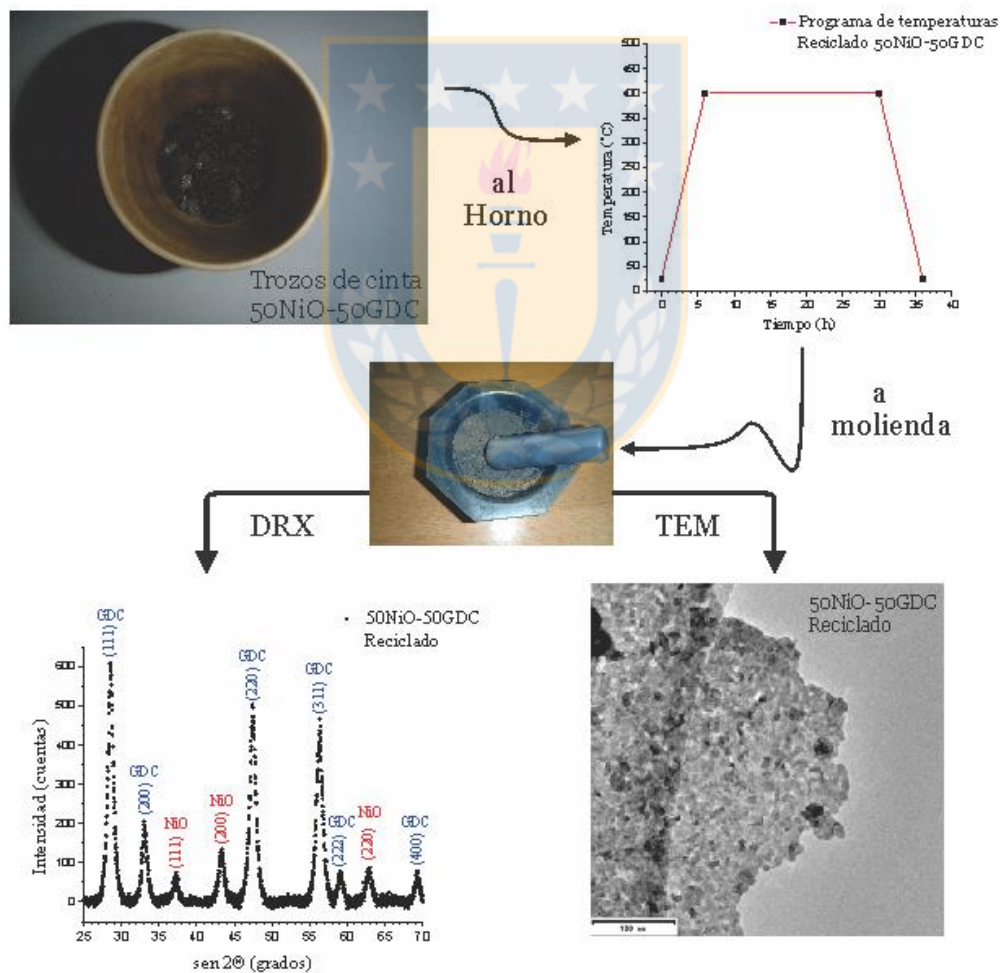


Figura 6.32. Reciclaje de cinta con composición 50NiO-50GDC. Caracterización por DRX y por microscopía TEM (Fuente: Elaboración propia).

6.3.2 Obtención de ánodos-soporte SOFC

El uso de un Doctor Blade con doble cuchilla dispuso las condiciones hidráulicas iniciales propicias para el proceso de conformado [268]. La cuchilla posterior (con una mínima altura de 2.5 mm) y la reducción de volumen del reservorio (de al menos un 40% del inicial) por medio de tabiques plásticos aseguraron presión hidrostática durante todo el procedimiento de moldeo (ver Figura 6.33)

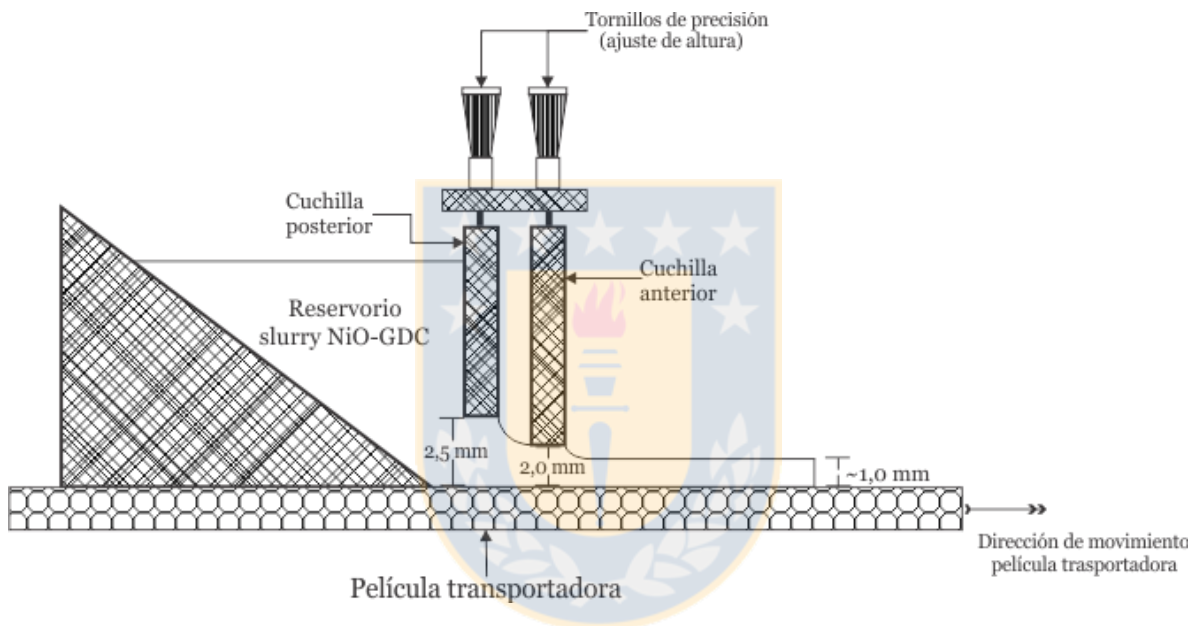


Figura 6.33. Esquema de una vista lateral de un dispositivo Doctor Blade de doble-cuchilla (Fuente: Elaboración propia).

Se logró consolidar cintas con espesores entre 100 a 1200 micras con buenas características plásticas para su manejo y sinterizado. De hecho, el control del espesor es mucho más complicado, ya que es una función de la viscosidad del slurry, de la rapidez de la película transportadora, de la profundidad del reservorio y de la acción por el contacto con las cuchillas (en especial con la anterior a la salida). Basta con mencionar que se trata de fluidos no newtonianos, más aun cuando su resistencia al flujo depende de interpretación de un modelo teórico adecuado para interacción con las cuchillas del Doctor Blade. Los ensayos

experimentales permitieron establecer una altura de cuchilla posterior de 2.5 mm y de cuchilla anterior de 2.0 mm, y una rapidez de la película transportadora de 40 mm/min para obtener cintas con espesores de 1.0 +/- 0.1 mm para las tres composiciones de slurry bajo estudio.

Tanto el origen como el desarrollo de los esfuerzos estuvieron asociados a la etapa de transformación desde el estado viscoso del slurry hacia el denso material compuesto debido al drástico cambio en su volumen. En general, la falta de uniformidad en el cuerpo “verde” se puede ver exagerado en el proceso de sinterización lo que conduce al desarrollo de grietas o poros grandes entre regiones relativamente densas (ver Figura 6.31c y 6.31d). La etapa de sinterización es el momento clave de todo el proceso ya que no se debe usar más tiempo y temperatura que lo que se necesita, por lo tanto, el nivel de la temperatura de sinterización y la duración deben ser lo menos posible. Particularmente, la temperatura de sinterización se elige para corresponder con la temperatura en la que es máxima la velocidad de sinterización. De esta manera se realizó la elección de la temperatura de sinterización con base en un repentino cambio de longitud para un pequeño incremento de la temperatura alrededor de 1300°C como se observa en las curvas dilatométricas para el NiO-GDC [173]. No obstante, la temperatura de sinterización de 1350°C aseguró mejores condiciones de resistencia mecánica para los nanocompuestos bajo investigación [269].

Estudios de sinterización de nanocompuestos NiO-GDC (40NiO-60GDC, 45NiO-55GDC y 50NiO-50GDC) realizados por Gil et al. (2007) [73], permitieron concluir que no existen diferencias significativas entre los comportamientos de las curvas de razón de cambio de la contracción con respecto a la temperatura. No obstante, se observó que a bajo contenido de NiO, la densificación de material resulta por etapas bien definidas. La primera etapa termina hacia los 1000°C donde la resistencia mecánica obtenida por el ánodo facilita la integración

física con electrolito o ensamble ánodo/electrolito. Las curvas mostraron que la muestra con mayor contenido de NiO, el proceso de densificación ocurría gradualmente hasta su máximo en 1350°C [235,236,270]. Los procesos de sinterizado de nanocompuestos de NiO-GDC, han demostrado que el comportamiento de la contractilidad es lineal con respecto a la temperatura. Adicionalmente, todo indica que un aumento en la cantidad de la fase metálica se manifiesta en una mayor densificación a temperaturas incluso más bajas. La contracción por sinterización para los nanocompuestos comienza generalmente muy por debajo de los 800°C hasta la temperatura objetivo de 1350°C, como un proceso de densificación muy lento debido a la superposición de las fases durante el calentamiento [86].

Se llevaron a cabo varios programas de pre-sinterizado y de sinterizado con las muestras bajo estudio con el ánimo mejorar las propiedades mecánicas y con ello obtener viables ánodos-soporte plano por moldeo en cinta acuoso. La experimentación corroboró que el efecto del tratamiento térmico de pre-sinterizado sobre muestras con mayor contenido de NiO, es disminuir la resistencia mecánica del material lo que su imposibilitó su manipulación. Sin embargo, las partículas de NiO tienen una elevada contracción, fenómeno en el cual se permite un proceso normal de sinterización de la fase GDC, con altas concentraciones de grandes partículas de NiO atrapadas en una matriz cerámica. Se obtuvieron ánodos arenosos al tacto, quebradizos y de fácil ruptura para su manipulación a mayor contenido de Ni.

En la Figura 6.34, aparecen 6 ánodos pre-sinterizados a 1000°C y 6 ánodos en “verde” para su posterior sinterización a las mismas condiciones del programa con una máxima de temperatura de 1350°C. Se logró sinterizar 12 ánodos con características similares para su manipulación. Con el objetivo de fabricar un ensamble electrodo-soporte/electrolito, la etapa de pre-sinterización para los ánodos 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC es menos conveniente ante el aumento estequiométrico de la cantidad de Ni.

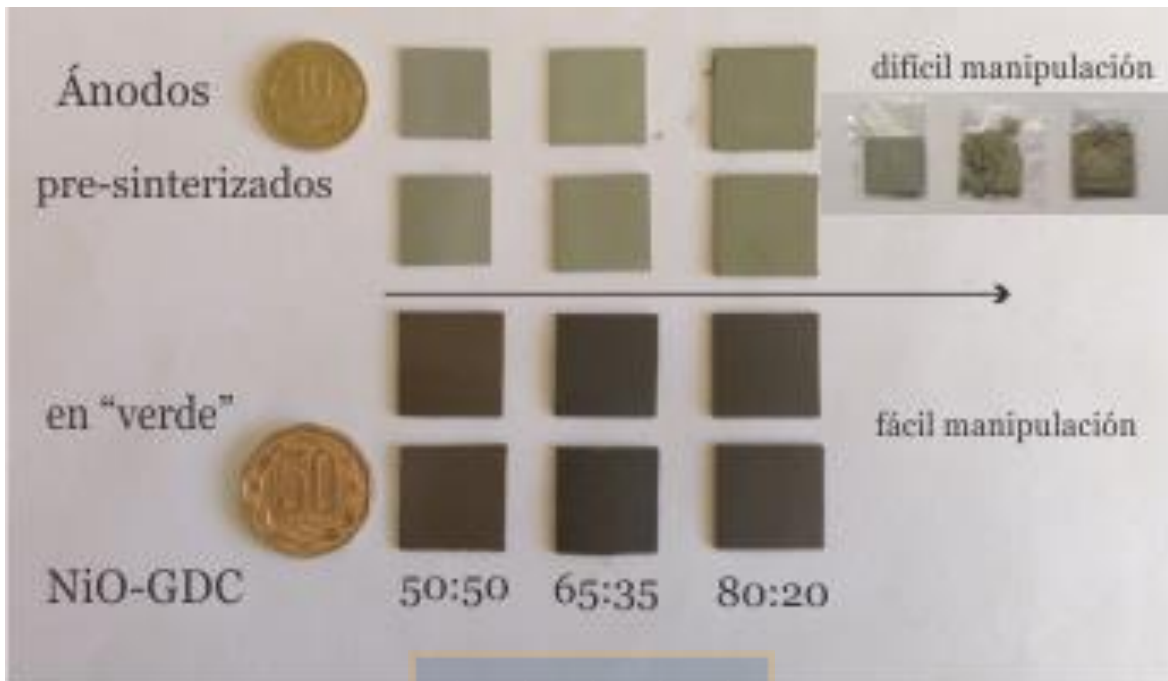


Figura 6.34. Ánodos en “verde” (en gris) de fácil manipulación y pre-sinterizados (en verde claro) de difícil manipulación para su sinterizado y su estudio (Fuente: Elaboración propia).

Dentro del análisis programado de densificación, estuvo el control de la llanura pero sin contemplar cambios de la forma pre-diseñada desde la cinta en “verde” de los ánodos-soporte. Un mecanismo tipo “emparedado” formado por el ánodo en verde y dos placas livianas de alúmina, facilitó la obtención de ánodos planos con espesor funcional como soporte. El plan de sinterización se ajustó a las propiedades de la alúmina con sutiles pliegues que no afectaron la llanura ni la uniforme contracción de los ánodos (ver Figura 6.35).

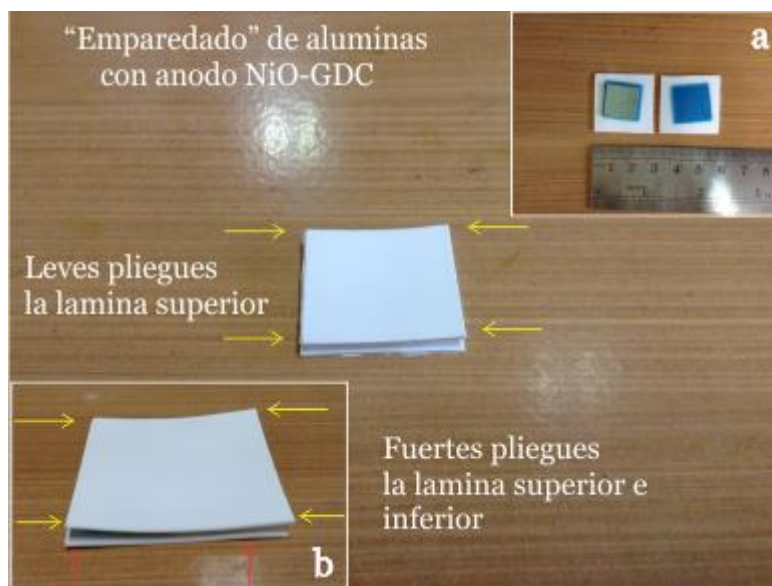


Figura 6.35. Mecanismo tipo “emparedado” usado para conformar ánodos-soporte planos de NiO-GDC, en recuadro a) Emparedado sometido a una velocidad de calentamiento de 12.5°C/min en la etapa de 600°C a 1350°C y b) Emparedado sometido a una velocidad de calentamiento entre de 2°C/min en la etapa de 600°C a 1350°C (Fuente: Elaboración propia).

En general, la velocidad de sinterización del ánodo depende de la distribución de tamaño de partícula y el contenido de la componente metálica. Asimismo, un aumento en el ancho de la dispersión de tamaños, aumentará la velocidad de la densificación.

La resistencia mecánica de los ánodos se pudo apreciar con facilidad cuando se comparó su manejabilidad. Alta dispersión en las cintas permitiría soportar los cambios en las dimensiones durante la reducción (o durante largos periodos en funcionamiento) del NiO con una matriz homogénea y continua de GDC. No obstante, se obtuvieron ánodos menos manipulables con respecto a la cantidad de níquel. El aumento de la fase metálica desembocó en pérdida de manejabilidad debido al parecer en una baja dispersión y/o en aumento de la porosidad, en el engrosamiento de la fase metálica y por ende en un aumento en la velocidad de sinterización.

Después de todo, se consiguieron ánodos-soporte planos con características dimensionales según el contenido metálico en su composición con características mecánicas similares entre sí para su manejo (ver Figura 6.36).

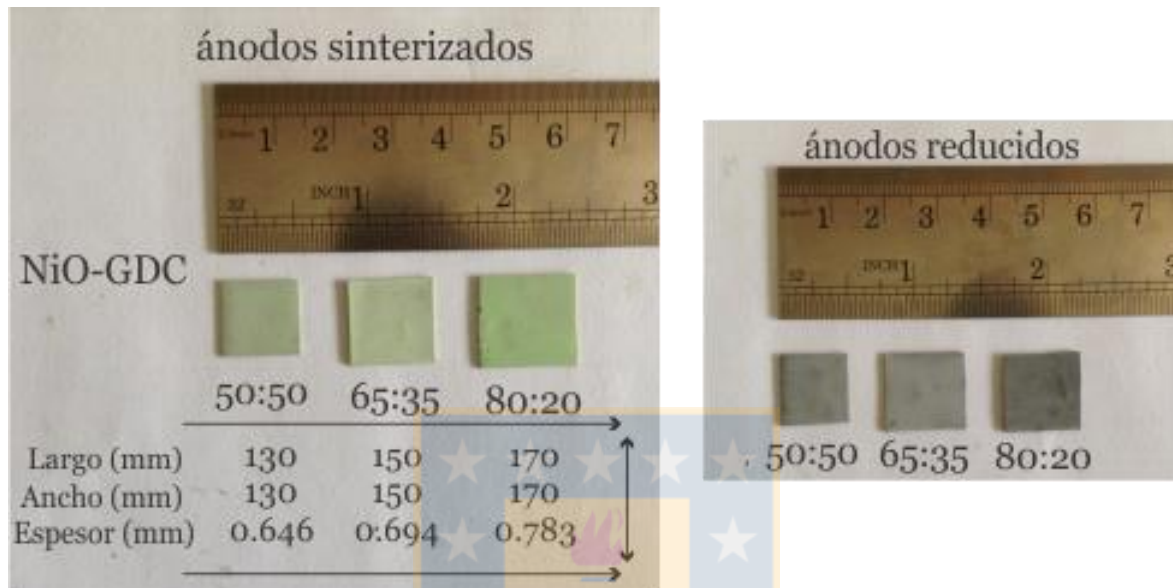


Figura 6.36. a) Ánodos de NiO-GDC sinterizados a 1350°C, b) Ánodos de NiO-GDC reducidos con 10% H₂ a una temperatura de 500°C (Fuente: Elaboración propia).

6.3.2.1 Microestructura ánodos-soporte SOFC

En la Figura 6.37, las micrografías 6.37a, 6.37b y 6.37c, son imágenes SEM con BSE de ánodos 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC, respectivamente. No fue posible identificar con BSE el contraste las fases en los ánodos debido a: la dispersión homogénea, al tamaño de las partículas y a la proximidad de los coeficientes de retrodispersión de las fases de NiO y GDC, respectivamente. En las imágenes SE (Figura 6.37d, 6.37e y 6.37f), se observa el efecto del incremento en la cantidad de Ni en la composición de los ánodos sobre el cambio en la porosidad. A temperaturas de sinterización, la contracción de los ánodos estuvo gobernada por el incremento de componente metálica, lo que resultó en un aumento significativo de la porosidad. De las propiedades percolativas de ánodos está plenamente

aceptado que el límite inferior de la porosidad considera un mínimo para el transporte masivo de gases a los sitios activos y para la remoción de agua generada con una excelente interconectividad de las respectivas fases lo que asegura TPBs extensas. De hecho, la teoría de percolación depende del concepto de número de coordinación, que representa el número de contactos que una determinada partícula hace con las partículas vecinas. En general, de las micrografías por SE (Figura 6.37g, 6.37h y 6.37i) se observa una buena interconectividad entre los granos lo que garantiza una extensión de la longitud de la TPB y con ello un alto rendimiento anódico.



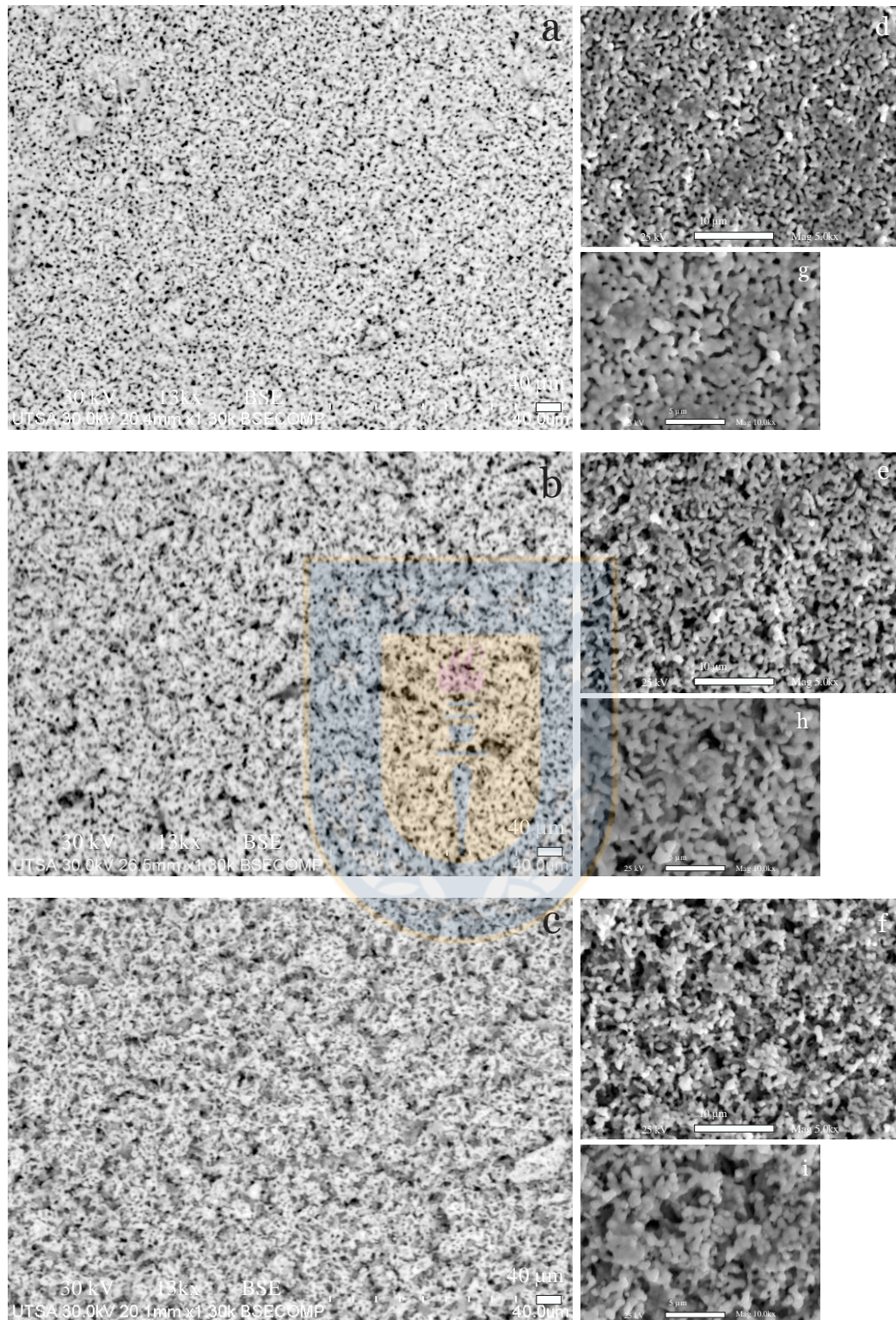
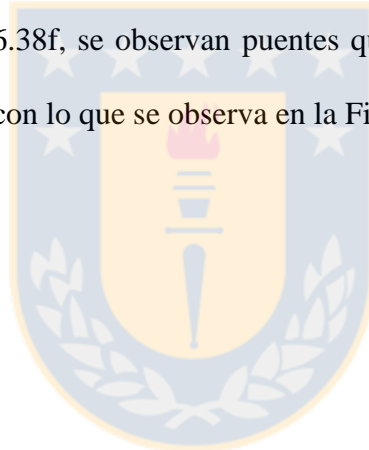


Figura 6.37. Micrografías SEM, a) 50NiO-50GDC b) 65NiO-35GDC, c) 80NiO-20GDC por BSE. Micrografías d) y g) 50NiO-50GDC; e) y h) 65NiO-35GDC; f) y i) 80NiO-20GDC por SE (Fuente: Elaboración propia).

Es común reducir in situ el ánodo desde la fabricación a Ni metálico cuando se expone al combustible en la SOFC en su primera operación. En la Figura 6.38a, 6.38b y 6.38c, se muestran los ánodos después del programa de reducción a 500°C. Es evidente que la reducción de NiO a níquel aumentó la porosidad del ánodo desde la sinterización. A mayor cantidad de óxido de níquel dispuesto a reducir, mayor probabilidad de obtener níquel metálico. Efectivamente, el aumento de la porosidad es causado por el cambio de volumen como resultado de la pérdida de oxígeno debido a la conversión del óxido a su forma metálica. En definitiva, el proceso de reducción para los ánodos bajo estudio estuvo fuertemente ligado a la composición y al programa de temperaturas diseñado para su reducción. De la Figura 6.38d, Figura 6.38e y Figura 6.38f, se observan puentes que interconectan partículas algo más redondeadas en contraste con lo que se observa en la Figura 6.37.



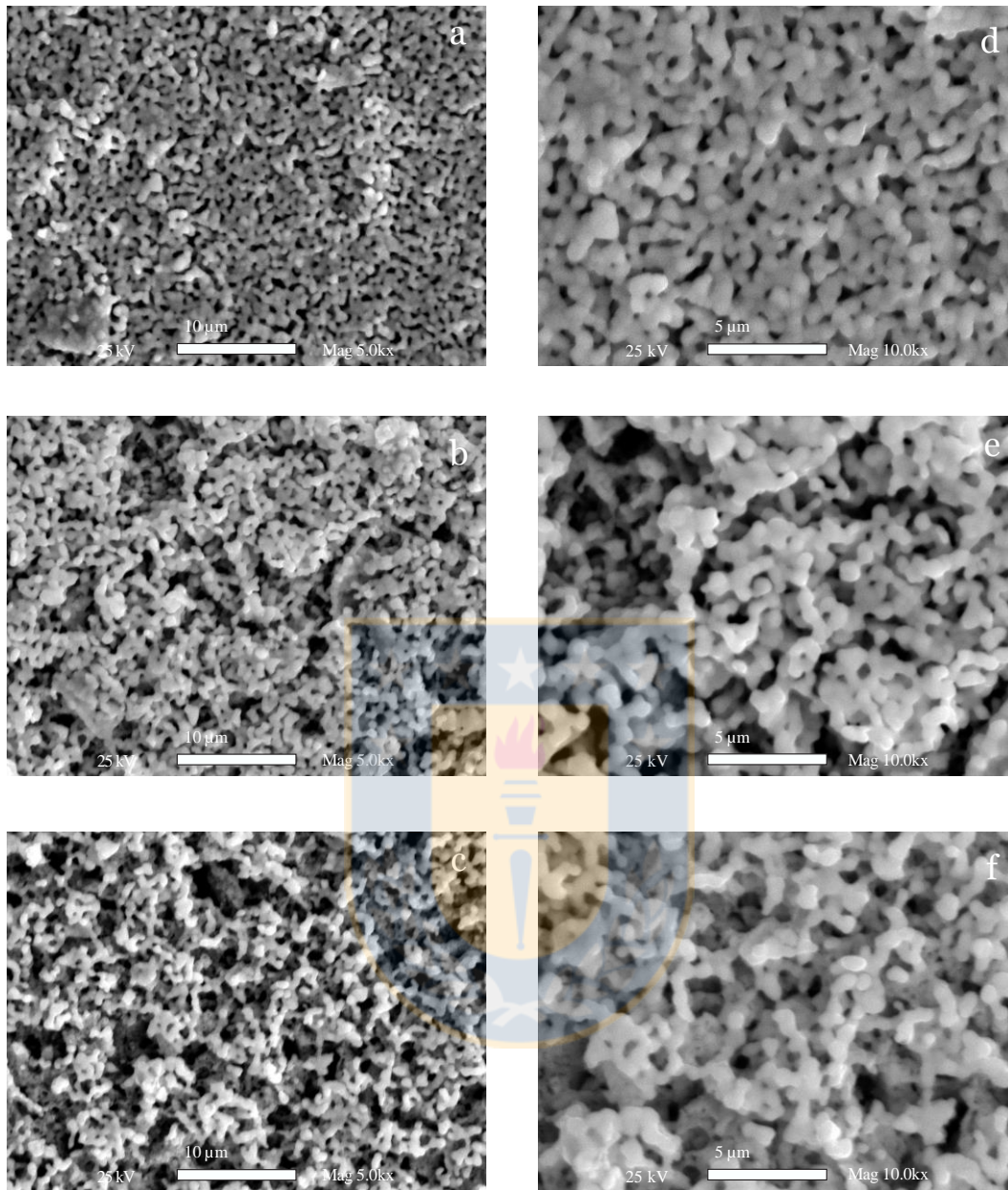


Figura 6.38. Micrografías SEM Mag. 5.0kx y 10kx por SE de: a) y d) 50NiO-50GDC; b) y e) 65NiO-35GDC; c) y f) 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).

Las propiedades humectantes del NiO en el GDC son trascendentales en el comportamiento de sinterización del ánodo. En ambientes reductores, la aglomeración del Ni (visto de alguna manera con grandes espacios y puentes bien definidos (Figura 6.37e y Figura 6.37f), aumentó la probabilidad de pérdida de conectividad entre las partículas de Ni.

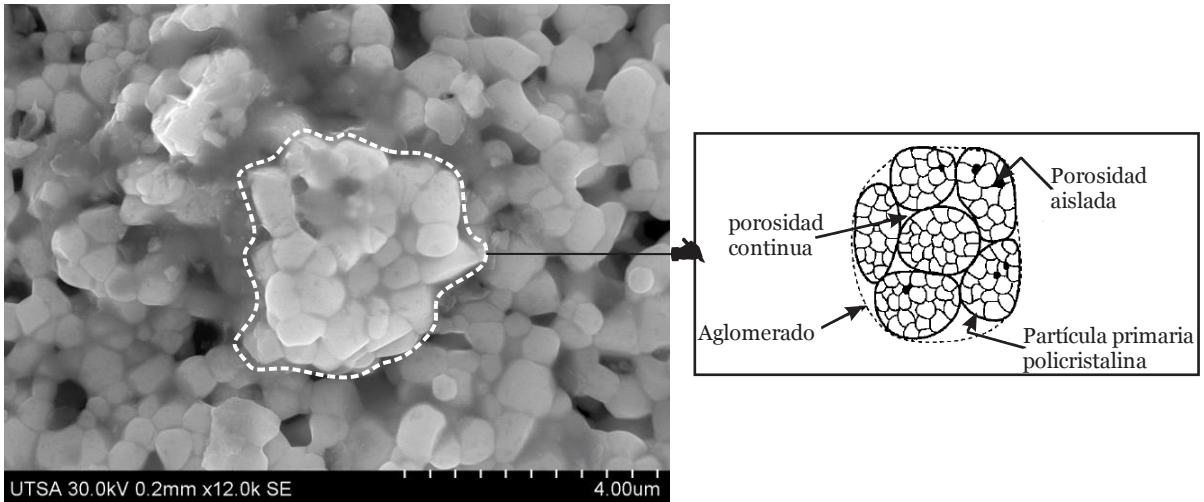


Figura 6.39. Micrografía SEM por SE de 30 kV con 13kx del ánodo 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).

En la Figura 6.39, se observa una nube densa de partículas primarias (encerradas por la línea punteada), que debido a fuerzas de enlace químico permanecen agrupadas por puentes sólidos. Este aglomerado comprende tamaños de partícula entre 4 μm y 10 μm , con poros interconectados; asimismo baja porosidad unitaria en cristales simples y en partículas policristalinas.

6.3.2.2 Conductividad eléctrica de ánodos-soporte SOFC

Las curvas de resistividad en función de temperatura para los ánodos sinterizados 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC, se realizaron midiendo la resistividad en escalones de temperatura estabilizada a cada 50°C en el rango desde 400°C hasta 700°C. En cada escalón se inyectó intensidad de corriente por los electrodos externos y se midió el voltaje por los electrodos internos. Fueron necesarias seis lecturas para conseguir la tendencia óhmica y con ello el valor de la resistividad del material en cada paso de temperatura.

El rápido proceso de re-oxidación y la falta de implementación en el laboratorio de un sistema con control de atmosfera, impidió particularmente los ensayos de medición de conductividad eléctrica DC de los ánodos reducidos.

La variaciones de la conductividad eléctrica efectiva con la temperatura y la composición de los ánodos NiO-GDC, revelaron procesos termo-activados de acuerdo a la naturaleza iónica de un cerámico en el rango de temperaturas intermedias (400°C-700°C). De la Figura 6.40, se observa el comportamiento típico activado de un semiconductor por efecto de la temperatura [271,272].

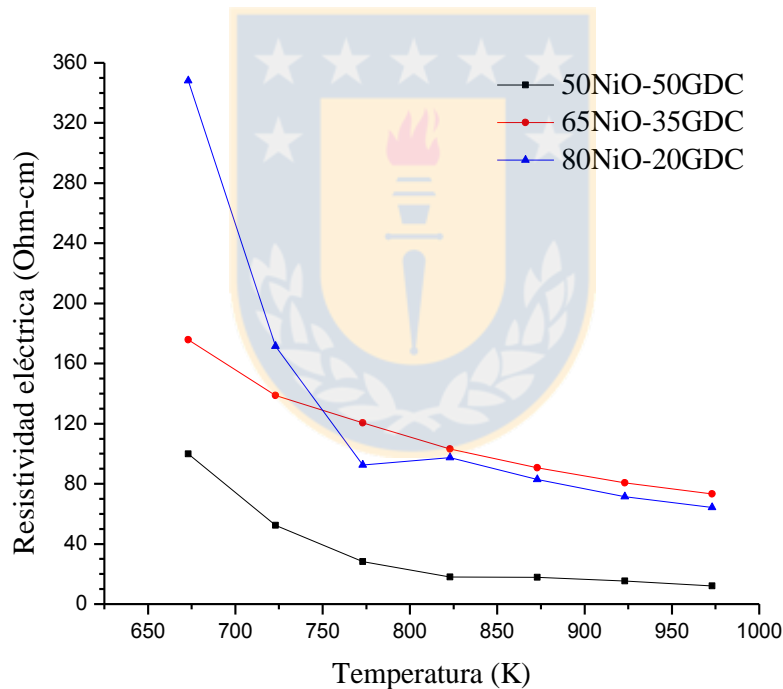


Figura 6.40. Resistividad vs Temperatura para los ánodos 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).

La conductividad de un semiconductor es aproximadamente igual a la densidad de portadores de carga. La dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura de los materiales semiconductores exhibe en general un comportamiento similar al mostrado en la Figura 6.41

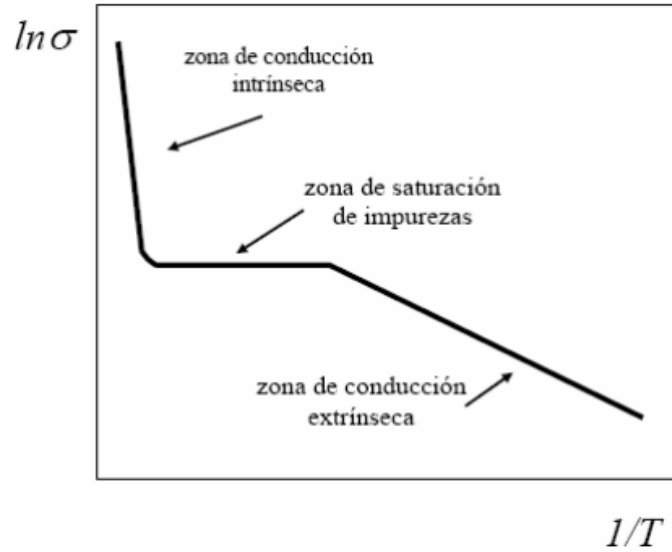


Figura 6.41. Comportamiento de la conductividad con respecto a la temperatura de un semiconductor (Fuente: Elaboración propia).

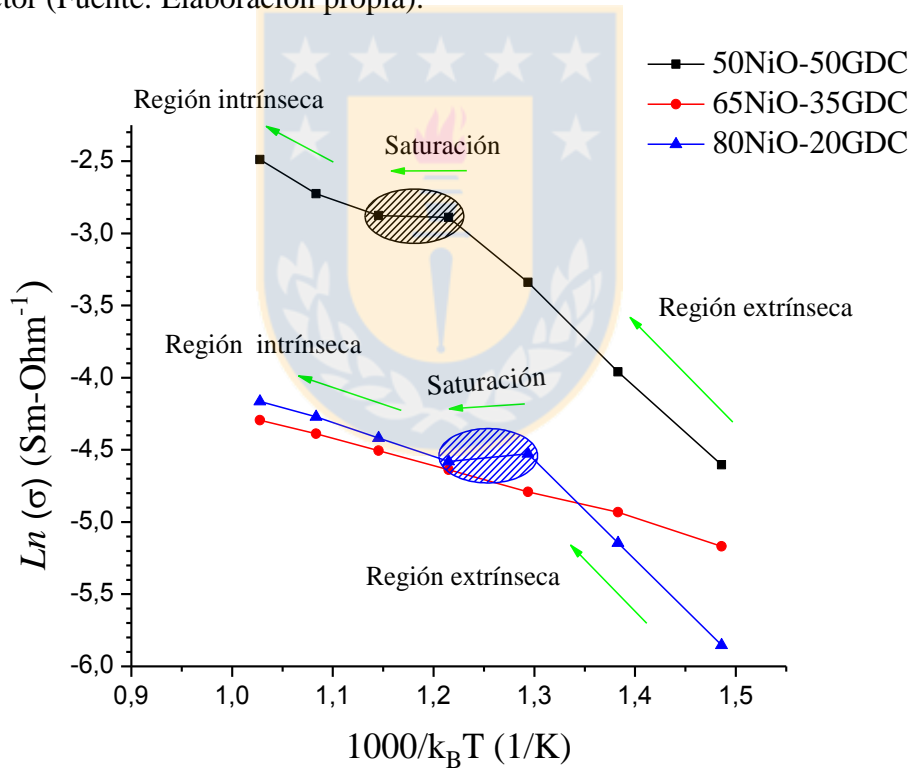


Figura 6.42. Logaritmo de la conductividad vs Temperatura para los 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC (Fuente: Elaboración propia).

De la Figura 6.42, se distinguen tres rangos de temperatura en los ánodos 50NiO-50GDC y 80NiO-20GDC. A bajas temperaturas se tiene conducción extrínseca desde 673K hasta 773K

y desde 673K hasta 823K para 50NiO-50GDC y 65NiO-35GDC, respectivamente. En este régimen, según aumenta la temperatura, aumenta el número de portadores por activación térmica de las vacancias. El comportamiento de los cermets es gobernado por la componente cerámica porque las pendientes de las rectas en este intervalo de temperaturas mostraron aproximadamente la misma influencia de la componente NiO. A temperaturas moderadas en el intervalo de temperatura de 823K-873K, la tendencia conductiva iónica del ánodo 50NiO-50GDC fue mucho menor que antes porque se alcanzó el límite por saturación de las impurezas en las que una vez activadas todas ellas, el aumento de temperatura no produjo un cambio apreciable en el número de portadores. Mientras tanto, se observó el comportamiento electrónico-conductor del ánodo con composición 80NiO-20GDC en el rango de saturación 773K-823K. La pendiente positiva confirmó que en el límite dentro del rango temperaturas de saturación se produce un bloqueo al transporte iónico en las fronteras de grano por las impurezas (silicio), lo que se traduce en un comportamiento más electrónico del ánodo con aportes de electrones desde la fuente NiO e iones negativos de la fuente GDC. Adicionalmente, las vacancias de oxígeno están severamente agotadas en los núcleos de frontera de grano.

A altas temperaturas predomina la conducción intrínseca del GDC. En el ánodo 80NiO-20GDC la conductividad efectiva se vió fuertemente influenciada por las características metálicas por el aumento del contenido de NiO representada con una pendiente negativa mucho menor. El comportamiento eléctrico de la composición 50NiO-50GDC en este intervalo de temperaturas, reveló la transferencia de portadores desde los sitios intersiciales mediante excitación térmica. Tal como sucede con un típico semiconductor intrínseco, los portadores iónicos vencen la barrera energética prohibida yendo a los espacios generados por defectos desde el crecimiento cristalino. De la curva representativa del 50NiO-50GDC de la

Figura 6.42, se observa la continuidad de los eventos físicos termo-activados del estado extrínseco al intrínseco sin un costo energético mayor. La región de saturación está limitada por dos rectas con pendientes casi paralelas debido al comportamiento extrínseco e intrínseco del material. No fue casual que la mayor densidad de dislocaciones corresponda a los polvos precursores de composición $x = 0.6$ y 0.7 (ver Tabla 6.1). En efecto, cuando el ánodo 65NiO-35GDC pasó de una región extrínseca a una región extrínseca sin saturación, las dislocaciones (defectos aniónicos tipo Frenkel) en el nanocompuesto fueron las responsables de suplir las vacancias en el rango de temperaturas crítico de la saturación.

Es evidente que un incremento en la cantidad de níquel aumentó las características metálicas de los ánodos. La contribución electrónica a la conductividad efectiva atenuó el comportamiento iónico del ánodo. El GDC se convirtió en conductor primario de los ánodos al variar la temperatura (ver Figura 4.19). La tendencia de la conductividad para el ánodo 65NiO-35GDC es similar a un cerámico puro con características mejoradas para la conducción electrónica.

Los resultados de baja conductividad eléctrica del ánodo 80NiO-20GDC, surgieron principalmente de dos hechos. En primer lugar, un incremento de la fase metálica conlleva a mayor aporte electrónico a la conductividad efectiva que es dominada por un comportamiento semiconductor tipo P. Lo anterior se observó tanto para el ánodo 65NiO-35GDC como para el ánodo 80NiO-20GDC con una menor inclinación de la pendiente de la recta en el rango intrínseco (ver Figura 6.42). En segundo lugar, la homogeneidad obtenida después de la sinterización, con un aumento de la red porosa y una uniforme distribución de numerosos contactos de los aglomerados, amplifican el efecto iónico-resistivo de los núcleos de las fronteras de grano.

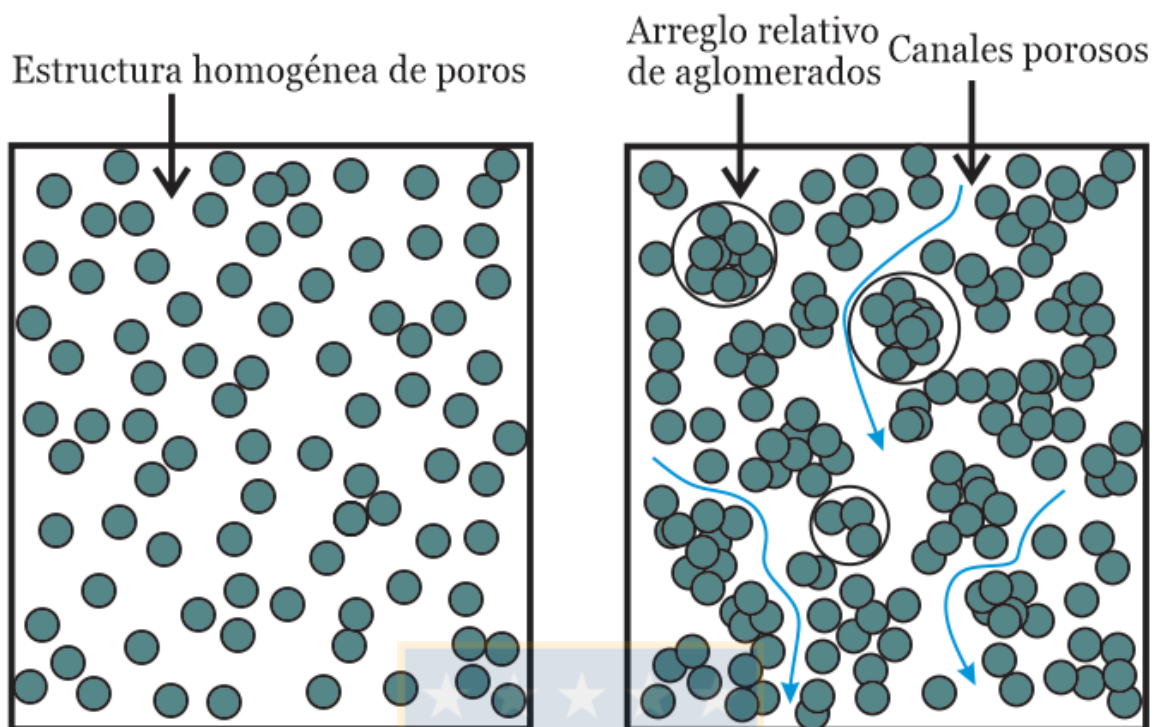


Figura 6.43. Representación esquemática de los ánodos de NiO-GDC moldeados en cinta acuosa. Estructura porosa homogénea (izquierda) y relativa distribución uniforme de aglomerados (derecha) (Fuente: Elaboración propia).

Efectivamente, una estructura homogénea de poros garantiza la permeabilidad de los gases o la conductividad eléctrica (Figura 6.43 izquierda). Mientras que canales porosos entre los aglomerados aseguran si y solo si la permeabilidad; así, un arreglo relativamente denso de aglomerados establece múltiples vecindades que garantizan la conductividad eléctrica (Figura 6.43 derecha). Por tanto, la razón NiO-GDC en %mol de los ánodos está determinada por los tamaños de los aglomerados y no por los tamaños de las partículas primarias que comprenden los aglomerados. Desafortunadamente el área superficial BET no puede reflejar el grado de aglomeración; los agregados de pequeñas partículas pueden tener aun área superficial alta, pero se comportan como partículas más grandes en términos de otras partículas. En la tabla 6.4, se puede observar el descenso de área superficial al incrementar

en el contenido de níquel en los compuestos con un grado de aglomeración φ mayor, que podría predecir una alta conductividad eléctrica que contrasta con los resultados obtenidos para los ánodos con mayor cantidad de níquel.



7. Conclusiones

La SCS es un método efectivo y de bajo costo para la producción de materiales a escala industrial. La técnica de síntesis asegura la preparación nanométrica de las muestras de $x\text{NiO}(1-x)\text{GDC}$. Con todo, es una reacción rara vez completa y el producto final es altamente heterogéneo.

La SCS es un proceso altamente vulnerable a la contaminación. Los resultados de la investigación indicaron que una atmósfera contaminada dentro del horno así como los utensilios empleados en el procedimiento facilitan la integración de agentes no deseados en la síntesis de los polvos precursores.

El tratamiento térmico por calcinación permitió, promover la oxidación por completo del níquel, eliminar los residuos orgánicos, disminuir la heterogeneidad, liberar tensiones en el compuesto y aumentar el tamaño de cristalito.

La distribución PVII es una función matemática simple que permitió representar convenientemente el patrón de DRX con alto grado de precisión, aunque no existiera una justificación física para su elección como perfil de ajuste.

El enfoque matemático gaussiano fue la corrección más adecuada para representar el ensanchamiento de los picos DRX debido a los efectos instrumentales.

La extracción del significado físico de las contribuciones al ensanchamiento del pico DRX de intensidad máxima por deconvolución de una función de Voigt, permitió aplicar de manera directa la expresión de Scherrer. Adicionalmente, se obtuvo un mínimo margen de error para índices de Miller bajos en comparación con los acercamientos gráficos de múltiple línea de difracción que dependen de 2θ .

El comportamiento del tamaño de cristalito con respecto a la cantidad de níquel, tanto en la síntesis como en la posterior calcinación, fue similar en los tres acercamientos propuestos en el estudio. El análisis con la V-V resultó con el mínimo margen de error, con un máximo del 5%.

Es posible atribuir las diferencias en los resultados obtenidos del tamaño de cristalito entre V-V y los métodos gráficos a la corrección que se logra del “ruido de fondo” cuando se sustrae con la herramienta del XPHS y cuando se efectúa por medio de la aplicación de los parámetros fundamentales de TOPAS.

Los métodos gráficos reportaron valores distintos de cero para la microdeformación, atribuyendo parte de la línea de difracción a los efectos de la deformación y por ende, valores de tamaño de cristalito altos. El método con la V-V no detectó deformación, lo cual explica en este contexto los valores de tamaño de cristalito bajos.

Los métodos gráficos difieren en una expansión o en una compresión de la red dado el signo positivo o negativo del parámetro de ajuste lineal que tiene la interpretación de la microdeformación. En general, los resultados obtenidos de [G]-[G] y de [L]-[G], indicaron una expansión de la red del GDC y del NiO, lo cual confiere un carácter gaussiano a la microdeformación. En definitiva, el método [L]-[G] representó el mejor ajuste lineal.

Los casi imperceptibles valores de la microdeformación permiten inferir su causa a la proximidad de los coeficientes de expansión termal entre el NiO y el GDC en los nanocompuestos.

La función lorentziana que da razón del tamaño de cristalito, pudo ser truncada hacia las “colas” por una excesiva sustracción de los fondos de los difractogramas, o por una superposición de picos vecinos, lo cual pudo haber subestimado el valor del tamaño de cristalito.

Una inspección del comportamiento de los patrones DRX con respecto a la proporción estequiométrica mostró una extraña tendencia en las intensidades de los picos. En efecto, el análisis cuantitativo por refinamiento Rietveld y por FRX confirmó que la cantidad de NiO no concuerda con la que debería existir en la síntesis y en la posterior calcinación de las muestras.

Las temperaturas máximas teóricas de llama adiabática calculadas para el proceso de combustión, no son las responsables de la volatilización de los reactivos o de los productos de síntesis.

El fenómeno de volatilización del Ni en la SCS por medio del mecanismo de re-oxidación con la formación de hidróxidos de níquel, es la causa principal de la pérdida de linealidad entre la estequiometría y lo obtenido después de la síntesis. Sin lugar a dudas, la presencia de la fase GDC y su proporción en la preparación de los nanocompuestos, determinaron la consecución estequiométrica final de los polvos.

De conformidad con los resultados obtenidos, corresponde admitir la ausencia de microdeformación en los nanocompuestos de $x\text{NiO}(1-x)\text{GDC}$. Por una parte, si bien la distorsión de las redes por defectos y fallas es esperable dada la naturaleza estructural del GDC (defectos) y del NiO (fallas), un exhaustivo y cuidadoso estudio micrográfico en búsqueda de los causales de distorsión (o microdeformación) en los nanocompuestos, demostró que no son significativos. Por otra parte, la microdeformación por contracción o elongación de las redes en cada una de las fases, fue cuasi-imperceptible desde los resultados por DRX y por HR-TEM, lo cual permite inferir su causa a la proximidad de los coeficientes de expansión termal entre el NiO y el GDC.

Las micrografías STEM confirmaron la inmiscibilidad de las fases. Las bajas propiedades humectantes del NiO permitieron observar en muchos casos al GDC como envoltura del NiO.

Los resultados de ensayos de resistencia a la propagación de la fractura mostraron un comportamiento más parecido a un metal cuando el contenido de GDC disminuye en los nanocompuestos.

El lazo histérico de las isothermas de adsorción física manifestó la mesoporosidad de los polvos de $x\text{NiO}(1-x)\text{GDC}$ sintetizados por SCS.

Ensayos experimentales buscaron replicar la receta base con el objetivo inicial de interpretar su composición en cuanto a sus propiedades físico-químicas en las condiciones actuales del laboratorio de Nanotecnología y Materiales Avanzados de la Universidad de Concepción para proponer una nueva receta mejorada. Los resultados de esta fase dieron origen a dos nuevas recetas que se ajustaron en las proporciones de solución dispersante y de solución aglutinante según la estequiometría de los polvos. Cada una de estas recetas produjo cintas con características diferentes para su manejo.

Se obtuvieron cintas 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC (estequiométrico) con buenas características mecánicas para su manipulación y sinterizado.

El proceso de pre-sinterización de ánodos-soporte planos resultó con propiedades mecánicas muy pobres para su manipulación.

Mediante la implementación de un programa de temperaturas adecuado que buscó evaporar todos los aditivos orgánicos, se logró el reciclar de las cintas en “verde”.

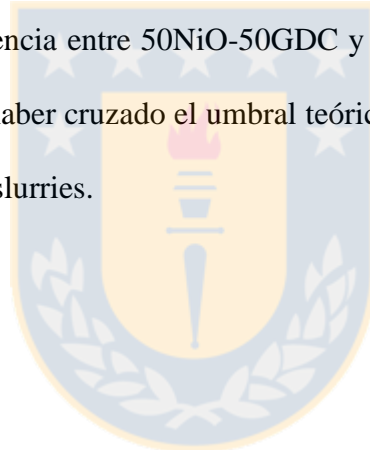
Se llevó a cabo un plan de temperaturas por etapas para el sinterizado de las cintas 50NiO-50GDC, 65NiO-35GDC y 80NiO-20 GDC, el cual estuvo basado en empinados cambios en la etapa de máxima densificación del nanocompuesto. La máxima velocidad de calentamiento fue de 12.5 C/min.

Se observó un incremento de la porosidad con un aumento en el contenido de NiO. Asimismo, las microestructuras fueron homogéneas y con fases bien dispersadas con tamaños similares entre el NiO y el GDC.

El proceso de reducción aumentó la porosidad en las microestructuras con mayor evidencia en los ánodos 65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC, respectivamente.

La dependencia de la resistividad con la temperatura de los materiales bajo estudio exhibió en general un comportamiento matemático que obedece a $1/T$. Una estructura homogénea de poros garantizó la permeabilidad de los gases y no la conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica estuvo en el mismo orden de magnitud en los tres ánodos bajo estudio. Sin embargo, la diferencia entre 50NiO-50GDC y los otros dos (65NiO-35GDC y 80NiO-20GDC) dependió de haber cruzado el umbral teórico de percolación con el 65% de NiO en la composición de los slurries.



8. Referencias

1. K-D. Kreuer (ed), Fuel Cell, Selected Entries form the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology J. Kunze, O. Pachos, U. Stimming, Fuel Cell Comparison to Alternate Technologies, Chapter 4, Springer Science+Business Media New York 2013
2. DOE/EIA-0484 (2010) National Energy Information Center, EI-30, U.S. Energy Information Administration, Forrestal Building, Washington, DC 20585
3. Leo J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa, (eds), Fuel Cells Systems, Introduction, Springer Science+Business Media, LLC, 1993
4. R. Martínez, Nuevos Materiales para la Conversión y Almacenamiento de Energía: Un Paso Hacia la Economía del Hidrógeno, Disertación de tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2012
5. F. Tietz, H.-P. Buckremer, D. Stover, Components manufacturing for solid oxide fuel cells, Review Article, Solid State Ionics (152), 2002, 373-381
6. J. Alvarado, L. Avalos, Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), Revista Mexicana de Física, 59 (2013) 66-87
7. K-D. Kreuer (ed), Fuel Cells, Selected Entries form the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, J.B. Hansen, N. Christiansen, Solid Oxide Fuel Cells, Marketing Issues, Chapter 20, Springer Science+Business Media New York 2013.
8. N.Q. Minh, T. Takahashi, Science and Technology of Ceramics Fuel Cells, El Servier, 1995
9. R.W. Rice, Ceramic Fabrication Technology, Marcel Decker Inc, New York Basel, 2003
10. M. Aparicio et al. (eds), Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies, Chapter 2, C. Zuo, M.F. Liu, M.L. Liu, Solid Oxide Fuel Cell, Springer Science+Business Media, New York, 2012.
11. N.Q. Minh, Review: Solid oxide fuel cell technology-features and applications, Solid State Ionics, 174 (2004), 271-277
12. R.E. Mistler, E.R. Twiname, Tape Casting Theory and Practice, The American Ceramic Society, 2000
13. G. Hoogers (ed), Fuel Cell Tecnology, CRC Press LLC, USA, 2003
14. G.G. MacCurdy, Human Origins; A Manual of Prehistory, D. Appleton and Company, Volume 1, New York, USA, 1924
15. L.A. White, The science of culture, a study of man and civilization, Percheron Press, 2005
16. P. Grimes, Historical pathways for fuel cell, IEEE AES systems magazine, December 2000
17. data.world.org
18. www.eea.europa.eu., European Enviroment Agency, 295
19. Organismo Internacional de Energía Atómica, Indicadores Energéticos del Desarrollo Sostenible: Directrices y Metodologías, OIEA, Austria, 2008
20. www.eia.gov, U.S. Energy Information Administration, EIA, 2009
21. C. Pastén, Chile, energía y desarrollo, Obras y Proyectos 11 (2012), 28-39,
22. D. Stolten, B. Emonts, Fuel Cell Science and Engineering; Materials, Process, Systems and Technology, Vol. 1, Wiley-VCH, 2012

23. (r)evolución Energética, Un Mundo Sostenible; Perspectivas Energéticas 2015, 100% energía para todos, Informe Ejecutivo, GreenPeace
24. J. Rifkin, The hydrogen Economy, Penguin Putnam Inc. New York, USA, 2000
25. K. Deffeyes, Hubbert's Peak, The impending world oil shortage, Princeton university press, 2001
26. S. Basu, Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Chapter 14, Springer, 2007
27. V.B. Vert, ElectrodoS avanzados para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs), Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, Septiembre, 2011
28. Leo J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa, (eds), Fuel Cells Sytems, K.A. Murugesamoorthi, S. Srinivasan, J. Appleby, Research Development and Demostration Of Solid Oxide fuel Cell Systems, Chapter 10, Springer Science+Business Media, LLC, 1993
29. A. Gugliuzza, A. Basile (eds), Membranes for Clean and Renewable Power Applications, M. Lo Faro, A.S. Arico Ceramic membranes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, state of art and perspectives, SOFC state of art, Woodhead Publishing Series in Energy, U K, 2014
30. N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger, Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity. *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999), 1801-1826
31. H.L. Tuller, A.S. Nowick, Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society* 122 (1975) 255-259
32. M. Vebraken Advanced Supporting Anodes for Solid Oxide Fuel Cell, M Sc. Proposal Thesis, University of Twente, Faculty of Science and Technology, Inorganic Materials Science, March, 2005
33. Y. Matsuzaki, I. Yasuda, Electrochemical properties of reduced temperature SOFCs with mixed ionic and electronic conductors in electrodes and/or interlayers. *Solid State Ionics* 152-153, (2002) 463-468
34. T. Takahashi (ed), World Scientific B.C.H. Steele, High Conductivity Solid Ionic Conductors, Singapore (1989)
35. T.H. Etsell, S.N. Flengas, Electrical properties of solid oxide electrolytes, *Chemical Reviews*, 1970 (70) 339-376
36. K-D. Kreuer (ed), Fuel Cells, Selected Entries form the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, A. Atkinson, S.J. Skinner, J.A. kilner, Solid Oxide Fuel Cells, Chapter 19, Springer Science+Busisness Media New York 2013
37. S.J. Skinner, J.A. Kilner, Oxygen ion conductors, *Journal of Materials today* 6 (2003) 30-37
38. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell System Explained, second edition, Wiley, 2003
39. R.N. Basu, A. Das Sharma, A. Dutta, J. Mukhopadhyay, Processing of high-performance anode-supported planar solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5748-5754
40. J.C. Fu, Q.L. Liu, S.H. Chan, Effects of transition metal oxides on the densification of thin-film GDC electrolyte and on the performance of intermediate-temperature SOFC, *Hydrogen Energy* 35 (2010) 11200-11207
41. Y.S. Hong, S.H. Kim, W.J. Kim, H.H. Yoon, Fabrication and characterization GDC electrolyte thin films by e-beam technique for IT-SOFC, *Current Applied Physics*, 11 (2011) 163-168

42. S.C. Singhal, K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier, Oxford, 2003
43. B.C.H. Steele, Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C, Solid State Ionics 129 (2000) 95-110
44. M. Mogensen, N.M. Sammes, G.S. Tompsett. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. Solid State Ionics 2000, (129) 63-94
45. S. Zha, W. Rauch, M. Liu, Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} anode for GDC electrolyte-based low-temperature SOFC's, Solid State Ionics 166 (2004) 241-250
46. D.K. Hohnke, Ionic conduction in doped oxides with the fluorite structure, Solid State Ionics, 5 (1981) 531-534
47. S.W. Zha, C.R. Xia, and G.Y. Meng, Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources 115 (2003) 44
48. T.S. Zhang, J. Ma, J. Chan and J.A. Kilner, Grain boundary conduction of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} ceramics derived from oxalate coprecipitation: effects of Fe loading and sintering temperature", Solid State Ionics, 176 (2005) 377-384
49. J.W. Fergus, R. Hui, X. Li, D.P. Wilkinson, J. Zhang (eds), Solid Oxide Fuel Cells, Materials Properties and Performance, CRC Press, USA, 2009
50. W.Z. Zhu, S.C. Deevi, A review on the status of anode materials for oxide oxide fuel cells, Materials Science and Engineering A, 362 (2003) 228-239
51. S.P. Jiang, S. Zhang, Y.D. Zhen, A.P. Koh, Performance of GDC- Impregnated Ni anodes of SOFCs, Electrochemical and Solid State Letters 7 (9) A282-A285 2004
52. J.T.S. Irvine, P. Connor (eds) Solid Oxide Fuel Cells: Facts, Past, Present and Future Perspectives for SOFC Technologies, Springer, 2013
53. L.Yan, L. Zhong-yang, Y. Chun-jiang, L. Dan, X. Zhu-an, C. Ke-fa, The impact of NiO on microstructure and electrical property of solid oxide fuel cell anode, Journal of Zhejiang University 2005 6B (11) 1124-1129
54. S.P. Jiang, S.H. Chan, A review of anode materials development in Solid Oxide Fuel Cells, Journal of Materials Science 39 (2004) 4405-4439
55. B.S. Prakash, S.S. Kumar, S.T. Aruna, Properties and development of Ni/YSZ as an anode in solid oxide fuel cell: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 36 (2014) 149-179
56. K.V. Galloway, N.M. Sammes, Anodes, Reference Module in Chemistry, Molecular Science and Engineering, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009, 17-24
57. E.I. Tiffee, W. Wersing, M. ShieBl, Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 94 (1990) 978-981
58. J.A. Liu, S.A. Barnett, Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas. Solid State Ionics 158 (2003) 11-6
59. C.H. Bartholomew, Carbon deposition in steam reforming and methanation. Catalysis Reviews Science and Engineering (24)1982 67-112
60. M. Weston, I.S. Metcalfe, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ as an anode for direct methane activation in SOFCs, Solid State Ionics, Vol 113-115 (1998) 247-251
61. P. Vernoux, M. Guillo, J. Fouletier, A. Hammou, Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, Vol 135 (2000) 425-. 431

62. O.A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen, A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 199-208
63. S.J.A. Livermore, J.W. Cotton, R.M. Ormerod, Fuel reforming and electrical performance studies in intermediate temperature ceria-gadolinia based SOFCs, *Journal Power Sources*, 86 (2000) 411-416
64. W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger (eds), S.A. Barnett, Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells, *Handbook of Fuel Cell Technology*, Vol. 4, Wiley, Hoboken, NJ (2003) 98–108
65. F. Grosz, P. Zegers, S.C. Singhal, O. Yamamoto (eds), *Proceeding of the 2nd International Symposium of SOFCs*, M. Suzuki, H. Sasaki and S. Oshi, , Greece, 1991, 323
66. K. Zupan, M. Marinsek, Microstructure development of the Ni-GDC anode material for IT-SOFC, *Materials and Technology* 46, 5 (2012) 445-451
67. S. Ahn, H. Koo, S.H. Bae, C. Papk, Effect of nickel contents on the microstructure of mesoporous Nickel Oxide/Gadolinium Doped Ceria, *Functional Materials Letters*, 6 (2013) 13500551-13500555
68. C.S. Ding, H.F. Lin, K. Sato, T. Hashida, Synthesis of NiO–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} nanocomposite powders for low-temperature solid oxide fuel cell anodes by co-precipitation, *Scripta Materiala* 60 (2009) 254–256
69. C.S. Ding, H.F. Lin, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki, T. Hashida, Improvement of electrochemical performance of anode-supported SOFCs by NiO–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} nanocomposite powders, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 1238-1243
70. C. Ding, K. Sato, J. Mizusaki, T. Hashida, A comparative study of NiO–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} nanocomposite powders synthesized by hydroxide and oxalate co-precipitation methods, *Ceramics International*, 38 (2012) 85-92
71. P.M. Abdala, I.O. Fábregas, D.G. Lamas, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich y N.E. Walsöe de Reca, *Materiales nanoestructurados, síntesis, caracterización y aplicaciones*, Asociación Argentina de Materiales, 8 No. 1 (2011), 5-17
72. D.A. Macedo, G.L. Souza, B. Cela, C.A. Paskocimasa, A.E. Martinelli, F.M.L. Figueiredo, F.M.B. Marques, R.M. Nascimento, A versatile route for the preparation of Ni–CGO cermets from nanocomposite powders, *Ceramic International* 39 (2013) 4321-4328
73. V. Gil, C. Moure, J. Tartaj, Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Gd-doped ceria cermets used as anode materials for SOFCs, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 4205-4209
74. T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, K. Nogi, Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO/YSZ composite particles, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2963–2967
75. Y.G. Choi, J.Y. Park, H. Song, H.R. Kima, J.W. Son, J. Lee, H.J. Jea, B.K. Kim, H.W. Lee, K.J. Yoon, Microstructure–polarization relations in nickel/gadolinia-doped ceria anode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Ceramics International*, 39 (2013) 4713-4718
76. S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12 (2008) 44-50,
77. R.V. Wandekar, M. Ali Basu, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj, Physicochemical studies of NiO–GDC composites, *Materials Chemistry and Physics*, 99 (2006) 289-294

78. A.A. Fakhrabadi, R.E. Avila, H.E. Carrasco, S. Ananthakumar, R.V. Mangalaraja, Combustion synthesis of NiO–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} nanocomposite anode and its electrical characteristics of semi-cell configured SOFC assembly, *Journal of Alloys and Compounds*, 541 (2012) 1-5
79. A.U. Chavan, L.D. Jadhav, A.P. Jamale, S.P. Patil, C.H. Bhosale, S.R. Bharadwaj, P.S. Patil, Effect of variation of NiO on properties of NiO/GDC (gadolinium doped ceria) nano-composites, *Ceramics International*, 38 (2012) 3191-3196
80. A. Ringuede, J.A. Labrincha, J.R. Frade, A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes, *Solid State Ionics* 141–142 (2001) 549–557
81. C. Xia, M. Liu, Microstructures, conductivities, and electrochemical properties of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ and GDC–Ni anodes for low-temperature SOFCs, *Solid State Ionics* 152 153 (2002) 423-430
82. J. Marrero-Jerez, E. Chinarro, B. Moreno, M.T. Colomer, J.R. Jurado, P. Núñez, TPR studies on NiO–CGO composites prepared by combustion, synthesis, *Ceramic International*, 40 (2014) 3469-3475
83. A.K. Tyagi, S.V. Chavan, R.D. Purohit, Visit to the fascinating world of nano-ceramic via solution combustion, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 44 (2006) 113-118
84. Y.J. Leng, S.H. Chan, K.A. Khor, S.P. Jiang, P. Cheang, Effect of characteristics of Y₂O₃/ZrO₂ powders on fabrication of anode-supported solid oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources* 117 No. 1 (2003), 26–34
85. T.L. Nguyen, K. Kobayashi, T. Honda, Y. Iimura, K. Kato, A. Neghisi, K. Nozaki, F. Tappero, K. Sasaki, H. Shirahama, K. Ota, M. Dokiya, T. Kato, Preparation and evaluation of doped ceria interlayer on supported stabilized zirconia electrolyte SOFCs by wet ceramic processes, *Solid State Ionics* 174 (2004), 163-174
86. C. Fu, S.H. Chan, Q Liu, X. Ge, G. Pasciak, Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell, *Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010), 301-307
87. S. Ramanathan, M.B. Kakade, Aqueous slurry processing of monolithic films for SOFC-YSZ, LSM and YSZ-NiO systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011), 14956-14962
88. F. Snijkers, A. de Wilde, S. Mullens, J. Luyten, Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004), 1107-1110
89. C. Suci, H. Tikkanen, I. Wærnhus, F. Goga, E. Dorolti, Water-based tape-casting of SOFC composite 3YSZ/8YSZ electrolytes and ionic conductivity of their pellets, *Ceramics International*, 38 (2012), 357-365
90. S.P. Jiang, P.K. Shen (eds), *Nanostructured and Advanced Materials for Fuel Cells*, Taylor Francis Group, LLC, CRC Press, USA, 2014
91. S. de Souza, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 57–61
92. M. Gasik, (ed), *Materials for Fuel Cells*, K. Huang, *Solid Oxide Fuel Cells*, Chapter 8, Woodhead Publishing and Maney Publishing, England, CRC Press USA, 2008
93. J.S. Ahn, S. Omar, H. Yoon, J.C. Nino, E.D. Wachsman, Performance of anode-supported solid oxide fuel cell using novel ceria electrolyte, *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 2131-2135

94. J.H. Song, Sun-II Park, J.H. Lee, H.S. Kim, Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC, *Journal of Materials Processing Technology*, 198 (2008) 414-418
95. Z. Wang, J. Qian, J. Cao, S. Wang, T. Wen, A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs), *Journal of Alloys and Compounds*, 437 (2007) 264-268
96. Y.C. Chang, M.C. Lee, W.X. Kao, C.H. Wang, T.N. Lin, J.C. Chang, Fabrication and evaluation of electrochemical characteristics of the composite cathode layers for the anode-supported solid-oxide fuel cells, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (2011), 775-782
97. C. Wang, L. Luo, Y. Wu, B. Hou, L. Sun, A novel multilayer aqueous tape casting method for anode-supported planar solid oxide fuel cell, *Materials Letters*, 65 (2011), 2251-2253
98. N.H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H.P. Buchkremer, D. Stover, Review: Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells, *Journal of Material Science*, 45 (2010), 3109-3135
99. L.R. Pederson, P. Singh, X.D. Zhou, Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells. *Vacuum* 80 (2006), 1066-1083
100. S.C. Singhal, M. Dokiya (eds), *Proceedings 6th International Symposium Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI)*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1999. p. 39
101. M. Sukeshini, F. Meisenkothen, P. Gardner, T. L. Reitz, Aerosol Jet[®] Printing of functionally graded SOFC anode interlayer and microstructural investigation by low voltage scanning electron microscopy, *Journal of Power Sources*, 224 (2013), 295-303
102. S.M. Majhi, S.K. Behura, S. Bhattacharjee, B.P. Singh, T.K. Chongdar, N.M. Gokhale, L. Besra, Anode supported solid oxide fuel cells (SOFC) by electrophoretic deposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011), 14930-14935
103. S. Sønderby, B.H. Christensen, K. P. Almtoft, L. P. Nielsen, P. Eklund, Industrial-scale high power impulse magnetron sputtering of yttria-stabilized zirconia on porous NiO/YSZ fuel cell anodes, *Surface and Coatings Technology*, 281 (2015), 150-156
104. T.W. Kueper, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, Thin-film ceramic electrolytes deposited on porous and non-porous substrates by sol-gel techniques, *Solid State Ionics*, 52 (1992), 251-259
105. D. Rotureau, J.P. Viricelle, C. Pijolat, N. Caillol, M. Pijolat, Development of a planar SOFC device using screen-printing technology, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005), 2633-2636
106. G. Taillades, P. Pers, V. Mao, M. Taillades, High performance anode-supported proton ceramic fuel cell elaborated by wet powder spraying, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016), 12330-12336
107. R. Hui, Z. Wang, O. Kesler, L. Rose, J. Jankovic, S. Yick, R. Maric, D. Ghosh, Article Review, Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges, *Journal of Power Sources*, 170 (2007), 308-323
108. M.G. Chourashiya, L.D. Jadhav, Synthesis and characterization of 10%Gd doped ceria (GDC) deposited on NiO-GDC anode-grade-ceramic substrate as half cell for IT-SOFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011), 14984-14995
109. A.J. McEvoy (ed), *Proceedings. 4th European SOFC Forum, The European Fuel Cell Forum*, M.J. Jørgensen, P.H. Larsen, S. Primdahl, C. Bagger, Oberrohrdorf, Switzerland, p. 203, 2000

110. C.S. Ding, H.F. Lin, K. Sato, T. Hashida, A simple, rapid spray method for preparing anode-supported solid oxide fuel cells with GDC electrolyte thin films, *Journal of Membrane Science*, 350 (2010), 1-4
111. W. Grausa, E. Worrella, Trends in efficiency and capacity of fossil power generation in the EU. *Energy Policy* 376 (2009), 2147–2160
112. K-D. Kreuer (ed), *Fuel Cell*, J.K.U. Birnbaum, R. S. Wilkens, P. Zapp, *Solid Oxide Fuel Cells, Sustainability Aspects*, Chapter 21, Springer, 2012
113. S. Basu (ed), R.K. Shah, *Introduction to Fuel Cells, Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Chapter 1., Springer, New York, USA, 2007
114. P.D. Lilley, E. Erdle, F. Gross, Market potential of SOFC, Report no. EUR 12249 EN, CEC, Luxembourg, 1989],
115. W.L. Lundberg, SOFC cogeneration system conceptual design, Report no. GRI 89/0162, Gas Research Institute, Chicago, IL, 1989
116. I. Staffell, R. Green, The Cost of Fuel Cell Micro-domestic CHP Systems, Imperial College Business School, Discussion Paper, 2012],
117. H. Yokokawa, S.C. Singhal (eds), *Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC VII)*, Proceedings of the Seventh International Symposium, W.A. Surdoval, The Electrochemical Society, Tsukuba (2001)
118. M. Mench, *Fuel Cell Engines*, Jhon Wiley and Sons, 2008
119. D. Halliday, R. Resnick, *Fundamentals of physics*, Jhon Wiley and Sons, Fifth edition, 1997
120. J. Milewski, K. Swirski, M. Santarelli, P. Leone, *Advance Methods of Solid Oxide Fuel Cell Modeling*, Green Energy and Technology, Springer, 2011
121. K-D. Kreuer (ed), *Fuel Cells, Selected Entries form the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Chapter 1, Springer Science+Business Media New York 2013
122. M. Peht, *Life-cycle analysis of fuel cell system components*, Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Jhon Wiley and Sons, 2010
123. C.J. Steffen, J.E. Freeh, LM. Larosiliere, Solid oxide fuel cell/gas turbine hybrid cycle technology for auxiliary aerospace power, NASA report 213586, 2005
124. D.G.D. Agnew, The design and integration of the Rolls Royce fuel cell systems 1MW SOFC, in: Proceedings of the ASME Turbo Expo Conference, Reno, NV, USA, June, 2005
125. D. Fernández, Las celdas de combustible, una alternativa eco-eficiente en la generación de energía eléctrica, Facultad de Ciencias de la Ingeniería de la Universidad Diego Portales, Chile, 2005
126. G. Barrow, *Química Física*, Editorial Reverte S.A., Segunda Edición, España, 1968
127. B. Williams, *The Foundations of Chemical Kinetics*, Mc Graw Hill, 1960
128. L.J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa (ed), *Fuel Cells Systems*, E. Barendrecht, *Electrochemistry of Fuel Cells*, Chapter 3, Springer Science+Business Media, New York, 1993
129. S. Berry, *Physical Chemistry*, Jhon Wiley and Sons, Vol. 1, New York, 1980
130. S. Maron, C. Pruton, *Fundamentos de Fisicoquímica*, Editorial Limusa Wiley S.A., México, 1968
131. R.T. Balmer, *Modern Engineering Thermodynamics*, Academic Press, El Servier, USA, 2011

132. S. McIntosh, R.J. Gorte, Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells, *Chemicals Reviews*, 104 (2003), 4845-4865
133. Y. Ji, J. Liu, T. He, J. Wang, W. Su, The effect of Pr co-dopant on the performance of solid oxide fuel cells with Sm-doped ceria electrolyte, *Journal of Alloys and Compounds*, 389 (2005), 317-322
134. I. Riess, M. Gödickemeier, L.J. Gauckler, Characterization of solid oxide fuel cells based on solid electrolytes or mixed ionic electronic conductors. *Solid State Ionics*, 90 (1996), 91-104
135. M.D. Gross, Development of Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells with Enhanced Stability and Performance, Ph.D. dissertation, Pennsylvania University, Philadelphia, Pennsylvania, 2007
136. V.V. Kharton (ed), *Solid State Electrochemistry II, Electrodes, Interfaces and Ceramic Membranes*, Wiley-VCH, 2011, Germany
137. W. Vielstich, H. Gasteiger, A. lamm, H. Yokokawa (ed), *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, O. Yamamoto, Low temperature electrolytes and catalyst, John Wiley and Sons, 2010, 1-13
138. H.H. Mobius, Theoretische und experimentelle Untersuchungen an Brennstoffelementen mit festen Elektrolyten. Thesis, University Rostock, 19, 5, 8, *Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR* 6 (1959) 45-48
139. D.S. Tannhauser, The theoretical energy conversion efficiency of a high temperature fuel cell based on mixed conductor *Journal of Electrochemical Society*, 125 (1978) 1277-1282
140. I. Riess, Theoretical treatment of the transport equations for electrons and ions in a mixed conductor, *Journal of Electrochemical Society*, 128 (1981) 2077-2081
141. D.L. Maricle, T.E. Swarr, S. Karavolis, Enhanced ceria-a low-temperature SOFC electrolyte, *Solid State Ionics* 52 (1992) 173-182
142. A. Gigliuzza, A. Basile (eds), *Membranes for Clean and Renewables Power Applications*, M. Lo Faro, A.S. Arico, *Ceramic membranes for intermediate temperature (SOFCs): State of Art and Perspectives*, Woodhead Publishing Limited, 2014, 237-265
143. H. Inaba, H. Tagawa, Review-Ceria based solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 1-16
144. V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, L. Tournayan, Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 90 (1994) 773-781
145. A. Nakamura, J. Mizusaki (eds), *New Research Trends of Fluorite –Based Oxide From Basic Chemistry and Materials Science to Engineering Applications*, Materials science and technology, Nova Science Publishers, New York, USA, 2015, A. Atkinson, *Mechanical Properties of Fluorite-structures oxides*, Chapter 6, 151-164
146. P. Kofstad, A.Z. Hed, Defect structure model for non-stoichiometric CeO₂, *Journal of American Society* 50 (1967) 681
147. C.J. Kevane, Oxygen vacancies and electrical conduction in metals oxides, *Physics Review* 133 (1964), A1431
148. R.N. Blumenthal, P.W. Lee, R.J. Panlener, Studies of the defect structure nonstoichiometric cerium dioxide, *Journal of Electrochemical Society*, 118 (1967) 123-129

149. B. Iwasaki, T. Katsura, The Thermodynamic Properties of the Nonstoichiometric Ceria Oxide at Temperatures from 900 to 1300°C, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 44 (1971) 1297-1301
150. O.T. Sorensen (ed), *Nonstoichiometric Oxides*, Materials Science and Technology, Chapter 5, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, Mass transport in anion-deficient fluorite oxides, Academic Press, 1981,
151. B.C.H Steele, Oxygen ion conductors and their technological applications, *Materials Science and Engineering*, B13 (1992) 79-87
152. L. Minervini, M.O. Zacate, R.W. Grimes, Defect cluster formation in M_2O_3 -doped CeO_2 , *Solid State Ionics*, 116 (1999), 339-349
153. A. Walsh, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, A.A Sokol, Potential energy landscapes for anion Frenkel-pair formation in ceria and india, *Solid State Ionics* 184 (2011) 52-56
154. R. Gerhardt-Anderson, A.S. Nowick Ionic conductivity of CeO_2 with trivalent dopants of different ionic radii, *Solid State Ionics*, 5 (1981) 547-550
155. A. Atkinson, Chemically-induced stresses in gadolinium doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes. *Solid State Ionics*, 95 (1997) 249-258
156. H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics*, 36 (1989) 71-75
157. J. Faber, C. Geoffroy, A. Roux, A. Sylvestre, P. Abelard, A Systematic Investigation of the dc Electrical Conductivity of Rare-Earth Doped Ceria *Applied Physics A-Solids and Surfaces*, 49, (1989) 225-232
158. A. Huanosta, Mediciones AC en electrolitos sólidos policristalinos, *Revista Mexicana de Física* 34 No. 2 (1988) 279-295
159. A.A. Martínez, M.N. López, A.K. Rivas, Diseño de Una Unidad de Celdas de Combustible Tipo de Óxido Sólido, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, 2010
160. K. Huang, J.B. Goodenough, *Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations*, Woodhead Publishing in Energy, CRC Press, 2009
161. I.K. Naik, T.Y.Tien, Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 39 (1978) 311-315
162. J.W. Patterson, Conduction Domains for Solid Electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, (1971) 1033-1039
163. S.M. Haile, Fuel cell materials and components, *Acta Materiala*, 51 (2003) 5981-6000
164. D.P. Coll, Materiales conductores mixtos para pilas de combustible de óxidos sólidos, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), DIFUSION ICV, 1-6
165. D. Pérez, J.C. Ruiz, D. Marrero, P. Núñez, J.R. Frade, Effect of sintering additive and low temperature on the electrode polarization of CGO, *Journal of Alloys and Compounds* 467 (2009) 533-538
166. S. Basu (ed), R. Bove, *Solid Oxide Fuel Cells: Principles, Design and State of the Art in Industries*, Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Chapter 11., Springer, New York, USA, 2007
167. S.P. Jiang, S.P.S. Badwal, Hydrogen oxidation at the nickel and platinum electrodes on yttria-tetragonal zirconia electrolyte, *Journal of Electrochemical Society*, 144, (1997) 3777-3784
168. K-D. Kreuer (ed), *Fuel Cell: Select Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Chapter 6, K. Sasaki, Y. Nojiri, Y. Shiratori, S. Taniguchi,

- Fuel Cells (SOFC): Alternative Approaches (Electrolytes, Electrodes, Fuels), Springer Science+Business Media, USA, 2012
169. H.S. Spacil, Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode, US Patent 3,558,360 (1970)
 170. K.D. Pointon, Review of Work on Internal Reforming in the Solid Oxide Fuel Cell, ETSU report F/01/00121/REP, AEA Technology, Harwell UK, 1997
 171. T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells, *Journal of Electrochemical Society*, 139 (1992) 2875-2880
 172. V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, Chemical and thermomechanical compatibility between Ni-GDC anode and electrolytes based on ceria, *Ceramics International*, 35 (2009) 839-846
 173. P. Datta, P. Majewski, F. Aldinger, Synthesis and reactivity study of gadolinia doped ceria-nickel: A potential anode material for solid oxide fuel cell, *Journal of Alloys and Compounds*, 455 (2008) 454-460
 174. EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation Under Contract No. DE-AM26-99FT40575, Fuel Cell Handbook, DOE/NETL-2002/1179, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, Sixth Edition, USA, 2002
 175. J. Ayawanna, D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, Sato, K. Electrochemical Performance of Ni_{1-x}Co_x-GDC Cermet Anodes for SOFCs. *Energy Procedia*, 34 (2013) 439-448
 176. V. Janardhanan, A Detailed Approach to Model Transport Heterogeneous Chemistry, and Electrochemistry in Solid-Oxide Fuel Cells, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Universitätsverlag Karlsruhe Impresun, Deutschland, 2007
 177. Y. Matsuzaki, I. Yasuda, The poissonig effect of sulfur containing impurity gas on a SOFC anode, *Solid State Ionics*, 132, (2000) 261-269
 178. S.P. Jiang Y. Yan, (eds) *Materials for High Temperature Fuel Cell*, Chapter 1, K. Chen S.P. Jiang, S. McIntosh, *Advanced Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*, Wiley-VCH, 2013
 179. S.P. Jiang Y. Yan, (eds) *Materials for High Temperature Fuel Cell*, Chapter 7, K. Chen, S.P. Jiang, *Degradation and Durability of Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells*, Wiley-VCH, 2013
 180. E.P. Murray, T. Tsai, S.A. Barnett, Direct-methane fuel cell with a ceria-based anode, *Nature*, 400 (1999) 649-651
 181. H. Kishimoto, T. Shimonosono, K. Yamaji, M.E. Brito, T. Horita, H. Yokokawa, Oxide Component in the Nickel Base Cermet Anode: Its Effect on the Performance of SOFCs, *Electrochemistry*, 81 (4) (2013) 255-258
 182. M.L. Toebes, J.H. Bitter, A.J. Van Dillen, K.P. de Jong, Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers, *Catalysis today* 76 (1) (2002), 33-42
 183. D. Waldbillig, D.G. Ivey, A. Wood. The poisoning effect of H₂S fuel impurities on SOFC anodes. In: *Fuel Cell and Hydrogen Technologies - Proceedings of the International Symposium on Fuel Cell and Hydrogen Technologies*, 1st. Montreal, Canada: Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum, 2005; 237-249

184. S.K. Schubert, M. Kusnezoff, A. Michaelis, S.I. Bredikhin, Comparison of the performances of single cell solid oxide fuel cell stacks with Ni/8YSZ and Ni/10CGO anodes with H₂S containing fuel, *Journal of Power Sources*, 217 (2012) 364-372
185. G. Matula, T. Jardiel, R. Jimenez, B. Levenfeld, A. Várez, Microstructure, mechanical and electrical properties of Ni-YSZ anode supported solid oxide fuel cells, *Archives of Materials Science and Engineering*, 32 (2008) 21-25
186. J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman M.G. Klett, *Fuel Cells Handbook*, Fourth Edition, U.S Department of Energy, Office of Fossil Energy, Federal Energy Technology Center, WV, USA, 1998
187. J.H. Myung, H.J. Ko, J.J. Lee, J.H. Lee, S.H. Hyun, Synthesis and characterization of NiO/GDCeGDC dual nano-composite powders for high-performance methane fueled solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 11351-11359
188. E. Gomes, F.M. Figueiredo, F.M.B. Marques, Mixed conduction induced by grain boundary engineering, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 2991–2997
189. K. Kevin, J.B. Goodenough, *Solid Oxide Fuel Cells, Principles, Performance, and Operations*, CRC Press, Woodhead Publishing Limited, 2009
190. S.R. Jain, K.C. Adiga, A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures, *Combustion and Flame* 40 (1981) 71-79
191. F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 439-450
192. E. Chinarro, J.R. Jurado, M.T. Colomer, Synthesis of ceria-based electrolyte nanometric powders by urea-combustion technique, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 3619-3623
193. H. Wang, J. Zhou, Data smoothing and distortion of X-ray diffraction peaks. I. Theory, *Journal of Applied Crystallography*, 33 (2000) 1128-1135
194. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Chapter 8, Addison-Wesley Publishing Company Inc, Second Edition
195. H. Jiang, M. Rühle, E.J. Lavernia, On the applicability of the X-ray diffraction line profile analysis in extracting grain size and microstrain in nanocrystalline materials”, *Journal of Materials Research*, Vol. 14, No. 2 (1999) 549-559
196. J.A. Jiménez, Caracterización de materiales cristalinos por difracción de rayos X, *Revista de la Asociación Española de Científicos*, Acta Científica y Tecnológica, No. 24 (2014) 13-17
197. D. Bazar, Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis, *International Union of Crystallography*, ed. R.L. Snyder, H.J. Bunge, J. Fiala (1999) 1-44
198. S.P. Sen Gupta, P. Chatterjee, X-ray powder profile analysis: recent developments and applications, *PINSA* 68A No. 3 (2002) 267-291, Printed in India
199. G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West, D.N.E. Buchanan, Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes, *Review of Scientific Instruments*, 45 (1974) 1369-1371
200. L.B. Mc Cusker, R.B. Von Dreele, D.E Cox, D. Louer, P Scardi, Rietveld refinements guidelines, *Journal of Applied of Crystallography* 32, No. 1 (1999), 36-50
201. X'Pert HighScore Plus, Version 2.2d, PANalytical BV, 2004
202. M.M. Hall Jr., V.G. Veeraraghavan, H. Rubin, P.G. Winchell, The approximation of symmetric X-ray peaks by Pearson type VII distributions, *Journal of Applied Crystallography* 10 (1977) 66–68

203. Th.H. Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, A.B.P Vogels, Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of the x-ray diffraction line broadening *Journal of Applied Crystallographic* 15 (1982) 308-314
204. K.D.M. Harris, M. Tremayne, B.M. Kariuki, Contemporary Advances in the Use of Powder X-Ray Diffraction for Structure Determination, *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001) 1626-1651
205. G.K. Williamson, W.H. Hill, X ray line broadening from fcc aluminum and wolfram Williamson-Hall method *Acta Metallurgica* 1 (1953) 22-31
206. J.I. Langford, D. Louer, Powder Diffraction, Report on Progress in Physics 59 (1996) 131-234, IOP Publishing LTDA, Printed in UK
207. R. Ruland, The integral width of the convolution of a Gaussian and a Cauchy distributions, *Acta Crystallographica* 18 (1965) 581
208. G. Will, Powder Diffraction: The Rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data, Springer-Verlag, 2006
209. D. Taupin, Automatic peak determination in X-ray powder patterns, *Journal of Applied Crystallographic* 6 (1973) 266-273
210. C.E. Krill, R. Birringer, Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis, *Philosophical Magazine A*, 77 No. 3 (1998) 621-640
211. www.rigaku.com
212. P. Scherrer, Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rotgenstrahlen, *Physikalische Zeitschrift*, 17, 277 (1916) 98-100
213. V.D. Mote, Y. Purushothan, B.N. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 2012, 6-6
214. Th. H. de Keijzer, E. J. Mittemeijer, H. C. F. Rozendaal, The determination crystallite size and lattice strain parameter in conjunction with the profile refinement method for the determination of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography* 16 (1983) 309-316
215. C.E. Krill, R. Haberkorn, R. Birringer, Specification of Microstructure and Characterization by Scattering Techniques, ed. H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Spectroscopy and Theory Vol. 2*, Chapter 3, Academic Press, 1999
216. C. Suryanarayana, M. Grant Norton, X-Ray Diffraction A Practical Approach, 1 ed. Springer Science+Business Media New York, 1998
217. G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nuclear Instruments*, 3 (1958) 223-228
218. C. N. J. Wagner and E. N. Aqua, W.M. Mueller, G.R. Mallet, M.J. Fay, *Advances in X-Ray Analysis, Volume 7* Plenum Press New York (1963) 46-65
219. F.R.L. Schoenin, Strain and particles size from x-ray line breaths, *Acta Crystallographica* 18 (1965) 975-976
220. W.H. Hall, X-Ray Line Broadening in Metals, *Proceedings of the physical Society* 62 (1949) 741-743
221. G.V. Kurdjumov, L. I. Lysak, *Journal of Technical Physics U.S.S.R.* 17 (1947) 993
222. N.C. Halder, C.N.J. Wagner, ed. G.R. Mallett, M.J. Fay, W.M. Mueller, *Advances in X-Ray Analysis, Vol 9, Proceedings of the Fourteenth Annual Conference on*

- Applications of X-rays Analysis, University of Denver, Denver Research Institute, Springer Science+Business Media, (1965) 91-102
223. N.C. Halder, C.N.J. Wagner, Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements, *Acta Crystallographica* 20 (1966) 312-313
 224. TOPAS User`s Manual
 225. www.bruker.com/x-ray
 226. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319
 227. F. Pailloux, E.L. Mathé, H.Garem, R.J. Gaboriaud, R. Monna, J.C. Muller, Optical and digital processing of H.R.T.E.M., images of Si thin films deposited by R.T.C.V.D, *Thin Solid Films* 319 (1998) 177-181
 228. H. Birol, C.R. Rambo, M. Guiotoku, D. Hotza, Preparation of ceramic nanoparticles via cellulose-assisted glycine nitrate process: a review, *The Royal Society of Chemistry Advances*, 3 (2013), 2873-2884
 229. J.M. Fernández, *El Vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Segunda Edición, Madrid, España, 1991
 230. A.G. Evans, E.A. Charles, Fracture toughness determination by indentation, *Journal of American Ceramic Society*, 59 (1976) 371-372
 231. K.M. Nair, R. Pohanka, R.C. Buchanan (eds), *Ceramic Transactions*, P. Nahass, W.E. Rhine, R.L. Pober, H.K. Bowen, W.L. Robbins, A comparison of aqueous and non-aqueous slurries for tape casting, Volume 15, *Materials and Processes in Microelectronic Systems*, American Ceramic Society, Westerville OH, 1990, 355-364
 232. R.A. Terpstra, P.P.A.C. Pex, A.H de Vries (eds), *Ceramic Processing*, Springer Science+Business Media First Edition, Great Britain, 1995
 233. D. Hotza, P. Greil, Review: aqueous tape casting of ceramic powders, *Materials Science and Engineering*, A202, (1995) 206-217
 234. R. Moreno, The role of slip additives in tape casting technology: Part I-Solvents and dispersants, *The American Ceramic Society Bulletin*, 71 (10) (1992) 1521-1531
 235. F.S. Torknik, M. Keyanpour-Rad, A. Maghsoudipour G.M. Choi, Effect of microstructure refinement on performance of Ni/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} anodes for low temperature solid oxide fuel cell, *Ceramics International*, Volume 40, Issue 1, Part B, (2014), 1341-1350
 236. T. Misono, K. Murata, J. Yin, T. Fukui, Morphology control of Ni-GDC cermet anode for lower temperature SOFC, *ECS Transactions*, 7 (1) (2007), 1355-1361
 237. B. Cela, D. Araújo de Macedo, G. Lopes de Souza, A. Carla de Miranda, A. E. Martinelli, R. Maribondo do Nascimento, C. A. Paskocimas, NiO-CGO Composite for SOFC Anode: Synthesis and Characterization, *Journal of Materials Science and Engineering*, 2010, Volume 4, No.5 (Serial No.30)
 238. D. Chena, Z. Lina, H. Zhub, R.J. Keeb, Percolation theory to predict effective properties of solid oxide fuel-cell composite electrodes, *Journal of Power Sources*, 191 (2009) 240-252
 239. H. Herman (ed), *Treatise on Materials Science and Technology*, Volume 9, F.Y.F Wang (ed), *Ceramic Fabrication Process*, Y.S. Kim, Effects of powder characteristics, Academic Press, USA, 1976, 51-70
 240. R.H. Arendt, R.J. Charles, C. Greskovich, J.A. Palm, *Characterization of Materials in Research - Ceramics and Polymers*, Syracuse University Press, USA, 1974

241. A. Atkinson, R.I. Taylor, The self-diffusion of Ni in NiO and its relevance to the oxidation of Ni, *Journal of Materials Sciences* 13 (1978) 427-432
242. D. Wolf, Reconstruction of NaCl Surfaces from a Dipolar Solution to the Madelung Problem, *Physics Review Letters* 68 No. 22 (1992) 3315-3318
243. P.W. Tasker, The surface energies, surface tensions and surface structure of the alkali halide crystals, *Philosophical Magazine A* 39 No. 2 (1979) 119-136
244. P.W. Tasker, The stability of ionic crystal surfaces, *Journal of Physics C, Solid State Physics* 12 (1979) 4977-4984
245. E.A. Trusova, A.A. Khrushcheva, L.I. Shvorneva, The impact of thermal treatment conditions of the formation of crystalline structure of Ce-Zr oxide composite obtained by a modified sol-gel technique, *Journal of Physics: Conferences Series* 345 (2012) 1-4
246. R. Herchl, N.N. Khoi, T. Homma, W.W. Smeltzer, Short-circuit diffusion in the growth of nickel oxide scales on nickel crystal faces, *Oxidation of metals*, Volume 4, No. 1 (1972) 35-49
247. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Crystalline and Amorphous Materials*, New York, Wiley, 1954
248. R. Delhez, Th.H. de Keijzer, E.J. Mittemeijer, Determination of crystallite size and lattice distortions through X-Ray diffraction profile analysis, *Recipes, Methods and Comments Fresenius Zeitschrift, Fur Analytische Chemie* 312 (1982) 1-16
249. R. Delhez, Th.R. de Keijser, E. J. Mittemeijer, G. Will, Size and Strain Parameters from Peak Profiles: Sense and Nonsense, *Australian Journal of Physics* 41 (1988) 213-227
250. M. Ari, I. Tascioglu, S. Altindal, I. Uslu, A. Aytimur, T. Karaaslan, S Kocyigit, Crystal structure and electrical properties of gadolinia doped bismuth oxide nanoceramic powders, *Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 942-946
251. S.K. Raj, A. Kumar, V. Shankar, T. Tayakumar, K.B.S Rao, B. Raj, Characterization of microstructures in Inconel 625 using X-ray diffraction peak broadening and lattice parameter measurements, *Scripta Materiala* 51 (2004) 59-63
252. P. Scardi, M. Leoni, R. Delhez, Line broadening analysis using integral breadth methods a critical review, *Journal of Applied Crystallographic* 37 (2004) 381-390
253. N.S. Goncalves, J.A. Carvalho, Z.M. Lima, J.M. Sasaki, Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening, *Materials Letters* 72 (2012) 36-38
254. D. Bazar, N. Audebrand, N.M. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J.I. Langford, A. Le Bail, D. Louer, O. Mason, C.N. McCowan N.C. Popa, P.W. Stephens and B.H. Toby, Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample, *Journal of Applied Crystallography* 37 (2004) 911-924
255. *Standard Thermodynamic of Chemical Substances*, CRC Press LLC, 2000
256. S. Hadke, M.T. Kalimila, s. Rathkanthiwar, S. Gour. R. Sonkusare, A. Ballal, Role of fuel and fuel-to-oxidizer ratio in combustion synthesis of nano-crystalline nickel oxide powders, *Ceramics International* 41 (2015) 14949-14957
257. L.A. Korchegina, A.V. Volkov, D.V. Krutov, O.N. Krutova, The standard enthalpies of formation of citric and tartaric acids and their dissociation products in aqueous solutions, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 80 (2006) 899-903
258. J. Bai, F Meng, Ch. Wei, Y. Zhao, H. Tan, J. Liu, Solution combustion synthesis and characteristics of nanoscale MgO powders, *Ceramics-Silikaty* 55 [1] (2011) 20-25

259. E. Chinarro, B. Moreno, D. Martin, L. Gonzalez, E. Villanueva, D. Guinea, J.R. Jurado, Posibilidades del análisis de imagen para el estudio de la síntesis de materiales por combustión, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 44 [2] (2005) 105-112
260. G. Chen, G. Guan, Y. Kasai, A. Abudula, Nickel volatilization phenomenon on the Ni-CGO anode in a cathode-supported SOFC operated at low concentrations of H₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 477-483
261. T. Matsui, R. Kishida, J.Y. Kim, H. Muroyama, K. Eguchi. Performance deterioration of NiO-YSZ anode induced by electrochemically generated steam in solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (5) (2010)776-781
262. J. Sehested, J.A.P. Gelten, I.N. Remediakis, H. Bengaard, J.K. Nørskov, Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures. *Journal of Catalysis*, 223 (2004) 432-443
263. R.L. Snyder, R.A. Condrate, P.F. Johnson (eds), *Advance in Materials Characterization II*, M. Sarikaya, I. A. Aksay, G. Thomas, High resolution electron microscopic characterization of interfaces in ceramics, *Materials Science and Research*, Volume 19, Plenum Press, New York, USA, 1985
264. C.R. Rarey, J. Stringer, J.W. Edington, Crystallographic techniques for the interpretation of Transmission electron micrographs of hexagonal metals, *Transaction of the metallurgical Society of A.I.M.E.*, 236 (1966) 811-812
265. P. Baviera, S. Harel, H. Garem, M. Grosbras, Elaboration and structure of nanostructured TiC: A XRD and HRTEM study, *Scripta Materiala* 44 (2001) 2721-2727
266. S.P. Jiang, Y. Yan (eds), *Materials for High-Temperatures Fuel Cells*, S. McIntosh, *Advanced Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*, Wiley -VCH, Chapter 1, 1-48
267. M. Jamshidijam, R.V. Mangalaraja, A. Akbari-Fakhrabadi, S. Ananthakumar, S.H. Chan, Effect of rare earth dopants on structural characteristics of nanocerium synthesized by combustion method, *Powder Technology*, 253 (2014), 304-310
268. T.A. Ring, A model of tape casting Bingham plastic and newtonian fluids, *Advanced Ceramics*, Volumen 26, M.F. Yan (ed.), American Ceramic Society, 1989, 569-576
269. T. Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi, Y. Takita, Nickel-Gd-doped CeO₂ cermet anode for intermediate temperature operating solid oxide fuel cells using LaGaO₃-based perovskite electrolyte, *Solid State Ionics*, 132 (3-4) (2000) 209-216
270. M.A. Nath, A.S. Hameed, R. Chockalingam, S. Basu, A.K. Ganguli, Low temperature electrode materials synthesized by citrate precursor method for solid oxide fuel cells, *Fuel Cells* 13 (2013) 270-278
271. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, USA, 1976
272. C. Kittel, *Introduction of Solid State Physics*, 7^a Edition, John Wiley and Sons, USA, 1996