



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

TESIS

DOCTORAL

**Desarrollo y Control
Microestructural en
Materiales para Pilas de
Combustible de Óxidos
Sólidos**

DIRECTORES

**Enrique Ramírez Losilla
David Marrero López**

PROGRAMA DE DOCTORADO

**Química y Tecnologías Químicas:
Materiales y Nanotecnología**


FACULTAD DE CIENCIAS

Lucía dos Santos Gómez
Málaga | 2018



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: Lucía dos Santos Gómez

 <http://orcid.org/0000-0002-1377-8351>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

TESIS DOCTORAL

DESARROLLO Y CONTROL MICROESTRUCTURAL EN MATERIALES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS

*Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía
Departamento de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficie*

Directores

D. Enrique Ramírez Losilla
D. David Marrero López

Lucía dos Santos Gómez
Málaga, 2018





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

**DESARROLLO Y CONTROL MICROESTRUCTURAL EN MATERIALES
PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS**

MEMORIA presentada por la Licenciada en Química D^a Lucía dos Santos Gómez para optar al Grado de Doctora por la Universidad de Málaga, con la mención de **"Doctorado Internacional"**



Fdo.: Lucía dos Santos Gómez

Los directores:



Fdo.:
Dr. Enrique Ramírez Losilla
Catedrático de Universidad



Fdo.:
Dr. David Marrero López
Profesor Titular de Universidad



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AGRADECIMIENTOS

Una vez que esta etapa ha llegado a su fin me gustaría mostrar mi agradecimiento a todas las personas que me han acompañado en esta aventura y que, de un modo u otro, han hecho posible la presente Tesis Doctoral.

En primer lugar quiero dar las gracias a mis dos directores de tesis por su dedicación y su gran labor de dirección. Al Dr. Enrique Ramírez Losilla por ser el primero en confiar en mí y por iniciarme en este mundo, ayudándome a descubrir cuánto me gusta la investigación. Tus consejos y enseñanzas han sido esenciales a lo largo de estos 8 años. Y al Dr. David Marrero López por su orientación, apoyo y por el tiempo empleado en mi aprendizaje. Gracias de corazón.

Al resto de profesores del departamento de Química Inorgánica porque cada uno de vosotros me ha aportado algo valioso; especialmente al Dr. Pedro J. Maireles por saber dirigir y guiar a todo el equipo, al Dr. Aurelio Cabeza por su atención y toda su ayuda en los análisis de difracción de rayos-X, al Dr. Pepe Santamaría por sus sabios consejos, a la Dra. Toñi Infantes por transmitirme sus valores y por su buen hacer, a los Drs. Pascual Olivera, M^a Ángeles Gómez y M^a Isabel Santacruz por todo lo aprendido junto a ellos en las prácticas de sus asignaturas. A los Drs. María Martínez y Sebastián Bruque por el cariño y la amabilidad con la que siempre se han dirigido a mí. Y al Dr. Francisco Martín, del departamento de Ingeniería Química, por darme la oportunidad de utilizar el equipo de spray pirólisis y por su ayuda cada vez que la he necesitado.

Igualmente, quiero expresar mi gratitud a los Drs. Nini Pryds, Vincenzo Esposito y Simone Sanna, de la Universidad Técnica de Dinamarca y al Dr. Peter R. Slater, de la Universidad de Birmingham, por aceptarme en sus grupos de investigación durante mis dos estancias breves. Han sido unas experiencias muy enriquecedoras, tanto profesional como personalmente.

Me gustaría agradecer también a todos mis compañeros que están o han estado cada día a mi lado, por los momentos compartidos y por todo lo que me han aportado. A mi compañero del "grupo pilas" José M. Porras por entenderme y ayudarme cada día en todo lo que le he pedido. Eres un grande! A Montse, por estar conmigo desde el principio y por lo bien que nos lo hemos pasado en todos los congresos a los que hemos ido juntas. A Inés, gracias por tus ganas de animarme (especialmente durante la escritura de la Tesis) y

por los buenos ratos que vivimos en Inglaterra (nunca olvidaré tus listas infinitas). A Ana, muchas gracias por tu amistad, tu ayuda y por compartir conmigo esa porra antequerana tan rica de tu madre. A Diana por ser muy buena compañera y por informarme sobre cada uno de los trámites para defender la Tesis (mucho suerte en tu nueva etapa!). A Jesús, gracias por compartir conmigo tu ingenio y tu sentido del humor. Eres un máquina! A M^a José, porque haces que lo difícil parezca sencillo. Muchas gracias por tu ayuda y tu compañerismo durante el máster del profesorado. Eres genial, no cambies nunca. A Mercedes, mi compañera de afición y recetas. Muchas gracias por endulzarme la vida en todos los sentidos. A Rosario, por las largas horas de conversación a última hora de la tarde. Te deseo lo mejor. A Adrián, mi paisano, gracias por transmitirme parte de tu tranquilidad y simpatía. A Sandra por ser tan servicial y tan buena niña. Has llegado la última pero has sabido ganarte un trocito de nuestros corazones. A Javier Hurtado por su labia y por darme la oportunidad de ver los toros desde el otro lado de la barrera. A Javier Zamudio por transmitirme su pasión y sus ganas de trabajar. Te dejo mi testigo. Al grupo de catálisis: Juan, Cristina, Elena, Carmen, Inma, Irene... por su compañerismo. A Sara gracias por ayudarme a darle un toque femenino al "grupo pilas". Siempre seguirás siendo mi "compi" aunque trabajes en otro lado. A José Compañía por compartir conmigo su inmensa sabiduría y por echarme un cable en aquel examen de gemología. A Gema y Marta por su cariño. Y gracias a todos los que pasaron alguna vez por el despacho de becarios porque de todos me llevo algo positivo: Susana, Javi Macías, Dani, Natoli, Ivan Cheng, Antonio F. Roperero, M^a José Zayas...

A todo el personal de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga. Gracias por vuestra profesionalidad y por toda la ayuda ofrecida, especialmente al servicio de Difracción de rayos-X, Laura, Estefanía y Víctor; y al de Microscopía, Rocío, Goyo y Adolfo.

A Antonio Morales, por su sentido común y por hacerme más fácil el día a día. Y a Cresi por su colaboración en los asuntos de secretaría.

También quiero agradecer al Coro de la Cofradía de la Misericordia por estos 13 años compartidos y porque vamos a por más, que la música siempre sea la excusa. Y al Grupo de Danzas "Estoraque" por ayudarme a desconectar de todo y por todas las canciones que nos quedan por bailar. Especialmente a Pepi Fernández por estos 20 años que lleva enseñándome a subirme a las tablas, transmitiéndome el sentimiento flamenco más puro.

Me vuelco en mi familia, mi cuna, la esencia y la base de todo en lo que me convertí. A mis padres, Manuel y Antonia, por haber estado ahí cada vez que lo he necesitado y por su amor incondicional. Y a mi hermana Natalia, por enseñarme un punto de vista diferente

con el que afrontar la vida y por su gran corazón. Gracias a vosotros hoy estoy aquí. A mis abuelos, porque os tengo presentes cada día, especialmente a mi abuela Paca porque sé que te sientes orgullosa de mí allá donde estés. Te echo de menos.

A Carlos por darme la paz que necesito de la manera más cómplice y bonita. No he podido elegir a nadie mejor para compartir mi vida. Te amo. A mis suegros, Luis Carlos y Manuela, y cuñados, Víctor y Carmen, muchas gracias por vuestra hospitalidad, cariño y por formar parte de mi familia.

Finalmente, quiero agradecer al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por la ayuda económica recibida a través de la beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU13/03030), así como las ayudas para realizar las dos estancias en otros centros (EST15/00338 y EST16/00762).

A todos, gracias siempre.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

A Carlos, porque todo este esfuerzo
se vea pronto recompensado.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

TABLA DE CONTENIDOS

ACRÓNIMOS	1
RESUMEN	3
SUMMARY	17

Capítulo 1

1. INTRODUCCIÓN	33
1.1. DESCRIPCIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE	35
1.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE	37
1.3. PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFCs)	37
1.3.1. Descripción y características principales	38
1.3.2. Rendimiento de una pila	39
1.3.3. Eficiencia de una SOFC	40
1.4. ELECTROLITOS	42
1.5. ÁNODOS	45
1.6. CÁTODOS	46
1.6.1. Propiedades fundamentales de los materiales de cátodo	47
1.7. DISEÑO Y PROCESADO DE UNA SOFC	52
1.8. INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA	55
1.8.1. Composites	56
1.8.2. Cátodos nanoestructurados	57
1.9. DISEÑO DE INTERFASES ELECTRODO/ELECTROLITO	61
1.10. PROBLEMAS DE ESTABILIDAD A LARGO PLAZO	62
1.10.1. Tamaño de partícula	62
1.10.2. Segregaciones de fases superficiales	63

1.10.3. Contaminación superficial	65
1.11. PROTECCIÓN SUPERFICIAL DE LOS ELECTRODOS	66
1.11.1. Protección superficial con óxidos metálicos de elementos de transición	66
1.12. PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS SIMÉTRICAS (SSOFCs)	68
1.12.1. Materiales utilizados en SSOFCs	70
1.13. MÉTODOS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	73
1.13.1. Método del precursor liofilizado	73
1.13.2. Spray pirólisis	75
1.13.3. Pulsed Laser Deposition	78
1.13.4. Difracción de rayos-X	79
1.13.5. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con haz de iones focalizados (FESEM-FIB)	82
1.13.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	85
1.13.7. Medidas eléctricas	86

Capítulo 2

2. OBJETIVOS	97
---------------------	----

Capítulo 3

3. SECCIÓN DE ARTÍCULOS	99
#A1: Stability and performance of nanostructured $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathodes deposited by spray pyrolysis	101
#A2: LSCF-CGO nanocomposite cathodes deposited in a single step by spray pyrolysis	111
#A3: Highly efficient $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ nanocomposite cathodes for solid oxide fuel cells	123

#A4: Novel microstructural strategies to enhance the electrochemical performance of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ cathodes	131
#A5: An easy and innovative method based on spray pyrolysis deposition to obtain high efficiency cathodes for solid oxide fuel cells	147
#A6: Improving the efficiency of layered perovskite cathodes by microstructural optimization	163
#A7: Durability and performance of CGO barriers and LSCF cathode deposited by spray pyrolysis	179
#A8: Stability and performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ nanostructured cathodes with $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ surface coating	193
#A9: Symmetric electrodes for solid oxide fuel cells based on Zr-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$	209
#A10: Ti-doped SrFeO_3 nanostructured electrodes for symmetric solid oxide fuel cells	223
#A11: Chemical and electrical stability of $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ in $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}/(\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$ heterostructures	239

Capítulo 4

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	253
4.1. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN DEL SPRAY PIRÓLISIS EN LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES DE CÁTODO NANOESTRUCTURADOS	253
4.1.1. Influencia de la temperatura de deposición	254
4.1.2. Influencia del tiempo de deposición	255
4.1.3. Influencia de la temperatura de sinterización	256
4.2. CÁTODOS NANOESTRUCTURADOS OBTENIDOS CON AGENTES FORMADORES DE POROS	261
4.3. NANOCOMPOSITES PREPARADOS POR SPRAY PIRÓLISIS	263
4.4. CÁTODOS NANOESTRUCTURADOS PREPARADOS SOBRE MATRICES POROSAS DEL ELECTROLITO	271
4.5. CÁTODOS NANOESTRUCTURADOS CON ESTRUCTURA DOBLE PEROVSKITA	279
4.6. MEJORA DE LA ESTABILIDAD DE LOS ELECTRODOS MEDIANTE CAPAS PROPECTORAS Y RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL	286

4.6.1. Protección de la interfase cátodo/electrolito	286
4.6.2. Protección superficial del cátodo	295
4.7. ELECTRODOS SIMÉTRICOS PARA SOFCs	301
4.7.1. SrFeO _{3-δ} dopado con Zr ⁴⁺	301
4.7.2. SrFeO _{3-δ} dopado con Ti ⁴⁺	309
4.8. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LAS INTERFASES DE MATERIALES HETEROESTRUCTURADOS PREPARADOS POR PLD	315
4.9. TRABAJO EN CURSO	324
4.9.1. Materiales multilaminados de [LSCF _{0.8} /CGO] _N preparados por spray pirólisis	324
4.9.2. Dopaje de la perovskita CaTi _{0.6} Fe _{0.4} O ₃ con PO ₄ ³⁻	326

Capítulo 5

5. CONCLUSIONES	331
5. CONCLUSIONS	335
REFERENCIAS	339
ANEXO I: Otras publicaciones	361
ANEXO II: Permisos	365

ACRÓNIMOS

#Ax	Artículo número x
A	Aerografía
AFC	Pila de combustible alcalina
AFM	Microscopio de fuerza atómica
BSCF	$Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$
BYO	$Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3$
C	Comercial
CGO	$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$
CVD	Deposición química de vapores
DWSB	$Dy_{0.08}W_{0.04}Bi_{0.88}O_{1.56}$
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
ESB	$Er_{0.4}Bi_{1.6}O_3$
FD	Método del precursor liofilizado
FESEM	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo
FIB	Microscopio de haz de iones focalizados
GBC	$GdBaCo_2O_5$
HAADF	Detector anular de alto ángulo de campo oscuro
HF	Altas frecuencias
HOR	Reacciones de oxidación del hidrógeno
I	Infiltración
IC	Conductor iónico
IT-SOFC	Pila de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia
LAMOX	$La_2Mo_2O_9$
LBC	$La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$
LF	Bajas frecuencias
LSC	$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$
LSCF	$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$
LSCF _{0.2}	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$
LSCF _{0.8}	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$
LSCM	$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$
LSF	$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$
LSFS	$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$



LSGM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
LSM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$
LSSM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
LSTF	$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12-x}\text{Fe}_x\text{O}_{38-\delta}$
LT-SOFC	Pila de combustible de óxidos sólidos de baja temperatura
MCFC	Pila de combustible de carbonatos fundidos
MF	Frecuencias intermedias
MIEC	Conductor mixto iónico/electrónico
NGO	NdGaO_3
OCV	Potencial de circuito abierto
ORR	Reacciones de reducción del oxígeno
PAFC	Pila de combustible de ácido fosfórico
PBC	$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$
PEMFC	Pila de combustible de membrana polimérica
PLD	Deposición por láser pulsado
PMMA	Polimetilmetacrilato
PVD	Deposición física de vapores
R_p	Resistencia de polarización
SAED	Difracción de electrones
ScSZ	$\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{1.9}$
SFM	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$
SFT _x	$\text{Sr}_{0.98}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$
SFZ _x	$\text{SrFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$
SOFC	Pila de combustible de óxidos sólidos
SP	Spray pirólisis
SPS	Sinterización por descarga de plasma
SSC	$\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$
SSOFC	Pilas de combustible de óxidos sólidos simétricas
TEC	Coefficiente de expansión térmica
TPB	Sitios de reacción catalíticamente activos
YSZ	$\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$
PBCF	$\text{PrBaCoFeO}_{5+\delta}$
RC	Rocking curve
RSM	Mapa espacial recíproco



RESUMEN

(en 5000 palabras)

La búsqueda de nuevas formas alternativas y más ecológicas para producir energía es uno de los grandes retos a los que se enfrenta nuestra sociedad. En España, más del 80% de la energía primaria consumida proviene de sistemas muy contaminantes y poco eficientes basados en la combustión de derivados del petróleo, y tan solo un 14% procede de energías renovables. Esta fuerte dependencia de los combustibles fósiles pone al país en una situación de vulnerabilidad frente a cualquier crisis internacional que afecte a los precios de producción y transporte del petróleo. Es por ello que la producción de energía debe desplazarse paulatinamente hacia un camino energético donde predominen las energías renovables. El desarrollo de sistemas más eficientes abrirá nuevos horizontes en la aplicación y gestión de las fuentes de energías. Reducir el impacto de los combustibles fósiles es uno de los objetivos de la Unión Europea, la cual establece el desarrollo comercial de las pilas de combustible como una de sus iniciativas en el programa "Horizonte 2020".

En este sentido, las pilas de combustible son una de las alternativas más prometedoras para producir energía eléctrica de manera más eficiente y respetuosa con el medio ambiente. Entre sus ventajas cabe destacar: (i) la mayor eficiencia de conversión, pudiéndose alcanzar eficiencias de hasta del 80%; (ii) las emisiones de contaminantes son muy inferiores a las producidas por los generadores eléctricos convencionales; y (iii) la energía generada se produce y se consume en el mismo lugar, evitándose las pérdidas por transporte a través de la red eléctrica.

Las pilas de combustible de baja temperatura, por ejemplo, de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC) y ácido fosfórico (PAFC), se alimentan generalmente de H₂ de alta pureza para evitar el envenenamiento del catalizador de los electrodos. En cambio, las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs), que operan a mayor temperatura, tienen la ventaja de utilizar diferentes combustibles (por ejemplo hidrocarburos, gas natural, biogás o alcoholes) y tolerar altas concentraciones de impurezas (Wachsman y Lee 2011, Gao *et al.* 2016). Sin embargo, actualmente las SOFCs tienen una serie de inconvenientes entre los que destacan la elevada temperatura de operación debida en parte a la baja conductividad iónica de los electrolitos y a la mayor energía de activación del cátodo para la reducción del oxígeno. El objetivo es reducir esta temperatura de operación para aumentar la vida media de los componentes, utilizar materiales más baratos para su construcción como el acero inoxidable y potenciar su utilización en sistemas de producción de energía no estacionarios, como vehículos.

Las pilas SOFCs tradicionales están soportadas sobre el electrolito con un espesor mínimo de 150-300 μm para garantizar la resistencia mecánica, y los electrodos de 20-50 μm de espesor se depositan posteriormente por serigrafía. La elevada resistencia óhmica del electrolito (generalmente Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}, YSZ) hace que estas celdas tengan que operar a temperaturas próximas a los 1000 °C para obtener un alto rendimiento. Una alternativa para solventar este problema son las pilas de electrolito delgado, donde el ánodo o el cátodo actúan de soporte de la celda. Generalmente los electrodos se preparan y depositan por métodos que necesitan muy alta temperatura, lo que da lugar a materiales con un tamaño elevado de partícula y una reducción importante de su eficiencia.

El control microestructural de los electrodos es uno de los parámetros fundamentales a considerar durante la fabricación de una SOFC para aumentar su eficiencia. Una porosidad adecuada facilita la difusión de los gases (combustible y oxidante). Los electrodos con baja área superficial dispondrán de pocos sitios activos (TPB) para que ocurran las reacciones y por tanto baja eficiencia. En cambio, los electrodos con elevada área superficial o los formados por nanopartículas presentan una mayor eficiencia a baja temperatura. Diferentes estudios han dejado patente el efecto de la microestructura sobre

el rendimiento de las SOFCs (Choi *et al.* 2001, Marrero-López *et al.* 2008, Cho *et al.* 2014).

Para mejorar las propiedades de los electrodos, se han usado diferentes estrategias, como la preparación de materiales nanoestructurados por métodos de precursores de baja temperatura, electrodos en forma de nanofibras y nanotubos o microcubos (Zhi *et al.* 2011a, Zhi *et al.* 2011b, Im *et al.* 2011). Sin embargo, las distintas etapas de procesado a altas temperaturas que se necesitan para depositar los electrodos hacen que el tamaño de grano crezca de forma excesiva, reduciendo su eficiencia. Por este motivo, se necesitan nuevos métodos de preparación de electrodos que permitan obtenerlos en menos etapas y una temperatura más baja de deposición. Por otro lado también se pueden obtener láminas delgadas mediante métodos de deposición física, como por ejemplo Pulsed Laser Deposition (PLD) aunque estas técnicas son más caras que los métodos cerámicos convencionales.

Teniendo en cuenta todo lo discutido, el objetivo general de la presente Tesis Doctoral es desarrollar nuevos métodos de obtención y optimización de materiales cerámicos en forma de capas para aplicaciones en SOFCs. Para ello se utilizan diferentes estrategias de control microestructural basadas en la deposición por spray pirólisis. Este método presenta una serie de ventajas respecto a los métodos tradicionales: (i) el montaje experimental es sencillo y de fácil implementación a gran escala; (ii) se pueden depositar los electrodos sobre grandes superficies a diferencia de los métodos de deposición físicos; (iii) los electrodos se preparan en una única etapa de deposición y tratamiento térmico, reduciendo considerablemente el tiempo y los costes de fabricación; (iv) se pueden preparar materiales compuestos (*composites*) o con gradientes de concentración utilizando diferentes boquillas nebulizadoras; (v) las bajas temperaturas de deposición (250-450 °C) y posterior tratamiento térmico (650-800 °C) dan lugar a materiales nanoestructurados más eficientes; y (vi) se minimizan los problemas de reactividad entre los componentes de la celda debido a la menor temperatura de sinterización.

La Tesis Doctoral está estructurada en 4 partes con 9 secciones donde se han estudiado diferentes estrategias microestructurales utilizando un amplio número de materiales de cátodo.

En la Figura 1 se muestra un esquema con las estrategias utilizadas en la presente Tesis Doctoral para preparar materiales de cátodo más eficientes.

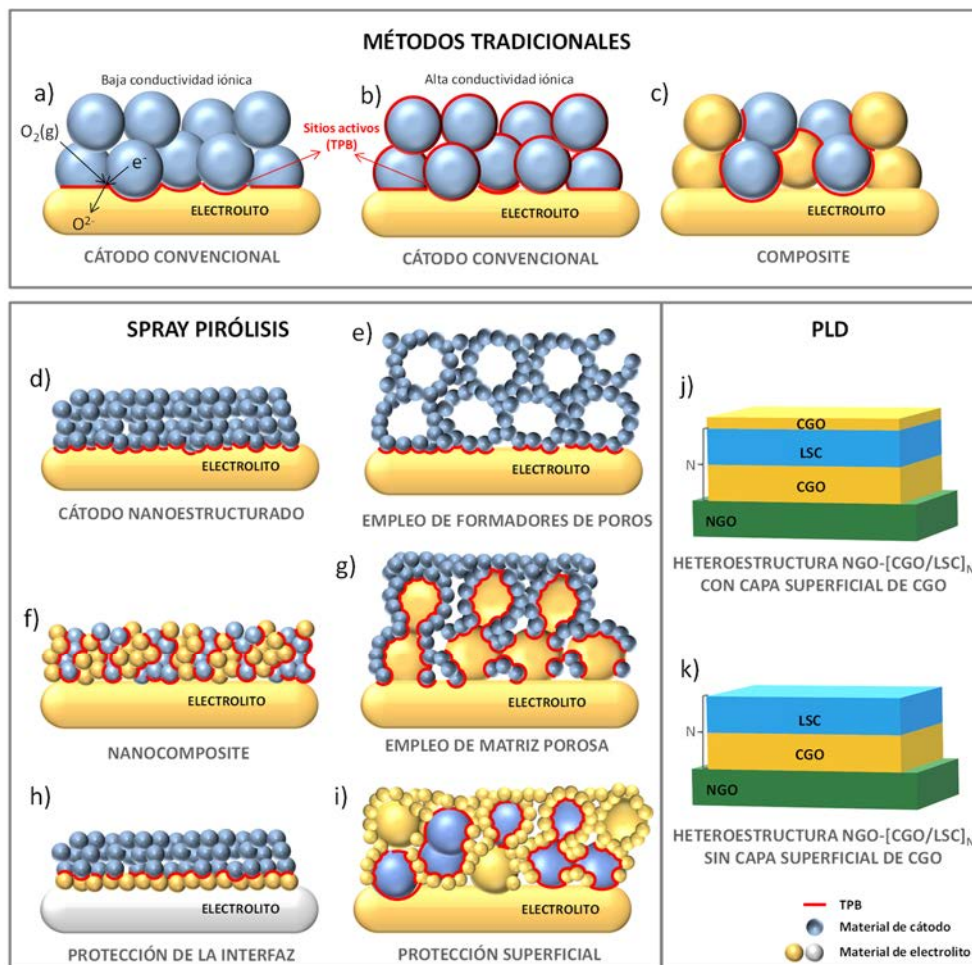


Figura 1. Ilustración de las distintas estrategias utilizadas para optimizar la microestructura y propiedades de los materiales de cátodo: a) convencional con baja conductividad iónica, b) convencional con alta conductividad iónica, c) *composite*, d) nanoestructurado, e) con agentes formadores de poros, f) *nanocomposite*, g) depositados sobre una matriz porosa del electrolito, h) con capas protectoras en la interfase electrodo/electrolito, i) con protección superficial del electrodo y j, k) heteroestructurados obtenidos mediante PLD con y sin capa superficial de CGO.

Los cátodos tradicionales se preparan generalmente de forma que tienen elevados tamaños de partícula, $\sim 1 \mu m$. En el caso de que el material tenga una baja conductividad iónica, por ejemplo el $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ (LSM), su superficie activa para la reducción de oxígeno está limitada a la interfase electrodo/electrolito (Fig. 1a). En cambio, en otros conductores mixtos como el $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF), $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) y $PrBaCo_2O_5$ (PBC), que tienen mayor conductividad iónica, la TPB se extiende a toda la superficie del electrodo (Fig. 1b).

En electrodos con baja conductividad iónica la TPB se puede aumentar preparando materiales compuestos (*composites*), del electrodo con el de electrolito (Fig. 1c). De esta manera, cátodos poco eficientes como el LSM se podrían usar a baja temperatura si se mezclan con un buen conductor iónico como los basados en Bi_2O_3 .

En la sección 4.1 se optimizan las condiciones de deposición del método de spray pirólisis para preparar cátodos nanoestructurados (con un tamaño de partícula muy pequeño ~20-50 nm) (Fig. 1d), y en la 4.2 se estudia el aumento de la porosidad de los electrodos utilizando esferas de PMMA como agentes formadores de poros (Fig. 1e). Asimismo, en la sección 4.3 se investigan materiales compuestos nanoestructurados (*nanocomposites*) de LSM y $\text{LSCF}_{0.8}$ con CGO con el objetivo de aumentar aún más la eficiencia de estos electrodos (Fig. 1f). Se han obtenido materiales formados por una mezcla íntima de ambos compuestos con la ventaja de que se reduce considerablemente el tiempo de preparación a tan solo 1 h de deposición por spray pirólisis y el posterior tratamiento térmico.

En la sección 4.4 se ha desarrollado una alternativa al método de infiltración que consiste en depositar la disolución precursora por spray pirólisis sobre una capa porosa del electrolito (Fig. 1g) y en la 4.5 se ha aplicado la mejor estrategia desarrollada por spray pirólisis al compuesto PBC y los resultados se han comparado con los obtenidos por otros métodos.

En la sección 4.6 se investiga la protección de electrodos, tanto de la interfase cátodo/electrolito (Fig. 1h) como de la superficie (Fig. 1i) con el fin de prevenir la reacción entre el cátodo LSCF y el electrolito YSZ y evitar las segregaciones de fases ricas en estroncio, por ejemplo carbonatos.

En la sección 4.7 se aplican las estrategias estudiadas anteriormente para mejorar las propiedades de materiales de electrodos simétricos derivados del sistema $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$) y en la 4.8 se explora el comportamiento de las interfases de materiales heteroestructurados de CGO/LSC preparados por PLD con y sin terminación de capa superficial de CGO (Fig. 1j y Fig. 1k). Finalmente en la sección 4.9 se especifica el trabajo en curso y futuro que se está llevando a cabo, como continuación de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral.

A continuación se resumen los resultados más relevantes obtenidos en cada una de las secciones.

En la **primera parte de la Tesis** se han optimizado los parámetros del spray pirólisis para obtener cátodos nanoestructurados (#A1). Para ello se ha utilizado como material de cátodo el compuesto $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) debido a su mayor compatibilidad química con la YSZ (Singhal y Kendall 2004). Este material es poco eficiente a baja temperatura de operación ($T < 800$ °C). Los tres parámetros de deposición que tienen mayor influencia en la microestructura y propiedades de las capas de LSM son la temperatura y el tiempo de deposición y la temperatura de sinterización:

Temperatura de deposición. Las capas depositadas a baja temperatura (250 °C) presentan una microestructura porosa y un espesor de 3 μm debido a que los precursores no pirolizan completamente al entrar en contacto con el sustrato, quedando restos del mismo que se eliminan en el tratamiento térmico posterior. A temperaturas intermedias (350 °C) se obtienen láminas más compactas y delgadas (~ 1 μm) pero parcialmente agrietadas como consecuencia del proceso de sinterización. A mayor temperatura (450 °C) las gotas de la disolución precursora llegan al sustrato con menor cantidad de disolvente, formándose láminas mucho más finas y densas que a temperaturas más bajas.

Tiempo de deposición. Afecta principalmente al espesor de la capa. Para aplicaciones en dispositivos SOFCs conviene que el espesor de las mismas sea uniforme pero no demasiado delgado. Cuando el tiempo de deposición varía entre 15 y 60 minutos se consiguen espesores de 1 a 5 μm , respectivamente. En nuestro caso particular los mejores resultados se obtienen cuando el tiempo de deposición es de 60 min.

Temperatura de sinterización. Es un parámetro muy importante ya que la eficiencia de las capas de LSM preparadas por spray pirólisis está íntimamente relacionada con la microestructura y el tamaño de partícula. Cuando la temperatura de sinterización es superior a 850 °C el tamaño de partícula crece, se reduce drásticamente la porosidad del electrodo y disminuye la TPB. Por el contrario, las capas tratadas a temperaturas inferiores a 850 °C prácticamente no presentan cambios microestructurales, por lo que se pueden utilizar como material de cátodo en SOFCs que operen en dicho rango de temperatura.

En la Tabla 1 se muestran los valores de resistencia de polarización y de potencia de los electrodos y pilas preparados en esta Tesis.

Tabla 1. Valores de resistencia de polarización y de potencia de los electrodos y pilas preparados en esta Tesis. Las siglas hacen alusión al método de fabricación: C (comercial), FD (método del precursor liofilizado, Freeze Drying), SP (Spray Pirólisis), I (infiltración) y A (aerografía).

	Cátodo	Electrolito	R_p^{AIRE} ($\Omega \text{ cm}^2$) (650 °C)	Potencia* (mW cm^{-2}) (650 °C)	Ref.
Tradicional	LSM (C)	YSZ	9.00	-	#A1
	50-LSM-CGO (C-C)	YSZ	0.67	302	#A3
	60-LSCF _{0.8} -CGO (FD-C)	CGO	0.83	568	#A2
FD	LSCF _{0.8}	YSZ	2.89	-	#A7
	LSCF _{0.8}	CGO	0.83	560	#A8
	PBC	CGO	0.10	780	#A6
	PBC	CGO	0.08	-	Li et al. 2013
Nano-estructurado	LSM (SP)	YSZ	0.91	-	#A1
	LSCF _{0.8} (SP)	YSZ	0.33	-	#A7
	LSCF _{0.8} (SP)	CGO	0.11	-	#A2
	PBC (SP)	CGO	0.03	-	#A6
Nano-composite	50-LSM-CGO (SP)	YSZ	0.11	429	#A1
	50-LSCF _{0.8} -CGO (SP)	CGO	0.07	-	#A2
	60-LSCF _{0.8} -CGO (SP)	CGO	0.06	891	#A2
Formador poro	LSM+PMMA (SP)	YSZ	0.94	-	#A4
Matriz porosa	LSM (SP)+Matr. por. YSZ	YSZ	0.29	-	#A4
	LSM (I)+Matr. por. YSZ	YSZ	1.2 (900°C)	-	Chen et al. 2012
	LSM (SP)+Matr. por. BYO	YSZ	0.06	-	#A4
	LSM (I)+Matr. por. BYO	YSZ	0.30 (800°C)	450	Jiang et al. 2010
	LSM (SP)+Matr. por. CGO	YSZ	0.14	-	#A4
	LSM (I)+Matr. por. CSO	YSZ	0.20 (700°C)	1160 (800°C)	Ding et al. 2011
	LSF (SP)+Matr. por. CGO	CGO	0.08	-	#A5
	LSCF _{0.8} (SP)+Matr. por. CGO	CGO	0.04	-	#A5
	LSCF _{0.8} (I)+Matr. por. CGO	CGO	0.24 (600°C)	-	Shah et al. 2008
	LSCF _{0.2} (SP)+Matr. por. CGO	CGO	0.03	-	#A5
	LSCF _{0.2} (I)+Matr. por. CGO	CGO	0.08 (850°C)	-	Burye et al. 2016
	LSC (SP)+Matr. por. CGO	CGO	0.04	-	#A5
	LSC (I)+Matr. por. CGO	CGO	0.04 (600°C)	-	Samson et al. 2011
PBC (SP)+Matr. por. CGO	CGO	0.01	1280	#A6	
PBC (I)+Matr. por. CSO	CSO	0.03	750	Wang et al. 2012	
Protección interfase	LSCF _{0.8} (FD)+CGO (A)	YSZ	0.96	-	#A7
	LSCF _{0.8} (SP)+CGO (SP)	YSZ	0.16	-	#A7
Protección superficial	LSCF _{0.8} (FD)+CGO (15 min)	CGO	0.23	-	#A8
	LSCF _{0.8} (FD)+CGO (60 min)	CGO	0.10	720	#A8
SSOFC	50-SrFeO _{3-δ} (FD)+CGO	LSGM	2.30	-	#A9
	50-SFZ _{0.25} (FD)+CGO	LSGM	0.49	105	#A9
	50-SFZ _{0.25} (FD)+CGO	LSGM	0.19 (H ₂)	105	#A9
	50-SFT _{0.2} -CGO (FD)	LSGM	1.35	-	#A10
	SFT _{0.2} (SP)	LSGM	0.25	233	#A10
	SFT _{0.2} (SP)	LSGM	0.15 (H ₂)	233	#A10

*Para simplificar no se detallan los materiales de ánodo de las pilas construidas.

Se han preparado materiales de cátodo por spray pirólisis empleando agentes formadores de poros (#A4) para incrementar la porosidad de los electrodos aunque de esta forma no se mejora los valores de resistencia de polarización de los cátodos (Tabla 1).

Una manera de aumentar la eficiencia de los cátodos convencionales es mediante la extensión de la TPB, lo cual se puede conseguir a través de la preparación de *composites*. Sin embargo, con los métodos tradicionales de preparación resulta complicado controlar la homogeneidad y la microestructura de los electrodos. Para intentar solventar dicho problema se prepararon *nanocomposites* de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF_{0.8}) y $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) y LSM-CGO mediante spray pirólisis a partir de disoluciones precursoras en proporciones estequiométricas (#A2 y #A3). Este método de preparación permite depositar el electrodo en una única etapa lo cual reduce considerablemente el tiempo y los costes de producción en comparación con los métodos tradicionales.

La diferencia más importante entre los electrodos investigados es el tamaño de partícula. Los compuestos sin CGO (denominados como 100-LSCF_{0.8} y 100-LSM donde el prefijo numérico indica el porcentaje de LSCF_{0.8} o LSM) presentan tamaños de partícula de 80 y 50 nm, respectivamente; mientras que en los *nanocomposites* el tamaño de partícula se reduce hasta 30 y 15 nm, respectivamente. Este hecho se debe a la presencia de CGO como fase secundaria que limita la difusión catiónica y el crecimiento de las partículas del material de cátodo.

Los cátodos formados por *nanocomposites* presentan valores de resistencia de polarización mucho más pequeños que los cátodos convencionales. Por ejemplo, 0.720, 0.080 y 0.010 $\Omega \text{ cm}^2$ a 800 °C para el LSM comercial (Praxair), el *composite* LSM-CGO comercial (Praxair-Rhodia) y el *nanocomposite* preparado por spray pirólisis, respectivamente (Tabla 1).

Los valores de resistencia de polarización y la potencia de las pilas Ni-YSZ/YSZ/50-LSM y Ni-CGO/CGO/60-LSCF_{0.8} medidos a 700 °C permanecen prácticamente constantes a lo largo del tiempo, lo cual confirma que no se produce una degradación apreciable de los materiales en el rango de tiempo estudiado (150 y 90 h, respectivamente). Este hecho también se corrobora al analizar la microestructura de las SOFCs después de 90 h de operación. El ánodo y el cátodo mantienen una buena porosidad y adherencia con el electrolito, no observándose un aumento del tamaño de partícula con respecto a la muestra inicial.

Actualmente, uno de los métodos más utilizados para preparar electrodos nanoestructurados más eficientes es el de infiltración. En la Figura 2a se muestra el

esquema de las diferentes etapas del proceso. En primer lugar se infiltra una disolución precursora que contiene los cationes del material electrocatalíticamente activo dentro de una capa porosa del material de electrolito (Vohs y Gorte 2009, Jiang 2012). Posteriormente, se calcina para descomponer los precursores y obtener un electrodo nanoestructurado adherido a la superficie de la capa porosa. De esta manera se obtienen electrodos con una mayor TPB y, por tanto, más eficientes a menor temperatura de operación.

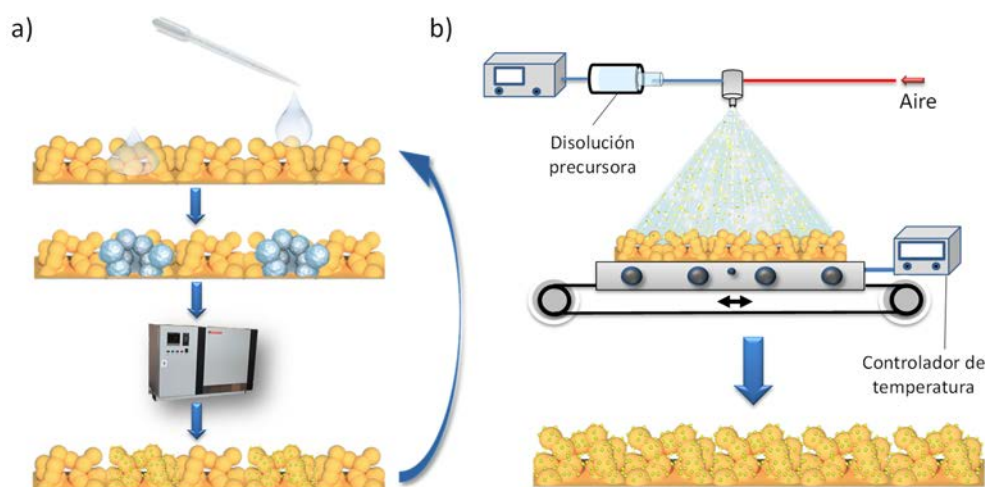


Figura 2. Ilustración comparativa entre el método de a) infiltración y b) spray pirólisis sobre una matriz porosa del material de electrolito.

El principal inconveniente del método de infiltración es que se requieren varias etapas de infiltración/calcinación para conseguir que los granos del material infiltrado queden conectados entre sí y asegurar una buena conductividad eléctrica (Fig. 2a). Experimentalmente se ha calculado mediante pesada que para una matriz con un 50 % en volumen de porosidad la cantidad máxima depositada en cada etapa de infiltración es inferior al 5% en peso (considerando que todos los poros están completamente llenos de nitratos sólidos, es decir sin agua). Además, para evitar la precipitación de los cationes y la formación de fases secundarias se usa un agente complejante como el ácido cítrico por lo que la cantidad de material activo que se deposita es aún inferior al 3% en peso. Para que haya conexión entre las partículas se requiere un mínimo de un 9-11% de material activo, por tanto, idealmente se necesitarían hacer tres etapas de impregnación/calcinación lo que supondría un tiempo de preparación de al menos tres días, lo cual no es práctico a escala industrial. Otro inconveniente es que no se puede asegurar una deposición uniforme del material activo mediante goteo sobre grandes superficies.

En la presente Tesis Doctoral se ha desarrollado una alternativa al método de infiltración que consiste en depositar la disolución precursora por spray pirólisis sobre una matriz porosa del electrolito. Para que la disolución se infiltre dentro de la capa porosa, la temperatura del sustrato debe ser lo suficientemente baja para que no ocurra la combustión total del precursor y permita su difusión (Fig. 2b). De esta manera se consigue una mayor cantidad de material de electrodo depositado (entre 12-40%, dependiendo del tipo de material) en una única etapa, reduciéndose el tiempo y los costes de producción. La preparación de electrodos por spray pirólisis sobre matrices porosas del material de electrolito conlleva una serie de ventajas respecto al método de infiltración tradicional. Por ejemplo, la temperatura se puede variar durante el proceso de deposición para descomponer al precursor *in situ*; se puede utilizar una máscara protectora sobre la superficie que se quiere recubrir para evitar las posibles mezclas de materiales entre el cátodo y el ánodo; y se obtiene una distribución más homogénea del material catalíticamente activo.

Se han preparado diferentes materiales de cátodo depositando mediante spray pirólisis matrices porosas de materiales de electrolito y se han comparado los resultados con los publicados por métodos de infiltración (#A4 y #A5). La microestructura resultante depende de una serie de factores: (i) el tiempo de deposición de la disolución precursora sobre la matriz porosa, ya que a medida que aumenta se incrementa el número de partículas depositadas; (ii) la temperatura de deposición, que influye en la capacidad de penetración de la disolución en la matriz porosa; y (iii) el espesor de la matriz porosa. Con este método se consiguen electrodos constituidos por dos capas bien diferenciadas: la más interna y cercana al electrolito formada por la capa porosa recubierta de nanopartículas del material de cátodo, y la más externa compuesta únicamente por partículas del cátodo y por tanto con mayor conductividad electrónica. Merece la pena destacar que tanto el espesor de la capa más superficial como el del recubrimiento de la matriz porosa se pueden modificar variando los parámetros del spray pirólisis y que dicha capa superficial actúa como colector de corriente, aumentando la conductividad superficial del electrodo hasta dos órdenes de magnitud si se compara con el mismo electrodo preparado por el método tradicional de infiltración.

Los valores de resistencia de polarización de los electrodos depositados sobre matrices porosas son más bajos que los publicados para materiales análogos preparados por infiltración; por ejemplo, 0.08 y 0.20 $\Omega \text{ cm}^2$ a 700 °C para el compuesto LSM depositado por spray pirólisis e infiltración, respectivamente.

Por otro lado se han preparado cátodos de $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$ (PBC) mediante la mejor estrategia desarrollada en la Tesis y se han comparado los resultados con los obtenidos por otros métodos (#A6). Se estudiaron tres configuraciones de electrodos distintas: i) partículas de PBC preparadas por el método del precursor liofilizado y depositadas por

pintado sobre pastillas de CGO; ii) PBC depositado por spray pirólisis sobre pastillas de CGO; y iii) PBC depositado por spray pirólisis sobre pastillas de CGO con matriz porosa de CGO.

Los electrodos de PBC depositados por spray pirólisis sobre una matriz porosa de CGO presentan dos capas. La más interna tiene un espesor de 10 μm y está formada por la matriz porosa de CGO recubierta por nanopartículas de PBC; y la más superficial tiene un espesor de 1 μm y actúa como colector de corriente. Los valores de resistencia de polarización a 650 $^{\circ}\text{C}$ de los electrodos preparados por spray pirólisis con matriz porosa de CGO ($0.01 \Omega \text{ cm}^2$) son un orden de magnitud mejores que los preparados por el método del precursor liofilizado y por spray pirólisis sin matriz porosa de CGO (0.10 y $0.03 \Omega \text{ cm}^2$).

Finalmente se fabricaron dos pilas de Ni-CGO/CGO/PBC utilizando los cátodos preparados por liofilización y spray pirólisis con matriz porosa, obteniéndose una potencia de 0.78 y 1.28 W cm^{-2} a 650 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. La mayor eficiencia de los cátodos depositados por spray sobre una matriz porosa del mismo material del electrolito es la causante del aumento de la potencia. Merece la pena destacar que la pila preparada por spray genera la potencia más alta de todas las pilas de PBC que aparecen en bibliografía hasta la fecha (Tabla 1).

En una **segunda parte de la Tesis** se mejora de la estabilidad de los electrodos mediante la incorporación de capas protectoras de CGO en la interfase cátodo/electrolito (#A7) y por el recubrimiento superficial mediante una fina capa de CGO (#A8).

i) El material de cátodo $\text{LSCF}_{0.8}$ reacciona con el electrolito YSZ formando fases secundarias no conductoras, SrZrO_3 y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Kostoglou *et al.* 2000). La formación de estas fases en la interfase electrodo/electrolito ocurre durante los procesos de fabricación y de operación de la pila (Kostoglou *et al.* 2000, Simner *et al.* 2003). Una posible solución para evitar la reacción entre los dos compuestos es introducir una capa protectora de CGO entre ambos materiales, la cual tiene que ser muy fina y densa para que no se produzcan resistencias óhmicas adicionales. Dichas capas protectoras se prepararon por dos métodos diferentes aunque relacionados: aerografía y spray pirólisis. Las capas preparadas por aerografía presentan una densidad relativa del 70% después de sinterizar a 1100 $^{\circ}\text{C}$ y el Sr difunde fácilmente a través de los poros de la matriz porosa de CGO, reaccionando con la YSZ y formando una capa de SrZrO_3 de $\sim 100 \text{ nm}$ de espesor cuando operan a 800 $^{\circ}\text{C}$ durante 300 h. Por otro lado, las capas depositadas por spray pirólisis son densas y estables a bajas temperaturas ($< 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$), con valores de resistencia de polarización de $0.16 \Omega \text{ cm}^{-2}$ (Tabla 1), aunque a 800 $^{\circ}\text{C}$ el Sr difunde a través de los bordes de grano de la CGO. Por tanto,

las aplicaciones de las capas protectoras de CGO están limitadas al rango de bajas temperaturas.

ii) La segregación superficial que sufre el material LSCF_{0.8} reduce los sitios activos donde se llevan a cabo las reacciones de reducción del oxígeno y por consiguiente la eficiencia del cátodo. Para minimizar este efecto se ha recubierto superficialmente el material de cátodo con una capa de CGO depositada a baja temperatura por spray pirólisis. Cuando las muestras se calcinan a 600 °C no se observa ningún cambio en la microestructura, sin embargo, cuando se sinterizan a 800 °C el tamaño de partícula de la capa de CGO aumenta de forma considerable (50 nm) y deja zonas del electrodo sin recubrir. Dichas regiones quedan expuestas al aire y son más susceptibles a la carbonatación. Estos resultados indican que el recubrimiento protector de CGO por spray pirólisis es más efectivo cuando se opera a temperaturas inferiores a 800 °C. Se prepararon dos pilas Ni-CGO/CGO/LSCF_{0.8}-CGO sin y con recubrimiento protector de CGO (tiempo de deposición 1 h). La potencia generada a 650 °C fue de 0.56 y 0.72 W cm⁻², respectivamente, lo que supone una mejora del 30% de la celda con el recubrimiento protector.

Se puede concluir que los recubrimientos protectores de CGO aumentan tanto la eficiencia del cátodo como la estabilidad y se podrían utilizar en una amplia variedad de electrodos que contengan elementos alcalinotérreos susceptibles a la segregación de fases y a la carbonatación.

En la **tercera parte de la Tesis** se estudian materiales de electrodo para SOFCs simétricas. Los materiales derivados del SrFeO_{3-δ} presentan buenas propiedades para actuar como material de ánodo y cátodo (Porras-Vázquez *et al.* 2013) ya que tienen una elevada conductividad electrónica (debido a la presencia de hierro en diferentes estados de oxidación) e iónica (debido a la presencia de vacantes de oxígeno en la estructura). Fernández-Ropero *et al.* (2014) han demostrado que se puede incorporar un gran número de metales de transición (M) en la posición del hierro en la perovskita SrFe_{0.75}M_{0.25}O_{3-δ} (M = Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W).

i) En esta Tesis se estudia en profundidad la serie SrFe_{1-x}Zr_xO_{3-δ} (SFZ_x) (0 ≤ x ≤ 0.35) preparada por el método del precursor liofilizado para determinar sus propiedades como material de electrodo en pilas de combustible de óxidos sólidos simétricas (#A9). Todas las muestras dopadas con Zr presentan estructura cúbica a diferencia del compuesto sin dopar que posee estructura ortorrómbica. Los coeficientes de expansión térmica y la pérdida de estequiometría de oxígeno disminuyen al aumentar el contenido en Zr⁴⁺. A baja temperatura los valores de los coeficientes de expansión térmica para todas las muestras son muy similares (~16·10⁻⁶ K⁻¹) pero a temperaturas superiores a 400 °C se incrementan

de manera considerable debido a la reducción del hierro ($32\text{-}42 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), siendo necesario preparar electrodos *composites* ($\text{SrFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ + CGO al 50% en peso) para minimizar los problemas de compatibilidad mecánica con el material de electrolito $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, LSGM).

Los valores de R_p en aire disminuyen al aumentar el contenido en Zr^{+4} , por ejemplo a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ varía desde $0.36 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ para la fase sin dopar $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ hasta $0.093 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ para la fase $\text{SrFe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$. Los valores de R_p son inferiores a $1 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ para temperaturas mayores a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y por tanto estos materiales se pueden utilizar como cátodo por encima de dicha temperatura. Por otro lado, los valores de R_p en H_2 son más elevados que en aire en la región de alta temperatura, pero menores en la zona de baja temperatura debido a la mayor energía de activación para la reducción del oxígeno en el cátodo. Los valores de R_p también disminuyen con el contenido en Zr, a excepción de la composición $x = 0.35$ que no es monofásica. Los R_p obtenidos para la composición $x = 0.25$ están entre los más bajos publicados hasta la fecha para un material simétrico de electrodo con valores de $0.13 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ para $x = 0.25$ a $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Por último, la potencia máxima generada por una pila de 50-SFZ $_{0.25}$ -CGO/LSGM/50-SFZ $_{0.25}$ -CGO es de 430 mW cm^{-2} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

ii) En lo que se refiere a materiales simétricos también se han hecho estudios de optimización microestructural. Para ello se preparó la serie $\text{Sr}_{0.98}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFT $_x$) ($x = 0\text{-}0.8$) por el método del precursor liofilizado y por spray pirólisis sobre matrices porosas de CGO (#A10). El compuesto $\text{Sr}_{0.98}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ preparado en forma de electrodo nanoestructurado por spray pirólisis es estable tanto en atmósfera oxidante como reductora hasta una temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. La potencia generada por una pila 50-SFT $_{0.2}$ -CGO/LSGM/50-SFT $_{0.2}$ -CGO alcanza un valor de 700 mW cm^{-2} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Este valor está entre los más altos obtenidos para un material de electrodo simétrico.

En la **cuarta parte de la Tesis** se investigan la estructura, microestructura y propiedades eléctricas de una nueva familia de materiales heteroestructurados formados por láminas alternadas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC) y CGO depositadas sobre monocristales de NdGaO_3 (NGO) por el método de PLD. El diseño propuesto permite evaluar la contribución de las interfases a la conductividad iónica/electrónica ya que se investigan heteroestructuras con diferente número de láminas alternadas de CGO/LSC y distintos espesores (#A11). Este estudio se realizó en el marco de una estancia de 3 meses de duración en el Departamento de Almacenamiento y Conversión de la Energía de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) bajo la supervisión del Prof. Nini Pryds. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos-X utilizando las técnicas "Rocking Curve" y "Reciprocal Space Mapping" observándose que las láminas de CGO están rotadas 45° respecto al sustrato y a las de LSC debido a las diferencias de celda unidad que existe entre la CGO, el LSC y el NGO. La

caracterización eléctrica ha confirmado que la conductividad de las heteroestructuras se puede modular variando el espesor y el número de interfases, siendo el espesor de las láminas el factor dominante.

Finalmente se indica brevemente el trabajo que se está llevando a cabo en la actualidad. Por una parte se están preparando por spray pirólisis materiales multilaminados de $\text{LSCF}_{0.8}$ y CGO y, por otra, se está caracterizando y evaluando las propiedades de una nueva familia de perovskitas dopadas con oxoaniones, $\text{CaTi}_{0.6-x}\text{Fe}_{0.4}\text{P}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.2$). Estos materiales, entre otras muchas familias, se sintetizaron en una segunda estancia de 3 meses de duración en la Escuela de Química de la Universidad de Birmingham bajo la supervisión del Prof. Peter R. Slater.

Como continuación de esta Tesis Doctoral la principal línea de trabajo futuro que surge es la optimización microestructural de materiales de ánodo mediante la aplicación de las distintas estrategias estudiadas. En concreto, el estudio se realizaría en tres familias de compuestos que no han sido previamente preparados por este método: LaCrO_3 , SrTiO_3 y SrVO_3 . De esta forma se mejorarían la eficiencia de los dos electrodos y, consecuentemente, el rendimiento y estabilidad de las SOFCs.



SUMMARY

(5000 words)

One of the main challenges that our society is facing these days is the generation of energy through environmentally friendly sources of energy. In Spain, more than 80% of the primary energy comes from very polluting and low efficient systems based on the combustion of fossil fuels, and only 14% is obtained from renewable energy sources. This strong dependency on fossil fuels puts the country at risk in any international crisis related to the production and transport prices of fuels. For this reason, energy production has to move gradually towards a path dominated by renewable energies. The development of more efficient systems will open new horizons in the application and control of the energy sources. Reducing the impact of fossil fuels is one of the aims of the European Union, which establishes the commercial development of them as an objective of the "Horizon 2020" research and innovation programme.

In this sense, fuel cells are a promising alternative to produce electrical energy in a more efficient and eco-friendly way. The advantages of these devices are: i) high conversion efficiency, achieving up to 80% of conversion; ii) low emissions of polluting agents in comparison with conventional combustion engines; and iii) the energy is

generated and consumed in the same place, avoiding the losses caused by transport through the electrical grid.

Low temperature fuel cells, such as proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC), alkaline fuel cells (AFC), phosphoric acid fuel cells (PAFC), use high purity H₂ as a fuel to avoid the poisoning of the electrodes. In contrast, solid oxide fuel cells (SOFCs) operate at higher temperatures, they can use different fuels (e.g. hydrocarbons, natural gas, biogas and alcohols) and tolerate high amounts of impurities (Wachsman and Lee 2011, Gao *et al.* 2016). However, nowadays SOFCs have some disadvantages including the high operating temperature due to the low ionic conductivity of the electrolyte and the high activation energy for the oxygen reduction reactions (ORRs) at the cathode. Decreasing the operating temperature is the main goal to enhance the half-life of the cell components, to use cheaper materials such as stainless steel and promoting the use of these devices in non-stationary energy production systems such as vehicles.

Traditional SOFCs are usually supported on the electrolyte, which has a thickness of ~150-300 μm to ensure adequate mechanical strength. Subsequently, electrodes with a thickness of ~20-50 μm, are deposited by screen-printing onto the electrolyte surface. However, high operating temperatures ~1000 °C are necessary to obtain a high performance due to the high ohmic resistance of the electrolyte (generally Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}, YSZ) makes these cells to operate at temperatures ~1000 °C in order to obtain a high performance. A possible solution for this problem is to change the SOFC configuration, for example anode or cathode supported cells. In these cells, electrodes are usually prepared and deposited by different methods, which require high sintering temperatures, producing materials with high grain size and consequently lower performance. A possible solution for this drawback is to change the SOFC configuration, for example using anode or cathode supported cells.

Microstructural optimization of the electrodes is a fundamental parameter to consider during the SOFCs fabrication. An adequate porosity allows the diffusion of the gases (fuel and oxidant). In this sense, electrodes with low superficial area possess a limited number of reaction sites for the ORRs (Triple Phase Boundary, TPB). In contrast, electrodes with high superficial area or formed by nanoparticles are more efficient at low operating temperatures. Different works have reported the beneficial influence of the microstructure on the SOFC performance (Choi *et al.* 2001, Marrero-López *et al.* 2008, Cho *et al.* 2014).

In order to improve the electrode properties, several fabrication techniques have been investigated, such as nanostructured materials prepared by precursors routes at low synthetic temperatures, nanofibers, nanotubes and microcubes (Zhi *et al.* 2011a, Zhi *et al.*

2011b, Im *et al.* 2011). Nevertheless, different processing steps and high sintering temperatures are necessary to ensure an adequate adhesion with the electrolyte, leading to an excessive grain growth, and consequently, decreasing the efficiency of the electrodes. For this reason, the development of alternative preparation methods is necessary to obtain electrodes in fewer steps and at lower deposition temperatures. On the other hand, thin films can be also fabricated by physical vapor deposition methods, such as Pulsed Laser Deposition (PLD), although these techniques are more expensive than conventional ceramic methods.

Bearing in mind all this aspects, the main aim of this PhD Thesis is to develop new methods to optimize the microstructure of ceramic materials for solid oxide fuel cells. For this purpose, different microstructural strategies, based on spray pyrolysis deposition, are used. This method has several advantages in comparison with the traditional ones: i) simple experimental set-up; ii) easily scalable at industrial level; iii) possible to obtain films over large areas; iv) only one deposition step is necessary to prepare the layers, reducing time and fabrication costs; v) composite materials can be obtained; vi) nanostructured and more efficient materials are obtained due to the low deposition temperature (250-450 °C) and subsequent annealing treatment (650-800 °C); and vii) chemical compatibility problems are minimized due to the reduction in the fabrication temperature.

This PhD Thesis is divided into 4 parts with 9 different sections. Several microstructural strategies, applied to a wide range of cathode materials and deposition techniques, are investigated. Figure 1 shows the different fabrication strategies employed in the PhD Thesis to obtain the cathode materials.

Conventional cathodes usually have an excessive grain size ($\sim 1 \mu\text{m}$) due to the high sintering temperatures used during the fabrication process. In addition, the triple-phase-boundary (TPB) of low ionic conducting materials, such as $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), is limited to the electrode/electrolyte interface (Fig. 1a). In contrast, the TPB is extended to the whole electrode surface in mixed conductors with high ionic-electronic conductivity, such as $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) and $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$ (PBC) (Fig. 1b). In this case, the performance is limited by the large particle size and low surface area of the electrodes.

In order to increase the TPB sites, composite electrodes are usually prepared by mixing the electrode and electrolyte materials (Fig. 1c). In this way, poor efficient cathodes (such as LSM) can be used in low temperature SOFCs after mixing with highly ionic conductors such as those based on Bi_2O_3 .

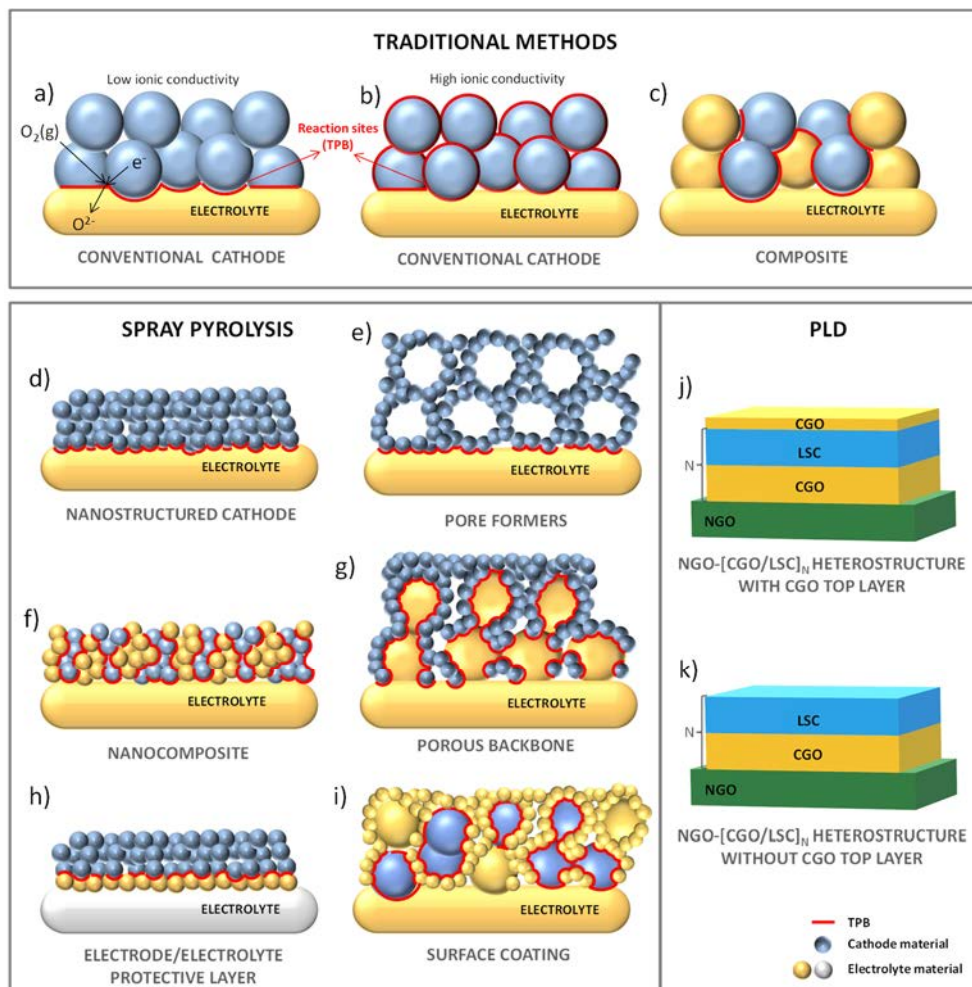


Figure 1. Schematic representation of the different strategies used to optimize the microstructure and properties of the electrodes: a) conventional cathode with low ionic conductivity, b) conventional cathode with high ionic conductivity, c) composite cathode, d) nanostructured cathode, e) cathode with pore formers, f) nanocomposite cathode, g) cathode deposited onto a porous backbone, h) cathode with an electrode/electrolyte protective layer, i) cathode with protective surface coating and j,k) heterostructured cathode fabricated by PLD without and with CGO top layer.

In section 4.1, spray pyrolysis deposition parameters are optimized to prepare nanostructured cathodes with reduced grain size ($\sim 20\text{-}50\text{ nm}$) (Fig. 1d), and, in section 4.2, the use of polymethyl methacrylate (PMMA) microspheres is studied as pore formers to further increase the electrode porosity (Fig. 1e). Moreover, in section 4.3, different LSM and $\text{LSCF}_{0.8}$ nanostructured composites electrodes (nanocomposites) are investigated (Fig.

1f). Materials consist of an intimate mixture of both compounds have been obtained in only one deposition-firing, reducing considerably the fabrication time to only 1 hour.

In section 4.4, an alternative method to obtain electrode materials by the classical infiltration process is proposed. This consists in the deposition of the precursor solution onto a porous electrolyte backbone by spray pyrolysis deposition (Fig. 1g). In section 4.5, the best strategy developed by spray pyrolysis in the previous sections is applied to the PBC compound, comparing the results with those reported by other authors.

In section 4.6, protective CGO buffer layers (Fig. 1h) and protective surface coating (Fig. 1i) are studied to prevent the reaction between $\text{LSCF}_{0.8}$ and YSZ and to avoid surface phase segregations, respectively.

In section 4.7, symmetric electrodes based on $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$) are prepared by freeze-drying precursors and spray pyrolysis deposition to improve the efficiency of these materials. The microstructure and properties of the resulting material are compared and discussed. In section 4.8, the interfacial behaviour of CGO/LSC heterostructured materials, prepared by PLD without and with a CGO top layer, is evaluated (Fig. 1j and 1k). Finally, in section 4.9 it is indicated the on-going research and the future work that stems from this PhD thesis.

The most remarkable results obtained in each section are summarised below.

In the first part of this PhD Thesis, spray pyrolysis parameters have been optimized to obtain nanostructured cathodes with low particle size and high porosity (#A1). To this end, LSM has been firstly investigated of its high stability and chemical compatibility with the conventional YSZ electrolyte (Singhal and Kendall 2004). Deposition temperature and time and annealing treatment are the most important factors in the properties and microstructure of LSM layers.

Deposition temperature. Layers deposited at low temperature (250 °C) have a quite porous microstructure and a thickness of $\sim 3 \mu\text{m}$ due to the incomplete decomposition of the precursor and the solvent remaining after the deposition, which are eliminated during the post-annealing treatment. At intermediate temperature (350 °C), the layers are thinner and denser but partially cracked as a consequence of the shrinkage after the annealing treatment. At a higher temperature (450 °C), precursor solution drops arrives at the substrate containing less solvent, therefore films are much thinner and denser than those obtained at lower temperatures.

Deposition time. This parameter is highly related to the thickness of the layers. The layers of the SOFCs devices need to be uniform and homogeneous but not too thin to provide sufficient conductivity. For deposition times from 15 to 60 minutes, the thickness of the layers varies from 1 to 5 μm , respectively. In this Thesis, the best results are obtained for 60 min of deposition, above this value further improvement of the performance is not observed.

Annealing temperature. This parameter is quite important since it affects the microstructure and grain size of the resulting layers and, consequently, the efficiency of the electrode. At temperatures higher than 850 $^{\circ}\text{C}$ the grain size grows and the porosity is drastically reduced. On the other hand, layers sintered at lower temperatures (<850 $^{\circ}\text{C}$) do not show significant microstructural changes, therefore these layers are suitable for SOFCs operating below this temperature.

In Table 1, polarization resistance (R_p) and power density values are shown for the materials and cells investigated in this Thesis.

Cathode materials have been prepared by spray pyrolysis with the addition of pore formers in the precursor solution to increase the electrode porosity (#A4). Although highly porous electrodes are obtained, the polarization resistance is not improved (Table 1).

The combination of the cathode material with a good ionic conductor is another strategy to extend the TPB sites and improve the electrode performance. However, the homogeneity and the microstructure of the electrodes, prepared by traditional methods, is not easy controllable. In order to solve that problem, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF_{0.8}) and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.91}$ (CGO) and LSM-CGO nanocomposites cathodes were prepared by spray pyrolysis from a precursor solution containing all cations in stoichiometric amounts (#A2 and #A3). In this way, nanocomposites were synthesized simultaneously in only one deposition step, reducing considerably the preparation time and cost respect to the traditional methods.

The reduction of the average particle size is the most remarkable difference of all nanocomposites studied, labelled hereafter as x-LSCF_{0.8} and x-LSM, where x represents LSCF_{0.8} or LSM content (wt.%). Compounds without CGO have an average grain size of 80 and 50 nm, respectively; and these values are reduced to 30 and 15 nm for 50-LSCF_{0.8} and 50-LSM, respectively. This fact is due to the presence of CGO as a secondary phase, which limits the cation diffusion and the growth rate of LSCF_{0.8} particles at high temperatures.

Table 1. Polarization resistance and power density values for the electrodes obtained in this Thesis. The fabrication method is indicated: C (commercial powders), FD (Freeze Drying precursor powders), SP (Spray Pyrolysis deposition), I (infiltration process) and A (airbrushing deposition).

	Cathode	Electrolyte	R_p^{AIR} ($\Omega \text{ cm}^2$) (650 °C)	Power density* (mW cm^{-2}) (650 °C)	Ref.
Traditional	LSM (C)	YSZ	9.00	-	#A1
	50-LSM-CGO (C-C)	YSZ	0.67	302	#A3
	60-LSCF _{0.8} -CGO (FD-C)	CGO	0.83	568	#A2
FD	LSCF _{0.8}	YSZ	2.89	-	#A7
	LSCF _{0.8}	CGO	0.83	560	#A8
	PBC	CGO	0.10	780	#A6
	PBC	CGO	0.08	-	Li <i>et al.</i> 2013
Nanostructured	LSM (SP)	YSZ	0.91	-	#A1
	LSCF _{0.8} (SP)	YSZ	0.33	-	#A7
	LSCF _{0.8} (SP)	CGO	0.11	-	#A2
	PBC (SP)	CGO	0.03	-	#A6
Nanocomposite	50-LSM-CGO (SP)	YSZ	0.11	429	#A1
	50-LSCF _{0.8} -CGO (SP)	CGO	0.07	-	#A2
	60-LSCF _{0.8} -CGO (SP)	CGO	0.06	891	#A2
Pore former	LSM+PMMA (SP)	YSZ	0.94	-	#A4
Porous scaffold	LSM (SP)+ YSZ scaffold	YSZ	0.29	-	#A4
	LSM (I)+ YSZ scaffold	YSZ	1.2 (900°C)	-	Chen <i>et al.</i> 2012
	LSM (SP)+ BYO scaffold	YSZ	0.06	-	#A4
	LSM (I)+ BYO scaffold	YSZ	0.30 (800°C)	450	Jiang <i>et al.</i> 2010
	LSM (SP)+ CGO scaffold	YSZ	0.14	-	#A4
	LSM (I)+ CSO scaffold	YSZ	0.20 (700°C)	1160 (800°C)	Ding <i>et al.</i> 2011
	LSF (SP)+ CGO scaffold	CGO	0.08	-	#A5
	LSCF _{0.8} (SP)+CGO scaffold	CGO	0.04	-	#A5
	LSCF _{0.8} (I)+ CGO scaffold	CGO	0.24 (600°C)	-	Shah <i>et al.</i> 2008
	LSCF _{0.2} (SP)+CGO scaffold	CGO	0.03	-	#A5
	LSCF _{0.2} (I)+ CGO scaffold	CGO	0.08 (850°C)	-	Burye <i>et al.</i> 2016
	LSC (SP)+ CGO scaffold	CGO	0.04	-	#A5
	LSC (I)+ CGO scaffold	CGO	0.04 (600°C)	-	Samson <i>et al.</i> 2011
	PBC (SP)+ CGO scaffold	CGO	0.01	1280	#A6
PBC (I)+ CSO scaffold	CSO	0.03	750	Wang <i>et al.</i> 2012	
Interfacial protective layer	LSCF _{0.8} (FD)+CGO (A)	YSZ	0.96	-	#A7
	LSCF _{0.8} (SP)+CGO (SP)	YSZ	0.16	-	#A7
Surface coating	LSCF _{0.8} (FD)+CGO (15 min)	CGO	0.23	-	#A8
	LSCF _{0.8} (FD)+CGO (60 min)	CGO	0.10	720	#A8
SSOFC	50-SrFeO _{3.8} (FD)+CGO	LSGM	2.30	-	#A9
	50-SFZ _{0.25} (FD)+CGO	LSGM	0.49	105	#A9
	50-SFZ _{0.25} (FD)+CGO	LSGM	0.19 (H ₂)	105	#A9
	50-SFT _{0.2} -CGO (FD)	LSGM	1.35	-	#A10
	SFT _{0.2} (SP)	LSGM	0.25	233	#A10
	SFT _{0.2} (SP)	LSGM	0.15 (H ₂)	233	#A10

*For simplicity reasons, anode materials are not shown.

Nanocomposite cathodes exhibit lower polarization resistance values than conventional cathodes. For instance, 0.720, 0.080 and 0.010 $\Omega \text{ cm}^2$ at 800 °C for comercial LSM (Praxair), composite (Praxair-Rhodia), and nanocomposite, respectively (Table 1). Polarization resistance and power density values of Ni-YSZ/YSZ/50-LSM and Ni-CGO/CGO/60-LSCF_{0.8} cells at 700 °C remained constant over time, confirming the stability of the cathodes in the time frame studied (150 and 90 h, respectively). In addition, SOFC microstructure was analyzed after 90 h of operation. Cathode and anode maintain a good porosity and adherence to the electrolyte, without any significant coarsening of the particles.

Nowadays, the infiltration technique is one of the most used methods to prepare efficient nanostructured electrodes. Figure 2a shows a schematic representation of the different steps of this method. Firstly, a precursor solution containing all electrocatalytically active cations in stoichiometric amounts is infiltrated into a porous electrolyte scaffold (Vohs and Gorte 2009, Jiang 2012). After succesive infiltration and thermal treatment steps, the scaffold is coated with a thin layer of the electrode material, obtaining more efficient cathodes at lower temperature than conventional methods.

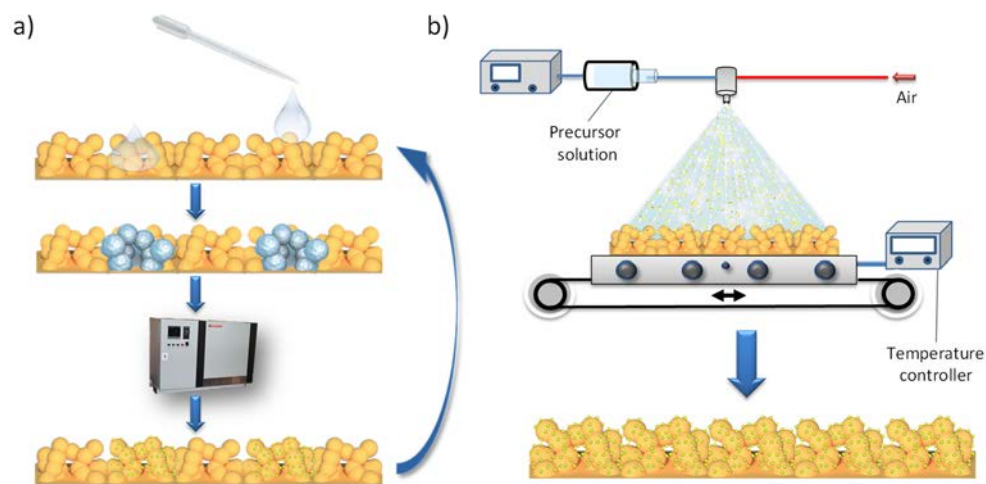


Figure 2. Schematic representation of a) the classical infiltration and b) spray pyrolysis method to obtain nanostructured electrodes into a porous scaffold.

The main disadvantages of infiltration is that this method requires multiple impregnation/calcination cycles to achieve well-connected particles and a good electrical conductivity (Fig. 2a). The amount of deposited material by using infiltration techniques was calculated by the weight difference between the pellets before and after the impregnation and annealing treatment at 650 °C. Assuming that scaffolds have a porosity

~50 vol.%, the maximum amount of catalytic material deposited in each step is ~5% wt.% (considering that all pores are completely filled by solid nitrates, without water). In addition, in order to avoid the precipitation of the cations and the formation of secondary phases, the traditional infiltration method requires the use of complexing agents, such as citric acid, thus the material amount deposited is less than 3 wt.%. In order to ensure a good connectivity between the particles it is necessary to have a minimum of 9-11 wt.% of the active electrocatalytic material, therefore the preparation time would be at least 3 days, which is not feasible for industrial implementation. Another drawback is the difficulty to achieve a homogeneous distribution of the active material by dropwise addition over large areas.

An alternative method to obtain electrode materials by the classical infiltration process is proposed. In order to allow the solution to infiltrate and diffuse through the porous scaffold, a low temperature of the substrate is necessary to avoid the full combustion of the precursor in contact with the scaffold (Fig. 2b). By this way the amount of deposited material in only one step is higher (12-40 wt.%, depending on the type of material), reducing the time and production costs. The preparation of electrodes by spray pyrolysis method on porous scaffolds has several advantages over the traditional infiltration method: i) temperature can be varied during the deposition process to decompose *in situ* the precursors; ii) electrodes are deposited through a shadow mask to prevent the mixture of elements between the anode and the cathode materials and the possible short-circuit of the cell; and iii) homogeneous distribution of the electrocatalytically active material.

Different cathode materials have been deposited by this novel method and the results have been compared with those obtained by other authors by infiltration methods (**#A4 and #A5**). The microstructure of these materials depends on the following parameters: i) deposition time of the precursor solution on the porous scaffold, the number of deposited particles increases over time, from discrete particles to a continuous coating of particles, ii) deposition temperature, related to the solution penetration onto the scaffold, and iii) scaffold thickness. This method allows to obtain electrodes with two clearly differentiated layers. The inner layer (close to the electrolyte) is formed by the scaffold covered by nanoparticles of active material, and the outermost one is only formed by cathode particles. This top layer possesses high electronic conductivity, acting as a current collector layer that improves the electrode conductivity up to two orders of magnitude. It is important to note that both the thickness of the top layer and the coating of the scaffold can be modulated by varying the spray pyrolysis parameters. Polarization resistance values of the deposited electrodes onto porous scaffolds are lower than those obtained by

the infiltration method, for example, 0.08 and 0.20 $\Omega \text{ cm}^2$ at 700 °C for LSM deposited by spray pyrolysis and infiltration, respectively.

PrBaCo₂O₅ (PBC) have been also prepared by using the best strategy developed in this PhD Thesis and the results have been compared to those obtained by other methods (#A6). Three different electrode configurations were investigated: i) PBC submicrometric particles obtained by freeze drying method and deposited by screen-printing on the CGO pellets; ii) PBC deposited by spray pyrolysis on CGO pellets; and iii) PBC deposited by spray pyrolysis on CGO pellets with a CGO scaffold.

PBC electrodes deposited by spray pyrolysis onto a CGO scaffold present two clearly separated layers. The inner one has a thickness of 10 μm and is composed by the CGO scaffold covered by PBC nanoparticles, and the outermost layer (1 μm), with high superficial conductivity, acts as a current collector. The electrodes deposited on porous scaffold exhibit lower R_p values, e.g. 0.01 $\Omega \text{ cm}^2$ at 650 °C, compared to those deposited directly onto the as-prepared electrolyte (0.03 $\Omega \text{ cm}^2$) and freeze drying powders (0.1 $\Omega \text{ cm}^2$).

Finally, Ni-CGO/CGO/PBC cells were fabricated by using the cathode prepared by both freeze drying powders and spray pyrolysis deposition onto a CGO scaffold. These cells generated peak power densities of 0.78 and 1.28 W cm^{-2} at 650 °C, respectively. Since the electroelectrolyte supported cell is the same, the better efficiency of the electrodes obtained by spray pyrolysis is responsible for the improvement in power density. Moreover, it is worth noting that these values are relatively high in comparison with those reported in the literature for this material (Table 1).

In the second part of the PhD Thesis, electrode stability over time is improved by using both an electrode/electrolyte interfacial CGO protector layer (#A7) and a CGO surface coating film (#A8).

i) LSCF_{0.8} cathode material reacts with YSZ forming insulating phases, such as SrZrO₃ and La₂Zr₂O₇ at the electrode/electrolyte interface during the SOFC fabrication and operation (Kostogloudis *et al.* 2000, Simner *et al.* 2003). A possible solution to avoid that reaction is the introduction of a CGO protective layer between both materials, which needs to be quite thin and dense to avoid additional ohmic resistances. Such interlayers were obtained by two methods: airbrushing and spray pyrolysis. Layers deposited by airbrushing exhibit a relative density of 70% after sintering at 1100 °C and Sr easily diffuses on the porous surface of the CGO grains and reacts with YSZ, generating a SrZrO₃ layer of 100 nm of thickness after annealing the cells at 800 °C for 300 h. On the contrary,

layers deposited by spray pyrolysis are dense and stable at low temperatures (<650 °C), with R_p values of $0.16 \Omega \text{ cm}^{-2}$ (Table 1). However, Sr diffusion across the grain boundaries of CGO is observed. Therefore, the application of CGO protective layers needs to be limited at the low temperature range.

ii) Superficial segregations in $\text{LSCF}_{0.8}$ reduce the TPB sites and, consequently, the cathode performance. In order to minimize these segregations, $\text{LSCF}_{0.8}$ electrodes were coated with a CGO film by spray pyrolysis. Samples annealed at 600 °C do not show microstructural changes of the CGO film. Nevertheless, a substantial coarsening of the CGO particles (50 nm) is detected at 800 °C, which leads to partially uncoated regions. These uncoated regions are exposed to air atmosphere and hence susceptible to carbonation. These results indicate that CGO surface coating, prepared by the spray pyrolysis method, is more effective at temperatures below 800 °C. Ni-CGO/CGO/ $\text{LSCF}_{0.8}$ -CGO anode supported cells without and with CGO superficial layer were fabricated, generating a maximum power density of 0.56 and 0.72 W cm^{-2} at 650 °C, respectively. According to these results, CGO coated electrode shows a performance improvement of about 30%.

The CGO-coating improves both the cathode performance and stability and could also be used with a wide variety of electrodes containing alkaline earth elements, which are susceptible to surface phase segregation and carbonation. This CGO-coating layer may also serve as a barrier layer to enhance the resistance of the cathodes to chromium poisoning from the interconnector material; in addition to increase the stability of the anode materials against carbon deposition and sulphur poisoning when hydrocarbon fuels are used.

In the third part of the PhD Thesis, electrodes materials for symmetric SOFC are studied. Materials derived from $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ have good properties to operate as both cathode and anode because of their high electronic and ionic conductivity due to the $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ and the oxygen vacancies, respectively (Porrás-Vázquez *et al.* 2013). Fernández-Ropero *et al.* (2014) reported that a high amount of dopants can stabilize the cubic perovskite structure of $\text{SrFe}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W).

i) In this Thesis, $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFZ_x) ($0 \leq x \leq 0.35$) series is strongly studied. These materials were synthesized by the freeze drying method (#A9). Zr-doped samples exhibit cubic perovskite structure unlike the undoped sample, which crystallize in an orthorhombic structure.

Thermal expansion coefficients and oxygen loss decrease with the Zr-content. At low temperature thermal expansion coefficients are quite similar for all compounds ($16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) although these values increase at temperature above $400 \text{ }^\circ\text{C}$ due to the reduction of Fe^{4+} to Fe^{3+} ($32\text{-}42 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). For this reason, composites were prepared by mixing $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ with 50 wt.% CGO to minimize mechanical incompatibility problems with $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM).

In air, R_p values decrease with Zr-content, ranging from $0.36 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ for $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ to $0.093 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ for $\text{SrFe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ at $750 \text{ }^\circ\text{C}$. R_p are lower than $1 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ at temperatures above $600 \text{ }^\circ\text{C}$, therefore these materials can be used as cathode at this temperature range. On the contrary, R_p values are lower in air than in H_2 in the high temperature range and vice versa, due to the elevated activation energy for the ORR in the cathode. R_p values for SFZ_{0.25} are somewhat lower than those reported in the literature ($0.13 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ at $750 \text{ }^\circ\text{C}$). Finally, maximum power density of 430 mW cm^{-2} was reached at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for 50-SFZ_{0.25}-CGO/LSGM/50-SFZ_{0.25}-CGO cell.

ii) Regarding symmetric materials, microstructural optimization studies have been also carried out. For that purpose, $\text{Sr}_{0.98}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFT_x) ($x = 0\text{-}0.8$) series was prepared by both freeze drying and spray pyrolysis methods onto porous scaffolds (#A10). $\text{Sr}_{0.98}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ synthesized by spray pyrolysis was stable under oxidising and reducing atmospheres up to $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Power density of 50-SFT_{0.2}-CGO/LSGM/50-SFT_{0.2}-CGO is 700 mW cm^{-2} at $800 \text{ }^\circ\text{C}$. This value is relatively high compared to most of the symmetrical electrodes reported.

In the fourth part of the PhD Thesis, structure, microstructure and electrical properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC) and CGO heterostructured materials deposited onto NdGaO_3 (NGO) substrate by PLD are investigated. The proposed design allows evaluating the interfacial contribution to the ionic-electronic conductivity since heterostructures with different thickness and number of LSC/CGO alternated layers are studied (#A11). This work was carried out in a 3 months international stay in the Department of Energy Conversion and Storage at Technical University of Denmark (DTU) under the supervision of Prof. Nini Pryds. Structural characterization was made by using Rocking Curve and Reciprocal Space Mapping techniques, noting that CGO layers are rotated by 45° respect to the substrate and LSC ones due to the different sizes of cell parameters. Electrical characterization confirms heterostructures conductivity can be modulated varying the number of interfaces and the thickness of each individual layer.

Finally, on-going research and future work are indicated. On the one hand, multilaminated $\text{LSCF}_{0.8}$ /CGO materials are being prepared by spray pyrolysis; and, on the

other hand, $\text{CaTi}_{0.6-x}\text{Fe}_{0.4}\text{P}_x\text{O}_3$ ($x = 0-02$) oxyanion doped perovskites are being characterized. These materials were synthesized in a another 3 months international stay in the School of Chemistry at University of Birmingham under the supervision of Prof. Peter R. Slater.

Further work that stems from this PhD Thesis is: microstructural characterization of anode materials by using the different strategies developed. In particular, three families of materials (LaCrO_3 , SrTiO_3 y SrVO_3) would be studied. Therefore, electrodes efficiency and, consequently, SOFCs performance and stability would be improved.

Capítulo 1



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



INTRODUCCIÓN

El cambio climático ha suscitado un creciente interés en el desarrollo de fuentes de energía alternativas a las tradicionales basadas en la quema de combustibles fósiles. El desarrollo sostenible garantizará el crecimiento económico, el progreso social y el uso racional de los recursos, satisfaciendo las necesidades energéticas presentes sin comprometer el bienestar de las generaciones futuras.

Como consecuencia a la problemática medioambiental se han adoptado una serie de medidas para reducir las emisiones globales de los principales gases que están provocando el cambio climático, entre las que destacan el *Protocolo de Kioto* (FCCC/INFORMAL/83), el *Libro Verde* (COM 2013) y los reglamentos del *Diario Oficial de la Unión Europea* sobre los derechos de emisión de gases de efecto invernadero (DOUE-L-2013-80912, DOUE-L-2018-80254). La producción de energía eléctrica mediante los métodos tradicionales de combustión constituye una de las fuentes principales de este tipo de gases. Por lo tanto, la generación eléctrica mediante fuentes de energías renovables contribuye de forma decisiva al desarrollo energético sostenible.

Dentro de las denominadas energías limpias, las pilas de combustible constituyen unas de las fuentes más eficientes para producir electricidad. Su baja emisión de contaminantes, alta eficiencia de conversión y previsible bajo precio a medio plazo, hacen de ellas una alternativa a considerar en el campo de las energías renovables.

Entre los diferentes tipos de pilas de combustible, las de óxidos sólidos (SOFCs) han experimentado un gran desarrollo en los últimos años debido a la posibilidad de utilizar directamente hidrocarburos como combustible, evitando los problemas de la producción y el almacenamiento del hidrógeno. Sin embargo, existen una serie de inconvenientes que se deben solucionar para hacerlas comercialmente más viables, entre ellos cabe destacar las elevadas temperaturas de operación (entre 800 y 1000 °C) y los problemas de depósitos de carbono que se generan en el ánodo cuando utilizan hidrocarburos como combustible. Actualmente muchas empresas están trabajando en optimizar la tecnología para la fabricación de pilas de combustible en busca de su comercialización y, de hecho, ya se pueden encontrar automoviles equipados con sistemas de propulsión basados en pilas de combustible así como estaciones de energía que pueden generar hasta decenas de MW de potencia (Fig. 1.1).

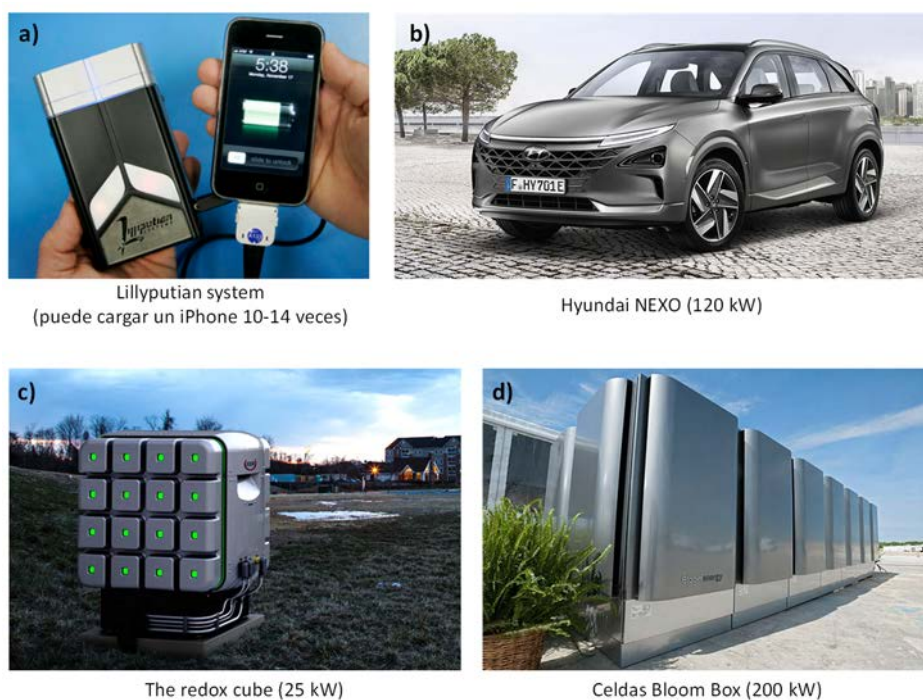


Figura 1.1. Aplicaciones comerciales actuales de las SOFCs: a) cargador portátil, b) Hyundai Nexa 2018 (600 Km de autonomía), c) sistema de energía estacionario y d) estación de energía.

Por último, hay que destacar que la tecnología de materiales ha jugado y seguirá jugando un papel fundamental en el desarrollo de las pilas de combustible. Los problemas asociados a las altas temperaturas de operación han motivado a los científicos a estudiar nuevos materiales y métodos de preparación que mejoren las prestaciones de las SOFCs a menor temperatura de trabajo.

1.1. DESCRIPCIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE.

Una pila de combustible es un dispositivo capaz de transformar la energía química de un combustible en energía eléctrica mediante procesos electroquímicos. Para ello, es necesario el suministro continuo de un combustible y un oxidante a sus electrodos. El resultado de las reacciones electroquímicas que tienen lugar es la producción de agua (si el combustible es hidrógeno), energía eléctrica y calor.

En un generador tradicional, la energía química del combustible se transforma en primer lugar en energía térmica (calor), después en energía mecánica (movimiento) y finalmente en energía eléctrica (Figura 1.2). Durante cada proceso se va reduciendo la eficiencia, especialmente en la transformación de calor a energía mecánica que viene limitada por las consideraciones termodinámicas del ciclo de Carnot. En cambio, en las pilas de combustible el proceso de transformación de energía química a eléctrica ocurre en una sola etapa, evitándose así los pasos intermedios y alcanzándose una eficiencia de hasta el 60-80%.

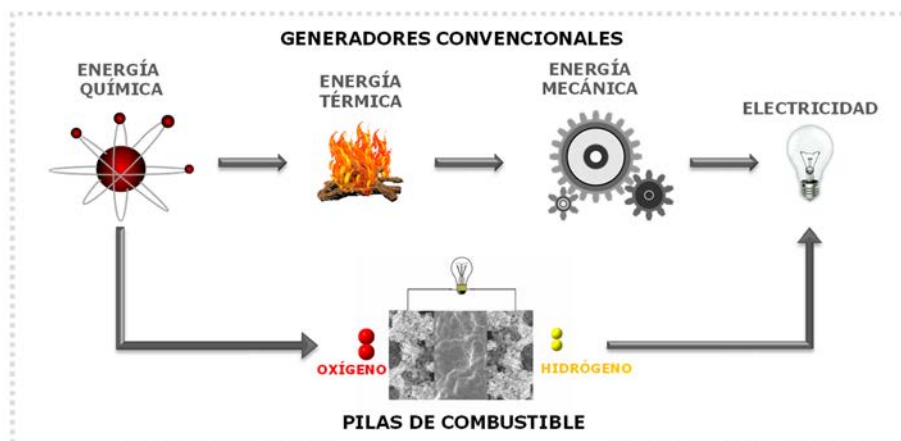


Figura 1.2. Transformación de la energía química en eléctrica por medio de un generador convencional y una pila de combustible.

Las principales ventajas de las pilas de combustible son:

- Alta eficiencia energética.
- Son silenciosas.
- Rápida respuesta a las variaciones de la demanda energética.
- Ahorro en las pérdidas por transporte energético.
- Flexibilidad en el tipo de combustible usado.
- Menor producción de contaminantes por cantidad de combustible utilizado.

Los componentes principales de una pila de combustibles son:

- **Electrodos:** en el ánodo se produce la reacción de oxidación del combustible y en el cátodo la de reducción del oxidante. Los electrodos deben ser porosos para facilitar el tránsito de reactivos y productos de reacción y presentar propiedades electrocatalíticas para que se puedan llevar a cabo las reacciones anteriores.
- **Electrolito:** es el encargado de la conducción de los iones entre los electrodos, permitiendo de esta forma cerrar el circuito eléctrico de la celda. A su vez proporciona una barrera física para separar los flujos de gases del combustible y el oxidante.
- **Interconector:** es el encargado de unir diferentes celdas electroquímicas entre sí. Además actúa como un colector de corriente asegurando que el flujo de electrones alcance uniformemente a todas las celdas que componen la pila.

Los requisitos que deben cumplir los distintos componentes de las SOFCs son los siguientes:

- No deben reaccionar entre sí en las condiciones de fabricación ni en las de operación (temperatura y presión parcial del oxígeno) para evitar la formación de fases secundarias en la interfase que produzcan pérdidas en el rendimiento.
- La microestructura no debe evolucionar con el tiempo a la temperatura de trabajo ya que de lo contrario se produciría una variación del rendimiento de la pila durante su funcionamiento.
- Los materiales deben presentar coeficientes de expansión térmicos similares para minimizar roturas o delaminaciones por fatiga mecánica durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento.
- Los componentes deben ser baratos y su procesado sencillo de cara a su producción industrial a gran escala.

1.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE.

Existen diferentes tipos de pilas de combustible que se clasifican en función del electrolito que utilizan y del rango de temperatura de operación. Las características principales de todas ellas se resumen en la Tabla 1.1.

Tabla. 1.1. Tipos de pilas de combustible y sus características de operación.

Tipo	Membrana Polimérica (PEMFC)	Alcalina (AFC)	Ácido Fosfórico (PAFC)	Carbonatos Fundidos (MCFC)	Óxidos Sólidos (SOFC)
Electrolito	Nafión	Disolución de KOH	H ₃ PO ₄ conc.	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	Óxido Sólido
Combustible	H ₂ /CO/CH ₃ OH	H ₂	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CO	H ₂ /CO
Oxidante	Aire, O ₂	Aire, O ₂	Aire, O ₂	Aire, CO ₂ , O ₂	Aire, O ₂
T (°C)	60-100	90-100	175-200	600-1000	600-1000
Eficiencia	40-50%	50-55%	40-80%	60-80%	65-85%
Desventajas	-Coste del Pt -Sensible a impurezas en el combustible.	-Reactivos caros -Sensible a impurezas	-Electrolito corrosivo -Sistema voluminoso.	-Corrosión a alta T. -Baja vida útil.	-Alta temperatura.

Las pilas de combustible más desarrolladas actualmente son las de membrana polimérica (PEMFC). En las pilas que operan a baja temperatura (PEMFC, AFC y PAFC) los portadores de carga en el electrolito son los protones o los iones hidroxilos, mientras que en las pilas de alta temperatura (MCFC y SOFC) el electrolito es un conductor de iones carbonatos, de iones óxidos o protones.

1.3. PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFCs).

Entre los distintos tipos de pilas de combustible, una de las más prometedoras son las de óxidos sólidos (SOFCs), siendo las que han recibido una mayor actividad investigadora en los últimos años (Ivers-Tiffée *et al.* 2001, Ruíz-Morales *et al.* 2008a).

1.3.1. Descripción y características principales.

Una SOFC está formada por tres componentes cerámicos: ánodo, electrolito y cátodo. Estos óxidos metálicos deben ser conductores de iones O^{2-} , H^+ y/o electrones en función de la labor que desempeñen dentro de la pila. En la Figura 1.3 se esquematiza el funcionamiento de una SOFC con electrolito conductor de iones O^{2-} , detallándose las reacciones que tienen lugar. El combustible, H_2 (aunque también se podría utilizar CO o metano), llega al ánodo donde se oxida formando protones y electrones. Los electrones resultantes pasan por un circuito externo hasta llegar al cátodo generando una corriente eléctrica e interviniendo en la reducción del oxígeno. Los iones óxidos generados en el cátodo se mueven por el electrolito hacia el ánodo donde se combinan con los protones para formar agua como producto de reacción.

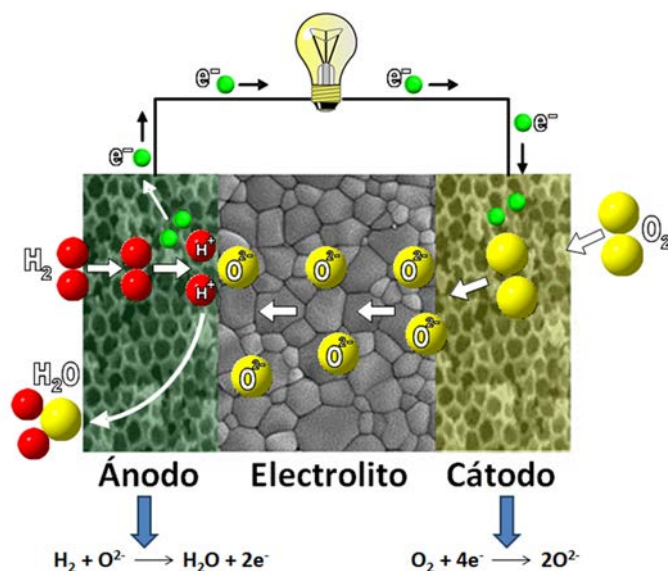


Figura 1.3. Esquema de una pila de combustible de óxido sólido con electrolito conductor de iones óxido.

La principal ventaja de las SOFCs, respecto a las otras pilas que operan a menor temperatura, es que no necesitan combustibles de gran pureza debido a que las altas temperaturas de operación favorecen la oxidación de especies sulfuradas o CO, evitando que se depositen en los electrodos. Sin embargo, estas elevadas temperaturas son un serio inconveniente ya que afectan negativamente a la durabilidad de la pila y limita la elección de materiales para su construcción, por ejemplo el acero inoxidable como interconector lo que resulta en un claro encarecimiento del dispositivo.

El hecho de que las temperaturas sean altas hace que se tengan que utilizar metales como el níquel o cerámicos del tipo LaMnO_3 como materiales de electrodo en el ánodo y el cátodo, respectivamente. Así pues, se están investigando nuevos materiales para la construcción de las denominadas Pilas de Combustible de Óxido Sólido de Baja Temperatura o LT-SOFC (Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells) que operarían entre 400 y 600 °C (Cho *et al.* 2014).

1.3.2. Rendimiento de una pila.

En una SOFC, el combustible y el oxidante más utilizados son el hidrógeno y el oxígeno, respectivamente (Minh y Takahashi 1995). El potencial termodinámico (E_r) del sistema, también denominado potencial de circuito abierto (open circuit voltage, OCV), viene dado por la ecuación de Nerst:

$$E_r = OCV = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{cátodo}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{ánodo}}} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde R es la constante de los gases (8.314 J/mol K), T es la temperatura absoluta, F la constante de Faraday (96485 C/mol eq) y $p_{\text{O}_2}^i$ la presión parcial de oxígeno en el ánodo y el cátodo.

La potencia máxima generada por la pila viene dada aproximadamente por la siguiente relación:

$$P = \frac{(OCV)^2}{4 (R^{\text{electrolito}} + R^{\text{cátodo}} + R^{\text{ánodo}})} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

donde R es la resistencia óhmica del electrolito y de polarización de los electrodos.

Una monocelda genera una densidad de potencia de 0.5-1 W cm^{-2} , para aumentar esta potencia las monoceldas se colocan en serie para formar un *stack* utilizando interconectores que suelen ser materiales cerámicos derivados de LaCrO_3 o bien acero inoxidable si el dispositivo opera a baja temperatura.

Para obtener una monocelda que genere una potencia de 1 W cm^{-2} la resistencia de polarización total debería ser inferior a 0.3 $\Omega \text{ cm}^2$. En estas condiciones una SOFC con el electrolito tradicional de $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) y el electrodo $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-5}$ (LSM) debería

operar a una temperatura cercana a 800-1000 °C. Por tanto, la búsqueda de materiales más eficientes a baja temperatura es uno de los objetivos fundamentales para el desarrollo y la comercialización de las SOFCs.

1.3.3. Eficiencia de una SOFC.

En condiciones de trabajo, el voltaje de la pila siempre es menor que el valor máximo posible, llamado potencial reversible. A medida que se extrae corriente de la pila, el voltaje cae debido a factores como la temperatura, la presión, el flujo y la composición de los gases y el material de la celda (Minh y Takahashi 1995). La eficiencia voltaica (ε_V) viene dada por la relación entre el voltaje de trabajo de la pila (E) y el voltaje de la pila en equilibrio o reversible (E_r):

$$\varepsilon_V = \frac{E}{E_r} \quad (\text{Ec. 1.3})$$

La diferencia entre el voltaje de trabajo de la pila y el reversible se denomina polarización (η). La polarización total de la pila es la suma de 4 contribuciones: la de transferencia de carga o activación, la de difusión o concentración, la de reacción y la de pérdidas óhmicas. Todas estas contribuciones reducen la eficiencia de la pila. En la Figura 1.4 se observa como a bajas densidades de corriente, las mayores pérdidas vienen dadas por la polarización por activación, a continuación aparece una zona lineal que corresponde con las pérdidas óhmicas y a altas densidades de corriente la resistencia de la celda está controlada por la difusión o concentración, lo que da lugar a una brusca caída en el voltaje de la pila. Bajo condiciones ideales las pérdidas son nulas, y se podría esperar un voltaje constante con la densidad de corriente que corresponde con el potencial termodinámico reversible.

Los fenómenos de activación y transporte de masas (difusión), al depender de la temperatura, tienen una menor importancia a medida que ésta aumenta. Así que a temperaturas suficientemente altas, generalmente estos fenómenos no se observan y el rendimiento viene restringido por el grosor del electrolito (pérdidas óhmicas). En este caso, el potencial de circuito abierto medido suele coincidir con el termodinámico, y las diferencias entre ambos están relacionadas con una posible contribución electrónica a la conductividad total en el electrolito y/o fugas a través del sellado que dan lugar a la mezcla de los gases reductores y oxidantes.

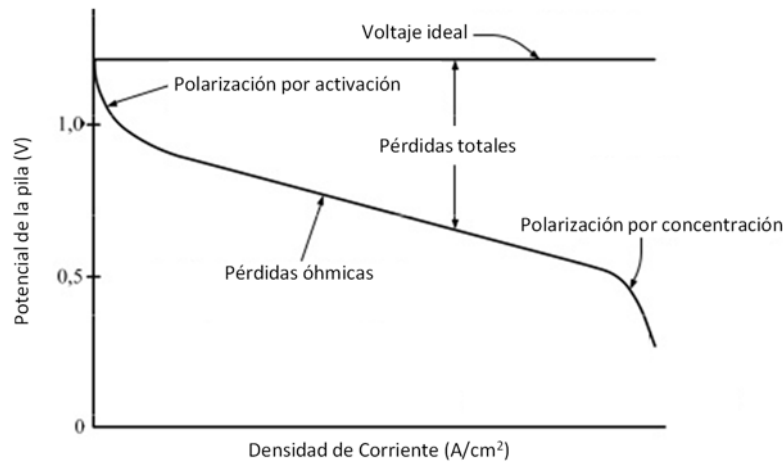


Figura 1.4. Representación del voltaje de una pila frente a la densidad de corriente, mostrando las diferentes pérdidas que afectan al rendimiento de la misma (Adaptación de Minh y Takahashi 1995).

A temperaturas más bajas, todos los fenómenos suelen ser apreciables e incluso en algunos casos pueden provocar que el OCV sea mucho más bajo que el valor teórico.

- **Polarización por activación:** se debe a una o más etapas lentas en las reacciones de los electrodos como puede ser la adsorción superficial de un reactivo, la transferencia de iones, la desorción de un producto, etc.
- **Polarización por difusión o concentración:** aparece cuando las reacciones en el electrodo están limitadas por el transporte de masa. Cuando el proceso de electrodo está controlado enteramente por la difusión (ya sea porque la concentración de reactivo es baja o bien porque la conversión de los reactivos logra el 100%) se alcanza una corriente límite que se caracteriza por una rápida caída en el voltaje de la pila. En las pilas SOFC, los reactivos deben difundir a través del ánodo y cátodo poroso y, por tanto, la microestructura del electrodo desempeña un papel fundamental en la eficiencia. Una buena microestructura, con una elevada porosidad y conectividad entre los poros, permitirá reducir las pérdidas debidas a la difusión.
- **Polarización óhmica:** llamada también pérdida óhmica, se produce principalmente por la resistencia a la conducción de iones a través del electrolito y por la resistencia de contacto entre los componentes de la celda.

1.4. ELECTROLITOS.

El material de electrolito debe tener los siguientes requisitos para operar correctamente en una SOFC:

- **Estabilidad y estanqueidad:** el electrolito debe ser denso (para evitar la mezcla de los gases del cátodo con los del ánodo) y mecánica y químicamente estable, tanto en la atmósfera reductora del combustible, como oxidante del cátodo.
- **Conductividad:** el electrolito debe tener una elevada conductividad iónica a la temperatura más baja posible para minimizar las pérdidas óhmicas; además de una baja conductividad electrónica para evitar caídas de voltaje por el paso directo de electrones a través del electrolito. Por tanto es deseable que tenga números de transporte iónico ($t = \sigma_i / \sigma_t$, donde σ_t es la conductividad total del electrolito y σ_i la contribución iónica) próximos a 1.
- **Compatibilidad:** el electrolito debe ser químicamente compatible con el resto de componentes de la pila con el fin de evitar la formación de fases intermedias en la interfase electrodo-electrolito que podrían afectar negativamente al rendimiento de la pila. Debe tener, además, coeficientes de expansión térmicos similares al resto de componentes para evitar fracturas durante los ciclos térmicos.

Los electrolitos más estudiados han sido los basados en el ZrO_2 . El óxido de zirconio sin dopar es un aislante que presenta diferentes transformaciones estructurales con la temperatura: a temperatura ambiente tiene una estructura monoclinica que cambia a tetragonal a 1170 °C y finalmente a cúbica a 2370 °C. Mediante la introducción de dopantes adecuados, como Y^{3+} , Sc^{3+} , Ca^{2+} , etc., se crean vacantes de oxígeno en la estructura y aumenta la conductividad de ion óxido. Los valores más elevados de conductividad se consiguen con la menor cantidad de dopante necesaria para estabilizar la fase cúbica a temperatura ambiente. Tradicionalmente, el electrolito más usado en las SOFCs ha sido la zirconia estabilizada con itria, 8% $Y_2O_3-ZrO_2$, $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ (YSZ), debido a su elevada conductividad (100 mS cm^{-1} a 1000 °C) y estabilidad a altas temperaturas. Si embargo, su conductividad a baja temperatura (6 mS cm^{-1} a 650 °C) es demasiado baja para aplicaciones en SOFCs. Otro problema de la YSZ es que no es químicamente compatible con los materiales de cátodo más eficientes, basados en la perovskita de cobalto y hierro, p.e. $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$, $(Ba,Sr)(Co,Fe)O_3$, etc. Estos materiales reaccionan entre sí a partir de 800 °C, dando lugar a la formación de productos de reacción como $SrZrO_3$ y $La_2Zr_2O_7$ (Esquirol *et al.* 2004, Shao y Haile 2004, Tarancón *et al.* 2007, Peña-

Martínes *et al.* 2008) que dificultan el transporte iónico en la interfase electrolito/electrodo y, en consecuencia, la eficiencia de la pila disminuye con el tiempo.

En los últimos años gran parte de la investigación en SOFCs se ha centrado en la búsqueda de nuevos materiales de electrolito (Kharton *et al.* 2004, Fergus 2006). En la Figura 1.5 se representa la dependencia de la conductividad en función de la temperatura de los materiales de electrolito más importantes y el espesor que deben tener los mismos para generar un alto rendimiento en una SOFC.

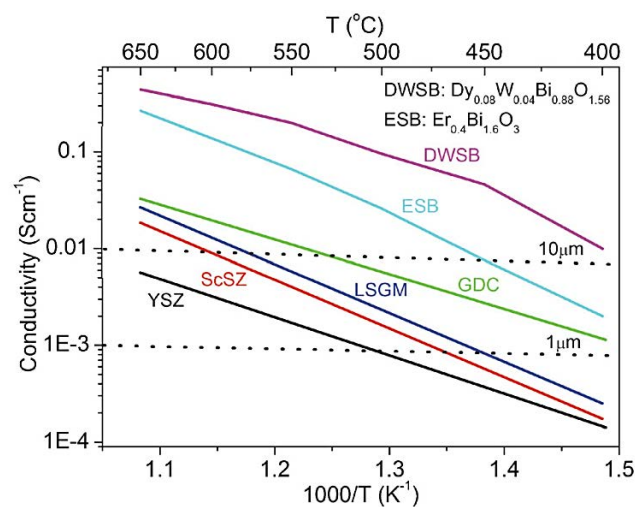


Figura 1.5. Variación de la conductividad en función de la temperatura de los materiales de electrolito más importante que se pueden utilizar en IT-SOFCs. Las líneas discontinuas indican el rango de espesor necesario para obtener un buen rendimiento de la pila (Gao *et al.* 2016, con permiso de Royal Society of Chemistry).

Los compuestos que presentan buenos valores de conductividad en comparación con la YSZ son:

- Electrolitos basados en el óxido de cerio dopado $Ce_{1-x}A_xO_{2-\delta}$ ($A = Sm^{3+}$ y Gd^{3+} ; $x = 0, 0.1$ y 0.2): el compuesto $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) tiene un valor de conductividad de 35 mS cm^{-1} a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos electrolitos son compatibles con la mayoría de materiales de cátodo (por ejemplo $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, etc.). Su limitación principal es la reducción del Ce^{+4} a Ce^{3+} en las condiciones reductoras del ánodo, que produce un aumento de la conductividad electrónica tipo-n además de problemas de inestabilidad mecánica debido al importante cambio de volumen que experimenta la celda

unidad cuando se reduce el Ce^{4+} . Por este motivo la aplicación de la CGO está limitada a temperaturas inferiores a 650 °C (Pérez-Coll *et al.* 2003).

- Galato de lantano, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM): tiene un valor de conductividad de 30 mS cm^{-1} a 650 °C y una conductividad electrónica despreciable en un amplio rango de temperaturas y presiones parciales de oxígeno (números de transporte iónico superiores a 0.99). Este compuesto es uno de los electrolitos más eficientes en el rango de temperaturas intermedias (600-800 °C) y es compatible con muchos materiales de electrodo. Sin embargo, es difícil de sintetizar (debido a la segregación de fases secundarias como $LaSrGaO_4$, $LaSrGa_3O_7$ y $La_4Ga_2O_9$) y presenta un alto coste debido al precio del galio (Wan *et al.* 2005, Rambabu *et al.* 2006).
- Oxoapatitos, como por ejemplo $La_{10}(Si_5Al_1O_{24})O_{2.5}$: presentan valores de conductividad de 10 mS cm^{-1} a 650 °C. Han sido materiales ampliamente estudiados en los últimos años debido a que el mecanismo de conducción de iones óxido se debe a oxígenos intersticiales en lugar de a vacantes de oxígeno. Su aplicación práctica está limitada por la difusión de SiO_2 y La_2O_3 hacia la interfase electrodo/electrolito durante el proceso de fabricación de la pila (Kharton *et al.* 2004, León-Reina *et al.* 2006).
- Compuestos basados en $La_2Mo_2O_9$ (LAMOx): tienen elevados valores de conductividad iónica, 50 mS cm^{-1} a 650 °C. Presentan el inconveniente de que son inestables en atmósfera reductora. El Mo^{6+} se reduce fácilmente a Mo^{5+} y Mo^{4+} produciendo, en primer lugar, un aumento de la conductividad electrónica tipo-n, posteriormente, un cambio de fase a otro compuesto de composición $La_7Mo_7O_{30}$ y finalmente la formación de un compuesto amorfo. Su aplicación en SOFCs queda limitada a temperaturas inferiores a 600 °C (Goutenoire *et al.* 2000, Lacorre *et al.* 2000, Marrero-López *et al.* 2005).
- Electrolitos basados en el óxido de bismuto: son los compuestos que presentan los valores más elevados de conductividad iónica, por ejemplo, el compuesto $Dy_{0.08}W_{0.04}Bi_{0.88}O_{1.56}$ (DWSB) presenta valores de 450 mS cm^{-1} a 650 °C, 4 veces mayor que el $Er_{0.4}Bi_{1.6}O_3$ (ESB). Sin embargo, se descomponen muy fácilmente en condiciones reductoras segregando Bi metálico. Se ha intentado estabilizar a este óxido mediante el dopaje con La (Gao *et al.* 2008a), Y (Xia *et al.* 2003), Er (Wachsman 2002) y Sr (Gao *et al.* 2008b).

1.5. ÁNODOS.

Los materiales de ánodos utilizados en SOFCs suelen ser *composites*; es decir, una mezcla de dos materiales, uno conductor iónico y el otro electrónico, con el fin de combinar sus propiedades. El *composite* Ni-YSZ es el más utilizado ya que presenta buena conductividad electrónica y actividad catalítica para la oxidación del combustible, además es muy barato en comparación con otros metales nobles (Pt, Rh, Pd, etc.) (Buyukaksoy *et al.* 2012).

El principal inconveniente del Ni-YSZ es que forma depósitos de carbono y especies sulfuradas que dañan irreversiblemente al ánodo cuando opera con hidrocarburos. Además, se necesita una temperatura de ~ 1400 °C para ensamblar el ánodo/electrolito lo que produce un elevado tamaño de partícula que disminuye la eficiencia de la SOFC.

Se han estudiado métodos de preparación alternativos que permiten utilizar temperaturas más bajas:

- Deposición física de vapores (Physical Vapor Deposition, PVD): se utiliza para obtener ánodos de Ni-YSZ con un tamaño de partícula pequeño y un alto número de sitios catalíticamente activos (denominados "triple phase boundary", TPB) donde tienen lugar las reacciones de oxidación del hidrógeno en el ánodo (hydrogen oxidation reactions, HOR) (Tsai y Barnett 1995).
- Deposición por láser pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD): se ha conseguido aumentar hasta 10 veces la TPB en comparación con el método tradicional (Kennouche *et al.* 2014) pero se observan agregados de partículas y un aumento del tamaño de grano en las condiciones de operación de la SOFC que disminuyen la porosidad del ánodo (Noh *et al.* 2009).
- Infiltración de Ni en una matriz porosa de un óxido funcional como la YSZ: aunque se han obtenido potencias y estabilidad a largo plazo inferiores que en el caso de *composites* tradicionales de Ni-YSZ, los ánodos de Ni infiltrado presentan una gran estabilidad redox (Busawon *et al.* 2008, Klemenso *et al.* 2010, Buyukaksoy *et al.* 2012).

En los últimos años se están investigando óxidos mixtos que sustituyan a los *composites* de Ni y que presenten menores problemas de expansión térmica y deposición

de carbono. Entre ellos destaca la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Tao y Irvine 2003) y las fases derivadas del SrTiO_3 con fórmula $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{MO}_{3n+2}$ con $n=12$ ($M=\text{Ga}, \text{Mn}, \text{Sc}$) que operan eficientemente en pilas alimentadas con metano, ofreciendo un alto rendimiento y generando voltajes estables con el tiempo (Liu *et al.* 2010, Ruíz-Morales *et al.* 2006b).

1.6. CÁTODOS.

El cátodo de una SOFC tiene como función principal la reducción electroquímica del oxígeno para generar iones óxido. Este proceso de reducción consta de varias etapas que ocurren en el seno del material y en la superficie. Para que un material de cátodo funcione de manera eficiente es necesario que presente un alto grado de porosidad que permita la llegada del oxígeno al interior del mismo y a los centros activos donde tienen lugar las reacciones de reducción del oxígeno (oxygen reduction reaction, ORR). También es necesaria una elevada conductividad electrónica e iónica para minimizar las pérdidas óhmicas y favorecer la difusión de los iones óxido a la interfase electrolito/electrodo (Adler *et al.* 2004).

La elevada energía de activación asociada al proceso de reducción del oxígeno hace que la resistencia de polarización catódica se convierta en un factor dominante en la pérdida de rendimiento de la pila cuando opera a baja temperatura y por ello se considera el principal inconveniente para conseguir LT-SOFCs con alta eficiencia (Liu y Winnick 1999, Ivers-Tiffée *et al.* 2001, Steele y Heinzel 2001, Xia *et al.* 2001, Fleig 2003, Adler 2004, Weber y Ivers-Tiffée 2004, Jacobson 2010, Azad *et al.* 2011).

Aunque las reacciones de reducción del oxígeno incluye diversas etapas como difusión gaseosa, procesos de intercambio de superficie (adsorción de oxígeno, disociación y transferencia de carga), difusión de iones y transferencia de carga a través de la interfase electrodo/electrolito, el intercambio superficial del oxígeno y la difusión de iones son los pasos limitantes (Adler *et al.* 1996, Adler 1998, Fleig 2003, Fleig y Maier 2004, Baumann *et al.* 2008). Los mejores cátodos para operar a temperaturas intermedias son los denominados conductores mixtos iónico/electrónicos (mixed ion-electron conductor, MIEC) que se caracterizan por tener altos coeficientes de intercambio superficial de oxígeno (k) y elevados coeficientes de difusión de oxígeno (D_δ).

1.6.1. Propiedades fundamentales de los materiales de cátodo.

En la actualidad, los materiales de cátodo más utilizados en LT-SOFCs son tres familias de compuestos derivados de las perovskitas: las perovskitas simples (ABO_3), las dobles perovskitas ($A_2BB'O_6$) y las fases Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$).

Las perovskitas son materiales de estequiometría ABX_3 donde A puede ser un catión di o trivalente y B, dependiendo del estado de oxidación de A, un catión de carga +5, +4 ó +3. La mayoría de las veces X es un ion O^{2-} o un F^- , aunque también puede ser un N^{3-} o un H^- . La estructura perovskita es cúbica compacta, donde el catión más voluminoso (A) ocupa el centro del cubo y está coordinado por 12 oxígenos situados en la mitad de las aristas y el catión de radio iónico más pequeño (B) se sitúa en los vértices del cubo y está coordinado de 6 átomos de oxígeno (Fig. 1.6).

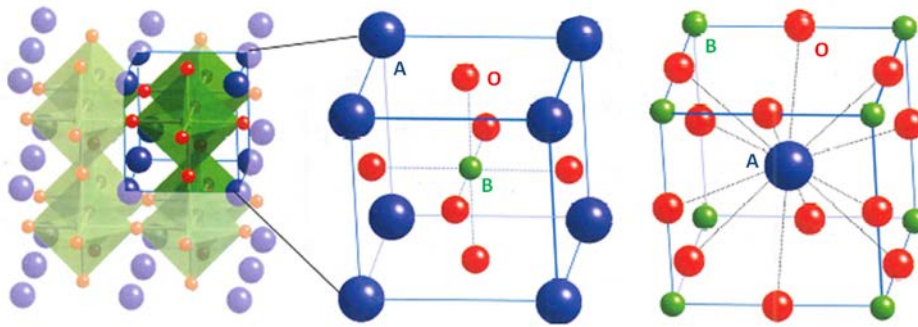


Figura 1.6. Diferentes perspectivas de la estructura cristalina tipo perovskita.

Perovskitas simples

El material de cátodo más utilizado en SOFCs es el $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM) debido a su compatibilidad con el electrolito de YSZ. Sin embargo el LSM presenta una conductividad iónica baja por debajo de los 900 °C ($10^{-7} S cm^{-1}$) y una conductividad electrónica de 235 $S cm^{-1}$ a dicha temperatura (Paydar *et al.* 2016) y se considera, por tanto, un material de cátodo a altas temperaturas. Una forma de mejorar las propiedades del LSM para la reducción del oxígeno es mezclándolo con un conductor iónico como la YSZ, CGO o Bi_2O_3 (Bidrawn *et al.* 2010). También se han obtenido nanopartículas de LSM dentro de una matriz porosa mediante el método de infiltración, obteniéndose valores más bajos de resistencia de polarización para aplicaciones a temperaturas intermedias (Kiebach *et al.* 2013).

Otra familia de compuestos ampliamente estudiada son los derivados del $\text{LaCoO}_{3-\delta}$. Concretamente, la familia $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x < 0.6$; $0 \leq y \leq 1$) (LSCF) que es estable en todo el rango de composiciones debido a la similitud de radios iónicos de los cationes metálicos. Estos materiales cristalizan con estructura cúbica u ortorrómbica dependiendo del contenido en hierro y tienen valores de conductividad iónica ($0.001\text{-}0.1 \text{ S cm}^{-1}$) y electrónica ($100\text{-}1000 \text{ S cm}^{-1}$) superiores al LSM a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Teraoka *et al.* 1991). Se han estudiado sustituciones de elementos alcalinotérreos y tierras raras en la posición A para mejorar las propiedades de conducción mixta. Para los compuesto con alto contenido en cobalto, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, la conductividad eléctrica aumenta cuando $x \approx 0.4$ (Tai *et al.* 1995, Petric *et al.* 2000). Las fases ricas en hierro, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, presentan coeficientes de expansión térmica más bajos que las ricas en cobalto y mantienen los altos valores de conductividad.

En función de la composición de estos materiales se pueden establecer una serie de tendencias respecto a los coeficientes de intercambio superficial de oxígeno:

- Los compuestos que contiene un elemento lantánido en la posición A (por ejemplo La o Sm) aumentan su cinética cuando se dopan con Sr. Por ejemplo, el dopaje con Sr en el compuesto LaFeO_3 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, LSF) disminuye la energía de formación de las vacantes de oxígeno, lo cual favorece la creación de huecos en la estructura y la reducción de los iones hierro adyacentes (Ritzmann *et al.* 2013). Esto hace que la difusión de oxígeno y el intercambio superficial sean más rápidos. Lo mismo sucede para los compuesto análogos de cobalto: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) (van der Haar *et al.* 2002, Egger *et al.* 2012) y $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) (Fullarton *et al.* 1995).
- Los compuestos con Ba y Sr en la posición A ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, BSCF) son los que poseen la cinética más rápida.
- El tipo de átomo en la posición B también es importante. Los compuestos con alto contenido en cobalto presentan mayores coeficientes de intercambio superficial de oxígeno que los compuestos ricos en hierro. Por ejemplo, el dopaje con cobalto en el compuesto $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-y}$ hace que disminuya la energía para formar las vacantes de oxígeno debido a que la reducción de Co^{4+} a Co^{3+} es más rápida que la de Fe^{4+} a Fe^{3+} (Merkle *et al.* 2012).

Algunos compuestos sufren ligeras desviaciones de la estructura perovskita ideal lo cual repercute en la energía necesaria para la migración del oxígeno y por tanto en sus propiedades. Estas distorsiones se producen cuando los cationes que ocupan las posiciones A y B tienen radios muy diferentes. Para determinar la desviación respecto a la estructura perovskita ideal se utiliza el factor de tolerancia de Goldschmidt (t):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

donde r_A y r_B son los radios iónicos de los cationes de las posiciones A y B, y r_O es el radio iónico del ion óxido. Cuando la estructura no está distorsionada el factor de tolerancia es igual a 1.

El incremento del factor de Goldschmidt desde $t < 1$ (0.973-0.978) para manganitas y cobaltitas de lantano-estroncio (LSM y LSCF) hasta $t > 1$ (1.025) para cobalto-ferritas de bario-estroncio (BSCF) explica que el aumento del intercambio superficial y la difusión se produzca en el sentido LSM < LSCF < BSCF. El desajuste en la estructura también es responsable de que el LBC ($\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$) tenga mayor difusividad del ion óxido que las perovskitas LSC ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$) (Chen *et al.* 2012). Las fases ricas en bario BSCF y LBC se sitúan por encima del límite de estabilidad de la perovskita cúbica, existiendo una alta concentración de vacantes de oxígeno en la estructura que hace que se forme una fase hexagonal cuando estos materiales se dejan a temperaturas intermedias durante tiempos prolongados (Svarcova *et al.* 2008, Efimov *et al.* 2010, Mueller *et al.* 2010, Setevich *et al.* 2012,). La conductividad del compuesto con estructura hexagonal es más baja (Niedrig *et al.* 2011, Lumeij *et al.* 2014) y tiene una cinética para el transporte de ion óxido más lenta (Yakovlev *et al.* 2010).

Por otro lado, en aquellos casos donde los procesos de transporte requieran de un proceso de transferencia de carga, el grado de covalencia del enlace B-O y la conductividad electrónica pueden influir en la energía de migración. Por ejemplo, en la serie $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) el movimiento del ion óxido se debe a una disminución de las distancias de enlace B-O que se producen al aumentar el contenido en cobalto, pero este efecto no se observa en la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) (Merkle *et al.* 2012, Matrikov *et al.* 2013).

Dobles perovskitas

Las dobles perovskitas son compuestos en los que tanto los sitios A como los B están ocupados por dos cationes diferentes o uno con distinto estado de oxidación ($AA'BB'O_6$). En estas perovskitas son los cationes B los determinantes de sus propiedades y en función de la ordenación de los mismos se distinguen tres tipos de subredes: aleatoria (Fig. 1.7a), laminar (Fig. 1.7b) y superestructura derivada del NaCl (Fig. 1.7c).

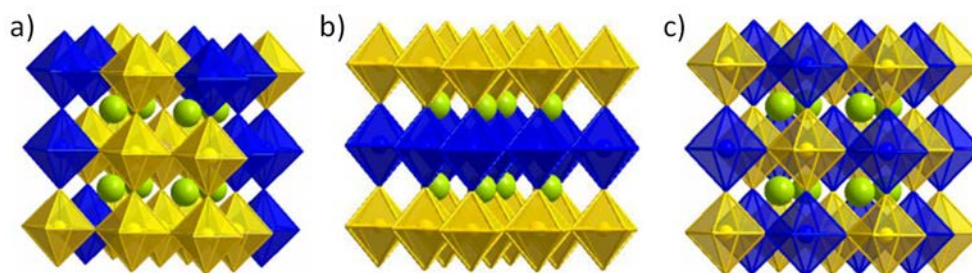


Figura 1.7. Comparación entre la estructura tipo doble perovskita con subred a) aleatoria, b) laminar y c) superestructura derivada del NaCl.

Los materiales derivados del $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, por ejemplo el $\text{LaBaCo}_2\text{O}_6$, en el cual los sitios A están ocupados de forma aleatoria por los iones Ba y La, son los materiales de cátodo más utilizados debido a su alta conductividad eléctrica (Kim *et al.* 2008, Zhang *et al.* 2008a) y a los altos coeficientes de intercambio superficial de oxígeno y difusividad de ion óxido (Taskin *et al.* 2005, Kim *et al.* 2007, Tarancón *et al.* 2007, Kim *et al.* 2009, Burriel *et al.* 2012). La conductividad electrónica de estos compuestos se mejora al sustituir parte del Ba por Sr, ya que este último tiene menor radio iónico que reduce el tamaño de celda y la tensión del enlace O-Co-O, mejorándose el solapamiento orbital. La ventaja que presentan las dobles perovskitas de cobalto/bario en comparación a las perovskitas simples es su mayor estabilidad.

Las perovskitas dobles más estudiadas como materiales de cátodo para SOFCs son el $\text{GdBaCo}_2\text{O}_5$ (GBC) y el $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$ (PBC) que presentan altos valores de conductividad electrónica y eficiencia, además de una gran estabilidad a largo plazo a altas temperatura (Tarancón *et al.* 2007, Tarancón *et al.* 2010).

Fases de Ruddlesden-Popper

Las denominadas fases de Ruddlesden-Popper están formadas por múltiples láminas de estructura tipo perovskita entre las que se alternan láminas simples AO con estructura tipo NaCl, $m\text{ABO}_3 + n\text{AO} \rightarrow (\text{ABO}_3)_m(\text{AO})_n$ (Fig. 1.8). La formación ordenada de vacantes de oxígeno en las láminas perovskitas de los compuestos $(\text{ABO}_3)_m(\text{AO})_n$ conduce a una familia de niquelatos y cupratos muy conocida por sus propiedades superconductoras (Tranquada 2013, Zhang *et al.* 2017).

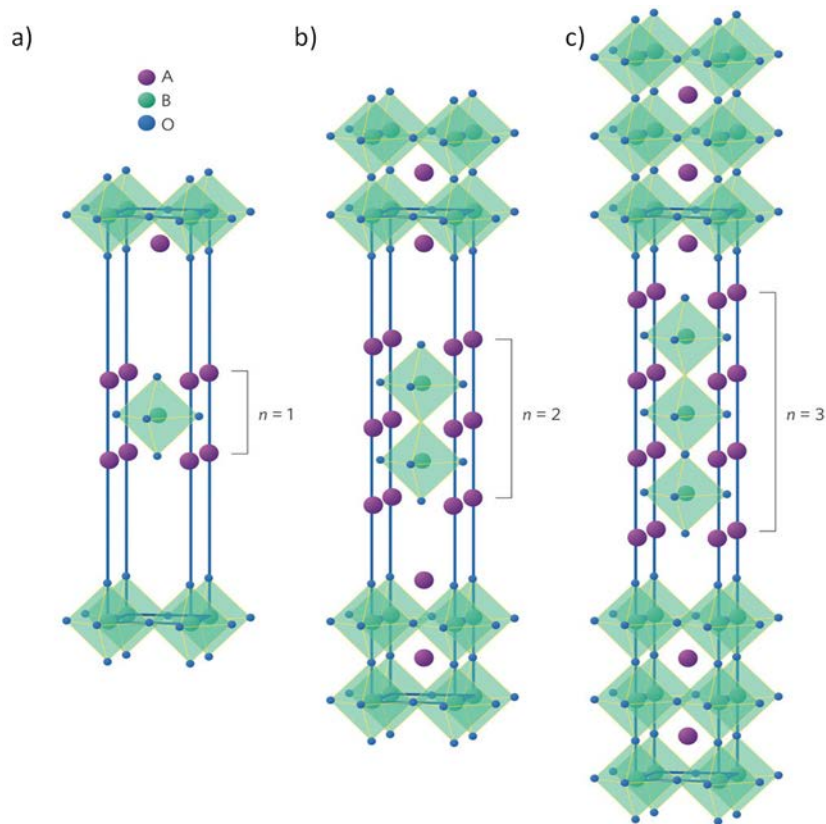


Figura 1.8. Fases de Ruddlesden-Popper formadas por a) una, b) dos y c) tres capas de de AO tipo NaCl.

Las fases Ruddlesden-Popper no tienen valores de conductividad electrónica tan elevados como los de otros materiales con estructura perovskita ($\sim 50\text{-}100 \text{ S cm}^{-1}$) pero presentan coeficientes de expansión térmica muy similares al de los materiales de electrolito YSZ y CGO.

Se han estudiado las fases Ruddlesden-Popper que contienen cobre aunque sólo el compuesto Pr_2CuO_4 presenta elevados valores de conductividad electrónica (Zheng *et al.* 2012). El dopaje con Sr en la posición A disminuye los coeficientes de intercambio superficial y de difusión de oxígeno en el interior de grano, por ejemplo en materiales de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (Skinner y Kilner 1999, Skinner y Kilner 2000).

Los niquelatos y cupratos no son estables; Pr_2NiO_4 es metaestable a temperaturas inferiores a 1000 °C descomponiendo en $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ y Pr_6O_{11} (Odier *et al.* 2000, Zhou *et al.* 2012, Railsback *et al.* 2015). La descomposición de estos compuestos está relacionada con el tipo de material de electrolito que se use (Philippeau *et al.* 2013), debido a la interdifusión que tiene lugar cuando se utilizan temperaturas de sinterización superiores a 1000 °C (necesarias para formar Pr_2NiO_4) (Philippeau *et al.* 2013). Sin embargo, se ha conseguido estabilizar a estos materiales mediante el dopaje con La, Cu o Ga (Wang *et al.* 2011, Yashima *et al.* 2012, Nomura *et al.* 2012). Los niquelatos de lantano son especialmente interesantes ya que se obtienen fases estables (Takahashi *et al.* 2010, Choi *et al.* 2011, Woolley y Skinner 2014).

1.7. DISEÑO Y PROCESADO DE UNA SOFC.

El diseño y procesado de una SOFC desempeña un papel fundamental en su desarrollo. La fabricación de la pila se tiene que realizar sin que se produzca la degradación de los materiales durante el ensamblado y minimizando los costes. Además, resulta imprescindible controlar parámetros como el espesor de las capas, el nivel de defectos, la concentración de dopantes y la porosidad para asegurar el buen funcionamiento de la pila.

Uno de los mayores desafíos en lo que al diseño se refiere consiste en elegir el soporte estructural de la SOFC. Las pilas pueden estar soportadas sobre el ánodo, el cátodo, el electrolito o sobre un soporte externo y cada uno de estos diseños tiene ventajas e inconvenientes. Las pilas que poseen un soporte externo requieren que éste sea suficientemente grueso y que no sea catalíticamente activo; además, en este diseño se incluyen una o varias etapas adicionales de procesado que encarecen el coste.

Las pilas SOFCs tradicionales están soportadas sobre el electrolito con un espesor mínimo de 150-300 μm para garantizar la resistencia mecánica, y los electrodos de 20-50 μm de espesor se depositan posteriormente por serigrafía (screen-printing). La elevada resistencia óhmica del electrolito, $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ), hace que estas celdas tengan que

operar a temperaturas próximas a los 1000 °C para obtener un alto rendimiento. Una alternativa para solventar este problema son las pilas de electrolito delgado, donde el ánodo o el cátodo actúan de soporte de la celda. Estas celdas se preparan generalmente por el método de tape-casting (Fig. 1.9). Para ello, se mezcla el electrolito con diferentes adhesivos y agentes plastificantes hasta conseguir una pasta que se extiende en una capa fina con un doctor-blade. A continuación se evaporan los disolventes al aire y se sinteriza en un horno para obtener membranas densas. Por último, los electrodos se depositan por serigrafía y se fijan a alta temperatura (1000-1200 °C).

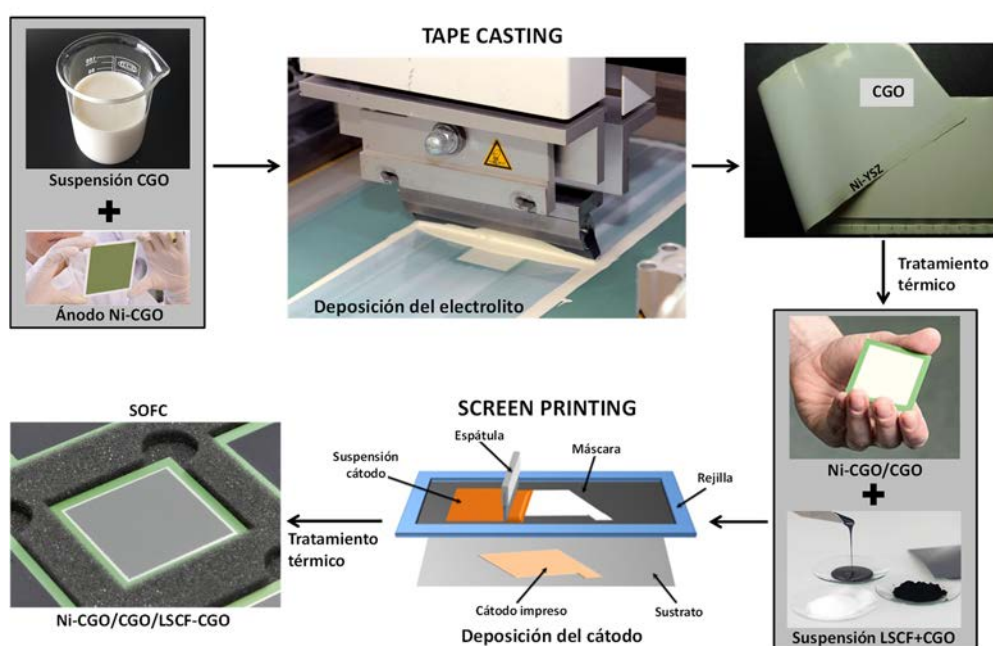


Figura 1.9. Etapas del proceso de preparación de SOFCs de electrolito delgado por tape-casting y screen-printing.

Por todo lo anterior, las pilas más usadas son las que están soportadas sobre el ánodo (~ 1 mm de espesor), las cuales se fabrican sinterizando al mismo tiempo tanto el ánodo como la fina capa del electrolito. Generalmente se utiliza Ni-YSZ/YSZ o Ni-CGO/CGO ya que no hay problemas de compatibilidad entre estos materiales. Una ventaja de este diseño es que el cátodo se fija posteriormente a menor temperatura, evitándose las posibles reacciones cátodo/electrolito que puedan disminuir el rendimiento. Sin embargo, las altas temperaturas de sinterizado provocan un aumento en el tamaño de partícula del ánodo haciendo que la TPB sea demasiado pequeña para conseguir una baja resistencia de polarización a temperaturas inferiores a 600 °C (Cronin *et al.* 2013).

El empleo de altas temperaturas de sinterización se puede evitar utilizando otras técnicas de procesado, por ejemplo, la deposición por láser pulsado (PLD) (Tsai *et al.* 1997, Tsai y Barnett 1997, Tsai y Barnett 1998, Kennouche *et al.* 2014), la sinterización por descarga de plasma (spark plasma sintering, SPS) (Mori *et al.* 2005, Rajeswari *et al.* 2012) y el uso de aditivos sinterizantes como Co, Zn y Li para reducir la temperatura de sinterización del electrolito (Yoon *et al.* 2007, Yoon *et al.* 2008, Gao *et al.* 2014, Gao y Barnett 2014, Gao *et al.* 2015). Sin embargo, los métodos de deposición física son más caros que los métodos cerámicos convencionales.

Una alternativa para evitar las reacciones entre los distintos materiales que conforman la pila consiste en sinterizar a alta temperatura el electrolito junto a una matriz porosa del mismo material e infiltrar el material de electrodo posteriormente. Esta metodología permite que las etapas de calcinación que se realizan tras la infiltración sean a temperaturas más bajas, obteniéndose por tanto electrodos nanoestructurados (Ahn *et al.* 2007, Gross *et al.* 2007, McIntosh y Gorte 2004, Jung *et al.* 2006, Han *et al.* 2012, Han *et al.* 2014). El inconveniente es que el compuesto infiltrado debe proporcionar toda la conductividad electrónica que necesita el electrodo porque la matriz porosa es un material con conductividad puramente iónica. Esta metodología requiere de múltiples etapas de infiltración/calcinación para conseguir una cantidad de partículas suficiente y con unión entre ellas.

Respecto al apilamiento de las celdas, existen básicamente dos configuraciones: planar y tubular (Fig. 1.10). En la configuración planar los electrolitos y los electrodos son láminas que se disponen unas encima de otras conectadas en serie (Fig. 1.10a). La ventaja es que el espesor del electrolito se puede reducir hasta el orden de la micra, disminuyéndose considerablemente las pérdidas óhmicas y permitiendo trabajar a más baja temperatura. El principal inconveniente es que requiere de un material sellante entre las láminas (por ejemplo vidrio, cemento, etc.) que puede reaccionar con los componentes de la pila a alta temperatura.

En el diseño tubular (Fig. 1.10b), el cátodo hace de tubo de soporte y el electrolito denso lo recubre. El ánodo poroso se deposita posteriormente sobre el electrolito y las celdas individuales se conectan entre sí con colectores de corriente. La ventaja de este diseño es que se evita el problema que conlleva el uso del material sellante para separar el compartimento anódico del catódico. No obstante, las altas temperaturas necesarias para el ensamblado de las celdas provocan problemas de compatibilidad química y física entre los materiales. Recientemente se han desarrollado SOFC microtubulares que operan a temperaturas inferiores a 550 °C con una alta estabilidad térmica durante ciclos de calentamiento rápido y una elevada área de electrodo por volumen que hacen que el

sistema se pueda usar en aparatos portátiles y unidades de potencia auxiliar para automóviles (Panthi *et al.* 2015).

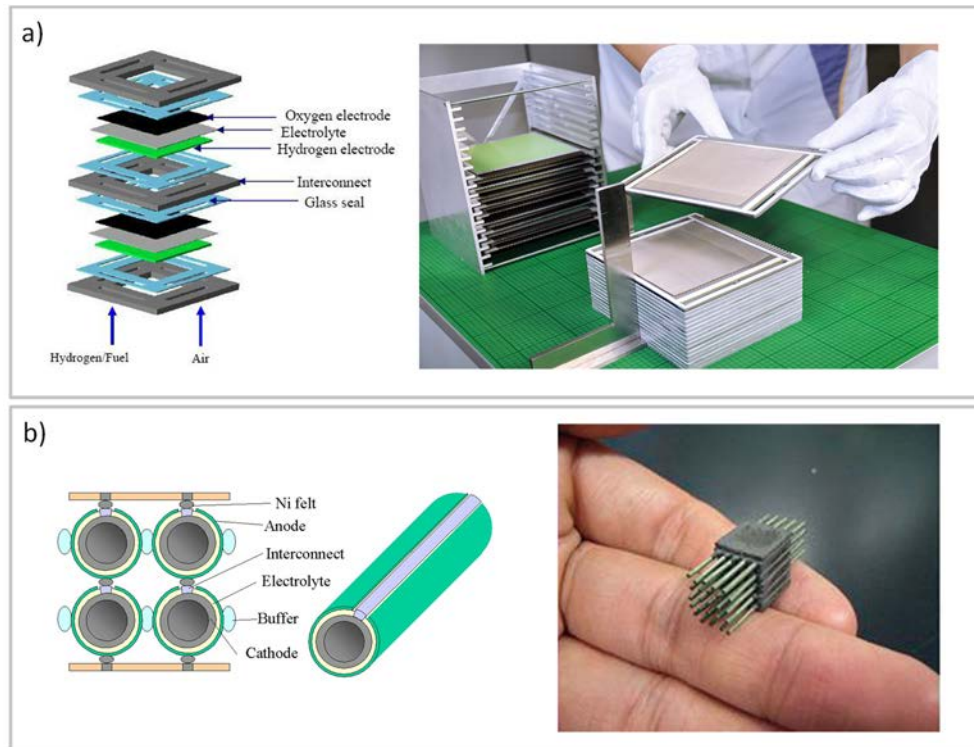


Figura 1.10. Configuraciones más comunes para el apilamiento de celdas SOFCs a) planar y b) tubular.

1.8. INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA.

Los cátodos preparados por métodos convencionales de sinterización a alta temperatura presentan por lo general altos valores de resistencia de polarización (R_p) ya que tienen un área superficial pequeña con reducida porosidad y escasos sitios activos donde se producen las reacciones electrocatalíticas.

En los últimos años el rendimiento y las propiedades de los materiales constituyentes de las SOFCs se han mejorado significativamente a través de nuevas técnicas que permiten un control preciso de la porosidad (Chi *et al.* 2003, Tang *et al.* 2004, Sadakane *et al.* 2005). Para ello se utilizan, por ejemplo, materiales formadores de poros

(generalmente materiales orgánicos como esferas de polimetilmetacrilato, PMMA, o esferas de carbono) que generan una microestructura concreta al eliminar el agente director estructurante mediante un tratamiento térmico (Ruíz-Morales *et al.* 2006a, Marrero-López *et al.* 2008, Arango-Díaz *et al.* 2015). En la Figura 1.11 se muestra la microestructura de los materiales de cátodo LSM y LSF en los cuales se ha controlado la porosidad mediante el empleo de esferas de PMMA. Estos materiales tienen una superficie específica mucho mayor que los electrodos convencionales (BET = 30 y 3 m²/g, respectivamente).

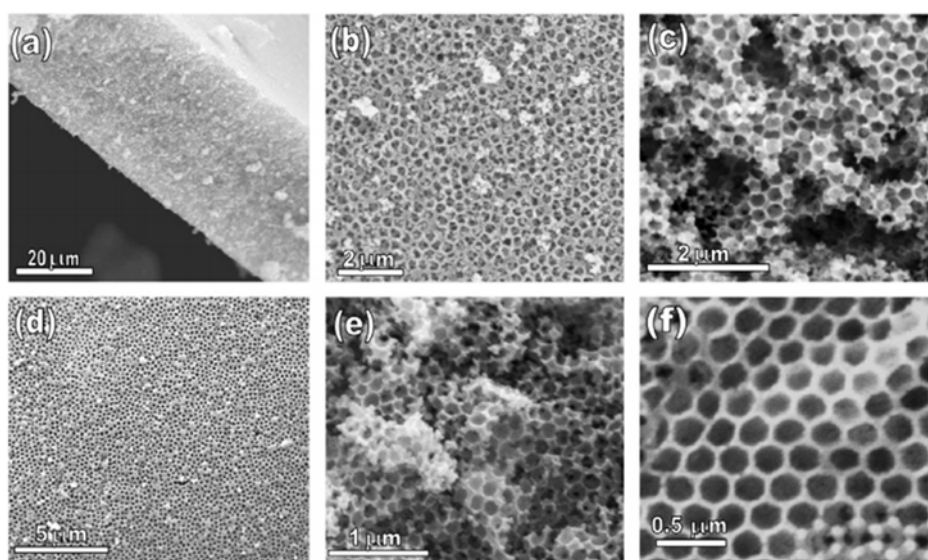


Figura 1.11. Imágenes SEM de la superficie y del corte transversal de diferentes electrodos obtenidos con agentes formadores de poros: (a-c) LSM y (d-f) LSF (Marrero-López *et al.* 2008, con permiso de Elsevier).

1.8.1. Composites.

La resistencia de polarización catódica se reduce utilizando materiales compuestos (denominados *composites*) formados por un material conductor mixto (MIEC) y un conductor de iones óxido (ion conductor, IC) (Fig. 1.12). Muchos estudios demuestran que los *composites* tienen mayor eficiencia que los electrodos puros debido a que se aumenta la TPB donde tienen lugar las reacciones de reducción de oxígeno más allá de la interfase electrodo/electrolito (Kenjo *et al.* 1992, Ostergard *et al.* 1995, Murray *et al.* 1998, Choi *et*

al. 2001). Por ejemplo, la conductividad electrónica del LSM se aumenta al utilizar un *composite* LSM-YSZ o LSM-Bi₂O₃.

Otra ventaja de los electrodos *composites* es que se iguala el coeficiente de expansión térmica (TECs) con el del electrolito si se utiliza como IC es el mismo material que el electrolito, lo cual mejora los problemas relacionados con la compatibilidad mecánica. Por ejemplo, el *composite* LSCF-CGO presenta TECs mucho más bajos que el LSCF. Por otro lado, se reduce el aumento de tamaño de partícula si el IC tiene un punto de fusión más alto que el MIEC.

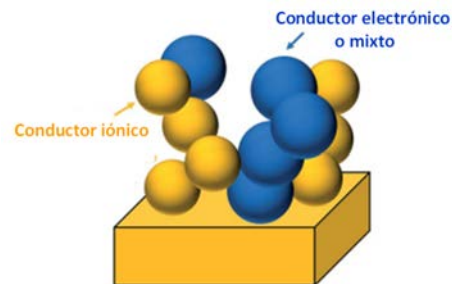


Figura 1.12. Representación simplificada de un cátodo *composite* preparado por métodos cerámicos convencionales.

1.8.2. Cátodos nanoestructurados.

La eficiencia del cátodo se aumenta utilizando materiales nanoestructurados. Existen dos maneras de preparar electrodos nanoestructurados: mediante deposición en lámina delgada (Fig. 1.13a) y a través del método de infiltración (Fig. 1.13b).

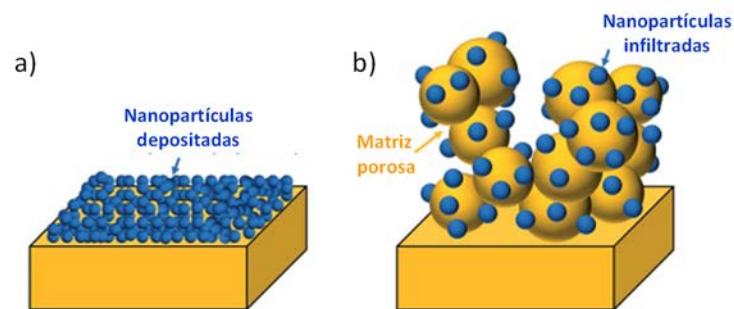


Figura 1.13. Representación simplificada de materiales de cátodo preparados por a) deposición en lámina delgada y b) infiltración.

Deposición en lámina delgada

El cátodo, con un espesor comprendido entre varias micras y nanómetros, se deposita sobre un sustrato denso del material de electrolito mediante métodos físicos o químicos (Evans *et al.* 2009). Las técnicas más empleadas son deposición física de vapores (physical vapor deposition, PVD), deposición química de vapores (chemical vapor deposition, CVD), deposición por láser pulsado (pulsed laser deposition, PLD) (Fig. 1.14) y métodos de deposición basados en precursores líquidos como spray pirólisis, electro spray, *spin coating* y *dip coating*. De esta forma se obtienen electrodos nanoestructurados con un tamaño de partícula mucho más pequeño que los que se obtienen por métodos convencionales. No obstante, los métodos de deposición de láminas delgadas presentan algunos inconvenientes que se tienen que resolver para su comercialización, como la optimización de la microestructura del electrodo, la elección del sustrato y la estabilidad de los materiales a la elevada temperatura de operación de las SOFCs.

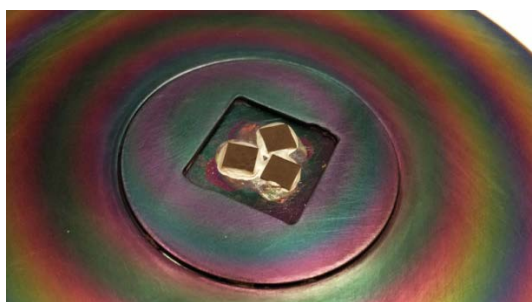


Figura 1.14. Láminas delgadas de CGO/LSC preparadas por PLD sobre tres sustratos de NdGaO_3 (Fotografía tomada durante la preparación de heteroestructuras CGO/LSC en la Universidad Técnica de Dinamarca. Los resultados se muestran en la sección 4.8).

Método de infiltración

El proceso de infiltración consiste en gotear una disolución acuosa que contiene sales metálicas sobre un cátodo poroso y cristalizar el correspondiente óxido mediante una descomposición térmica controlada. La infiltración se ha convertido en una de las estrategias más efectivas en el desarrollo de cátodos de alta eficiencia, dotándolos de una microestructura adecuada para la reducción de oxígeno (Ding *et al.* 2014). Las partículas dispersas que quedan adheridas en el interior de la microestructura porosa mejoran la actividad catalítica y la conductividad iónica y/o electrónica (Fig. 1.13b). Además, el

incremento de superficie activa permite reducir la temperatura de funcionamiento, mejorando la estabilidad y la fiabilidad de las pilas. El método de infiltración permite utilizar una gran cantidad de materiales activos que no se podrían utilizar en los procesos de fabricación convencionales debido a la reactividad con otros componentes de la pila a alta temperatura o al elevado coste (Zhang y Xia 2010, Ding *et al.* 2011, Klemenso *et al.* 2012, Liu *et al.* 2012, Ren *et al.* 2012).

Se pueden utilizar dos métodos para obtener cátodos infiltrados (Jiang 2012, Ding *et al.* 2014). El más sencillo consiste en infiltrar un MIEC en una matriz porosa de un IC (Fig. 1.15) para obtener un *composite* que contenga nanopartículas del MIEC (Fig. 1.15c). Además, se necesitan muchas etapas de impregnación para conseguir una elevada conductividad eléctrica ya que ésta la proporciona únicamente el material que se está infiltrando (Fig. 1.15d).

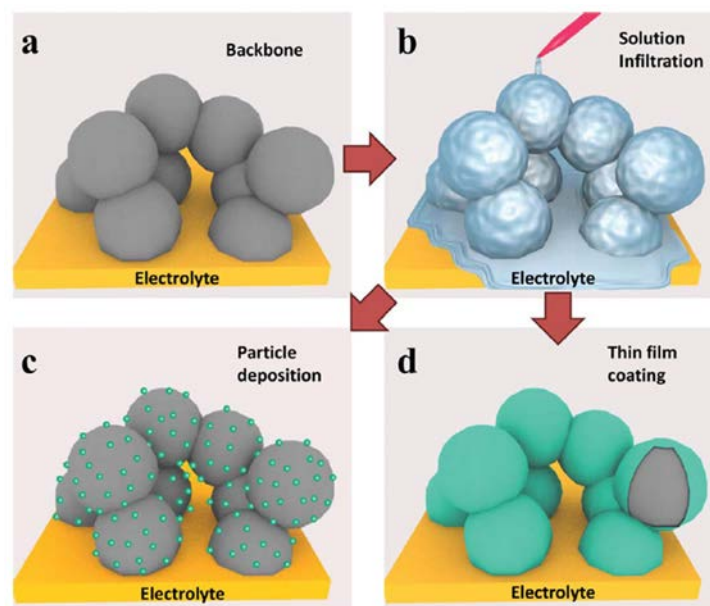


Figura 1.15. Ilustración del proceso de infiltración: a) matriz porosa del material de electrolito, b) infiltración de la disolución dentro de la matriz porosa; y dos posibles morfologías del material electrodo infiltrado tras el proceso de calcinación, c) deposición de partículas discretas y d) recubrimiento de la matriz con una fina capa del material activo (Ding *et al.* 2014, con permiso de Royal Society of Chemistry).

La principal ventaja es que la impregnación se realiza una vez que se han completado las etapas de calcinación a altas temperaturas por lo que el material se puede calcinar a su temperatura óptima, reteniéndose la nanoestructura.

En la Tabla 1.2 se resumen los valores de R_p de algunas pilas cuyo cátodo se compone de diferentes compuestos infiltrados en una matriz porosa de LSM. Con motivo de comparación, se incluye el valor de R_p de una pastilla de YSZ pintada simétricamente con LSM (Praxair) sin disolución infiltrada. Como se puede apreciar, los valores de resistencia de polarización de las celdas que poseen una disolución infiltrada son hasta un orden de magnitud más bajos que los de la celda sin infiltrar.

Tabla 1.2. Resistencia de polarización de cátodos de LSM infiltrados con CGO, SCO y PCO.

Disolución infiltrada	Matriz porosa	Electrolito	Tipo de SOFC	R_p (Tª)	Ref.
-	LSM	YSZ	Simétrica	3.54 Ω cm ⁻² (700 °C)	#A4
Sm _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ}	LSM	SDC	Simétrica	0.23 Ω cm ⁻² (700 °C)	Xu <i>et al.</i> 2006
Gd _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ}	LSM	YSZ	Asimétrica	0.60 Ω cm ⁻² (750 °C)	Leng <i>et al.</i> 2006
Sm _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ}	LSM	SDC	Simétrica	1.13 Ω cm ⁻² (600 °C)	Zhang <i>et al.</i> 2008
Sm _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ}	LSM	YSZ	Simétrica	0.19 Ω cm ⁻² (700 °C)	Yoon <i>et al.</i> 2002
Gd _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ}	LSM+YSZ	YSZ	Simétrica	0.15 Ω cm ⁻² (650 °C)	Klemenso <i>et al.</i> 2012
Pr _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ}	LSM+YSZ	YSZ	Simétrica	1.30 Ω cm ⁻² (700 °C)	Ren <i>et al.</i> 2012

Algunas propiedades texturales de las matrices porosas (como el tamaño de grano, la morfología, la porosidad, etc.) también influye en el proceso de infiltración y, por tanto, en el rendimiento final de la pila (Zhang *et al.* 2012). Por ejemplo, una alta porosidad de la matriz hace que la infiltración de la disolución sea más sencilla, y un calentamiento previo de la misma facilita la difusión cuando se tienen disoluciones muy concentradas o electrodos muy gruesos. Sin embargo, matrices demasiado porosas puede ocasionar problemas de conexión entre las partículas, lo que se traduce en un incremento de la resistencia óhmica (Ding *et al.* 2008). Por todos estos motivos, el método de infiltración se ha utilizado mucho a nivel de laboratorio; sin embargo su implementación a escala industrial se dificulta por las siguientes razones:

- Se requieren múltiples etapas de infiltración/calcinación para conseguir suficiente cantidad de material depositado que confiera una adecuada conductividad y estabilidad. Esto hace que el tiempo de preparación de los electrodos pueda llegar a ser de varios días.

- Se necesitan disoluciones muy concentradas para aumentar la cantidad de material infiltrado y agentes complejantes (por ejemplo el ácido cítrico) para asegurar que los cationes se mantengan en disolución y que se obtengan compuestos monofásicos.
- Dificultad para obtener una distribución homogénea del material catalíticamente activo en grandes superficies mediante el goteo de una disolución.
- El área del electrodo debe ser más pequeña que la superficie del electrolito para evitar que las disoluciones difundan por el lateral de la celda y produzca un cortocircuito en la misma.

Debido a todos estos problemas, es necesario encontrar un método alternativo que permita fabricar SOFCs de alto rendimiento en menor tiempo y de una forma más económica y efectiva a nivel industrial.

1.9. DISEÑO DE INTERFASES ELECTRODO/ELECTROLITO.

El diseño de la interfase electrodo/electrolito desempeña un papel fundamental en el rendimiento de una SOFC. Los principales factores que influyen en las propiedades de las interfases son:

- a) Control microestructural.** Métodos como el PLD permiten preparar cátodos e interfases cátodo/electrolito con microestructuras y espesores muy controlados, y materiales nanoporosos/nanocomposites verticalmente alineados. Además, las bajas temperaturas de procesado minimizan las reacciones MIEC/electrolito. Sin embargo, hay que considerar si merece la pena mejorar el rendimiento de la pila incrementando el precio debido al uso de técnicas sofisticadas y si las estructuras resultantes poseen suficiente estabilidad a largo plazo.
- b) Coeficiente de expansión térmica.** Teóricamente, el material de cátodo debe tener un coeficiente de expansión térmica similar al del material de electrolito y además ambos materiales deben ser químicamente compatibles, pero en la práctica esto no se cumple siempre. Por ejemplo, es común utilizar perovskitas MIECs de cobalto ($TEC = 15-30 \times 10^{-6} K^{-1}$) con los materiales de electrolito más comunes ($TEC = 10-12.5 \times 10^{-6} K^{-1}$), a

pesar de que los valores de los coeficientes de expansión térmica son muy diferentes. Este inconveniente se minimiza si se emplea un *composite* MIEC/electrolito o mediante cátodos nanoestructurados que al formar capas mucho más finas disminuyen la aparición de fracturas o delaminaciones en el material.

- c) Reactividad química.** Los cátodos de LSCF presentan mejores propiedades que los de LSM pero reaccionan con electrolitos de YSZ (Dieterle *et al.* 2008). La formación de una capa aislante de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ o SrZrO_3 en la interfase electrodo/electrolito durante la etapa de sinterización también se observa cuando se utilizan otros materiales de cátodo como $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ (Figueiredo *et al.* 1997) y La_2NiO_4 (Zhao *et al.* 2008, Hernández *et al.* 2010), pudiéndose minimizar este problema si se deposita una capa protectora de CGO entre el cátodo y el electrolito o si se deposita el cátodo a una temperatura suficientemente baja (≤ 600 °C) y se limita su operación al mismo rango de temperaturas (Kim *et al.* 2006, Uhlenbruck *et al.* 2009). En general, los problemas de reactividad aumentan cuando existen cátodos *composites*.

1.10. PROBLEMAS DE ESTABILIDAD A LARGO PLAZO.

La alta temperatura de operación de las SOFCs hace que aparezcan problemas de estabilidad a largo plazo debido a fenómenos de difusión, reactividad química, incompatibilidad térmica-estructural, etc. En este sentido se está intentando disminuir la temperatura de operación y alargar la vida útil. En el caso de los materiales de cátodo, la búsqueda está orientada a conductores mixtos que disminuyan el sobrepotencial del electrodo. A continuación se detallan los principales problemas que pueden originarse en el cátodo que hacen que disminuya la estabilidad de la pila.

1.10.1. Tamaño de partícula.

Las propiedades de los materiales de electrodo se mejoran disminuyendo el tamaño de partícula (por ejemplo utilizando métodos de infiltración, liofilización, sol-gel, etc. que permita la obtención de partículas nanoestructuradas) ya que se aumentan los sitios catalíticamente activos donde se producen las reacciones de reducción del oxígeno (Fig.

1.16). Sin embargo, la reducción del tamaño de partícula puede comprometer la estabilidad a largo plazo (Shah *et al.* 2011).

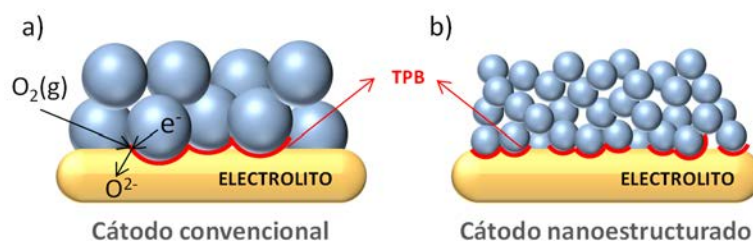


Figura 1.16. Ilustración del material de cátodo a) convencional y b) nanoestructurado.

1.10.2. Segregaciones de fases superficiales.

La degradación catódica con el tiempo se suele producir debido a segregaciones de fases. Por ejemplo, cuando se utiliza LSCF, LSM, LSC y $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFT) como material de cátodo se forman fases enriquecidas en estroncio (Simner *et al.* 2006, Harrison 2011, Crumlin *et al.* 2012, Kubicek *et al.* 2011, Jung y Tuller 2012). Se ha investigado mucho sobre la segregación superficial en perovskitas densas aunque también hay evidencias de degradación en electrodos de LSCF porosos de pilas soportadas sobre el ánodo (Simner *et al.* 2006). Esta segregación se atribuye a los efectos electrostáticos y a la tensión estructural que se genera en la red cristalina cuando se emplean cationes de gran tamaño como dopantes.

En los materiales con estructura tipo perovskita, la deficiencia catiónica está íntimamente relacionada con la segregación superficial y con el rendimiento del electrodo (Waller *et al.* 1996, Jin y Lu 2011, Davis *et al.* 2012, Lee y Yildiz 2013, Abernathy *et al.* 2015). La influencia de la no estequiometría en la segregación catiónica se puede explicar según el siguiente mecanismo: en el caso de compuestos deficientes en la posición A se crean vacantes en la celda y se promueve la segregación de los cationes de la posición B (Lee y Yildiz 2013). Lo mismo ocurre si la perovskita es deficiente en la posición B. Se ha investigado que las deposiciones de materiales de cátodo en láminas delgadas pueden llegar a eliminar la segregación superficial (Gong *et al.* 2013), aunque todavía se necesita seguir profundizando en este tema.

Los principales factores que influyen en las segregaciones de fases son:

- **Tipos de dopantes.** Las perovskitas utilizadas como materiales de cátodo se suelen dopar con diferentes cationes que influyen en su estabilidad. Por lo general, los cationes dopantes con bajo estado de oxidación y radio elevado son más susceptibles de segregaciones. Por ejemplo, el Ca, Sr y Ba se segregan en la superficie en forma de carbonatos cuando se usan como dopantes en el compuesto $(La,M)(Mn,Fe,Co)O_3$ (donde M representa al dopante), además la inestabilidad se acentúa a medida que aumenta el tamaño del dopante (Lee *et al.* 2013). Al remplazar un catión trivalente (A^{3+}) por uno divalente (M^{2+}) se generan defectos con carga negativa asociados al dopante y a su vez se crean vacantes de oxígeno (con carga positiva) para mantener la neutralidad eléctrica de la red cristalina. Las interacciones electrostáticas entre estos hacen que los cationes M^{2+} puedan moverse hacia la superficie reaccionando con el CO_2 y formando MCO_3 , por ejemplo.
- **Cristalinidad.** El grado de cristalinidad de los materiales también afecta de forma significativa a la segregación de fases. Los materiales muy cristalinos poseen una distribución de iones tan ordenada que impide que haya suficiente espacio en la celda unidad y, como consecuencia, los dopantes de gran tamaño tienen que migrar hacia la superficie. Se ha comprobado que las perovskitas preparadas en láminas delgadas por PLD a baja temperatura son poco cristalinas, presentan baja segregación de Sr y por lo tanto tienen una elevada superficie de intercambio de oxígeno (Kubicek *et al.* 2011).
- **Polarización eléctrica.** Los materiales de electrodo generalmente funcionan bajo una polarización externa. Se ha observado que la polarización catódica disminuye la concentración de Sr en la superficie de $(La_{0.8}Sr_{0.2})_xMnO_3$ mientras que la polarización anódica produce el efecto contrario (Huber *et al.* 2012a, Huber *et al.* 2012b, Chen *et al.* 2015). Estos procesos son reversibles si se invierte la polaridad del potencial eléctrico aplicado (Mutoro *et al.* 2012, Zhu *et al.* 2016). Se ha obtenido que la aplicación de un bias controla la segregación catiónica en la posición B de las perovskitas (Opitz *et al.* 2015, Nanning *et al.* 2016). En este caso, la polarización extrínseca aplicada tiene el mismo efecto que la presencia de una atmósfera oxidante o reductora (Myung *et al.* 2016, Chen *et al.* 2014, Chen y Tuller 2014).

1.10.3. Contaminación superficial.

Impurezas de cromo, silicio, azufre y boro (que aparecen durante la operación de la pila a alta temperatura) afectan a la estabilidad y al rendimiento de las SOFCs. Las impurezas pueden derivar de la propia celda o del gas usado como oxidante y, por regla general, su concentración disminuye al bajar la temperatura (Fig. 1.17). Las especies gaseosas que contienen cromo proceden de las aleaciones que se utilizan en los interconectores y pueden reaccionar con el LSM y el LSCF formando espinelas $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ y SrCrO_4 en la superficie de los electrodos (Jiang y Chen 2014, Menzler *et al.* 2014). Además, este tipo de contaminación está relacionada con la segregación superficial de SrO y disminuye al bajar la temperatura (Wang *et al.* 2014) y el grado de humedad (Gao y Barnett 2014). Las especies que contienen silicio (derivadas de los agentes sellantes) también intervienen en la contaminación catódica. Trazas de SO_2 del aire reaccionan con algunos materiales catódicos como el LSCF (Xiong *et al.* 2009) y el SSC (Xiong *et al.* 2009, Yamaji *et al.* 2009) formando SrSO_4 , Co_3O_4 y CoO que aceleran la degradación del material. Especies gaseosas de boro proveniente del vidrio usado como material sellante provocan cambios en la microestructura y degradan a los electrodos cuando se opera a temperaturas entre 700-800 °C (Chen *et al.* 2013a).

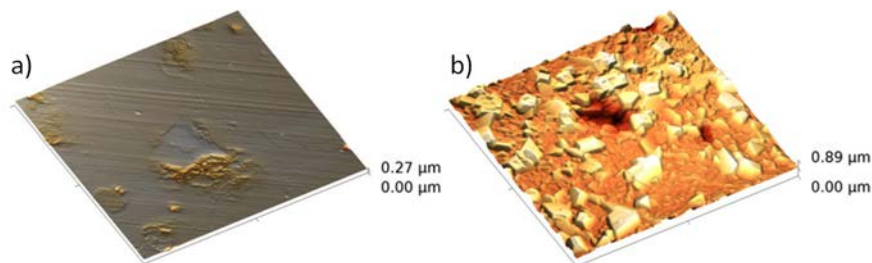


Figura 1.17. Imagen AFM de la morfología superficial del LSC a) recién preparado y b) después de pasar 1000 h en presencia de una fuente de Cr y Si (Schrödl *et al.* 2015, con permiso de Elsevier).

El tipo de atmósfera en la que se encuentra el material, la presión parcial de oxígeno y la presencia de pequeñas moléculas también son factores a tener en cuenta. La segregación de la posición A se produce preferentemente en atmósferas oxidantes, mientras que la de la posición B ocurre en atmósferas reductoras (Bucher *et al.* 2008, Pang *et al.* 2012). La relación entre la segregación superficial y la presión parcial de oxígeno se atribuye a la combinación de las interacciones electrostáticas y a la tensión estructural (Bucher *et al.* 2008). Al variar las presiones parciales de oxígeno se producen pérdidas o ganancias de oxígeno en la estructura de los materiales. Por un lado, las altas presiones parciales facilitan la incorporación de oxígeno en la estructura, lo cual provoca

un aumento en el estado de oxidación de los metales de transición. Como los iones de los metales de transición con alta valencia poseen un radio pequeño, se produce una contracción de la estructura (De Souza y Kilner 1998, Li *et al.* 2013), que aumenta el desajuste con los parámetros de celda, y migran hacia la superficie. Por otro lado, si se incorpora una cantidad de oxígeno demasiado elevada se produce un descenso en la concentración de vacantes de oxígeno. Como dichas vacantes poseen una carga opuesta a las vacantes que generan los dopantes, se puede evitar la segregación superficial al no haber suficientes interacciones electrostáticas para que se produzca la migración de los cationes de la posición A.

Las bajas presiones parciales de oxígeno permiten la reducción de los cationes que ocupan la posición B y la formación de vacantes de oxígeno en la superficie del material. La creación de dichas vacantes puede disminuir el estado de oxidación de los metales de transición presentes en la estructura, favoreciendo la exsolución de los cationes de la posición B (Nomura *et al.* 2000).

1.11. PROTECCIÓN SUPERFICIAL DE LOS ELECTRODOS.

La segregación superficial juega un papel esencial en el rendimiento del cátodo de una SOFC por eso existen numerosos estudios que intentan disminuirla o evitarla para mejorar la eficiencia y el rendimiento. El método más utilizado es el recubrimiento superficial con materiales protectores.

1.11.1. Protección superficial con óxidos metálicos de elementos de transición.

Los sitios electrocatalíticamente activos donde se producen las reacciones de reducción del oxígeno dependen fundamentalmente de los cationes que se localizan en la posición B de la perovskita. Por ello, si se realiza un recubrimiento con óxidos metálicos de elementos de transición se potencia la actividad catalítica. Sin embargo, es muy importante controlar la cantidad de materia que se usa en el recubrimiento ya que si se utilizan cantidades superiores al 10% se bloquea la superficie activa. Por ejemplo, la degradación del LSCF depositado sobre una matriz porosa de CGO y recubierto con ZrO₂ es 4 veces más lenta que la del electrodo sin recubrir (Gong *et al.* 2013). Esto se explica

porque el Zr introduce defectos de carga positiva en la superficie del LSCF lo que reduce la atracción electrónica que necesita el Sr para segregarse en la superficie.

Rupp *et al.* (2017) demostraron que al depositar Co_3O_4 sobre LSC se produce una reactivación de la actividad catalítica superficial debido a que el cobalto se introduce en la posición B de la perovskita e impide la segregación de Sr (Fig. 1.18). Aunque muchos trabajos demuestran que el recubrimiento con óxidos metálicos de elementos de transición puede mejorar el rendimiento de los electrodos, existen otras investigaciones que afirman lo contrario (Huang *et al.* 2006, Cox-Galhotra y McIntosh 2010, Choi *et al.* 2015).

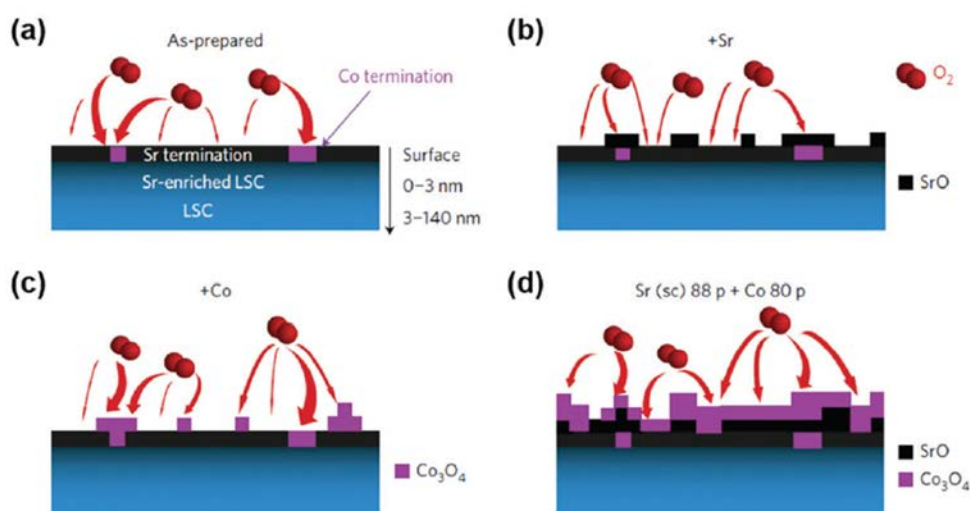


Figura 1.18. Ilustración de la superficie activa del LSC para las ORR. a) En las capas sin recubrir las regiones terminadas en Co (violeta) muestran una velocidad de intercambio más alta que las regiones terminadas en Sr (negro). b) Las segregaciones de SrO producen un descenso de la actividad catalítica (aumenta la resistencia). c) El recubrimiento con óxido de Co incrementa la velocidad para las ORR. d) Las láminas con segregaciones de SrO recubiertas de Co_3O_4 recuperan la actividad catalítica siempre que la capa SrO no sea demasiado gruesa. (Rupp *et al.* 2017, con permiso de Springer Nature).

Otro ejemplo lo constituyen los electrodos porosos de LSCF recubiertos con una fina capa de $\text{Pr}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_4$ (PNM) y nanopartículas de PrO_x obtenidas mediante el método de infiltración que han demostrado mantener la estabilidad a largo plazo (Chen *et al.* 2017). Esto se debe a dos razones, por un lado la capa de PNM disminuye la segregación superficial de Sr y previene la degradación de la perovskita y, por otro lado, las nanopartículas de PrO_x aceleran la transferencia de electrones en las ORRs (Fig. 1.19).

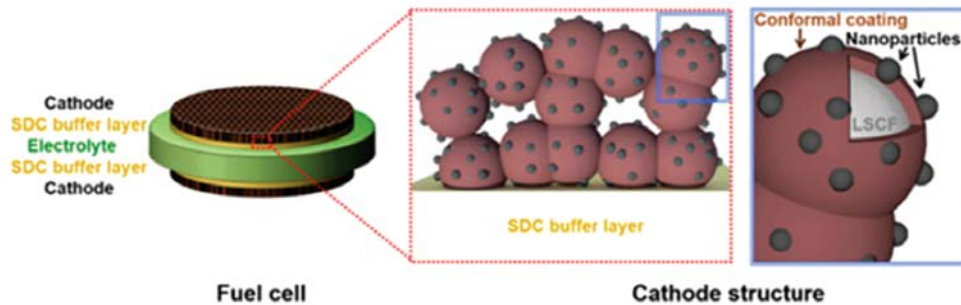


Figura 1.19. Ilustración de un electrodo de LSCF recubierto con PNM y nanopartículas de PrO_x (Chen *et al.* 2017, con permiso de Royal Society of Chemistry).

1.12. PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS SIMÉTRICAS (SSOFCs).

La configuración tradicional de una pila de combustible de óxido sólido se puede simplificar si un mismo material de electrodo funciona simultáneamente como ánodo y cátodo, obteniéndose las denominadas pilas de combustible simétricas (SSOFC) (Fig. 1.20). En este tipo de pilas el ensamblado de los electrodos se realiza en una única etapa, abaratándose los costes y disminuyéndose el tiempo de procesado, lo cual supone una gran ventaja desde el punto de vista comercial. Esta configuración no es nueva en la tecnología de las pilas de combustible, de hecho, las pilas de combustible poliméricas (PEMFC) se basan en este principio.

En este tipo de pilas se minimizan los problemas de compatibilidad debido a que hay dos interfases electrodo/electrolito idénticas, si las comparamos con las interfases ánodo/electrolito y electrolito/cátodo típicas de las SOFCs tradicionales. Sin lugar a duda, la mayor ventaja se encuentra en que los posibles envenenamientos por especies sulfuradas, o por la presencia de depósitos de carbono, se eliminan simplemente invirtiendo el flujo de los gases; es decir, donde inicialmente circulaba el combustible, ahora lo haría el oxidante, y viceversa. De esta forma se "limpia" la microestructura y se regeneran los electrodos sin interrumpir el funcionamiento de la pila.

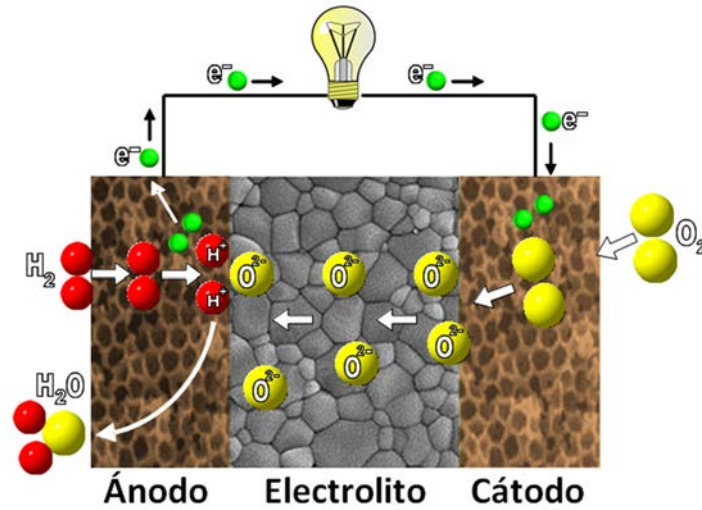


Figura 1.20. Esquema de una pila de combustible de óxidos sólidos simétrica.

Esta configuración alternativa fue propuesta por primera vez por Ruíz-Morales *et al.* (2006b). El material utilizado como electrodo simétrico fue la perovskita $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) y como electrolito la YSZ. Este sistema dio una potencia máxima de ~ 550 , ~ 330 y ~ 350 mW cm^{-2} a 950 $^{\circ}\text{C}$, utilizando H_2 , 5% $\text{H}_2\text{-Ar}$ y CH_4 como combustibles, respectivamente; y O_2 como oxidante.

Los requisitos que debe cumplir un material para actuar como electrodo simétrico son más restrictivos que los necesarios para las SOFC tradicionales, ya que deben incluir a la vez las condiciones particulares del ánodo y del cátodo:

- El material debe tener una conductividad electrónica aceptable, tanto en condiciones reductoras como oxidantes (valor mínimo $\sim 1 \text{ S cm}^{-1}$). Sin embargo, un valor tan bajo como 0.01 S cm^{-1} puede ser suficiente si la capa funcional es suficientemente fina.
- Actividad catalítica aceptable para la oxidación del combustible y para la reducción del oxígeno.
- Porosidad adecuada, estabilidad en ambas atmósferas y compatibilidad química y mecánica con el electrolito.

1.12.1. Materiales utilizados en SSOFCs.

Basados en LaCrO_3

Sfeir *et al.* (2001) doparon el sitio B de las cromitas (reemplazando parte del Cr por Mn) para promover la actividad catalítica hacia la oxidación de los hidrocarburos y aumentar su estabilidad en condiciones reductoras. El compuesto $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) fue el primer material utilizado en una configuración simétrica real, obteniéndose unos rendimientos prometedores cuando se utiliza H_2 o CH_4 como combustible y un electrolito de YSZ de $\sim 200 \mu\text{m}$ de espesor (Figura 1.21) (Ruíz-Morales *et al.* 2006b, Ruíz-Morales *et al.* 2007).

La principal desventaja asociada al uso del LSCM como electrodo simétrico es su baja conductividad electrónica en condiciones reductoras, lo que requiere de un colector de corriente para aplicaciones prácticas. Esto puede compensarse utilizando un elemento que introduzca conductividad electrónica y que no empeore las propiedades en condiciones oxidantes. Se ha comprobado que la CGO permite eliminar dicha caída óhmica mejorando tanto los valores de resistencias de polarización como resistencia en serie, en condiciones reductoras.

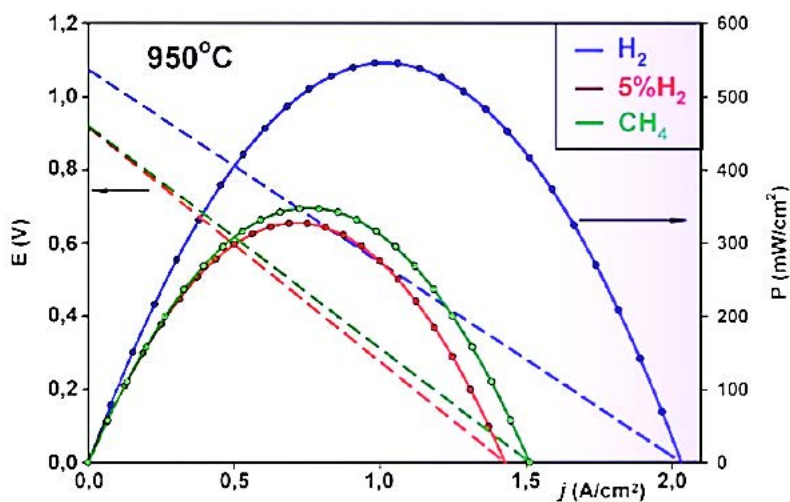


Figura 1.21. Curvas de voltaje y potencia de una pila simétrica LSCM-YSZ/YSZ/LSCM a $950 \text{ }^\circ\text{C}$, en diferentes atmósferas, La densidad de potencia supera los 500 mW cm^{-2} en hidrógeno puro (Ruíz-Morales *et al.* 2007, con permiso de Elsevier).

Basados en LaMnO₃

Zheng *et al.* (2009) publicaron un nuevo material simétrico basado en una manganita de lantano y estroncio dopada con escandio, La_{0.8}Sr_{0.2}Sc_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-δ} (LSSM). El dopaje con Sc mejora tanto la estabilidad del material en condiciones reductoras como sus prestaciones en la pila. Este material tiene una conductividad de 45 y 6 S cm⁻¹, en aire y 5% H₂-Ar, respectivamente, a 850 °C. La potencia obtenida en una SSOFC con un electrodo de LSSM y un electrolito de zirconia dopada con escandio (ScSZ) y espesor de 300 μm, fueron de 310 y 130 mW cm⁻², a 900 °C, en H₂ húmedo y CH₄, respectivamente.

Basados en SrTiO₃

Los titanatos de estroncio se emplean normalmente como materiales de ánodo (Marina *et al.* 2002) por su elevada conductividad electrónica en condiciones reductoras y por su estabilidad frente a la contaminación por sulfuros (Mukundan *et al.* 2004). Se ha comprobado que el dopaje en la posición B de esta perovskita con elementos como Sc y Mn (Ruíz-Morales *et al.* 2006b), mejoran la actividad catalítica hacia la oxidación de hidrocarburos; por ello, son también candidatos interesantes para materiales simétricos.

Los titanatos presentan una conductividad electrónica tipo-n en condiciones reductoras, pero en condiciones oxidantes, son prácticamente dieléctricos. Así pues, la estrategia consiste en sustituir el titanio por otro metal de transición que introduzca conductividad tipo-p en condiciones oxidantes. Los mejores resultados se han obtenido con el hierro, concretamente con la serie La₄Sr₈Ti_{12-x}Fe_xO_{38-δ} (LSTF) para las composiciones con $x \geq 5$. Los electrodos de esta composición presentan mejores prestaciones y se produce una disminución de la resistencia de polarización con el contenido en hierro en condiciones reductoras. Por tanto, la sustitución con hierro en esas fases tiene un doble beneficio: aumenta la conductividad electrónica total y la actividad catalítica de los electrodos mejora significativamente. Los valores de conductividad de estos materiales son de 2 y 0.5 S cm⁻¹ en aire y en 5% H₂-Ar, respectivamente, a 900 °C y la potencia obtenida para una pila con electrolito de YSZ es de 100 mW cm⁻¹ a 950 °C (Ruíz-Morales *et al.* 2008b).

Basados en (La,Sr)FeO₃

Puesto que el Sc mejora la estabilidad en condiciones reductoras de las manganitas de lantano, se ha estudiado también su influencia en las ferritas; concretamente se ha analizado su papel en la serie $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.05-0.3$). El mejor resultado se ha obtenido para un contenido en Sc de $x = 0.1$. El material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFS) es estable en condiciones oxidantes y reductoras, hasta 900 °C, en 5%-H₂ húmedo, y hasta 850 °C con H₂ puro. La conductividad en aire alcanza valores máximos de 105 S cm⁻¹ a 550 °C. Las medidas de la resistencia de polarización en celdas simétricas dan valores de 0.05, 0.45 y 0.24 Ω cm², en O₂, 5% H₂-Ar húmedo y H₂ puro, a 950 °C, utilizando YSZ como electrolito.

Recientemente, Liu *et al.* (2010) han propuesto un nuevo material para SSOFCs: la doble perovskita de composición $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM). Ésta presenta una conductividad muy elevada, 550 y 310 S cm⁻¹ a 780 °C, en aire e hidrógeno, respectivamente; además, es estable y compatible químicamente con los electrolitos de LSGM y CGO. Las resistencias de polarización obtenidas en celdas simétricas con LSGM como electrolito son de 0.24 y 0.27 Ω cm², a 800 °C, en aire e H₂ húmedo, respectivamente. Las prestaciones obtenidas en una SSOFC, con una capa de electrolito de LSGM de 265 μm de espesor, fueron de 835 y 230 mW cm⁻², a 900 °C, en H₂ húmedo y CH₄, respectivamente.

Por otro lado, Fernández-Ropero *et al.* (2014) han demostrado que se puede incorporar un gran número de metales de transición ($M = \text{Mo}^{6+}, \text{Cr}^{6+}, \text{W}^{6+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$ y Nb^{5+}) en la posición del Fe de la perovskita $\text{SrFe}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$. Estos dopantes producen un desorden en la subred de oxígeno y estabilizan la fase cúbica del SrFeO₃ a temperatura ambiente. Uno de los dopantes más prometedores resultó ser el Zr⁴⁺, dando lugar a valores de resistencia específica de polarización del orden de 0.05 Ω cm² a 800 °C en aire y ~0.4 Ω cm² en 5% H₂-Ar. Así pues, estos materiales presentan bajos valores de resistencia de polarización en el rango de temperaturas entre 700 y 800 °C, tanto en aire como en hidrógeno, y por tanto podrían usarse como materiales simétricos de electrodo en una SSOFC.

1.13. MÉTODOS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

A continuación se describen los métodos de síntesis y algunas de las técnicas de caracterización más específicas utilizadas en la presente Tesis Doctoral.

1.13.1. Método del precursor liofilizado.

El método del precursor liofilizado consiste en eliminar el agua de un sólido previamente congelado mediante un proceso de sublimación a baja presión (Fig. 1.22). En química del estado sólido se utiliza para obtener un precursor seco con los reactivos mezclados a escala atómica a partir de disoluciones homogéneas en proporciones estequiométricas.

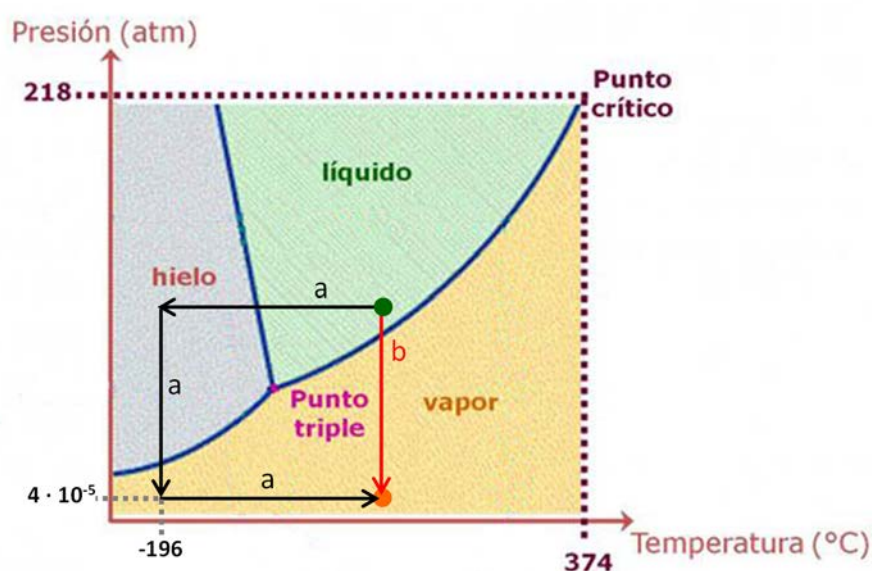


Figura 1.22. Diagrama de fases mostrando el proceso de liofilización de una disolución acuosa.

Este método permite reducir la temperatura de sinterización, el tiempo de síntesis y obtener materiales con un tamaño de partícula muy pequeño, lo que provoca un aumento considerable de la superficie específica y, por tanto, de la reactividad.

El proceso se puede dividir en distintas etapas (Fig. 1.23):



Figura 1.23. Fotografías que ilustran las distintas etapas transcurridas para obtener un sólido mediante el proceso del precursor liofilizado.

1. Se prepara una disolución acuosa diluida de los cationes metálicos con la relación estequiométrica requerida (Fig. 1.23a). Las sales utilizadas deben ser preferiblemente nitratos ya que se disuelven fácilmente en agua y se descomponen térmicamente a baja temperatura sin dejar residuos. Se utiliza EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) como agente complejante para prevenir la precipitación de cationes durante la preparación de la disolución.
2. La disolución homogénea se congela goteando sobre nitrógeno líquido con agitación constante para evitar la aglomeración de los cristales de hielo. La congelación de la disolución es instantánea manteniendo la homogeneidad y estequiometría en cada gota (Fig. 1.23b).
3. Las gotas de disolución congelada se liofilizan durante 2 días para completar el proceso de secado (Fig. 1.23c). Se utilizó un liofilizador *Scanvac Coolsafe* que trabaja a una temperatura de -110 °C y 0.06 mbar de presión.

4. El precursor deshidratado (Fig. 1.23d) se somete a un tratamiento térmico a 300 °C durante 1 h para prevenir la rehidratación y descomponer las especies orgánicas (Fig. 2.23e). Posteriormente, el precursor (Fig. 1.23f) se calcina a mayor temperatura para eliminar los residuos carbonosos y obtener la fase cristalina (Fig. 1.23g).

1.13.2. Spray pirólisis.

El spray pirólisis es una técnica que permite preparar láminas delgadas y/o recubrimientos cerámicos a partir de una disolución diluida de sales metálicas en proporciones estequiométricas que se pulveriza sobre la superficie de un sustrato caliente. Cuando las gotas de disolución entran en contacto con el sustrato, el disolvente se evapora de forma inmediata y los reactivos se descomponen térmicamente formando una capa delgada del material.

A diferencia de los métodos físicos de preparación de láminas delgadas, esta técnica es de bajo coste y sencilla. Además no requiere la utilización de sustratos de gran pureza ni de blancos (targets) a bombardear. Tampoco requiere vacío en ninguna de las etapas, lo cual es muy importante desde el punto de vista industrial (Patil 1999, López et al. 2005, Perednis y Gauckler 2005).

Los precursores empleados deben ser sustancias que descompongan a baja temperatura y no dejen residuos en la capa. Los más utilizados son nitratos, acetatos y oxalatos. Además, la disolución precursora se prepara en medio acuoso (o en un alto porcentaje de agua) para abaratar costes y evitar problemas de toxicidad. Las principales ventajas del método de spray pirólisis son:

- Dispositivo experimental sencillo y de bajo coste.
- Permite recubrir grandes superficies con buena reproducibilidad.
- La velocidad de deposición y los espesores de las capas se controla modificando la concentración de la disolución, el tipo de precursor, la temperatura, el tiempo de deposición, etc.
- Opera a temperaturas moderadas (100-500 °C), lo cual permite preparar películas sobre una gran variedad de sustratos, por ejemplo cuarzo, vidrio, materiales cerámicos, metales, etc.

- Se pueden modular la microestructura de las láminas en función de los parámetros experimentales utilizados (compactas, porosas, nanocristalinas, etc.).

En la Figura 1.24 se muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado.

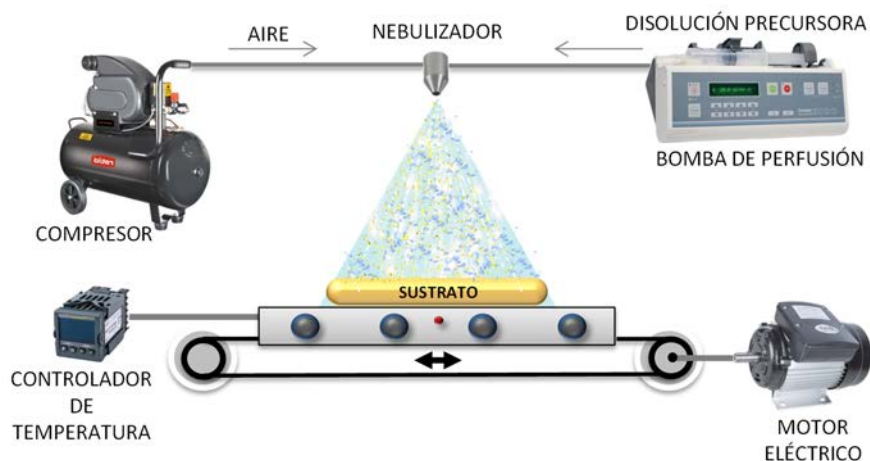


Figura 1.24. Esquema del montaje experimental del equipo de spray pirólisis.

El sustrato se coloca sobre un soporte de aluminio que transmite uniformemente el calor mediante unas resistencias eléctricas internas. La temperatura se mide con un termopar tipo K colocado debajo del sustrato y se controla con un regulador PID. La bomba de perfusión impulsa la disolución precursora hacia el nebulizador (donde se atomiza en forma de finas gotas con el aire procedente de un compresor) y, simultáneamente, el motor eléctrico mueve el sustrato para conseguir una deposición homogénea sobre grandes superficies. Por último, es importante destacar que el sistema de conducción del aire comprimido lleva acoplado un filtro antes del nebulizador para eliminar residuos de agua y aceite generados en el proceso de compresión.

La eficiencia del proceso, la calidad de las láminas y la morfología (espesor y distribución sobre el sustrato) dependen de los parámetros utilizados durante el proceso. Entre ellos destacan: la disolución precursora (naturaleza química, proporción de reactivos, concentración, presencia de aditivos, disolvente y caudal de la disolución), el proceso de nebulización (composición del gas portador, atmósfera de generación y transporte del aerosol) y el sustrato (tipo de material, temperatura, distancia sustrato-nebulizador y velocidad de enfriamiento tras la deposición). De los procesos mencionados, los más relevantes son la generación y transporte

del aerosol, la evaporación del disolvente y la descomposición del precursor. A continuación se comentan algunos de ellos con más detalle:

- **Nebulización de la disolución.** Es un parámetro crítico del sistema ya que permite controlar el tamaño y distribución de las gotas que llegan al sustrato. Una deposición ideal es aquella en la que el disolvente se evapora completamente cuando la disolución nebulizada se aproxima al sustrato. Para que esto ocurra debe haber un flujo atomizado con una distribución de tamaño de gota uniforme, una velocidad y dirección adecuadas de las gotas que alcanzan la superficie, y una distancia nebulizador-sustrato apropiada. En la preparación de láminas delgadas mediante spray pirólisis, la atomización de la disolución precursora se realiza forzando el paso del líquido (a alta velocidad) a través de una pequeña apertura (la del nebulizador) donde se reduce la presión y se aumenta la velocidad del gas, formándose gotas finas (Fig. 1.25). El gas portador suele ser aire, aunque también se pueden utilizar otros gases como dinitrógeno o argón. Generalmente se utilizan nebulizadores que producen la atomización por efecto Venturi.

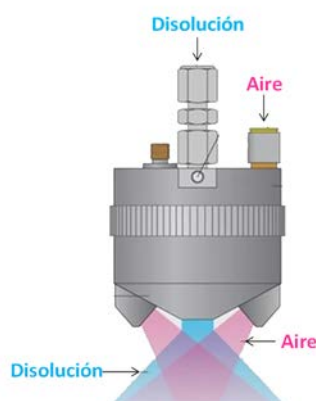


Figura 1.25. Esquema del nebulizador utilizado en la presente Tesis Doctoral.

- **Temperatura.** Una vez producida la nebulización los agregados de reactivos secos se descomponen térmicamente en la superficie del sustrato, dando lugar a la lámina delgada. La temperatura de deposición influye en la velocidad de evaporación del disolvente, en la dispersión de las gotas sobre el sustrato y en la descomposición del precursor. Al aumentar la temperatura la morfología varía desde una microestructura porosa a agrietada, lo que repercute en otras propiedades como por ejemplo las eléctricas.

- **Disolución precursora.** El disolvente, los tipos de reactivos, la concentración y los aditivos utilizados (estabilizadores, agentes complejantes, gelificantes, etc.) influyen en las propiedades físicas (densidad, viscosidad, polaridad, etc.) y químicas (hidrofilicidad, acidez, fuerza iónica, etc.) de la disolución precursora y por tanto influirán en la morfología superficial, homogeneidad del recubrimiento, etc. de la capa depositada.
- **Sustrato.** Las características del sustrato (conductividad térmica, coeficientes de expansión y ángulo de contacto con la disolución del precursor) van a influir en la morfología y calidad de las láminas.

1.13.3. Pulsed Laser Deposition (PLD).

La deposición por láser pulsado (PLD) es una técnica de deposición física de vapores que permite obtener láminas delgadas focalizando un haz de láser pulsado de alta potencia sobre la superficie de una pastilla densa (target) del material a depositar dentro de una cámara de vacío (Fig. 1.26). El material del target se vaporiza creando una pluma de plasma que se deposita como una lámina delgada sobre el sustrato que está a una determinada temperatura. Además, tanto target como el sustrato se encuentran en rotación para evitar que se produzca la ablación y la deposición en la misma zona del material.

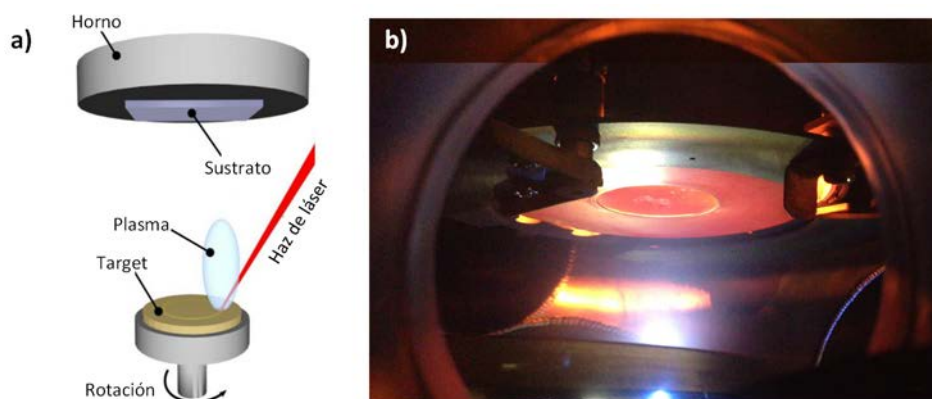


Figura 1.26. a) Esquema del funcionamiento y b) fotografía del interior de la cámara de vacío de un equipo de PLD.

Si bien la configuración básica es simple en relación a otras técnicas de deposición, el mecanismo detallado que tiene lugar es bastante complejo, incluyendo el proceso de

ablación del target, la creación de una pluma de plasma y el crecimiento cristalino de la capa (Chrisey y Hubler 1994, Boyd 1996, Ashfold *et al.* 2004, Freund y Suresh 2004, Oliva *et al.* 2012). El proceso se puede dividir en 5 etapas:

- Absorción láser en la superficie del target.
- Ablación láser del material del target y creación de una pluma de plasma.
- Dinámica del plasma.
- Deposición del material sobre el sustrato.
- Nucleación y crecimiento de la lámina delgada sobre la superficie del sustrato.

Cada uno de estos pasos son cruciales para la cristalinidad, uniformidad y estequiometría de la capa resultante. Los factores más importantes a optimizar cuando se utiliza esta técnica son el material del target, la energía de los pulsos, la distancia del target al sustrato, el tipo de gas (O_2 , N_2 , etc.) y la presión en la cámara.

En la presente Tesis Doctoral esta técnica se ha utilizado para crear heteroestructuras (materiales multilaminados) de CGO/LSC en el marco de una estancia de investigación de 3 meses de duración en el Departamento de Conversión y Almacenamiento de la Energía de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) bajo la supervisión del Prof. Nini Pryds. El equipo utilizado fue un 5" PLD system (Surface) con un láser de excímeros de KrF (Coherent Lambda Physik GmbH).

1.13.4. Difracción de rayos-X.

La difracción de rayos-X es una técnica para el estudio y análisis de materiales basada en la interacción de radiación electromagnética con la materia. Las medidas de difracción de rayos-X realizadas en la presente Tesis Doctoral se han hecho utilizando dos configuraciones diferentes:

- Bragg-Brentano (θ - 2θ ó θ - θ): los datos obtenidos se utilizan de forma rutinaria para la identificación de fases, análisis cuantitativo, determinación de tamaño de cristalito, parámetros de red y estructuras cristalinas (por ejemplo mediante el método de Rietveld). Estas medidas se realizaron indistintamente en dos difractómetros de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga: PANalytical X'Pert PRO (θ - 2θ) de alta resolución con radiación monocromática $CuK\alpha_1$ (monocromador primario tipo Johansson, Ge

(111)) y PANalytical Empyrean (θ - θ) equipado con radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ (monocromador secundario de grafito).

- Cuna de Euler (ω - 2θ): se fija la fuente y el detector en la posición de Bragg 2θ y se mueve la muestra en el ángulo ω (Fig. 1.27). Dicha configuración se utiliza en difracción de rayos-X de alta resolución (HRXRD) para estudiar las propiedades de láminas delgadas epitaxiales y para realizar dos tipos de medidas: Rocking Curve y Reciprocal Space Mapping. Estos estudios se realizaron en un difractómetro Rigaku Smartlab con una cuna de Euler de tres ejes, de la Universidad Técnica de Dinamarca, y en un Bruker D8 Discover A25 con una cuna de Euler de 5 ejes del SCAI de la Universidad de Málaga.

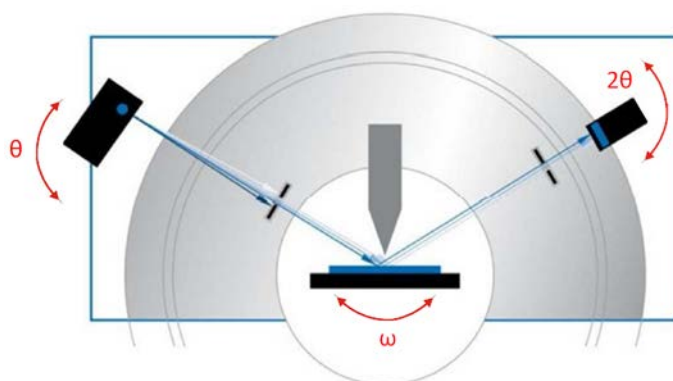


Figura 1.27. Representación de la geometría de un goniómetro con una cuna de Euler de tres ejes y de los ángulos de rotación posibles para la fuente de rayos-X, el detector y la muestra.

Rocking curve

Rocking Curve (RC) es un método que permite explorar una pequeña región del espacio recíproco para cuantificar la desviación que presenta una muestra cristalina respecto a la ley de Bragg. Para ello, esta técnica recoge el conjunto de ángulos en los que el cristal refleja una longitud de onda en torno a un pico de difracción determinado.

Antiguamente, este método se utilizaba principalmente para estudiar defectos cristalográficos como dislocaciones, distribuciones de celdas, orientaciones e inhomogeneidades. En la actualidad también se usa en el estudio de láminas delgadas y heteroestructuras para conocer los espesores de las capas, las tensiones (compresión-expansión) en las celdas cristalográficas y el grado de desajuste entre los parámetros de celda de distintos materiales (lattice mismatch) (Fig. 1.28a).

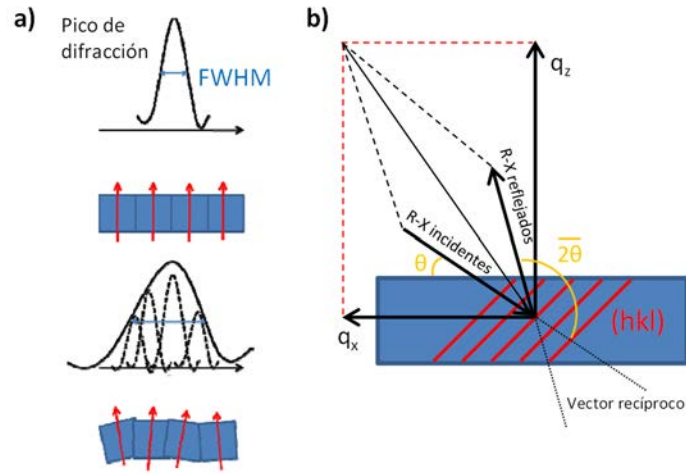


Figura 1.28. Representación de a) Rocking curve y b) Reciprocal Space Map.

Reciprocal space mapping

La calidad y la tensión de los cristales de láminas epitaxiales de materiales semiconductores se estudian mediante el mapeo del espacio recíproco de rayos-X (reciprocal space mapping, RSM) que consiste en la superposición de una serie de Rocking Curves que muestran la distribución de los rayos-X difractados en el espacio recíproco en dos dimensiones (Fig. 1.28b).

A partir de las posiciones angulares de los picos en las reflexiones asimétricas se pueden calcular los componentes del vector recíproco (q_x y q_z , paralelo y perpendicular a la superficie del material, respectivamente):

$$q_x = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen}\left(\frac{2\bar{\theta}}{2}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{2\bar{\theta}}{2} - \theta\right) \quad (\text{Ec. 1.5})$$

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen}\left(\frac{2\bar{\theta}}{2}\right) \cos\left(\frac{2\bar{\theta}}{2} - \theta\right) \quad (\text{Ec. 1.6})$$

En la reflexión asimétrica se puede calcular los parámetros de celda en el plano (in-plane, a_x) y en la dirección de crecimiento de la estructura o fuera del plano (out of plane, a_z) a partir de los componentes del vector recíproco:

$$a_x = \frac{2\pi \sqrt{h^2 + k^2}}{q_x} \quad (\text{Ec. 1.7})$$

$$a_z = \frac{2\pi \sqrt{l^2}}{q_z} \quad (\text{Ec. 1.8})$$

Al comparar los valores calculados de a_x y a_z con los parámetros de celda teóricos del material cristalino se puede detectar diferentes tipos de distorsiones que existan en estructuras cristalinas o en heteroestructuras (Tanner 1991, Fewster 1994, Bauer y Koppensteiner 1995).

1.13.5. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con haz de iones focalizados (FESEM-FIB).

El microscopio electrónico de barrido de doble haz (Dual Beam) combina las prestaciones de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) con las de un microscopio de haz de iones focalizados (Focused Ion Beam, FIB).

- El FESEM utiliza como sistema de generación de electrones un monocristal de wolframio acabado en una punta muy fina (2 nm) que consigue un gran flujo de electrones con un voltaje de extracción pequeño. De esta forma se obtiene menor dispersión de energía y una mayor resolución que en un SEM convencional.
- El FIB utiliza un haz de iones Ga^+ que, al ser 130.000 veces más pesados que los electrones, interactúan con la muestra más fuertemente con un menor nivel de penetración. El haz de iones es capaz de ionizar los átomos superficiales produciendo modificaciones de la muestra a escala nanométrica.

En la Figura 1.29 se muestra el equipo FESEM-FIB (Helios Nanolab 650) utilizado en la presente Tesis Doctoral que se encuentra ubicado en el Centro de Bioinnovación y Nanotecnología de la Universidad de Málaga.



Figura 1.29. Fotografía del microscopio Helios Nanolab 650.

Estos equipos se utilizan para la preparación de muestras ultrafinas para TEM (denominadas lamelas), reconstrucción tridimensional del volumen de una muestra y litografía electrónica e iónica.

En la presente Tesis Doctoral se han construido lamelas de diferentes heteroestructuras preparadas por PLD en la Universidad Técnica de Dinamarca. En la Figura 1.30 se muestran las etapas necesarias para la obtención de una lamela:

- a) Se deposita una capa delgada y rectangular de Pt mediante el cañón de electrones sobre la superficie de la muestra (Fig. 1.30a) para evitar problemas de amortización cuando se use el FIB y, posteriormente, se deposita una capa gruesa de Pt con el cañón de iones sobre la capa de Pt previamente depositada (Fig. 1.30b).
- b) Se realiza una devastación profunda mediante el FIB a ambos lados de la zona recubierta con Pt (Fig. 1.30c) y a continuación en los dos extremos de la lamela para poder realizar los cortes posteriores (Fig. 1.30d).
- c) Se efectúan dos cortes parciales de la lamela por uno de los extremos y por la zona inferior, pero se deja unida por el otro extremo (Fig. 1.30e).
- d) Se une una punta de Pt del micromanipulador a la lamela (mediante deposición de Pt) y posteriormente se hace otro corte en el extremo por el

que todavía permanece unida al resto del material, de forma que se consigue extraer la lamela (Fig. 1.30f).

- e) La lamela unida a la punta de platino se lleva hasta la zona donde se encuentra el soporte que se extraerá del microscopio (Fig. 1.30g) y se une a él (mediante deposición de Pt) (Fig. 1.30h).
- f) Se devastan los dos laterales de la lamela de forma progresiva y alternada hasta obtener el menor espesor posible (Fig. 1.30i). El objetivo es conseguir una lamela lo suficientemente fina para que pueda ser atravesada por un haz de electrones en el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

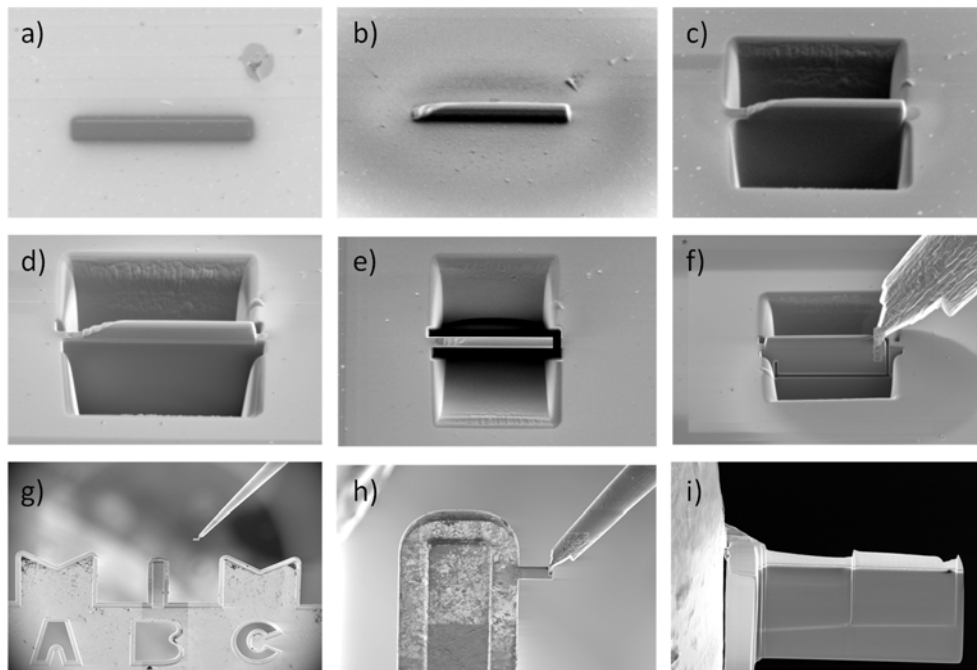


Figura 1.30. Proceso de fabricación de una lamela: a) Pt depositado con el cañón de electrones, b) Pt depositado con el cañón de iones, c) devastación a ambos lados de la zona con Pt, d) devastación en los extremos de la lamela, e) corte parcial de la lamela, f) unión de la punta del micromanipulador de Pt a la lamela, g) aproximación de la lamela al soporte, h) unión de la lamela al soporte e i) lámela unida a la rejilla del TEM.

1.13.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM) utiliza un haz de electrones que se transmite a través de una muestra muy delgada. Con esta técnica se puede realizar:

- Imagen de campo claro: formada por los electrones transmitidos que llegan a un detector convencional. Las áreas oscuras corresponden a zonas donde los electrones son absorbidos o dispersados y las claras a donde los electrones son transmitidos. Las zonas más gruesas del material aparecen más oscuras (Fig. 1.31a).
- Imagen de STEM: formada sólo por los electrones dispersados que llegan a un detector anular de alto ángulo de campo oscuro (High Angle Annular Dark Field, HAADF). Las regiones donde no hay dispersión de los electrones aparecen de color negro (Fig. 1.31b).
- Difracción de electrones (Selected Area Electron Diffraction, SAED): este modo proporciona los patrones de difracción de electrones a lo largo de diferentes ejes de zona (Fig. 1.31c).
- HAADF-EDS (High Angle Annular Dark Field- Energy Dispersive Spectroscopy): en este modo la muestra se barre con un haz de electrones focalizados con un diámetro determinado y se obtiene información sobre la composición de la muestra (Fig. 1.31d).

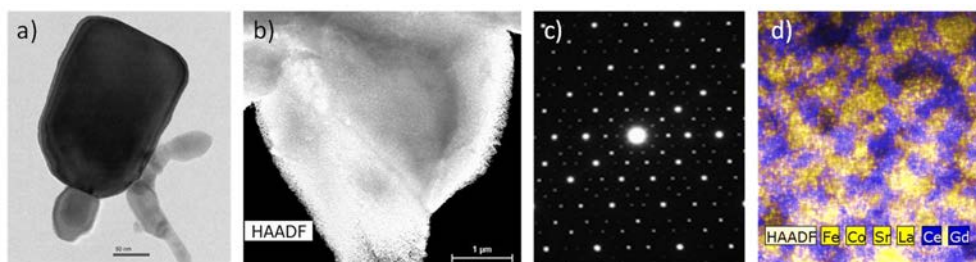


Figura 1.31. a) Imagen de campo claro, b) imagen de STEM, c) imagen de difracción de electrones e d) imagen de HAADF-EDS.

En la Fig. 1.32 se muestra el equipo Talos F200X utilizado en la presente Tesis Doctoral.



Figura 1.32. Fotografía del microscopio Talos F200X ubicado en el SCAI.

1.13.7. Medidas eléctricas.

Espectroscopía de impedancia compleja

La espectroscopía de impedancia se basa en la aplicación de un potencial sinusoidal de frecuencia variable sobre un determinado sistema electroquímico para medir la intensidad de corriente generada por esa perturbación (McDonald 1987). La impedancia del sistema, Z , está relacionada con el potencial aplicado, E , y la corriente generada, I , por la ley de Ohm:

$$E = I \cdot Z \quad (\text{Ec. 1.9})$$

El voltaje aplicado se puede escribir de la siguiente forma,

$$E(t) = E_0 \cdot \text{sen}(wt) \quad (\text{Ec. 1.10})$$

donde $E(t)$ es el voltaje en función del tiempo, E_0 la amplitud y w la frecuencia angular.

La corriente obtenida tras la aplicación del potencial se puede escribir como:

$$I(t) = I_0 \cdot \text{sen}(wt + \phi) \quad (\text{Ec. 1.11})$$

donde $I(t)$ es la corriente en función del tiempo y ϕ el desfase de la corriente respecto al potencial aplicado.

La impedancia del sistema se puede determinar como el cociente entre el potencial aplicado y la corriente generada:

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \cdot \text{sen}(wt)}{I_o \cdot \text{sen}(wt + \phi)} = Z_o e^{-j\phi} \quad (\text{Ec. 1.12})$$

La impedancia es, por tanto, una magnitud compleja que se puede expresar en su parte real e imaginaria como:

$$Z(\omega) = |Z|(\cos \phi + j \sin \phi) = Z'(w) + jZ''(w) \quad (\text{Ec. 1.13})$$

La representación de la parte imaginaria de la impedancia Z'' frente a la parte real Z' se conoce como diagramas de impedancia o Nyquist. En la Figura 1.33 se muestra un esquema de la celda electroquímica y el montaje del equipo de espectroscopía de impedancia compleja utilizado en la presente Tesis Doctoral.

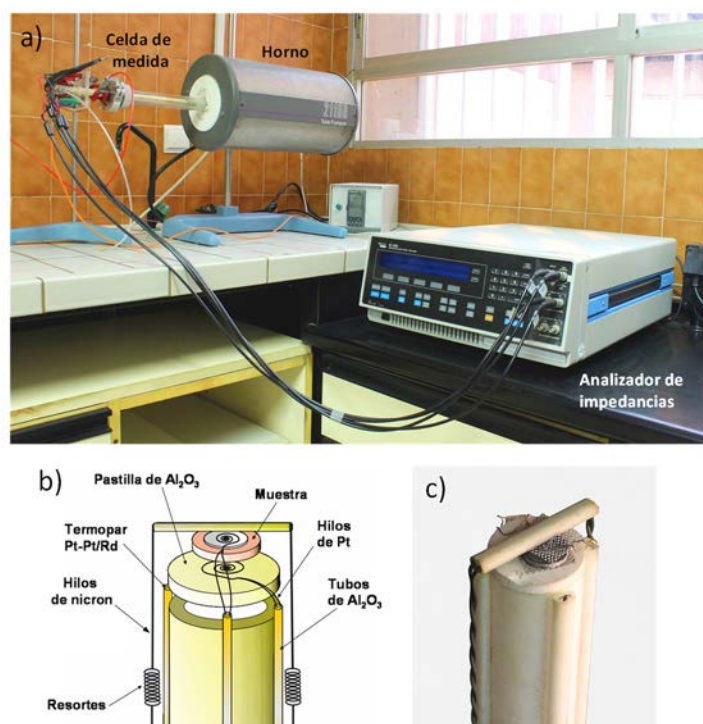


Figura 1.33. a) Fotografía del equipo de espectroscopía de impedancia compleja y b,c) esquema y fotografía de la celda electroquímica.

Ajuste con circuitos equivalentes

En materiales policristalinos, las especies conductoras deben moverse por el interior de los granos y por las diferentes interfases (bordes de grano, poros, etc.). La resistencia que se encuentran los iones en la frontera de grano es diferente al interior de grano y tienen asociada también una capacidad diferente. Esto hace que en los espectros de impedancia aparezcan diferentes contribuciones asociadas al interior de grano (bulk), a la frontera de grano (grain-boundary), a la difusión de los iones óxido y a los procesos de transferencia de carga que ocurren en la interfase electrodo/electrolito. Cada contribución se puede simular utilizando combinaciones en serie de elementos (RC) (resistencia en paralelo a un condensador), extrayéndose la resistencia y capacidad de cada proceso. La naturaleza de los distintos procesos se puede identificar a partir de sus valores de capacidad, de acuerdo a la Tabla 1.3 (Irvine *et al.* 1990).

Tabla 1.3. Valores típicos de capacidad para los diferentes procesos de un material cerámico.

Proceso	Capacidad (F cm ⁻¹)
Interior de grano	10 ⁻¹²
Fases secundarias	10 ⁻¹¹
Límite de grano	10 ⁻⁸ -10 ⁻¹¹
Interfase material/electrodo	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁷

En el caso de materiales reales, la presencia de inhomogeneidades, impurezas, gradientes de concentración y distribución de tamaños de grano conlleva a que la combinación en serie de circuitos (RC) no sea adecuada para el ajuste de los espectros de impedancia. Para tener en cuenta el comportamiento no ideal en los materiales y la depresión de los arcos de impedancia, se introduce el elemento constante de fase Q , cuya impedancia viene dada por:

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (\text{Ec. 1.14})$$

donde n toma valores en el intervalo $0 \leq n \leq 1$; y para el caso particular ($n=1$) la impedancia es equivalente a la de un condensador (Cole y Cole 1941, Albella Martín y Martínez Duart 1982). La Figura 1.34 muestra la simulación con el programa *Zview* de un espectro de impedancia en los que se varía el valor de n .

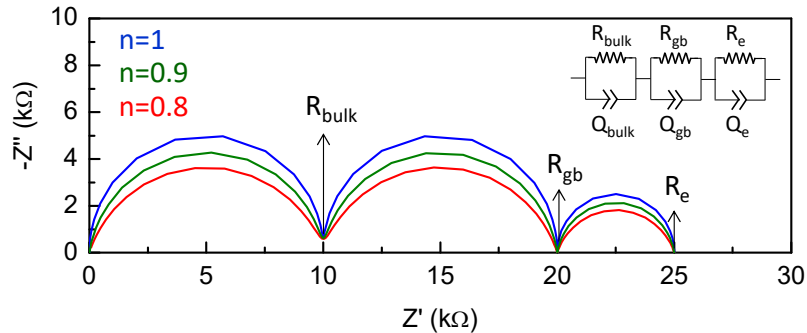


Figura 1.34. Espectros de impedancia simulados con distintos valores de n para el circuito equivalente mostrado.

Por tanto, de los espectros de impedancia se obtienen las resistencias y capacidades del interior de grano (bulk), límite de grano (grain boundary, gb) y electrodos (e) mediante un ajuste por mínimos cuadrados.

Método de Van der Pauw

En el método de Van der Pauw se utilizan cuatro contactos para determinar la conductividad de los materiales en corriente continua (*d.c.*) (Van der Pauw 1958). Se utiliza para medir la conductividad total de los electrodos y/o electrolitos que presentan una conductividad tan alta que no se pueden medir por espectroscopía de impedancias. Los materiales a medir deben tener un espesor uniforme, estar libre de huecos y tener cuatro pequeños contactos A, B, C y D, distribuidos en el perímetro de la muestra (Fig. 1.35).

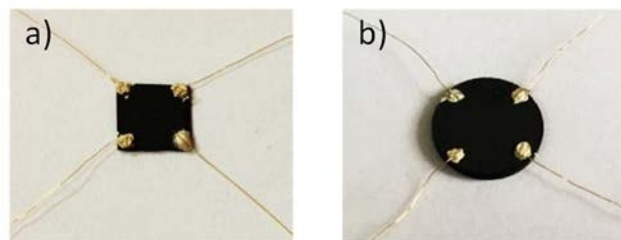


Figura 1.35. Fotografía de una capa delgada depositada sobre a) un sustrato de zafiro y b) una pastilla densa. Ambas muestras contienen cuatro contactos para medir su conductividad por el método de Van der Pauw.

En el caso particular de que los contactos estén simétricamente distribuidos, entonces: $R_{AB,CD} = R_{AC,BD}$ y la conductividad se puede obtener a partir de la siguiente relación:

$$\sigma_{dc} = \frac{\ln 2}{\pi d R_{AB,CD}} \quad (\text{Ec. 1.15})$$

donde $R_{AB,CD} = V_{AB}/I_{CD}$.

La ventaja que presenta el método de Van der Pauw para medir conductividades en continua con respecto a otros métodos de cuatro puntas, es que los contactos no tienen por qué ser puntuales. Pueden tener dimensión finita, siempre que sean mucho más pequeños que el diámetro de la muestra. Esto hace que la resistencia debida a los contacto sea despreciable, incluso a bajas temperaturas.

Resistencia de polarización en función de la presión parcial de oxígeno

La espectroscopía de impedancia proporciona información de los procesos involucrados en las reacciones de reducción del oxígeno (ORR) que tienen lugar en la interfase cátodo/electrolito. En la Figura 1.36 y en la Tabla 1.4 se ilustran y resumen los procesos más importantes que tienen lugar.

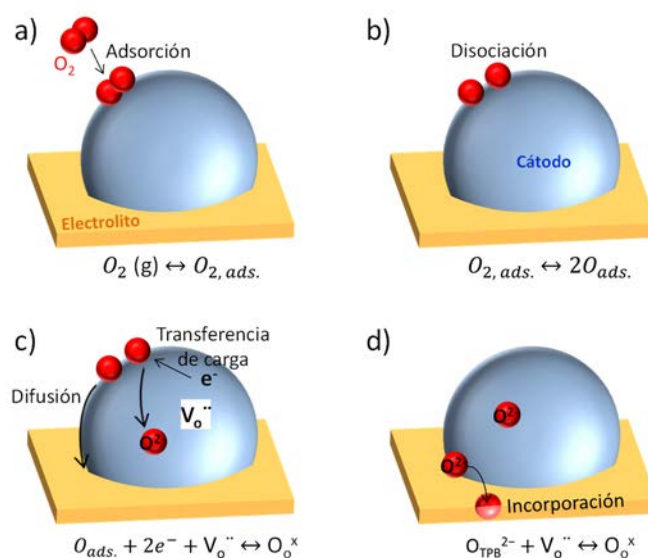


Figura 1.36. Ilustración de los diferentes mecanismos de las ORR en la interfase cátodo/electrolito.

Tabla 1.4. Resumen del orden de reacción y de las especies involucradas en el proceso de ORR.

Reacción	n	Descripción	Ref.
$O_2 (g) \rightarrow O_{2,ads}$	1	Adsorción	Takeda <i>et al.</i> 1987, Escudero <i>et al.</i> 2007
$O_{2,ads} \rightarrow 2O_{ads}$	1/2	Disociación	
$O_{2,ads} + e^- + V_o^- \rightarrow O_{o,x}$	1/4	Transferencia de carga	
$O_{2,TPB}^{2-} + V_{o,electrolito}^- \rightarrow O_{o,electrolito}^{x-}$	0	Incorporación iónica desde la TPB hasta el electrolito	Kim <i>et al.</i> 2001, Chen <i>et al.</i> 2003

En general, estos procesos dependen de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno por lo que las medidas hay que realizarlas en función de estas dos variables. La dependencia con la presión parcial de oxígeno viene dada por la siguiente ecuación:

$$R_i = R_i^0 (pO_2)^{-n} \quad (\text{Ec. 1.16})$$

donde R_i^0 es una constante y el exponente n proporciona información sobre el tipo de especies involucradas en las ORR. En general, cuando $n = 1$ significa que el proceso que está involucrado es el de adsorción del oxígeno molecular en la superficie del electrodo o la difusión de oxígeno en fase gaseosa (Fig. 1.36a), cuando $n = 1/2$ se relaciona con la disociación del oxígeno (Fig. 1.36b) y si $n = 1/4$ con la difusión del oxígeno y/o las reacciones de transferencia de carga en el electrodo (Fig. 1.36c).

Si $n = 0$ la resistencia no depende de la presión parcial de oxígeno, por lo que el proceso que está teniendo lugar es el paso de los iones óxido a las vacantes de oxígeno del electrolito (Fig. 1.36d). En la Tabla 1.4 aparecen las reacciones de los diferentes mecanismos y los procesos a los que corresponden.

Estos procesos se manifiestan experimentalmente en forma de diferentes contribuciones o arcos en los espectros de impedancia con valores de capacidad típicos de la interfase electrodo/electrolito. En la Figura 1.37 se muestra a modo de ejemplo el espectro de impedancia de una capa de LSM depositada simétricamente sobre una pastilla de YSZ por spray pirólisis y medida a 950 °C donde se observan tres procesos diferentes (#A1). La contribución que aparece a más alta frecuencia (HF) se corresponde con el proceso de transferencia de carga de los iones óxidos en la interfase electrodo/electrolito, el semicírculo a frecuencias intermedias (MF) se relaciona con la disociación de las moléculas de oxígeno adsorbidas y el de más baja frecuencia (LF) con la difusión de iones óxido hacia la interfase electrodo/electrolito.

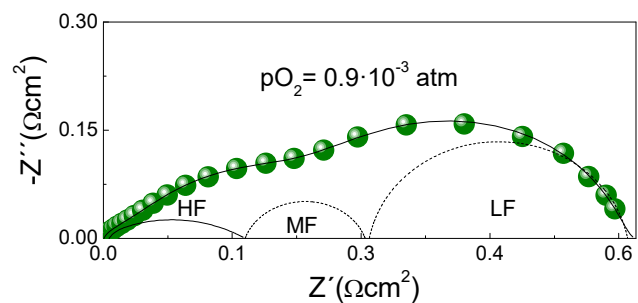


Figura 1.37. Espectro de impedancia de una capa de LSM depositada simétricamente sobre una pastilla de YSZ por spray pirólisis y medida a 950 °C.

En la presente Tesis Doctoral, las medidas de impedancia en función de la presión parcial de oxígeno se hicieron en una celda formada por una bomba electroquímica y un sensor de YSZ (Fig. 1.38). Se utilizó un analizador de impedancia Solartron 1260 FRA en el rango de frecuencias de 0.1 Hz a 1 MHz a temperaturas comprendidas entre 600 y 800 °C. La presión parcial de oxígeno se varió circulando diferentes gases (aire, O₂ y N₂) por la celda electroquímica y se fijó posteriormente aplicando una diferencia de potencial en la bomba electroquímica. La presión se monitorizó continuamente con el sensor de oxígeno.

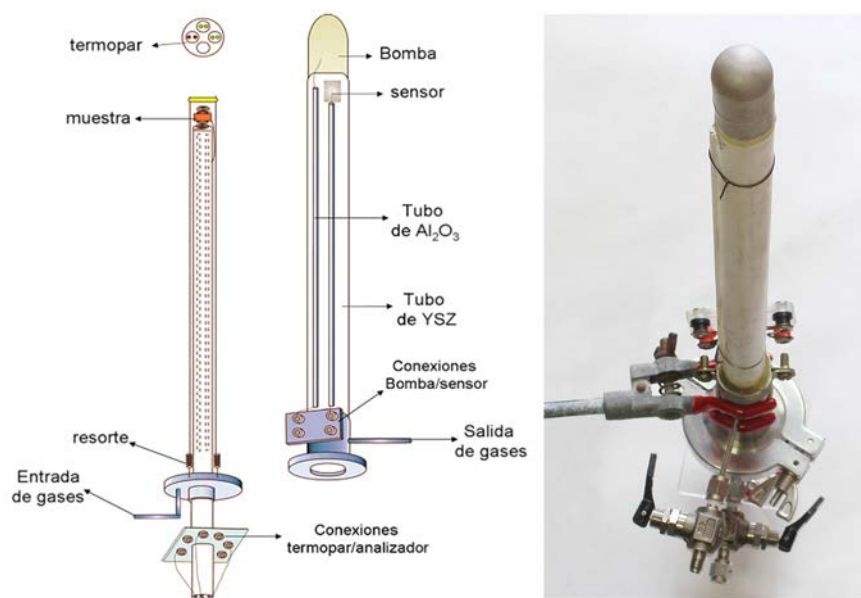


Figura 1.38. Esquema y fotografía de la celda electroquímica para las medidas de impedancia en función del pO₂.

Medidas del rendimiento de las SOFCs

En la Figura 1.39 se muestra la celda electroquímica utilizada para medir el rendimiento de las pilas en condiciones reales de operación. Las pilas se han hecho soportadas sobre el material de ánodo (Ni-YSZ o Ni-CGO) con un espesor de electrolito de 5 a 20 μm . Los materiales de cátodo se han depositado por spray pirólisis a través de una máscara de 0.2 cm^2 colocada sobre el electrolito. Una vez fabricadas las SOFCs se colocaron en el extremo de la celda y se selló el compartimento anódico usando un cemento (Ceramabond 668, Aremco) que se dejó secar a temperatura ambiente durante 2 h y después a 300 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h con una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 1 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A continuación se aplicó un adhesivo (Thinner, Aremco) y se secó a 500 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h con una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 1 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Seguidamente se fijó la temperatura de trabajo y se pasaron los gases correspondientes, aire en el lado del cátodo e H_2 (2 vol.% de H_2O) como combustible. Después de reducir el ánodo durante varias horas, se registraron las curvas de voltaje y potencia por ciclo voltametría e impedancia a diferentes temperaturas, usando un potencióstato/galvanostato/FRA (Bio-Logic VSP).

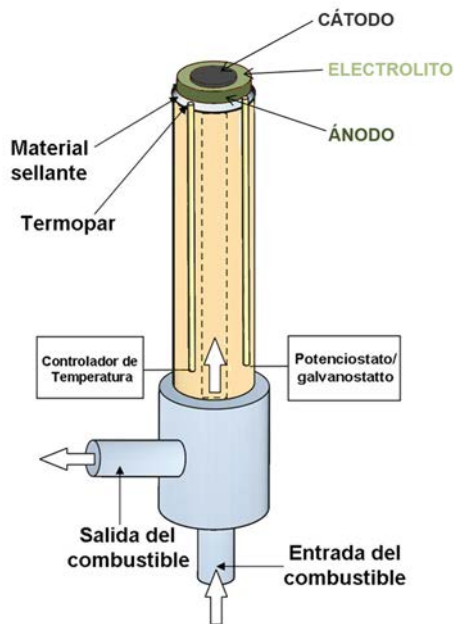


Figura 1.39. Esquema y fotografía de la celda para el estudio del rendimiento de una SOFC.



Capítulo 2



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es obtener y optimizar materiales cerámicos nanoestructurados en forma de capas para aplicaciones en SOFCs. Para ello se utilizan métodos de preparación de bajo coste que son fácilmente escalables a nivel industrial, reproducibles y que permiten recubrir grandes áreas en una única etapa de procesado, como es el caso del método de deposición por spray pirólisis. Además se desarrollan nuevas estrategias microestructurales para mejorar las propiedades de los materiales de cátodo. Los objetivos específicos más relevantes de la presente Tesis Doctoral se resumen a continuación:

1. Preparar diferentes electrodos nanoestructurados y *nanocomposites* en una única etapa mediante el método de deposición por spray pirólisis. Estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo de deposición, de sinterizado, así como la utilización de materiales formadores de poros y/o matrices porosas que permitan controlar la microestructura y propiedades electroquímicas de los mismos.

-
2. Relacionar la microestructura y estabilidad de los diferentes materiales de cátodos nanoestructurados con sus propiedades electroquímicas para la reducción del oxígeno.
 3. Mejorar la estabilidad de los materiales de cátodo, por ejemplo LSCF, frente a segregaciones superficiales o evitar su reactividad con el electrolito YSZ, mediante el recubrimiento superficial con un material protector y capas de CGO que prevengan la difusión, respectivamente. Evaluar la estabilidad de estos electrodos durante largos tiempo de operación.
 4. Fabricar y evaluar el rendimiento y la estabilidad de dispositivos SOFCs con electrodos *nanoestructurados*.
 5. Preparar heteroestructuras de CGO/LSC mediante deposición por PLD y estudiar la influencia del número de capas y su espesor sobre la conductividad.

Capítulo 3



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ARTÍCULO 1

#A1



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

Stability and performance of nanostructured $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathodes deposited by spray-pyrolysis



D. Marrero-López^{a,*}, L. dos Santos-Gómez^b, J. Canales-Vázquez^c, F. Martín^a,
J.R. Ramos-Barrado^a

^a Lab. de Materiales y Superficies, Dpto. de Física Aplicada I e Ingeniería Química, Universidad de Málaga, 29071-Málaga, Spain

^b Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Málaga, 29071-Málaga, Spain

^c Renewable Energy Research Institute, University of Castilla-La Mancha, 02071-Albacete, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 March 2014

Received in revised form 8 April 2014

Accepted 26 April 2014

Available online 4 May 2014

Keywords:

Fuel cells

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$

spray-pyrolysis

microstructure

impedance spectroscopy.

ABSTRACT

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) cathodes have been deposited by spray pyrolysis on yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytes for solid oxide fuel cell (SOFC) applications at intermediate temperatures. The morphology and electrochemical performance of the films have been investigated by scanning electron microscopy and impedance spectroscopy, respectively, in a range of annealing temperatures to evaluate the effect of the heat treatment on the properties. Furthermore, the electrode polarization has been monitored as a function of the oxygen partial pressure to identify the different limiting steps to oxygen reduction reaction. Samples annealed below 850 °C exhibited low values of area specific resistance (ASR), e.g. 0.18 Ωcm^2 at 750 °C. The reduction of the triple phase boundary sites due to grain growth above 850 °C causes a significant loss of the cathode performance. The relationship between annealing temperature, morphology and performance of the films has been investigated.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Dpto. de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficies (Unidad Asociada al C.S.I.C.), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071-Málaga, Spain. Tel.: +34 952137057; fax: +34 952132382.

E-mail addresses: damarre@uma.es, marrero@uma.es (D. Marrero-López).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.154>
0013-4686/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ARTÍCULO 2
#A2



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc



Full Length Article

LSCF-CGO nanocomposite cathodes deposited in a single step by spray-pyrolysis



L. dos Santos-Gómez^a, J.M. Porras-Vázquez^a, E.R. Losilla^a, F. Martín^b, J.R. Ramos-Barrado^b,
D. Marrero-López^{b,*}

^a Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, 29071-Málaga, Spain

^b Universidad de Málaga, Departamento de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficie, 29071-Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Solid oxide fuel cells
Composite cathode
 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$
 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$
Spray-pyrolysis

ABSTRACT

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSCF-CGO) nanostructured cathodes with different LSCF-content are prepared in a single step by spray-pyrolysis deposition, simplifying notably the fabrication process compared to the traditional methods. The phase formation, structure, microstructure and electrochemical properties of the cathodes are investigated as a function of the CGO-content and the temperature by using X-ray diffraction, electron microscopy and impedance spectroscopy. The addition of CGO to LSCF limits the grain growth, giving rise to fine particles of approximately 30 nm of diameter after sintering at 800 °C. A small particle size of 50 nm is retained even after sintering at 1000 °C. However, the polarization resistance, determined by impedance spectroscopy, is not significantly improved with the CGO-addition. The performance of these nanocomposite electrodes, investigated in NiO–CGO anode-supported cells, shows an improved power density of 0.9 Wcm^{-2} at 650 °C, compared to 0.56 Wcm^{-2} for a conventional screen-printed cathode.

* Corresponding author at: Present address: Dpto. de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficies, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071-Málaga, Spain.

E-mail address: marrero@uma.es (D. Marrero-López).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.010>

Received 27 July 2017; Received in revised form 4 October 2017; Accepted 4 October 2017

Available online 05 October 2017

0955-2219/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ARTÍCULO 3

#A3

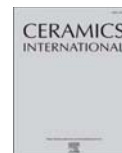


UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Highly efficient $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ nanocomposite cathodes for solid oxide fuel cells



L. dos Santos-Gómez^a, J. Zamudio-García^a, J.M. Porras-Vázquez^a, E.R. Losilla^a,
D. Marrero-López^{b,*}

^a Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, 29071 Málaga, Spain

^b Universidad de Málaga, Departamento de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficie, 29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Solid Oxide Fuel Cells
 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$
 CeO_2
Spray-pyrolysis

ABSTRACT

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSM-CGO) nanostructured cathodes are successfully prepared in a single process by a chemical spray-pyrolysis deposition method. The cathode is composed of nanometric particles of approximately 15 nm of diameter, providing high triple-phase boundary sites for the oxygen reduction reactions. A low polarization resistance of $0.046 \Omega \text{ cm}^2$ is obtained at 700 °C, which is comparable to the most efficient cobaltite-based perovskite cathodes. A NiO-YSZ anode supported fuel cell with the nanostructured cathode generates a power output of 1.4 W cm^{-2} at 800 °C, significantly higher than 0.75 W cm^{-2} for a cell with conventional LSM-CGO cathode. The results suggest that this is a promising strategy to achieve high efficiency electrodes for Solid Oxide Fuel Cells in a single preparation step, simplifying notably the fabrication process compared to traditional methods.

* Corresponding author.

E-mail address: marrero@uma.es (D. Marrero-López).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.089>

Received 7 November 2017; Received in revised form 12 December 2017; Accepted 12 December 2017

Available online 15 December 2017

0272-8842/ © 2017 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ARTÍCULO 4

#A4



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Novel Microstructural Strategies To Enhance the Electrochemical Performance of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ Cathodes

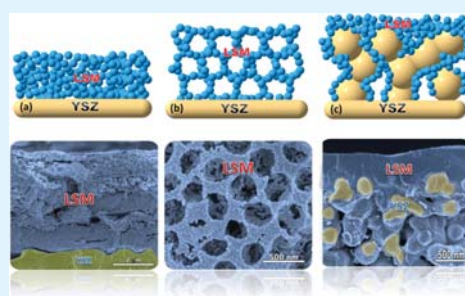
L. dos Santos-Gómez,[†] E. R. Losilla,[†] F. Martín,[‡] J. R. Ramos-Barrado,[‡] and D. Marrero-López^{*,†,‡,§}

[†]Departamento de Química Inorgánica and [‡]Departamento de Física Aplicada I e Ingeniería Química, Laboratorio de Materiales y Superficie, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: Novel strategies based on spray-pyrolysis deposition are proposed to increase the triple-phase boundary (TPB) of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) cathodes in contact with yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte: (i) nanocrystalline LSM films deposited on as-prepared YSZ surface; (ii) the addition of poly(methyl methacrylate) microspheres as pore formers to further increase the porosity of the film cathodes; and (iii) the deposition of LSM by spray pyrolysis on backbones of $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ), $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO), and $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (BYO) previously fixed onto the YSZ. This last method is an alternative to the classical infiltration process with several advantages for large-scale manufacturing of planar solid oxide fuel cells (SOFCs), including easier industrial implementation, shorter preparation time, and low cost. The morphology and electrochemical performance of the electrodes are investigated by scanning electron microscopy and impedance spectroscopy. Very low values of area specific resistance are obtained, ranging from $1.4 \Omega\text{-cm}^2$ for LSM films deposited on as-prepared YSZ surface to $0.06 \Omega\text{-cm}^2$ for LSM deposited onto BYO backbone at a measured temperature of 650°C . These electrodes exhibit high performance even after annealing at 950°C , making them potentially suitable for applications in SOFCs at intermediate temperatures.

KEYWORDS: fuel cells, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ spray pyrolysis, microstructure, impedance spectroscopy



Received: January 9, 2015

Accepted: March 20, 2015

Published: March 20, 2015



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ARTÍCULO 5

#A5



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Power Sources

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpowsour



An easy and innovative method based on spray-pyrolysis deposition to obtain high efficiency cathodes for Solid Oxide Fuel Cells



L. dos Santos-Gómez^a, J.M. Porras-Vázquez^a, F. Martín^b, J.R. Ramos-Barrado^b, E.R. Losilla^a, D. Marrero-López^{b,*}

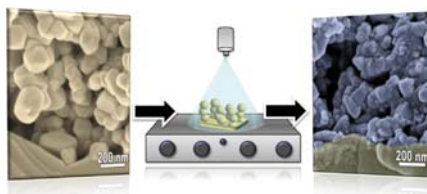
^a Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, 29071 Málaga, Spain

^b Universidad de Málaga, Departamento de Física Aplicada I e Ingeniería Química, Laboratorio de Materiales y Superficie, 29071 Málaga, Spain

HIGHLIGHTS

- Electrode preparation method based on spray-pyrolysis deposition on a porous scaffold.
- Polarization resistances as low as $0.07 \Omega \text{ cm}^2$ were obtained at 600°C .
- The electrodes exhibited high conductivity.
- Simple and reproducible method for implementation at industrial scale.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 October 2015

Received in revised form

6 April 2016

Accepted 7 April 2016

Available online 15 April 2016

Keywords:

Solid Oxide Fuel Cells

Cathodes

Spray-pyrolysis

Polarization resistance

ABSTRACT

A novel electrode preparation method based on the spray-pyrolysis deposition of metal nitrate solutions onto a porous electrolyte scaffold is proposed. This method has been proved with different cathode materials, usually used in Solid Oxide Fuel Cells, such as $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.8$ and 1). The electrode microstructure is composed by two layers; the inner layer is a porous electrolyte scaffold homogeneously coated by cathode nanoparticles, providing an increased number of triple phase boundary sites for oxygen reduction, whereas, the top layer is formed by only cathode nanoparticles and acts mainly as a current collector. Polarization resistance values as low as 0.07 and $1.0 \Omega \text{ cm}^2$ at 600 and 450°C , respectively, are obtained at open circuit voltage. This alternative approach has several advantages with respect to the traditional wet infiltration method for large area electrode fabrication, such as higher reproducibility, shorter preparation time in a single thermal deposition step, and easy implementation at industrial scale as a continuous process.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author. Dpto. de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficies, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain. Tel.: +34 952137057; fax: +34 952132382.

E-mail address: damarre@uma.es (D. Marrero-López).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.034>

0378-7753/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ARTÍCULO 6

#A6



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 7896

Improving the efficiency of layered perovskite cathodes by microstructural optimization†

L. dos Santos-Gómez,^a J. M. Porras-Vázquez,^a E. R. Losilla^{ID}^a and D. Marrero-López^{ID}^{*b}

Low-temperature solid oxide fuel cells require the use of cathodes with improved performance. In this context, microstructural optimization is fundamental in order to obtain more efficient and stable materials. However, most of the current fabrication techniques involve multiple steps and therefore they are not suitable for industrial applications. This report describes alternative strategies to prepare PrBaCo₂O_{5+δ} (PBC) cathodes by using a simple and economic spray-pyrolysis deposition (SP) method. Three different electrode configurations have been tested: (i) PBC prepared by spray-pyrolysis on dense CGO pellets, (ii) PBC deposited onto porous CGO backbone layers and (iii) submicrometric PBC powders prepared from freeze-dried precursors and deposited by a screen-printing process. The second approach is an alternative to the traditional wet infiltration method with a number of advantages, such as a shorter preparation time and simplicity of implementation at industrial scale. Reduced values of polarization resistance (R_p) are obtained at 600 °C, 0.027 Ω cm² for SP electrodes on porous CGO backbones, in comparison to 0.22 Ω cm² for submicrometric powder cathodes by screen-printing. Moreover, SP electrodes demonstrate improved stability with stable R_p values at 650 °C over time. A Ni–CGO anode-supported cell with an SP cathode achieves a remarkable peak power density of 0.95 W cm⁻² at 600 °C in comparison to 0.6 W cm⁻² for the cell with a screen-printed cathode.

Received 20th December 2016
Accepted 26th March 2017

DOI: 10.1039/c6ta10946b

rsc.li/materials-a

^aUniversidad de Málaga, Dpto. de Química Inorgánica, 29071-Málaga, Spain

^bUniversidad de Málaga, Dpto. de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficies (Unidad Asociada al C.S.I.C.), 29071-Málaga, Spain. E-mail: marrero@uma.es

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6ta10946b



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ARTÍCULO 7
#A7



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc



Original Article

Durability and performance of CGO barriers and LSCF cathode deposited by spray-pyrolysis



L. dos Santos-Gómez^a, J. Hurtado^b, J.M. Porrás-Vázquez^a, E.R. Losilla^a, D. Marrero-López^{b,*}

^a Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, 29071, Málaga, Spain

^b Universidad de Málaga, Departamento de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficie, 29071, Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Solid oxide fuel cells
 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-8}$
 $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$
 CeO_2
Spray-pyrolysis

ABSTRACT

$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) protective layers are prepared by two different methods to prevent the reaction between the $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) electrolyte and the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-8}$ (LSCF) cathode. In the first method, the CGO layers are deposited by an airbrushing technique from an ink containing CGO particles without and with cobalt as sintering aids. The second strategy consists in preparing both a dense CGO barrier layer and a porous LSCF cathode by spray-pyrolysis deposition, in order to further reduce the fabrication temperature and minimize the reaction between the cell components. The samples prepared by spray-pyrolysis exhibit better performance and durability than those obtained by conventional sintering methods. The results suggest that the interfacial reactivity between YSZ and LSCF as well as the Sr-enrichment at the cathode surface can be avoided by using low-temperature fabrication methods and by operating at temperatures lower than 650 °C.

* Corresponding author. Present address: Dpto. de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficies, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071-Málaga, Spain.

E-mail address: marrero@uma.es (D. Marrero-López).

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.024>

Received 12 January 2018; Received in revised form 12 March 2018; Accepted 16 March 2018

Available online 19 March 2018

0955-2219/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ARTÍCULO 8

#A8



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Power Sources

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpowsour

Stability and performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ nanostructured cathodes with $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ surface coating



L. dos Santos-Gómez^a, J.M. Porrás-Vázquez^a, E.R. Losilla^a, F. Martín^b,
J.R. Ramos-Barrado^b, D. Marrero-López^{b,*}

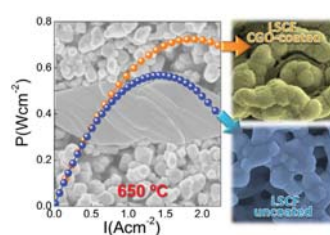
^a Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, 29071 Málaga, Spain

^b Universidad de Málaga, Departamento de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficie, 29071 Málaga, Spain

HIGHLIGHTS

- LSCF-CGO cathodes are coated with CGO particles by spray-pyrolysis.
- The CGO-coated cathodes show better stability after long-term annealing.
- The CGO-coated cathodes exhibit lower polarization resistance.
- High power density of 0.72 Wcm^{-2} are achieved at $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 November 2016

Received in revised form

11 February 2017

Accepted 13 February 2017

Keywords:

Solid Oxide Fuel Cells
Cathodes

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
Spray-pyrolysis

ABSTRACT

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ is considered as one of the most promising cathodes for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) operating at intermediate temperatures, however, its performance degrades significantly over time mainly due to phase segregations on the surface. In this work, the surface of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (LSCF-CGO) nanostructured cathode is coated with CGO particles via a simple and economic spray-pyrolysis deposition process. The electrode polarization resistance (R_p) and the microstructure evolution of the uncoated and CGO-coated cathodes are investigated by impedance spectroscopy and scanning electron microscopy, respectively. The CGO-coated cathodes exhibit improved stability and performance, with R_p values varying from 0.27 to $0.30 \Omega\text{cm}^2$ at an annealing temperature of $600 \text{ }^\circ\text{C}$ for 400 h . On the contrary, the uncoated cathode shows a faster degradation rate, with a continuous increase of R_p from 2.8 to $8.5 \Omega\text{cm}^2$. Above $800 \text{ }^\circ\text{C}$, the particle coarsening of the CGO layer results in a significant increase of R_p over time, reaching steady values of $0.04 \Omega\text{m}^2$ at $800 \text{ }^\circ\text{C}$. An anode-supported cell with the CGO-coated cathode shows a remarkable power density of 0.72 Wcm^{-2} at $650 \text{ }^\circ\text{C}$ in comparison to 0.56 Wcm^{-2} for the cell with uncoated cathode.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author. Present address: Dpto. de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficies, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain.

E-mail address: marrero@uma.es (D. Marrero-López).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.045>
0378-7753/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ARTÍCULO 9

#A9

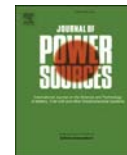


UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Power Sources

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpowsour

Symmetric electrodes for solid oxide fuel cells based on Zr-doped SrFeO_{3-δ}

L. dos Santos-Gómez^a, J.M. Compañ^a, S. Bruque^a, E.R. Losilla^a, D. Marrero-López^{b,*}^a Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, 29071 Málaga, Spain^b Universidad de Málaga, Departamento de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficie, 29071 Málaga, Spain

HIGHLIGHTS

- SrFe_{1-x}Zr_xO_{3-δ} as both cathode and anode for SOFCs.
- The redox stability of SrFe_{1-x}Zr_xO_{3-δ} improves with increasing Zr-content.
- SrFe_{0.75}Zr_{0.25}O_{3-δ} exhibits ASR values of 0.1 Ω cm² in air and 0.17 Ω cm² in 5% H₂-Ar at 750 °C.
- A power density of 425 mW cm⁻² at 800 °C is obtained with a thick LSGM electrolyte.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 November 2014
 Received in revised form
 18 December 2014
 Accepted 7 January 2015
 Available online 7 January 2015

Keywords:

Solid oxide fuel cells
 Cathode
 Anode
 SrFeO_{3-δ}

ABSTRACT

SrFe_{1-x}Zr_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.35) compounds have been investigated as potential symmetric electrode materials for solid oxide fuel cells (SOFCs). The crystal structure changes from orthorhombic to cubic perovskite when iron is partially replaced by Zr⁴⁺. The compounds with Zr-content x ≥ 0.1 are structurally stable under reducing atmospheres up to 800 °C. The oxygen nonstoichiometry and thermal expansion coefficients of the compounds are determined by thermogravimetric analysis and high temperature X-ray diffraction respectively, and both decrease with increasing Zr-content, indicating that Zr⁴⁺ improves the redox stability of SrFeO_{3-δ}. Total conductivity and area specific resistance (ASR) are determined in air and 5% H₂-Ar. SrFe_{0.75}Zr_{0.25}O_{3-δ} exhibits ASR values as low as 0.1 and 0.17 Ω cm² in air and 5% H₂-Ar at 750 °C respectively. The performance of these compounds as both cathode and anode materials is tested in a single cell with 400 μm-thick La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (LSGM) electrolyte, reaching a maximum power density of 425 mW cm⁻² at 800 °C.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author. Present address: Dpto. de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficies (Unidad Asociada al C.S.I.C.), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain.
 E-mail address: damarre@uma.es (D. Marrero-López).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.043>
 0378-7753/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ARTÍCULO 10
#A10



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Cite this: *RSC Adv.*, 2015, 5, 107889

Ti-doped SrFeO₃ nanostructured electrodes for symmetric solid oxide fuel cells†

L. dos Santos-Gómez,^a J. M. Porras-Vázquez,^a E. R. Losilla^a and D. Marrero-López^{*b}

Nanostructured electrodes of Sr_{0.98}Fe_{1-x}Ti_xO_{3-δ} are evaluated as both cathode and anode for solid oxide fuel cells. The electrodes are prepared by a low-cost and simple procedure based on spray-pyrolysis deposition on a porous Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} (CGO) layer. A homogenous coating layer of electrode catalyst nanoparticles is formed on the CGO backbone surface in a single deposition-firing step. Sr_{0.98}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-δ} (SFT_{0.2}) exhibits high efficiency operating as both cathode and anode with polarization resistance values of 0.1 Ω cm² in air and 0.07 Ω cm² in humidified H₂ at 700 °C. An electrolyte supported cell with 300 μm thick La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} electrolyte and SFT_{0.2} symmetric electrodes shows maximum power densities of 700 and 140 mW cm⁻² at 800 and 600 °C, respectively.

Received 10th November 2015

Accepted 12th December 2015

DOI: 10.1039/c5ra23771h

www.rsc.org/advances^aUniversidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, 29071-Málaga, Spain^bUniversidad de Málaga, Departamento de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficie, 29071-Málaga, Spain. E-mail: marrero@uma.es

† Electronic supplementary information (ESI) available: XRD patterns of the materials prepared from different precursors; unit cell volume variation; Rietveld plot; SEM micrograph of the electrode prepared by freeze-drying precursor; cross-sectional micrograph of the symmetrical fuel cell. See DOI: 10.1039/c5ra23771h





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ARTÍCULO 11

#A11



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Journal Name

ARTICLE

Chemical and electrical stability of (La,Sr)CoO_{3-δ} in (La,Sr)CoO_{3-δ}/(Ce, Gd)O_{2-δ} heterostructures

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Lucía dos Santos-Gómez^{a,b,*}, Simone Sanna^a, Poul Norby^a, Nini Pryds^a, Enrique R. Losilla^b, David Marrero-López^c and Vincenzo Esposito^{a,*}

A modulated coherent (La,Sr)CoO_{3-δ}/(Ce,Gd)O_{2-δ} heterostructure is characterized for the first time for its electronic and chemical properties: 2D-multilayer architectures are deposited on NdGaO₃ (110) single crystal substrate by pulsed laser deposition, resulting in epitaxial structures with in-plane lattice rotation that, through interfaces, induces mutual structural rearrangements. Our results show that (La,Sr)CoO_{3-δ} thin films are chemically unstable, when directly annealed in air (600 °C) and electrical cyclic stress-test. Conversely, improved stability is achieved for the heterostructure confining the LSC layers. The electrical and electrochemical properties of the heterostructures show unexpected features with dominant electronic contributions, fast conductivity and mixed ionic-electronic properties, depending on the number of interfaces and the nano-scaled layers.

^a Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark, DTU Risø Campus, DK-4000 Roskilde, Denmark.

^b Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, 29071-Málaga, Spain.

^c Universidad de Málaga, Departamento de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficie, 29071-Málaga, Spain.

* Corresponding authors: vies@dtu.dk, lucia_2_santos@uma.es

Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/x0xx00000x





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 4



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se discuten los resultados más relevantes obtenidos en la presente Tesis Doctoral. En primer lugar se estudia la influencia de los parámetros de deposición del spray pirólisis sobre la microestructura y las propiedades de los electrodos. A continuación se presentan diferentes estrategias para mejorar la eficiencia y la estabilidad de los materiales de cátodo y electrodos simétricos. Finalmente se muestran los resultados obtenidos para materiales heteroestructurados preparados por PLD y el trabajo que se está desarrollando actualmente.

4.1. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN DEL SPRAY PIRÓLISIS EN LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES DE CÁTODO NANOESTRUCTURADOS.

En esta primera sección se estudia cómo afectan las condiciones de deposición del spray pirólisis a la microestructura y a las propiedades electroquímicas de diferentes

materiales de cátodo. A continuación se discuten algunos de los parámetros más importantes.

4.1.1. Influencia de la temperatura de deposición.

El primer material de cátodo que se preparó por el método de spray pirólisis fue el $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF_{0.2}) (Marrero-López *et al.* 2014). Se depositaron láminas delgadas de dicho compuesto sobre sustratos de cuarzo y pastillas de CGO a partir de una disolución precursora diluida de los correspondientes nitratos metálicos, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (0.02 mol L^{-1}) con el objetivo de estudiar la microestructura y las propiedades eléctricas en función de la temperatura de deposición (200-450 °C). Los materiales depositados son amorfos y cristalizan con estructura perovskita después de tratar en un horno a 650 °C.

El LSCF_{0.2}, cuando se sintetiza por métodos convencionales, presenta una transición de fase de romboédrica (grupo espacial *R-3c*) a cúbica (grupo espacial *Pm-3m*) a 500 °C (Wang *et al.* 2003). Sin embargo, los estudios de difracción de rayos-X confirman que todos los materiales preparados por spray pirólisis, independientemente de la temperatura de deposición, cristalizan con estructura cúbica. Esto se debe a que con esta metodología se obtienen compuestos con un tamaño de partícula nanométrico que estabilizan el polimorfo cúbico de mayor simetría.

La morfología de las capas experimenta importantes cambios según la temperatura de deposición (Fig. 4.1). Las capas depositadas a baja temperatura (250 °C) presentan una microestructura muy porosa en un espesor aproximado de 3 μm debido a que los precursores no pirolizan completamente al entrar en contacto con el sustrato, quedando restos del mismo que se eliminan en el tratamiento térmico posterior (Fig. 4.1a). A temperaturas intermedias (350 °C) se obtienen láminas más compactas y delgadas ($\sim 1 \mu\text{m}$) pero parcialmente agrietadas como consecuencia del proceso de sinterización (Fig. 4.1b). A mayor temperatura (450 °C) hay una mayor dispersión de las gotas de la disolución precursora llegando al sustrato con menor cantidad de disolvente y se forman láminas mucho más finas (0.25 μm) y densas que en los casos anteriores (Fig. 4.1c).

La temperatura de deposición también afecta al tamaño de partícula. En general, cuanto más alta es la temperatura de deposición menor es el tamaño de partícula, por ejemplo, el compuesto LSCF_{0.2} presenta un tamaño de grano medio de 55, 45 y 30 nm cuando la temperatura de deposición es de 250, 350 y 450 °C, respectivamente. Este

hecho se asocia a la rápida evaporación del disolvente que evita la difusión y el crecimiento de las partículas.

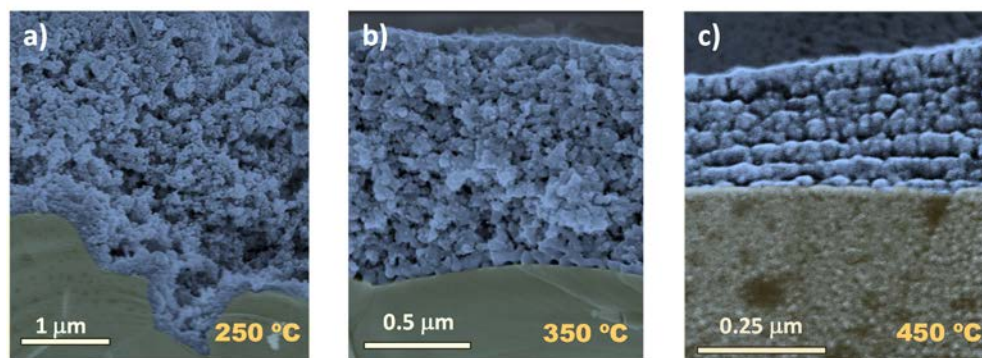


Figura 4.1. Imágenes de SEM de la morfología de los cátodos de $\text{LSCF}_{0.2}$ preparados por spray pirólisis sobre pastillas de CGO a diferentes temperaturas de deposición: a) 250, b) 350 y c) 450 °C.

Un aspecto importante a destacar en estos electrodos nanoestructurados es su estabilidad a altas temperaturas de operación. Las capas preparadas a mayor temperatura de deposición presentan un mayor aumento de la resistencia de polarización; por ejemplo, para la muestra depositada a 450 °C la resistencia de polarización aumenta de 0.06 a 0.6 $\Omega \text{ cm}^2$ a 650 °C, que se asocia a un importante aumento del tamaño de partícula de 30 a 78 nm y a la concomitante reducción de la porosidad. En cambio la muestra depositada a 250 °C presenta una menor variación del tamaño de partícula con la temperatura, tan solo de 55 a 61 nm, y en consecuencia, un menor aumento de la resistencia de polarización, de 0.06 a 0.10 $\Omega \text{ cm}^2$. Estos resultados indican que los electrodos preparados por spray pirólisis a menor temperatura y con mayor porosidad son más estables a altas temperaturas de operación.

4.1.2. Influencia del tiempo de deposición.

Se analizó la influencia del tiempo de deposición en la microestructura de las capas de LSM preparadas por spray pirólisis sobre sustratos de cuarzo¹. Para ello se preparó una disolución a partir de los correspondientes nitratos metálicos que se depositó a 350 °C durante distintos tiempos (15, 30 y 60 minutos).

¹ Se utilizaron sustratos de cuarzo de aproximadamente 2x3 cm².

Las muestras se observaron con un microscopio óptico comprobándose que las capas son homogéneas y que la única diferencia apreciable entre ellas es la rugosidad superficial, la cual aumenta a medida que se incrementa el tiempo de deposición debido a que se deposita una mayor cantidad de material (Fig. 4.2).

Para aplicaciones en dispositivos SOFCs conviene que el espesor de las capas sea uniforme pero no muy delgado. Los espesores que se consiguen cuando el tiempo de deposición varía entre 15 y 60 minutos son de 1 a 5 μm , respectivamente. En nuestro caso los mejores resultados se obtuvieron con un tiempo de deposición de 60 minutos.

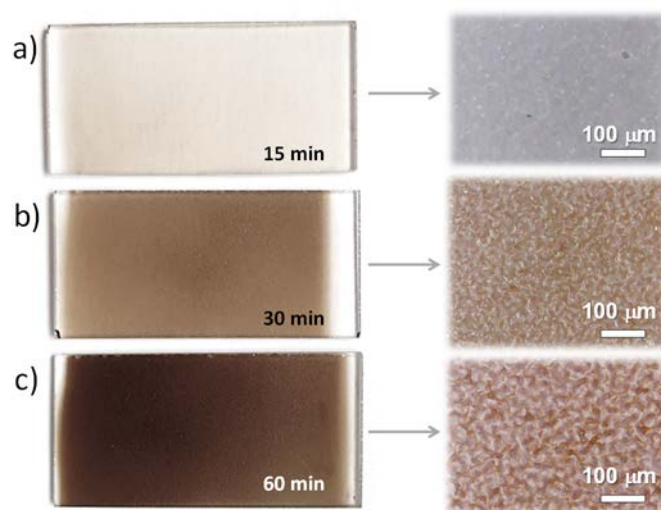


Figura 4.2. Imágenes de las capas de LSM preparadas a distintos tiempos de deposición: a) 15, b) 30 y c) 60 min obtenidas mediante un microscopio óptico.

4.1.3. Influencia de la temperatura de sinterización (#A1).

Para estudiar la influencia de este factor se depositaron capas de LSM simétricamente sobre pastillas de YSZ a 250 °C y se sinterizaron a 500, 650, 750, 850, 950 y 1050 °C. Todas las capas quedaron bien adheridas al sustrato, independientemente de la temperatura de sinterización utilizada.

Estructura y microestructura

Las muestras depositadas a 250 °C son amorfas y empiezan a cristalizar a temperaturas superiores a 500 °C, observándose junto a la fase principal otras secundarias de SrCO₃ y La₂O₃. Es necesario calentar hasta 750 °C para conseguir muestras monofásicas (Fig. 4.3a). Los análisis de Rietveld indican que las capas de LSM cristalizan con estructura romboédrica (grupo espacial *R-3c*) (Fig. 4.3b), lo cual coincide con los datos publicados en bibliografía para muestras policristalinas similares (Dhahri *et al.* 2005). La cristalinidad de las muestras mejora al aumentar la temperatura de sinterización, manteniéndose la estructura romboédrica en todo el rango de temperaturas estudiado.

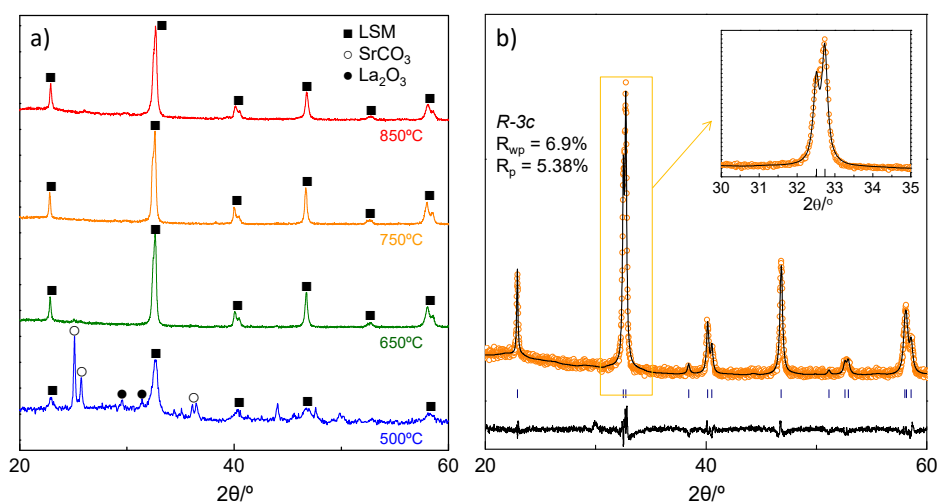


Figura 4.3. a) Difractogramas de rayos-X de las capas de LSM depositadas sobre un sustrato de cuarzo por spray pirólisis a 250 °C y sinterizada entre 500 y 850 °C durante 4 h y b) difractograma de la capa sinterizada a 750 °C analizado por el método de Rietveld.

Las imágenes HRTEM confirman que las láminas sinterizadas a 750 °C están formadas por aglomerados de nanopartículas de 20-40 nm de diámetro que cristalizan en una estructura romboédrica (Fig. 4.4).

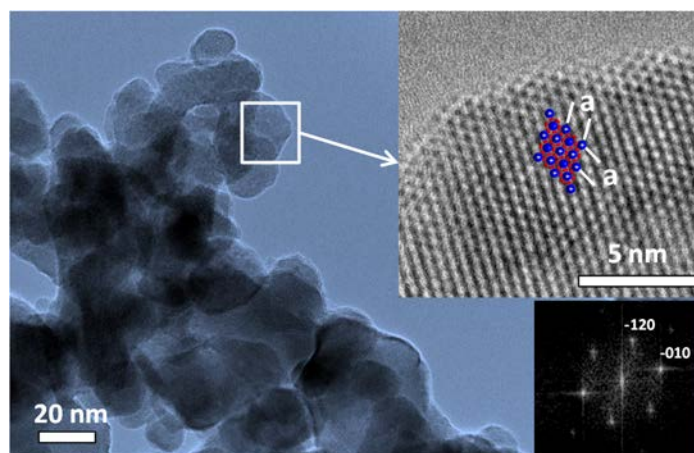


Figura 4.4. Imagen HRTEM del LSM sinterizado a 750 °C en la que se comprueba que las distancias interplanares se corresponden con una estructura romboédrica (grupo espacial $R-3c$).

En la Figura 4.5 se muestra la evolución del tamaño de grano con la temperatura de sinterización. El tamaño de partícula aumenta de 49.5 nm a 750 °C a 235 nm a 1050 °C. En todos los casos el tamaño de grano obtenido es más pequeño que el del LSM comercial (500 nm).

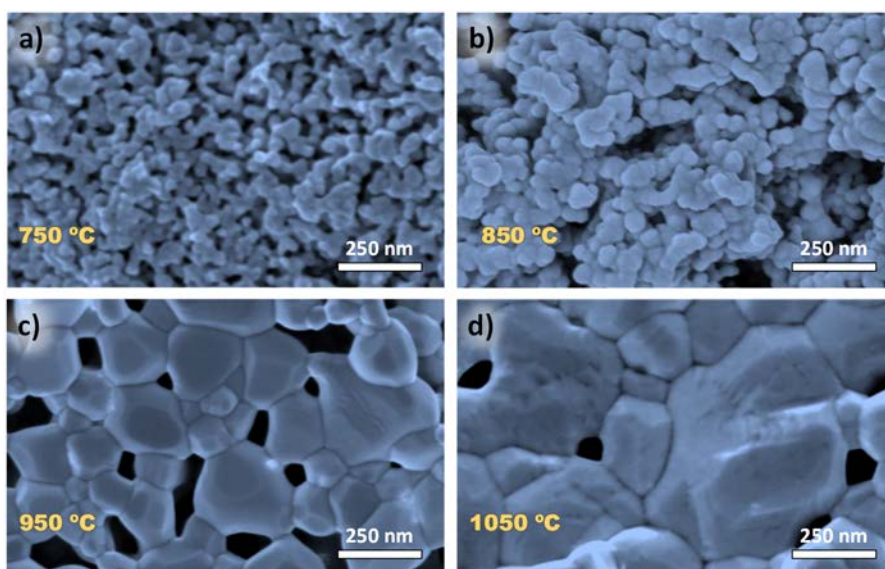


Figura 4.5. Imágenes SEM de los cátodos de LSM sinterizados a: a) 750, b) 850, c) 950 °C y d) 1050 °C.

Las muestras calcinadas por debajo de 950 °C tienen una microestructura porosa en todo el espesor del electrolito (5 μm), lo que permite una buena difusión gaseosa. Esto se debe a la baja temperatura de deposición utilizada (250 °C). A temperaturas superiores a 950 °C se produce una drástica reducción de la porosidad y del número de centros activos donde tiene lugar las reacciones de reducción del oxígeno.

Caracterización electroquímica

En la Figura 4.6 se representan los espectros de impedancia de las celdas simétricas LSM/YSZ/LSM preparadas por spray pirólisis a 350 °C y sinterizadas a 750, 850 y 950 °C durante 4 h. Se distinguen diferentes contribuciones en función de la temperatura de medida: en la región de altas temperaturas (>600 °C) (Fig. 4.6a) sólo se observan los procesos de electrodo pero a temperaturas inferiores a 600 °C se resuelven dos arcos adicionales correspondientes a los procesos del interior y de la frontera de grano del electrolito (Fig. 4.6b). También se observa que la resistencia del electrolito permanece invariable; sin embargo, la resistencia del electrodo aumenta significativamente con la temperatura de sinterizado como consecuencia de los cambios microestructurales (aumento del tamaño de partícula) que sufre el material de cátodo.

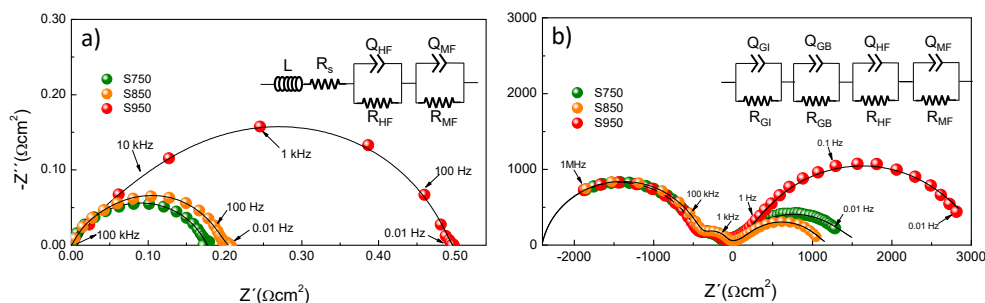


Figura 4.6. Espectros de impedancia de las capas de LSM depositadas simétricamente por spray pirólisis sobre pastillas de YSZ a 350 °C, sinterizadas a 750, 850 y 950 °C y medidas a: a) 750 y b) 350 °C. En el interior de la figura se muestran los circuitos equivalentes que se han utilizado para ajustar los espectros.

Los valores de resistencia de polarización² (R_p) de estos cátodos nanoestructurados se incrementan a medida que aumenta la temperatura de calcinación, obteniéndose valores de 0.18 y 0.86 $\Omega \text{ cm}^2$ para las muestras calcinadas a 750 y 1050 °C, respectivamente (Fig. 4.7). Estos valores son un orden de magnitud más bajo que los

² La resistencia de polarización total se determina a partir de los diámetros de los semicírculos.

obtenidos cuando se deposita una capa de LSM comercial por métodos convencionales ($\sim 1.7 \Omega \text{ cm}^2$).

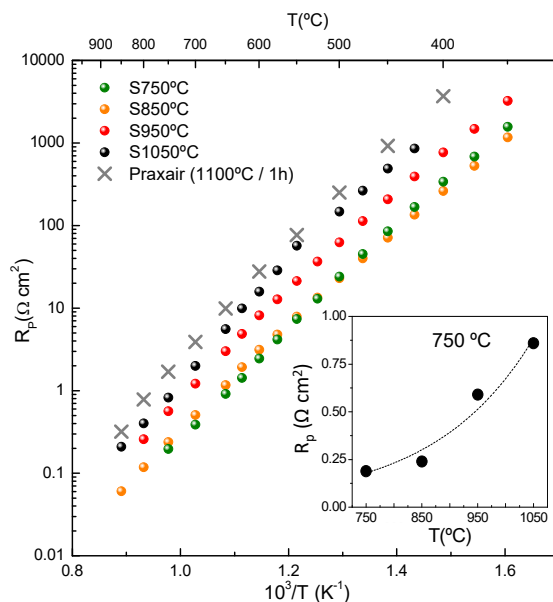


Figura 4.7. Representación de la resistencia de polarización total de los cátodos de LSM depositados simétricamente sobre pastillas de YSZ por spray pirólisis a 350 °C y sinterizados a temperaturas comprendidas entre 750 y 1050 °C durante 4 h. Los valores de resistencia de polarización del LSM comercial (Praxair) también se incluye con motivo de comparación. El gráfico interior muestra la variación de los valores de resistencia de polarización a 750 °C en función de la temperatura de sinterización.

La contribución a frecuencias intermedias (MF), asociada a la adsorción y disociación del oxígeno molecular, es la que tiene mayor peso en la polarización total, especialmente en la región de bajas temperaturas. Dicha contribución se ve poco afectada cuando la temperatura de sinterización es inferior a 850 °C pero aumenta el triple cuando la temperatura es superior a 950 °C. La contribución a altas frecuencias (HF), asociada a la transferencia de carga de los iones óxido en la interfase electrodo/electrolito, tiene una dependencia menor con la temperatura que la contribución a MF.

Por tanto, la eficiencia de las capas de LSM preparadas por spray pirólisis está íntimamente relacionada con la microestructura. Temperaturas de sinterización superiores a 850 °C producen un crecimiento excesivo del tamaño de grano y una reducción significativa de la porosidad, lo que a su vez provoca un descenso de los sitios activos para las ORR. Sin embargo, las capas tratadas a temperaturas inferiores a 850 °C prácticamente no presentan cambios microestructurales, por lo que se pueden utilizar como material de cátodo en SOFCs que operen en dicho rango de temperatura.

4.2. CÁTODOS NANOESTRUCTURADOS OBTENIDOS CON AGENTES FORMADORES DE POROS (#A4).

El control microestructural de los electrodos es uno de los parámetros fundamentales a considerar durante la fabricación de una SOFC para aumentar su eficiencia ya que una porosidad adecuada facilita la difusión de los gases (combustible y oxidante) a los sitios electrocatalíticamente activos (Marrero-López *et al.* 2008, Ruíz-Morales *et al.* 2010).

Para aumentar la porosidad del cátodo se añadió a la disolución precursora microesferas de polimetilmetacrilato (PMMA) ($\Phi = 400$ nm) como agentes formadores de poros (Fig. 4.8a). Su pequeño tamaño y baja densidad (1.16 g/cm³) permite que se mantengan en suspensión durante todo el proceso de deposición, sin producirse una separación de fases.

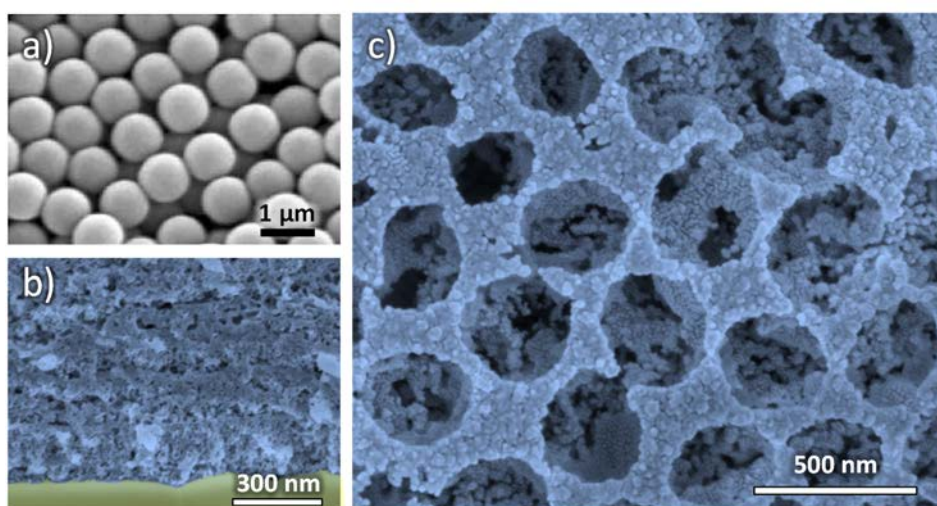


Figura 4.8. a) Imagen SEM de las esferas de PMMA usadas como formadores de poros y corte transversal de los cátodos de LSM depositados por spray pirólisis b) sin y c) con microesferas de PMMA después de calcinar a 650 °C.

Se prepararon láminas delgadas de LSM con PMMA (1.5 g de microesferas en 50 mL de disolución 0.02 mol L⁻¹) sobre pastillas de YSZ. La temperatura de deposición utilizada fue de 200 °C para evitar que las microesferas se degradaran durante el proceso de deposición. A continuación las capas se sometieron a un tratamiento térmico a 650 °C durante 4 h para conseguir la fase cristalina del LSM y eliminar las microesferas, dejando en su lugar huecos con un tamaño bien definido.

Las capas preparadas con PMMA presentan mucha mayor porosidad que las que no poseen microesferas (Fig. 4.8b y 4.8c). El tamaño de poro medio es de ~ 300 nm, que es un 25% menor que el diámetro inicial de las microesferas.

En la Figura 4.9 se representan los valores de resistencia de polarización en función de la temperatura para las muestras de LSM preparadas con y sin esferas de PMMA sinterizadas a 750 °C durante 4 h.

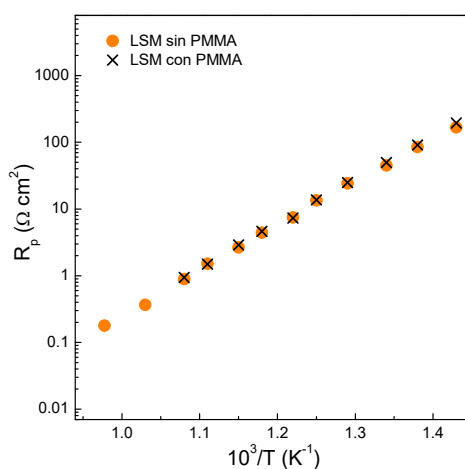


Figura 4.9. Variación de los valores de R_p en función de la temperatura para las muestras de LSM preparadas por spray pirólisis con y sin esferas de PMMA sinterizadas a 750 °C durante 4 h.

Los cátodos de LSM preparados con microesferas de PMMA presentan valores de R_p muy parecidos a los que no las tienen. Esto se explica por el hecho de que en materiales nanométricos al emplear un agente formador de poros se incrementa la porosidad del electrodo pero no se produce un aumento apreciable de la TPB. En definitiva, los electrodos preparados por spray pirólisis presentan suficiente porosidad y la introducción de una porosidad adicional mediante el empleo de agentes formadores de poros no supone ningún beneficio en la eficiencia de los mismos. Por esta razón la adición de agentes formadores de poros no se ha empleado más en el transcurso de la presente Tesis.

4.3. NANOCOMPOSITES PREPARADOS POR SPRAY PIRÓLISIS (#A2 y #A3).

Una manera de aumentar la eficiencia de los cátodos convencionales es mediante la extensión de la denominada frontera triple (TPB). Esto se puede hacer mediante la preparación de cátodos *composites*, mezclando polvo cerámico del material de cátodo con el del electrolito en un determinado porcentaje. Sin embargo, con los métodos convencionales de preparación resulta complicado controlar la homogeneidad y la microestructura de estos electrodos. Para intentar solventar dicho problema, en la siguiente sección se preparan *composites* nanoestructurados (*nanocomposites*) en una única etapa de deposición y sinterización. La preparación de estos electrodos en una única etapa reduce considerablemente el tiempo y los costes de producción, si se compara con los métodos tradicionales de preparación.

Preparación de las capas y caracterización estructural

Se depositaron capas de dos composiciones diferentes. Por un lado se prepararon *nanocomposites* de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ($\text{LSCF}_{0.8}$ -CGO) con diferente contenido en peso de $\text{LSCF}_{0.8}$ (100, 70, 60 y 50 %). A partir de ahora las muestras se denominarán como x- $\text{LSCF}_{0.8}$, donde x representa el contenido de $\text{LSCF}_{0.8}$. Como sustrato se utilizaron láminas de cuarzo (para el análisis estructural) y pastillas de CGO (para la caracterización eléctrica). Por otro lado, también se prepararon *nanocomposites* de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSM-CGO) al 50 % en peso sobre pastillas de YSZ.

Para preparar las disoluciones precursoras se disolvieron simultáneamente en agua cantidades estequiométricas de los correspondientes nitratos en una concentración total de 0.02 mol L^{-1} . En los dos casos se utilizó una temperatura de deposición de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, las láminas se sometieron a un tratamiento térmico a distintas temperaturas entre 650 y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las muestras preparadas a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ son amorfas. A $650 \text{ }^\circ\text{C}$ se observan fases cristalinas pero los picos de difracción son muy anchos y no es posible identificarlas. Al incrementar la temperatura, $800 \text{ }^\circ\text{C}$, aumenta la cristalinidad lo que permite la identificación de las diferentes fases. En la Figura 4.10 se muestran los difractogramas de rayos-X de los *nanocomposites* 50-LSM y 50- $\text{LSCF}_{0.8}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ depositados sobre distintos sustratos como ejemplo representativo de las series.

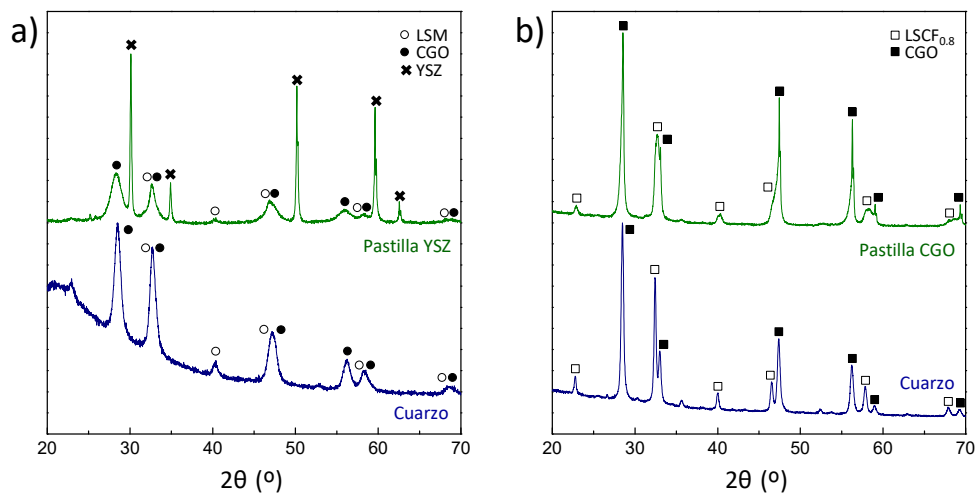


Figura 4.10. Difractogramas de rayos-X a 800 °C de las muestras 50-LSM y 50-LSCF_{0.8} depositadas sobre sustrato de cuarzo, (a) pastilla de YSZ y b) pastilla de CGO.

En el compuesto 50-LSM (Fig. 4.10a) las posiciones de los picos coinciden con las de los patrones de difracción del LSM y CGO (ICSD 51655 y 28796). Cuando el sustrato utilizado es una pastilla de YSZ también se observan los picos de difracción de este compuesto. Para los *nanocomposites* de 50-LSCF_{0.8} se obtienen resultados similares (Fig. 4.10b), aunque en este caso los picos de difracción del LSCF_{0.8} y CGO están tan próximos que resulta difícil distinguirlos (ICSD 187793 y 1848585). En ningún caso se observan picos de difracción debido a otras fases secundarias.

Para estudiar la compatibilidad y realizar un análisis cuantitativo de las fases, los difractogramas de rayos-X se ajustaron por el método de Rietveld. En la Tabla 4.1 se muestran los volúmenes de celda y el porcentaje en peso de los nanocomposites x-LSCF_{0.8} y x-LSM sobre diferentes sustratos. Los volúmenes del LSCF_{0.8}, LSM y del sustrato (CGO o YSZ) son muy similares a los publicados para los materiales en la ICSD lo que indica que ambos compuestos no reaccionan entre sí. Las pequeñas variaciones observadas se deben a ligeras oscilaciones en la estequiometría de oxígeno y a los efectos del tamaño de partícula.

Tabla. 4.1. Volúmenes de la celda unidad y porcentaje en peso de los *nanocomposites*. x-LSM y x-LSCF_{0.8} depositados sobre diferentes sustratos obtenidos mediante el refinamiento por el método de Rietveld en los grupos espaciales *R-3c* y *Fm-3m*, respectivamente.

Compuesto	Sustrato	Volumen (Å ³)		Porcentaje en peso (%) LSCF _{0.8}
		LSCF _{0.8} /LSM	Sustrato	
100-LSM (bulk)	-	351.8	-	-
50-LSM	YSZ	350.1(1)	136.03(1)	-
100-LSCF _{0.8} (bulk)	-	352.07(1)	-	-
100-LSCF _{0.8}	Cuarzo	352.09(4)	-	100
70-LSCF _{0.8}	Cuarzo	352.12(3)	-	68.2
50-LSCF _{0.8}	Cuarzo	352.58(3)	-	47.8
100-LSCF _{0.8}	CGO	352.23(4)	159.18(2)	-
70-LSCF _{0.8}	CGO	352.19(5)	159.16(1)	-
60-LSCF _{0.8}	CGO	352.62(6)	159.12(1)	-
50-LSCF _{0.8}	CGO	352.48(3)	159.11(1)	-

Microestructura

En la Figura 4.11 se muestra la imagen HRTEM y los patrones de difracción de electrones del compuesto 50-LSM preparado por spray pirólisis y sinterizado a 800 °C. Se confirma que los *nanocomposites* están formados por una mezcla homogénea de nanopartículas cristalinas, no observándose dominios amorfos en muestras sinterizadas a 800 °C (Fig. 4.11). Los patrones de difracción de electrones y las distancias interplanares confirman los resultados de difracción de rayos-X.

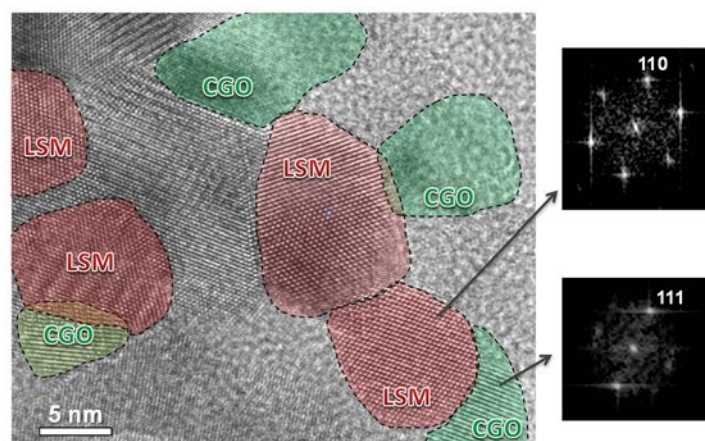


Figura 4.11. Imagen HRTEM y patrón de difracción de electrones del compuesto 50-LSM preparado por spray pirólisis y sinterizado a 800 °C en la que se muestra distintos cristales de LSM y CGO.

En la Figura 4.12 se muestran las imágenes HAADF-STEM y EDS de *nanocomposites* de LSCF_{0.8} y LSM al 50% en peso y calcinados a 800 °C durante 2 h como ejemplo representativo de la serie de materiales obtenidos.

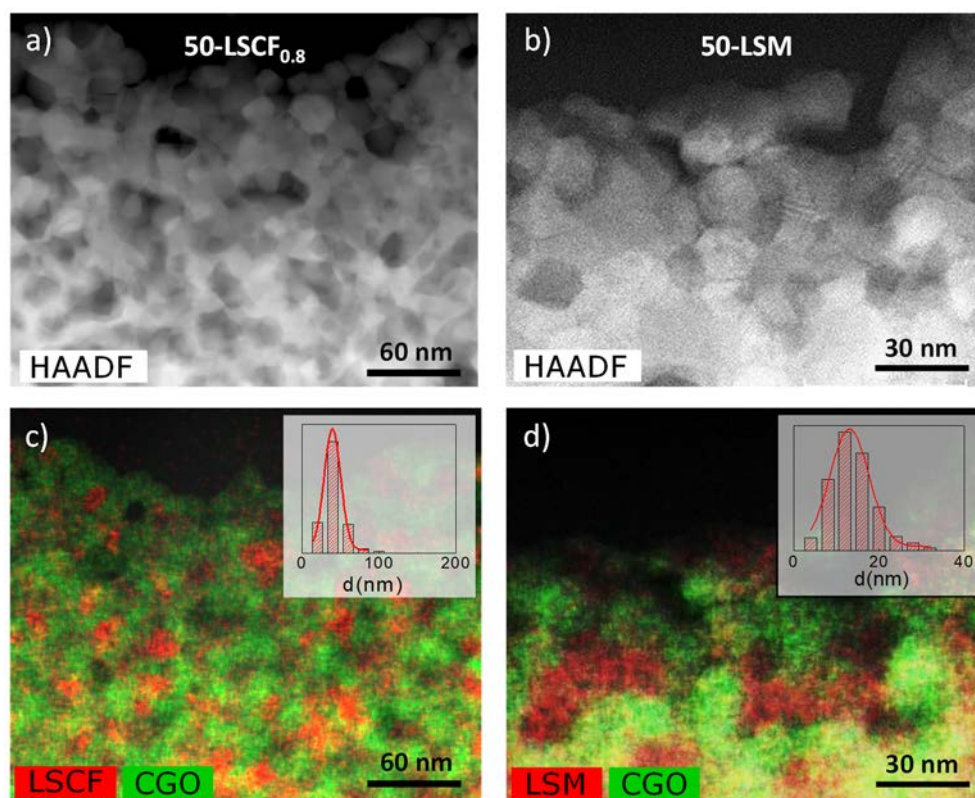


Figura 4.12. Imágenes HAADF-STEM y EDS de los *nanocomposites* de: a,c) 50-LSCF_{0.8} y b,d) 50-LSM calcinados a 800 °C durante 2 h. Los gráficos interiores muestran la distribución del tamaño de partícula obtenidos mediante un programa de análisis de imagen (Abrantes 1998).

La diferencia más importante en la microestructura de los electrodos es el tamaño de grano medio, el cual disminuye con la adición de CGO. Las muestras 100-LSCF_{0.8} y 50-LSCF_{0.8} presentan un tamaño de partículas de 80 y 30 nm, respectivamente, tras sinterizar a 800 °C. Por otro lado, los cátodos de 100-LSM y 50-LSM preparados en las mismas condiciones presentan un tamaño de partícula de 50 y 15 nm, respectivamente, a 800 °C. Además, al sinterizar estas muestras a 1000 °C el tamaño de partícula aumenta a 200 y 50 nm para el 100-LSM y el 50-LSM, respectivamente. Este hecho se explica por la presencia de CGO como fase secundaria que limita la difusión catiónica y el crecimiento de las partículas del material de electrodo (Angoua *et al.* 2011, Angoua y Slamovich 2012, Çelikbilek *et al.* 2016, Çelikbilek *et al.* 2017, Shimada *et al.* 2017).

El análisis por EDS revela que las partículas de $\text{LSCF}_{0.8}$, LSM y CGO están bien diferenciadas y homogéneamente distribuidas lo que asegura una buena conductividad entre ambas fases y un aumento de la TPB (Fig. 4.10c y 4.10d).

Caracterización eléctrica

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de resistencia de polarización de los diferentes cátodos medidos a 800 °C en aire obtenidos mediante espectroscopía de impedancia. Los cátodos formados por *nanocomposites* presentan valores de resistencia de polarización mucho más pequeños que los cátodos convencionales ($0.120 \Omega \text{ cm}^2$), aproximadamente un orden de magnitud. Para el *nanocomposite* 50-LSM la disminución de la R_p se explica por la conductividad iónica adicional que introduce la CGO ya que el LSM es un mal conductor iónico a baja temperatura. En el caso de los compuestos x- $\text{LSCF}_{0.8}$ no se observan cambios significativos en los valores de R_p al aumentar el contenido en CGO debido a que el $\text{LSCF}_{0.8}$ es un buen conductor mixto y la adición de CGO no aumenta la TPB sino que sólo limita el crecimiento de grano a altas temperaturas.

Tabla. 4.2. Resistencia de polarización de diferentes cátodos de x-LSM y x- $\text{LSCF}_{0.8}$ a 800 °C obtenidos mediante espectroscopía de impedancia compleja.

Composición	Sustrato	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	Ref.
LSM (comercial Praxair)	YSZ	0.720	#A3
50-LSM (comercial Praxair-Rhodia)	YSZ	0.080	#A3
LSM-CGO (convencional)	YSZ	0.120	Çelikbilek <i>et al.</i> 2016
50-LSM (<i>nanocomposite</i>)	YSZ	0.010	#A3
100- $\text{LSCF}_{0.8}$ (<i>nanocomposite</i>)	CGO	0.075	#A2
50- $\text{LSCF}_{0.8}$ (<i>nanocomposite</i>)	CGO	0.011	#A2

Por último se realizaron ensayos de estabilidad de los electrodos en el rango de temperaturas intermedias (600-700 °C). En la Figura 4.13 se representan los espectros de impedancia del *nanocomposite* 50-LSM medido a 700 °C durante 150 h como ejemplo representativo de la serie. Los valores de R_p aumentan ligeramente durante las 30 primeras horas, debido posiblemente a pequeños cambios microestructurales como el crecimiento de grano, pero luego permanecen constantes a lo largo del tiempo.

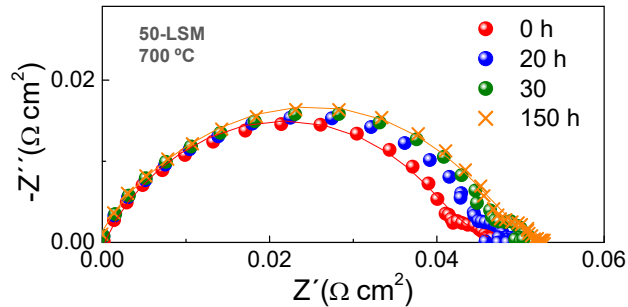


Figura 4.13. Espectros de impedancia del *nanocomposite* 50-LSM medido en aire a 700 °C durante un tiempo comprendido entre 0 y 150 h.

Rendimiento de las pilas

Para determinar el rendimiento de los *nanocomposites* en condiciones reales de operación de una SOFC se prepararon pilas soportadas sobre el ánodo. En la Figura 4.14 se muestran las curvas de voltaje y potencia obtenidas para las siguientes configuraciones: Ni-YSZ/YSZ/50-LSM y Ni-CGO/CGO/60-LSCF_{0.8}. Se han incluido también los resultados obtenidos utilizando cátodos convencionales (pintado).

Las curvas V-I siguen un comportamiento lineal indicando que las pérdidas en la pila son principalmente óhmicas y asociadas a la resistencia iónica del electrolito. Las potencias³ máximas obtenidas a 650 °C para las pilas de LSM (cátodo tradicional y *nanocomposite*) y LSCF_{0.8} (cátodo tradicional y *nanocomposite*) fueron 0.30, 0.43, 0.56 y 0.90 W cm⁻², respectivamente, que son significativamente mayores que las obtenidas para el mismo cátodo preparado por procedimientos tradicionales (Fig. 4.14), demostrándose que las SOFCs formadas por electrodos *nanocomposites* presentan valores de densidad de potencia más elevados.

³ El valor máximo de potencia se obtiene cuando el potencial de la celda es la mitad del circuito abierto, OCV/2

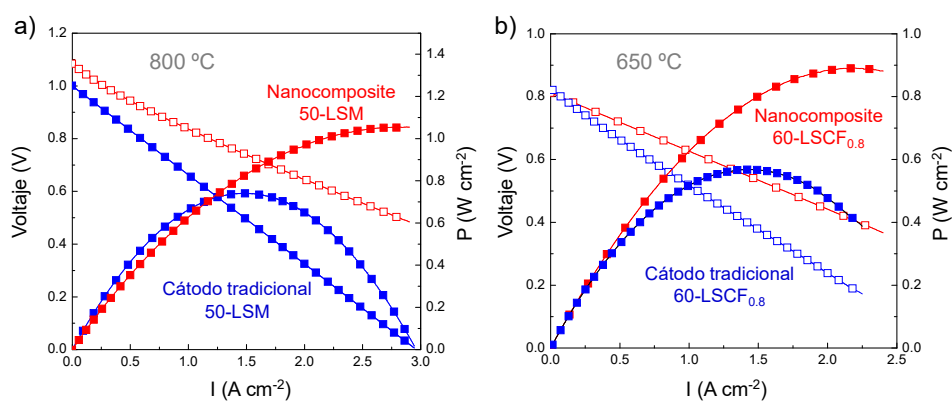


Figura 4.14. Curvas de voltaje y potencia de las pilas a) Ni-YSZ/YSZ/50-LSM (tradicional y *nanocomposite*) y b) Ni-CGO/CGO/60-LSCF_{0.8} (tradicional y *nanocomposite*) medidos a 800 y 650 °C, respectivamente.

En la Figura 4.15 se muestra la variación de la potencia de las pilas 50-LSM y 60-LSCF_{0.8} a 700 y 600 °C, respectivamente, en las primeras 90 h de operación. En ambos casos, la potencia aumenta ligeramente durante las primeras horas debido a los efectos de la corriente que mejoran la actividad catalítica de los electrodos. Posteriormente la potencia se estabiliza, confirmando que no se produce una degradación apreciable de los materiales en el rango de tiempo estudiado.

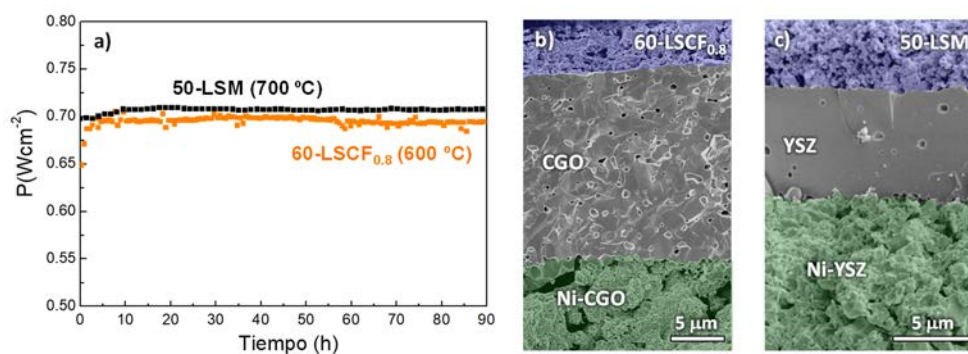


Figura 4.15. a) Variación de la potencia en función del tiempo de las pilas de Ni-CGO/CGO/60-LSCF_{0.8} y Ni-YSZ/YSZ/50-LSM a 600 y 700 °C, respectivamente. Imagen SEM del corte transversal de las pilas: b) Ni-CGO/CGO/60-LSCF_{0.8} y c) Ni-YSZ/YSZ/50-LSM después de las medidas electroquímicas.

Por último se estudió la microestructura de las SOFCs por SEM (Fig. 4.13b y 4.13c). El electrolito es denso con un espesor de ~ 20 y $7 \mu\text{m}$ para las pilas de Ni-CGO/CGO/60-LSCF_{0.8} y Ni-YSZ/YSZ/50-LSM, respectivamente. Además, tanto el ánodo como el cátodo tienen una buena porosidad y adherencia con el electrolito, y no se aprecia un aumento del tamaño de grano con respecto a la muestra recién preparada debido a la baja temperatura de operación utilizada.

Los resultados son muy prometedores ya que demuestran que los materiales de cátodo en forma de *nanocomposites* preparados en una única etapa mediante el método de spray pirólisis operan eficientemente en LT-SOFCs y no presentan signos de degradación a lo largo del tiempo en este rango de temperaturas.

4.4. CÁTODOS NANOESTRUCTURADOS PREPARADOS SOBRE MATRICES POROSAS DEL ELECTROLITO (#A4 y #A5).

En este apartado se ha utilizado un método alternativo al de infiltración para preparar diferentes materiales de cátodo dentro de una matriz porosa de los materiales de electrolito más comunes.

En primer lugar se prepararon matrices porosas de $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.84}$ (YSZ), $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) y $Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3$ (BYO) sobre la superficie de pastillas densas de LSGM, YSZ y CGO mediante pintado (Fig. 4.16). A continuación las capas se fijaron a 1200 °C (YSZ y CGO) y a 850 °C (BYO) durante 1 h. Por último, los cátodos $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ (LSM), $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ (LSF), $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF_{0.8}), $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCF_{0.2}) y $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC) se depositaron por spray pirólisis utilizando disoluciones precursoras preparadas con cantidades estequiométricas de los correspondientes nitratos (0.025 mol L^{-1}). Se empleó una temperatura de deposición baja (200-300 °C) para que la disolución penetrase eficazmente dentro la matriz porosa.



Figura 4.16. Fotografía de a) dispersión de YSZ + Decoflux^{®4} preparada en un mortero de ágata para pintar las matrices porosas sobre las pastillas de YSZ. Fotografía de dos pastillas de CGO con matrices porosas de b) CGO y c) BYO.

En la Figura 4.17 se muestran los difractogramas de rayos-X de los materiales de cátodo LSM y LSCF_{0.2} depositados a 200 °C sobre matrices porosas de CGO y sinterizados a diferentes temperaturas.

⁴ El Decoflux[®] es un producto comercial que se utiliza como agente dispersante.

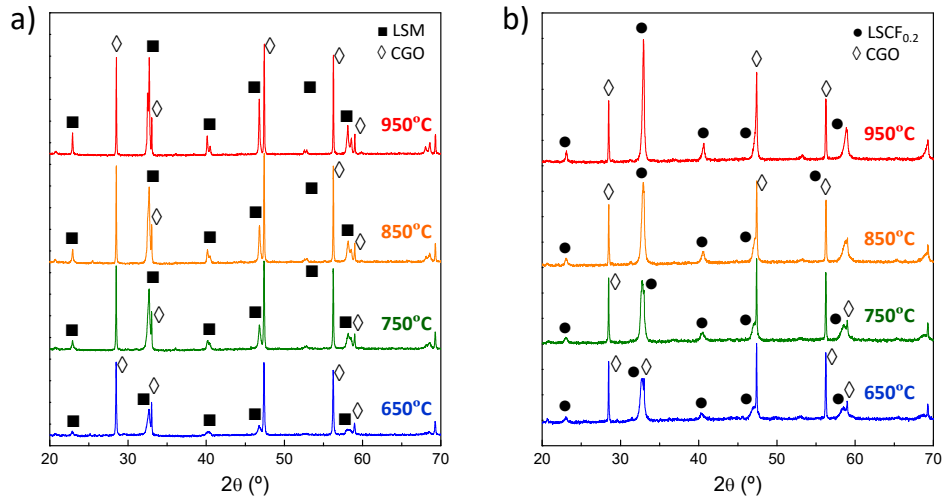


Figura 4.17. Difractogramas de rayos-X de los materiales de cátodo a) LSM y b) $\text{LSCF}_{0.2}$ depositados a 200 °C sobre matrices porosas de CGO y sinterizados a diferentes temperaturas como ejemplo representativo de la serie.

Los difractogramas de rayos-X confirman que todos los electrodos preparados a una temperatura de deposición 200-300 °C son amorfos y cristalizan a partir de 650 °C; además, la estructura tipo perovskita se mantiene hasta 950 °C sin la presencia de fases secundarias.

Factores que influyen en la microestructura

La microestructura de los electrodos varía en función de los siguientes parámetros:

Tiempo de deposición. En la Figura 4.18 se muestran imágenes SEM de la interfase electrodo/electrolito del compuesto LSM depositado a 200 °C sobre pastillas de YSZ recubiertas con una matriz porosa de YSZ a distintos tiempos de deposición (15, 30 y 60 minutos). Cuando se deposita el material de cátodo sobre una matriz porosa de 5 μm de espesor durante 15 minutos sólo se observan algunas partículas discretas en la interfase (Fig. 4.18a) que aumentan en número a medida que el tiempo de deposición se incrementa (Fig. 4.18b). Cuando la disolución se deposita durante 60 minutos se obtiene un recubrimiento homogéneo de espesor ~ 50 nm de todos los granos de la matriz porosa (Fig. 4.18c).

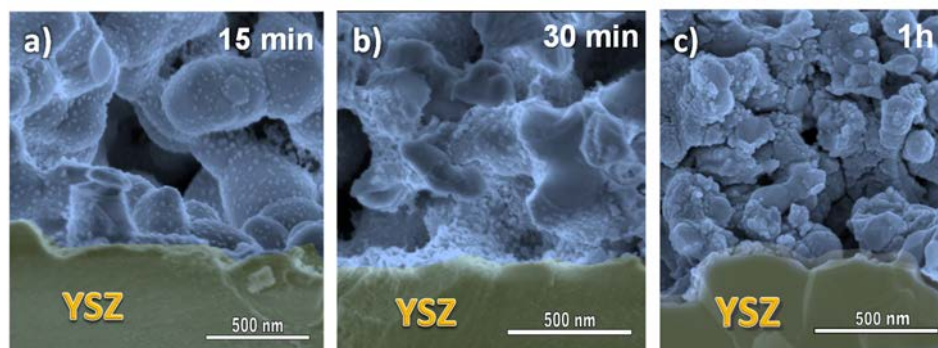


Figura 4.18. Imágenes SEM del compuesto LSM depositado por spray pirólisis sobre pastillas de YSZ con matrices porosas de YSZ a 200 °C. Los tiempos de deposición fueron a) 15, b) 30 y c) 60 min.

Grado de penetración. Para determinar la capacidad de penetración que tiene la disolución precursora se prepararon matrices porosas con un espesor aproximado de 20 μm . Cuando la temperatura y el tiempo de deposición es de 200 °C y 60 minutos, respectivamente, la disolución precursora penetra aproximadamente 15 μm , quedando una zona próxima al electrolito sin recubrir (Fig. 4.19). En este caso se obtiene un gradiente de concentración del material de cátodo sobre la matriz, quedando más recubierta la zona próxima a la superficie.

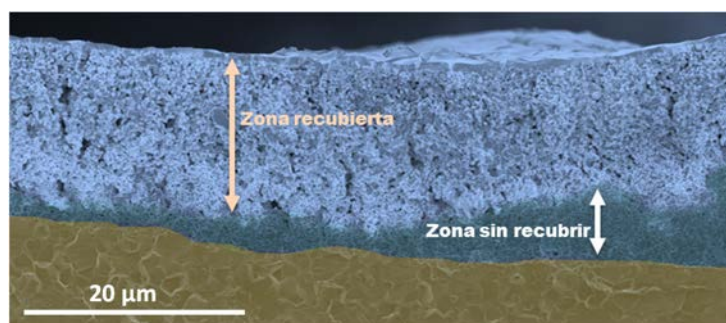


Figura 4.19. Imagen SEM del compuesto LSCF_{0.2} depositado sobre una pastilla de CGO con matriz porosa de CGO a 200 °C durante 60 minutos.

Temperatura de deposición. La temperatura a la que se deposita la disolución es determinante para que fluya hacia el interior o se quede formando una capa superficial. Cuando la temperatura es relativamente baja (200-300 °C) la disolución penetra hacia el interior de la matriz porosa y, una vez que se han llenado todos los poros, el exceso de material depositado se queda en la superficie. Por el contrario, cuando la temperatura es excesivamente alta (>350 °C) se forma una capa superficial densa que impide que la disolución penetre en la matriz porosa. En la Figura 4.20 se muestran las imágenes SEM

del corte transversal de la muestra $\text{LSCF}_{0.2}$ depositada sobre una pastilla de CGO con matriz porosa de CGO a 200 y 300 °C. Se observa que los espesores de la capa superficial varían en función de la temperatura de deposición. A 300 °C la capa superficial es mucho más densa y está formada por partículas más pequeñas. Además, esta capa superficial también es porosa y está formada por nanopartículas del material de cátodo por lo que actúa como colector de corriente, aumentando la conductividad superficial del electrodo.

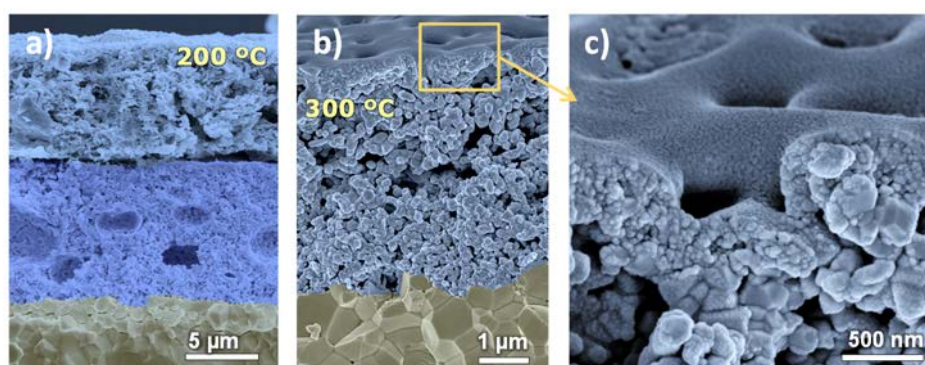


Figura 4.20. Imágenes SEM del corte transversal de la muestra de $\text{LSCF}_{0.2}$ depositada sobre una pastilla de CGO con matriz porosa de CGO a a) 200 y b,c) 300 °C.

Conviene comentar que las condiciones anteriores están interrelacionadas y se pueden modificar para conseguir un mayor grado de recubrimiento, de penetración y de espesor de la capa superficial modificando el tiempo de deposición, la temperatura o realizando ciclos de calentamiento/enfriamiento durante la deposición para que se vayan descomponiendo los precursores.

La cantidad de material depositado en la matriz porosa se determina por pesada de las muestras antes y después del proceso de deposición y calcinación. Cuando el tiempo y la temperatura de deposición es de 1 h y 200 °C, respectivamente, se consigue aproximadamente un 25% en peso de material depositado con respecto al peso de la matriz porosa. Para conseguir el mismo contenido de material depositado mediante el método de infiltración se necesitarían múltiples etapas infiltración/calcinación (Bidrawn *et al.* 2010, Ni *et al.* 2014). Además, con este último método no se consigue formar una capa superficial de nanopartículas que actúe como colector de corriente.

Merece la pena destacar que en el método de infiltración se usan disoluciones muy concentradas y, por tanto, se requiere el uso de agentes complejantes, como el ácido cítrico o la glicina, para evitar la formación de fases secundarias durante el proceso de síntesis (Samson *et al.* 2012). Sin embargo, con el método de spray pirólisis propuesto se

obtienen directamente los materiales de cátodos puros a partir de la descomposición de una disolución acuosa y diluida de nitratos, lo que conlleva una serie de ventajas: i) la cantidad de material depositado sobre la matriz porosa es mayor, ii) la temperatura de sinterizado es más baja, iii) el material depositado presenta mejor adherencia a la matriz porosa y iv) se puede utilizar una máscara protectora sobre la superficie a recubrir que evita el cortocircuito entre el cátodo y el ánodo (Fig. 4.21).

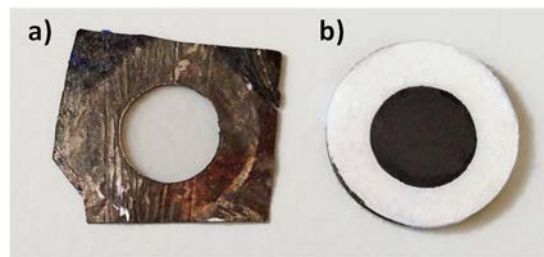


Figura 4.21. Fotografía de a) la máscara protectora de Pt y b) de una pastilla de YSZ con matriz porosa de YSZ sobre la que se ha depositado el LSM por spray pirólisis utilizando la máscara protectora.

Caracterización eléctrica

En la Figura 4.22 se representan los valores de conductividad (obtenidos mediante el método de Van der Pauw) del LSM preparado por infiltración y por spray pirólisis sobre una matriz porosa de YSZ. También se incluyen los valores de conductividad de los compuestos $\text{LSCF}_{0.8}$, $\text{LSCF}_{0.2}$ y LSC preparados sobre matrices porosas de CGO. Se observa que la conductividad aumenta en el orden $\text{LSM} < \text{LSCF}_{0.8} < \text{LSCF}_{0.2} < \text{LSC}$, siguiendo el comportamiento esperado para un material convencional. Los valores de conductividad varían entre 1.5 y 35 S cm^{-1} para el LSM y el LSC, respectivamente, a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Es importante destacar que los valores de conductividad son casi un orden de magnitud superior a los de los materiales preparados por infiltración. Esto se debe a la microestructura de doble capa que tienen los electrodos preparados por spray pirólisis, donde la capa superior formada por el conductor mixto aumenta la conductividad total del electrodo.

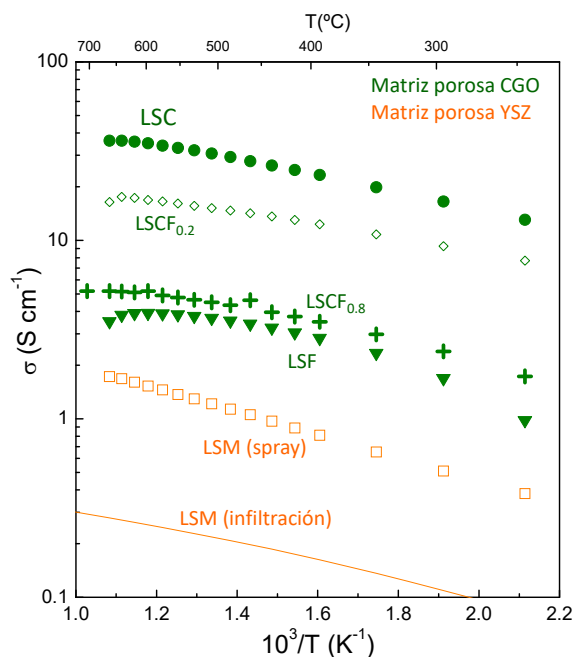


Figura 4.22. Conductividad en función de la temperatura de distintos materiales de cátodo depositados por spray pirólisis sobre matrices porosas de YSZ y CGO. También se incluyen los datos del compuesto LSM preparado por el método de infiltración.

En la Figura 4.23 se muestran los valores de resistencia de polarización en función de la temperatura de las muestras de LSM comercial y preparadas por spray pirólisis sobre matrices porosas de YSZ, CGO y BYO. Como se puede observar, se produce una mejora considerable en los valores de resistencia de polarización de los electrodos de LSM depositados sobre las pastillas que contienen matrices porosas del material de electrolito. Dichos valores disminuyen en el orden LSM-YSZ > LSM-CGO > LSM-BYO debido al aumento de la conductividad iónica proporcionado por las matrices porosas en cada caso.

Los valores de la resistencia de polarización asociados a los procesos ORR dependen de la presión parcial de oxígeno. La contribución a muy alta frecuencia está relacionada con la incorporación del oxígeno desde la TPB hasta el interior de la capa del electrolito, por lo que depende de la superficie activa que tenga el material. Cuando el LSM se deposita sobre una matriz porosa de YSZ se incrementa la TPB y se crean nuevas rutas para la incorporación de O^{2-} , que reducen los valores de resistencia.

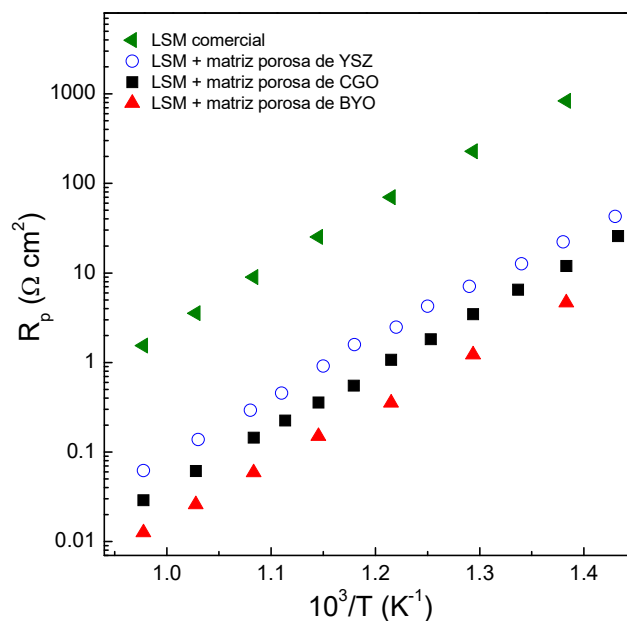


Figura 4.23. Valores de resistencia de polarización en función de la temperatura de las muestras de LSM comercial y preparadas por spray pirólisis sobre diferentes matrices porosas.

Otro aspecto importante a considerar es la estabilidad de estos electrodos en función de la temperatura de sinterización. En la Figura 4.24 se representan los valores de R_p del LSM depositado sobre matrices porosas de YSZ y CGO sinterizadas a 750, 850 y 950 °C durante 4 h. Se observa que los valores de R_p aumentan con la temperatura de sinterización debido al incremento del tamaño de partícula y a la disminución de la porosidad. Como consecuencia, los sitios activos para las ORR se reducen y los valores de resistencia de polarización aumentan. Sin embargo, a pesar del incremento de los R_p con la temperatura, los valores obtenidos a 950 °C son más bajos que los obtenidos para *composites* convencionales de LSM/electrolito.

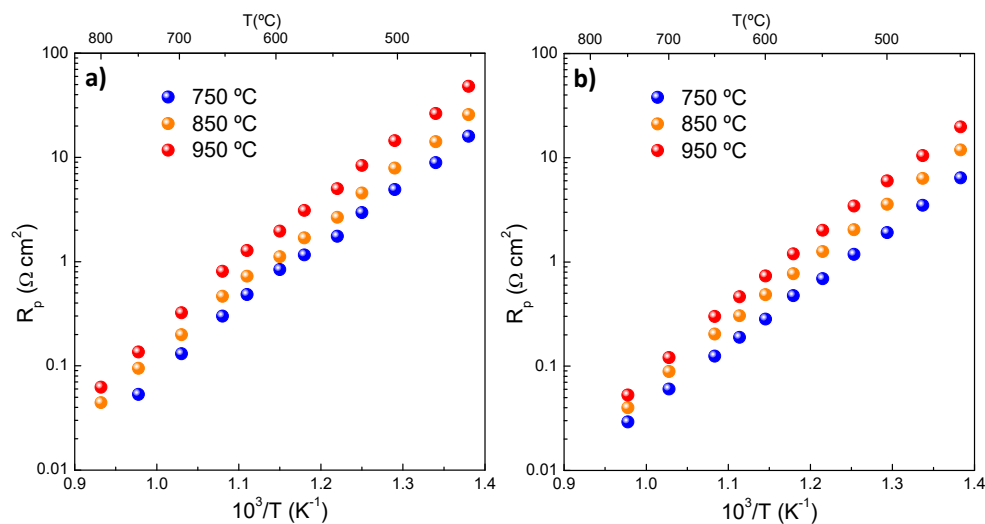


Figura 4.24. Valores de R_p del compuesto LSM depositado sobre matrices porosas de a) YSZ y b) CGO y sinterizado a 750, 850 y 950 °C.

Preparación de nanocomposites sobre matrices porosas

Hasta el momento se han estudiados dos métodos independientes y eficaces para aumentar al TPB, por un lado se han obtenido *nanocomposites* de diferentes materiales de cátodo con CGO (sección 4.3) y por otro se han preparado cátodos nanoestructurados sobre matrices porosas del mismo material de electrolito (sección 4.4). El siguiente sería utilizar una combinación de ambos, es decir, depositar *nanocomposites* sobre matrices porosas para incrementar aún más los sitios activos donde tienen lugar las ORRs y conseguir una mejora en la estabilidad de los materiales a largo plazo. Para ello se depositaron *nanocomposites* de 50-LSM y x -LSCF_{0.8} ($x = 50, 60, 70$) sobre matrices porosas de YSZ y CGO, respectivamente, por el método de spray pirólisis, obteniéndose valores de R_p prácticamente iguales a los de los materiales nanoestructurados depositados sobre las mismas matrices porosas sin formar un *composite*. Esto se puede explicar por el hecho de que al depositar *nanocomposites*, a pesar de incrementar la TPB, se disminuye la cantidad de material de cátodo depositado, de manera que no se proporciona suficiente conductividad iónica o iónica-electrónica para que se aprecie una mejora considerable en los valores de R_p . A raíz de estos resultados se descartó esta estrategia y no se continuó estudiando.

4.5. CÁTODOS NANOESTRUCTURADOS CON ESTRUCTURA DOBLE PEROVSKITA (#A6).

En los últimos años se han investigado muchos materiales de cátodo con elevada conductividad iónica-electrónica entre los que destacan dobles perovskitas de estequiometría $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{etc.}$) debido a su gran eficiencia cuando operan en LT-SOFCs (Tarancón *et al.* 2007, Tarancón *et al.* 2010, Pelosato *et al.* 2015). A diferencia de otros materiales como el $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) (Shao y Haile 2004), estos compuestos tienen valores de conductividad electrónica muy elevados y una gran estabilidad a temperaturas intermedias. En esta sección se aplica la mejor estrategia desarrollada por spray pirólisis a materiales de cátodo con estructura de doble perovskita y los resultados se comparan con los obtenidos por otros métodos.

Preparación de las capas y análisis estructural

Se prepararon capas de $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBC), $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC) y $\text{PrBaCoFeO}_{5+\delta}$ (PBCF) sobre matrices porosas de CGO por spray pirólisis mediante un procedimiento similar al de la sección 4.4; sin embargo, en este caso es necesario utilizar ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente complejante para evitar la formación de fases secundarias. Es importante optimizar la relación ligando/metál (L/M) para minimizar la cantidad de restos carbonosos que se forman al depositar sobre el sustrato caliente e impiden una buena adherencia de la capa. Para las muestras de PBC se utilizó una relación L/M = 0.25, pero en el caso del GBC y PBCF esta cantidad no fue suficiente, apareciendo fases secundarias. Este problema no se soluciona aumentando la relación L/M ya que las capas depositadas por spray no quedan bien adheridas debido a la gran cantidad de materia orgánica que se origina al pulverizar sobre el sustrato caliente. Se probaron otros agentes complejantes, por ejemplo el ácido cítrico, pero tampoco fue efectivo. Este comportamiento se debe seguramente a la mayor temperatura de formación que tienen estas fases comparadas con la del PBC. Ante la imposibilidad de obtener capas bien adheridas y monofásicas de estas composiciones en esta sección sólo se analizarán los datos obtenidos para el compuesto PBC.

Se prepararon tres configuraciones de electrodos distintas: i) partículas de PBC preparadas por el método del precursor liofilizado (Freeze drying, FD) y pintadas sobre pastillas de CGO, ii) PBC depositado por spray pirólisis (SP) sobre pastillas de CGO y iii) PBC depositado por SP sobre pastillas de CGO con matriz porosa de CGO.

Los difractogramas de las muestras de PBC se analizaron por el método de Rietveld usando los modelos estructurales propuestos en la bibliografía (Frontera *et al.* 2004, Streule *et al.* 2006). Tanto el PBC preparado por liofilización como por spray pirólisis cristalizan en una estructura tipo doble perovskita (ortorrómbica, grupo espacial *Pmmm*). En la Figura 4.25 se muestra los difractogramas experimentales, calculados y curvas de diferencia obtenidos en el refinamiento Rietveld para las muestras de PBC preparadas por liofilización y por spray pirólisis.

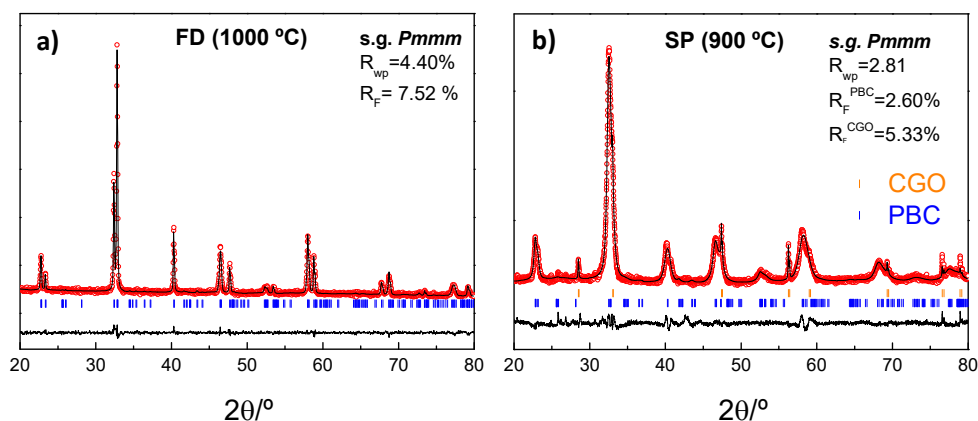


Figura 4.25. Ajustes por el método de Rietveld de los difractogramas de rayos-X de las muestras de PBC preparadas por a) liofilización (FD) y b) spray pirólisis (SP).

Los factores de desacuerdo obtenidos para el compuesto preparado por liofilización fueron: $R_{wp} = 4.40\%$ y $R_F = 7.52\%$. En las muestras depositadas sobre pastillas de CGO aparecen dos fases correspondientes al PBC y al sustrato, no observándose ninguna fase secundaria adicional. En estos difractogramas, el ajuste por el método de Rietveld se hizo considerando los grupos espaciales *Pmmm* y *Fm-3m* correspondientes al PBC y la CGO, respectivamente. Los factores de desacuerdo obtenidos fueron $R_{wp} = 2.81\%$, $R_F^{PBC} = 2.60\%$ y $R_F^{CGO} = 5.33\%$.

Microestructura de los electrodos

En la Figura 4.26 se muestran imágenes SEM de un corte transversal de una celda obtenida depositando un cátodo de PBC en las tres configuraciones indicadas. Los electrodos preparados por liofilización y fijados a las pastillas de CGO a 1000 °C tienen un espesor de 10 μm y están formados por agregados de partículas de 300 nm de diámetro (Fig. 4.26a y 4.26b). Los electrodos depositados por spray pirólisis sobre pastillas de CGO

y calcinados a 900 °C tienen un espesor de 5 μm con un tamaño de partícula inferior a 50 nm. Su microestructura es porosa, lo que garantiza un buen transporte gaseoso (Fig. 4.26c y 4.26d). La morfología de los electrodos de PBC depositados por spray pirólisis sobre una matriz porosa de CGO es ligeramente diferente. En ellos se distinguen claramente dos capas (Fig. 4.26e), la capa más interna tiene un espesor de 10 μm y está formada por la matriz porosa de CGO cuyos granos se encuentran a su vez recubiertos por nanopartículas de PBC (Fig. 4.26f). La capa superficial tiene un espesor de 1 μm y se forma como consecuencia del exceso de material que llega a la matriz porosa durante el proceso de deposición. Esta capa también es porosa, altamente conductora y actúa como colector de corriente.

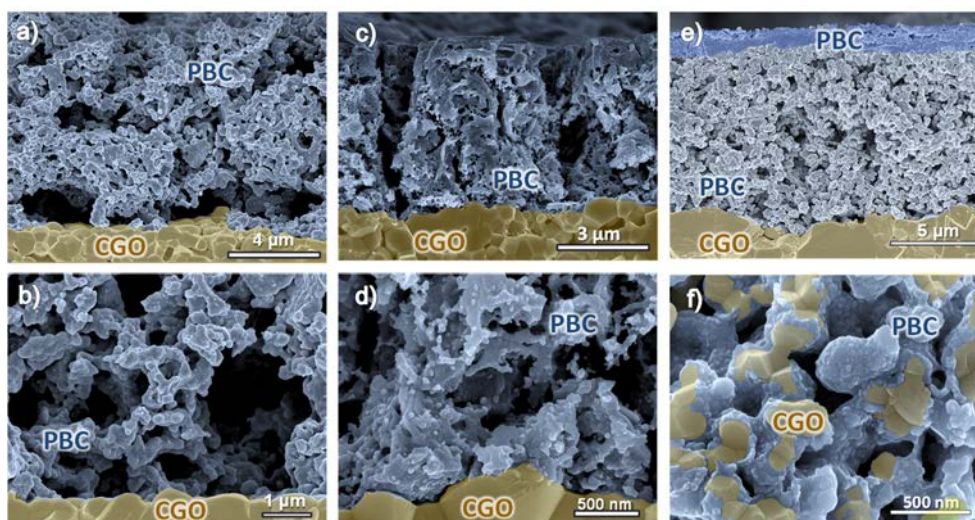


Figura 4.26. Imágenes SEM del compuesto PBC preparado por: a,b) liofilización y depositado sobre pastillas de CGO mediante pintado, c,d) spray pirólisis y depositado sobre pastillas de CGO por spray pirólisis y e,f) PBC depositado por spray pirólisis sobre pastillas de CGO con matriz porosa de CGO.

Merece la pena destacar que el proceso es fácilmente modulable y que tanto el espesor de la capa más superficial de PBC como el espesor del recubrimiento de la matriz porosa se pueden modificar variando el tiempo y la temperatura de deposición. Además, el espesor y la porosidad de la capa superficial también se puede disminuir aumentando la temperatura de sinterización.

Caracterización eléctrica

La conductividad de los cátodos preparados por spray pirólisis en función de la temperatura (obtenido mediante el método de Van der Pauw) se representa en la Figura 4.27. Todas las muestras presentan un comportamiento metálico en el que la conductividad disminuye al aumentar la temperatura. La conductividad de las pastillas (densidad > 95%) preparadas a partir del polvo de PBC (FD) es de 600 S cm^{-1} a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Los cátodos depositados sobre sustratos de zafiro por spray pirólisis presentan valores de conductividad más bajos (250 S cm^{-1}) a la misma temperatura debido a la alta porosidad de la capa de PBC en comparación con las pastillas (aunque estos valores son mayores que los que se obtienen por métodos de infiltración gracias a la capa superficial de PBC). El mismo electrodo depositado sobre una capa porosa de CGO tiene una conductividad de 50 S cm^{-1} que es suficientemente elevada para aplicaciones prácticas.

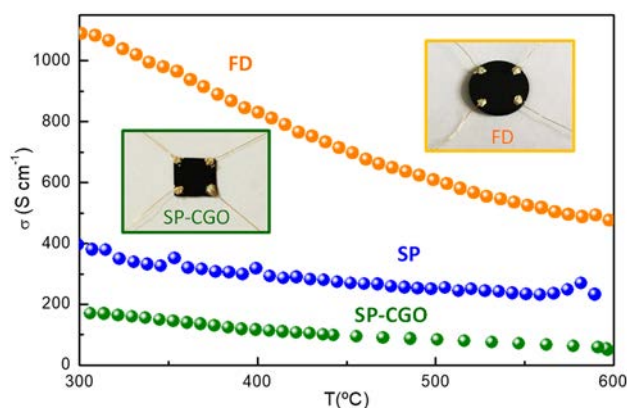


Figura 4.27. Conductividad obtenida por el método de Van de Pauw de cátodos de PBC preparados mediante las tres configuraciones: (naranja) partículas de PBC preparadas por el método del precursor liofilizado (FD) y pintadas sobre pastillas de CGO, (azul) PBC depositado por spray pirólisis (SP) sobre pastillas de CGO y (verde) PBC depositado por SP sobre pastillas de CGO con matriz porosa de CGO. Se incluyen las imágenes de la pastilla densa preparada a partir de los polvos sintetizados por el método de FD (sinterizada a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) y el PBC depositado por spray pirólisis sobre un sustrato de zafiro con matriz porosa de CGO (fijada a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$).

Por otro lado, los valores de resistencia de polarización a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ de los electrodos preparados por SP sobre una matriz porosa de CGO ($0.027 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$) son un orden de magnitud inferiores a los obtenidos por FD ($0.22 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$) lo que demuestra de nuevo la eficacia del método utilizado.

Para obtener mayor información acerca de las etapas limitantes para las ORR se estudió la resistencia de polarización asociada a cada uno de los procesos en función de la presión parcial de oxígeno y de la temperatura. En la Figura 4.28 se muestran los espectros de impedancia de cátodos de PBC preparados por spray pirólisis sobre matrices porosas de CGO a diferentes presiones parciales de oxígeno y temperatura. A baja temperatura (600 °C) se observan dos procesos diferentes en los espectros de impedancia (Fig. 4.28a). La contribución a alta frecuencia (HF) tienen un valor de capacidad de 0.1 mF cm⁻² y su resistencia es prácticamente independiente de la pO₂, lo que sugiere que este proceso está relacionado con la incorporación del ion óxido desde la TPB hasta el electrolito. La contribución a frecuencia intermedia (MF) tiene una capacidad de 10 mF cm⁻² y muestra una dependencia con la presión parcial de oxígeno de (pO₂)^{-0.5}, que se asocia con la disociación y adsorción del oxígeno molecular (Fig. 4.28b).

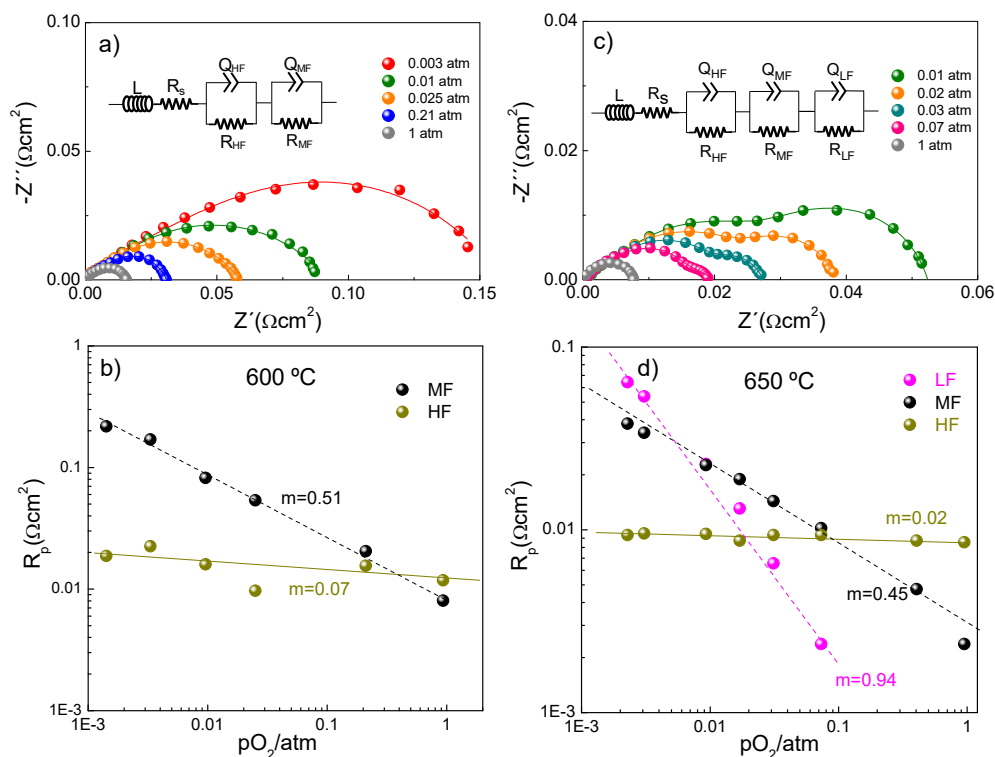


Figura 4.28. Espectros de impedancia y contribuciones a la resistencia de polarización en función de la presión parcial de oxígeno de los cátodos de PBC preparados por spray pirólisis sobre matrices porosas de CGO medidos a: a,b) 600 y c,d) 650 °C.

A mayores temperaturas (650 °C) se observa un tercer proceso a baja frecuencia (LF) en los espectros de impedancia que se hace más acusado cuando disminuye la presión parcial de oxígeno (Fig. 4.28c). Este proceso tiene un valor de capacidad de 0.4 F cm^{-2} y presenta una fuerte dependencia con la presión parcial de oxígeno, $(p\text{O}_2)^{-1}$, lo cual se relaciona con la difusión de iones óxido hacia la interfase electrodo/electrolito (Fig. 4.28d).

A continuación se hicieron estudios de estabilidad midiendo la resistencia de polarización en función del tiempo hasta las 600 h. Las muestras preparadas por el método de liofilización presentan una degradación considerable durante las primeras 200 h. Posteriormente su tasa de degradación disminuye ($65 \mu\Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$). Por el contrario, los electrodos preparados por spray sobre una matriz porosa de CGO presentan una tasa de degradación de sólo $2 \mu\Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$.

El análisis de las diferentes contribuciones de los electrodos preparados por liofilización revela que el proceso a frecuencias intermedias (correspondiente a la disociación molecular del oxígeno) es el que sufre una mayor degradación. Este proceso está relacionado con la composición superficial del electrodo, por lo que la formación de fases ricas en Ba pueden ser las responsables de esta degradación. Conviene mencionar que diferentes estudios han confirmado que, generalmente, los materiales nanoestructurados son menos susceptibles a la segregación de impurezas superficiales debido al mayor número de defectos cristalinos que contienen, los cuales evitan la migración de ciertos elementos a la superficie (Li *et al.* 2017). Esta podría ser la razón de la mayor estabilidad de los electrodos preparados por spray pirólisis.

En la Figura 4.29a se muestran las curvas de voltaje y potencia obtenidas para dos pilas de Ni-CGO/CGO/PBC (Fig. 4.29b y 4.29c) utilizando los cátodos preparados por el método del precursor liofilizado y por spray pirólisis con matriz porosa. En la Figura 4.29b y 4.29c se muestra una fotografía de la pastilla de Ni-CGO/CGO antes de sinterizarla a 1400 °C y de la pila Ni-CGO/CGO/PBC. La potencia generada fue de 0.78 y 1.28 W cm^{-2} a 650 °C para las pilas cuyos cátodos se prepararon por FD y SP, respectivamente. La mayor eficiencia de los cátodos depositados por spray sobre una matriz porosa del mismo material del electrolito es la causante del aumento de la potencia.

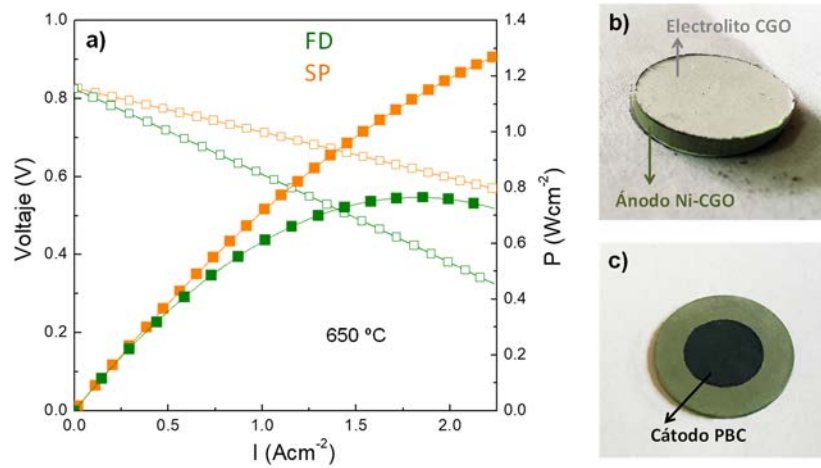


Figura 4.29. a) Curvas de voltaje y potencia de las pilas Ni-CGO/CGO/PBC utilizando los cátodos preparados por el método de liofilización y por spray pirólisis con matriz porosa medidas a 650 °C. b) Fotografía de la pastilla de Ni-CGO/CGO antes de sinterizarla a 1400 °C, y c) fotografía de la pila Ni-CGO/CGO/PBC.

4.6. MEJORA DE LA ESTABILIDAD DE LOS ELECTRODOS MEDIANTE CAPAS PROTECTORAS Y RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL.

Para aumentar la estabilidad de las SOFCs es necesario que los materiales que la componen no se degraden, no reaccionen y no sufran una contaminación superficial con el paso del tiempo. Materiales de cátodo como el LSCF, BSCF y GBC presentan un buen rendimiento en el rango de temperaturas de 500-800 °C (Esquirol *et al.* 2004, Shao y Haile 2004, Tarancón *et al.* 2007, Peña-Martínez *et al.* 2008); sin embargo, no son química ni físicamente compatibles con el electrolito tradicional de YSZ.

En esta sección se estudian dos estrategias para mejorar la estabilidad de los electrodos. Por un lado se investiga la protección de la interfaz cátodo/electrolito depositando una capa protectora de CGO entre los dos materiales; y, por otro lado, se estudia la protección superficial del cátodo mediante el recubrimiento con una fina capa de CGO.

4.6.1. Protección de la interfase cátodo/electrolito (#A7).

Se conoce desde hace tiempo que el material de cátodo $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF_{0.8}) reacciona químicamente con el electrolito YSZ formando fases secundarias no conductoras (SrZrO_3 y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) que impiden el transporte iónico/electrónico, disminuyendo el rendimiento de las SOFCs (Kostogloudis *et al.* 2000, Simner *et al.* 2003). Una solución para evitar la reacción entre el LSCF_{0.8} y la YSZ consiste en depositar una capa protectora de CGO entre ambos materiales (Knibbe *et al.* 2010, Peña-Martínez *et al.* 2010, Morales *et al.* 2017) que tiene que ser muy fina y densa para no introducir una resistencia óhmica adicional.

El método más empleado para preparar la capa protectora de CGO es el de serigrafía, pero requiere el uso de altas temperaturas de fijación para que haya una buena adherencia entre las capas, lo que provoca interdifusión de Ce y Zr entre el material de cátodo y el de electrolito. Existen métodos alternativos para preparar capas protectoras de CGO a menor temperatura, por ejemplo magnetron-sputtering (Constantin *et al.* 2013), PLD (Chen *et al.* 2013c) y spin-coating (Plonczak *et al.* 2011), pero estas técnicas son más caras y menos atractivas desde el punto de vista industrial. En algunos trabajos se han depositado las capas protectoras de CGO mediante spray pirólisis (Szymczewska *et al.* 2017a, Szymczewska *et al.* 2017b) aunque posteriormente se ha depositado el LSCF_{0.8} por serigrafía por lo que los tratamientos térmicos necesarios para fijar los electrodos favorecen la interdifusión.

En este apartado se utiliza el método de spray pirólisis para preparar tanto los electrodos de $\text{LSCF}_{0.8}$ como las capas protectoras de CGO con lo que se pretende reducir la temperatura de fabricación de las SOFCs y minimizar las reacciones entre los distintos componentes de la celda.

Preparación de las capas

Se prepararon capas protectoras de CGO sobre pastillas de YSZ mediante aerografía y spray pirólisis. Las dispersiones precursoras que se utilizaron en la aerografía se prepararon con 1 g de CGO, 1 g de Decoflux® y 10 mL de etanol absoluto (disolvente). También se prepararon dispersiones con un 2% mol de óxido de cobalto para reducir la temperatura de sinterización de la capa. Posteriormente, las capas se sinterizaron a alta temperatura, entre 1100 y 1200 °C para las capas con y sin cobalto como aditivo sinterizante, respectivamente. En todos los casos la cantidad de CGO depositada se determinó mediante pesada controlando el tiempo de deposición.



Figura 4.30. Fotografía del frasco con la dispersión de partículas de CGO, del sustrato de YSZ y del aerógrafo utilizado para la preparación de las capas protectoras.

Las disoluciones precursoras que se utilizaron en el spray pirólisis (0.025 mol L^{-1}) se prepararon a partir de los nitratos de cerio y gadolinio y, además, se añadió ácido cítrico ($0.0125 \text{ mol L}^{-1}$) como agente complejante para mantener a los cationes en disolución. Esta disolución se depositó a 400 °C y las capas se sinterizaron a 600 °C durante una hora.

Una vez recubierto el electrolito de YSZ, se depositó el material de cátodo $\text{LSCF}_{0.8}$ mediante pintado o spray pirólisis. Además, el $\text{LSCF}_{0.8}$ se depositó directamente sobre el electrolito de YSZ para estudiar la reactividad entre ambos materiales y la estabilidad en función del tiempo.

Las diferentes configuraciones de celdas y capas depositadas se resumen en la Figura 4.31.

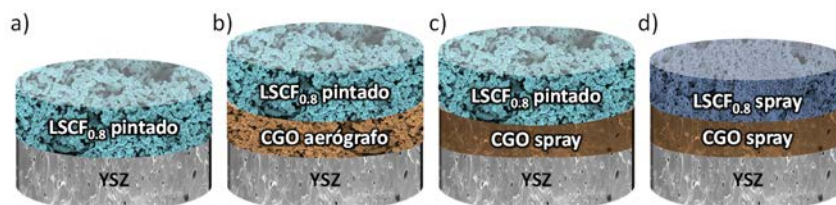


Figura 4.31. Ilustraciones de las diferentes configuraciones de celdas preparadas: a) YSZ(pastilla)/LSCF_{0.8}(pintado), b) YSZ(pastilla)/CGO(aerógrafo)/LSCF_{0.8}(pintado), c) YSZ(pastilla)/CGO(spray)/LSCF_{0.8}(pintado) y d) YSZ(pastilla)/CGO(spray)/LSCF_{0.8}(spray).

Compatibilidad química

En primer lugar se estudió la reactividad entre la YSZ y la CGO (tanto en polvo como en capas) ya que existen discrepancias en la bibliografía con respecto a la temperatura a la que reaccionan ambos materiales. Por ejemplo, Moreno *et al.* (2014) fijan las capas de CGO a las pastillas de YSZ a 1500 °C sin detectar reacción mientras que Peña-Martínez *et al.* (2010) afirman que ambos materiales reaccionan a partir de 1200 °C.

Para resolver esta cuestión se diseñaron dos experimentos. En primer lugar se mezclaron polvos de YSZ y CGO (relación 1:1 en peso) y se calcinaron a diferentes temperaturas (800-1400 °C) durante 24 h. En la Figura 4.32a se muestra los difractogramas de rayos-X de las mezclas calcinadas a seis temperaturas diferentes durante 24 h. Como se puede observar, ambos compuestos no reaccionan a temperaturas inferiores a 1000 °C, sin embargo cuando la mezcla se calcina a 1100 °C aparecen nuevos picos de difracción asociados a la formación de una fase mixta (Ce,Zr)O₂. También se observa una disminución en la intensidad de los picos de la CGO que confirma la interdifusión del cerio dentro de la YSZ. Al aumentar la temperatura la reactividad se incrementa hasta que a 1400 °C sólo se observa la fase tipo fluorita debido a la reacción completa entre ambos compuestos.

En segundo lugar se estudió la compatibilidad entre el sustrato de YSZ y la capa de CGO preparada por spray, no observándose reactividad completa hasta temperaturas superiores a 1100 °C (Fig. 4.32a) ya que a temperaturas más bajas la reactividad está limitada a la interfase. Al aumentar la temperatura los picos de difracción se van haciendo cada vez más asimétricos debido a la interdifusión catiónica entre ambos materiales.

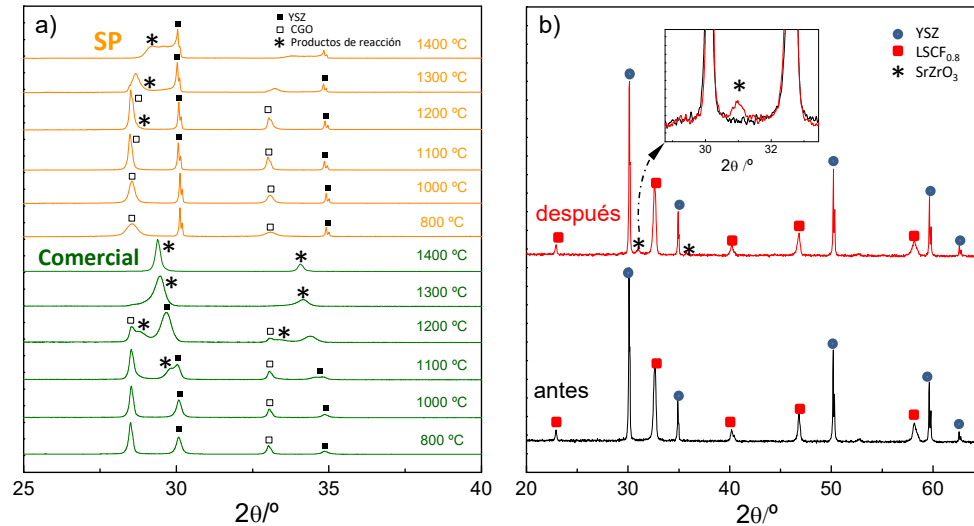


Figura 4.32. Difractogramas de rayos-X de a) mezclas de polvo comercial y de spray pirólisis (SP) de CGO-YSZ calcinadas a diferentes temperaturas durante 24 h y b) las mezclas de polvo de $\text{LSCF}_{0.8}$ -YSZ antes y después de calcinar a 800 °C durante 24 h.

La reactividad entre la YSZ y el $\text{LSCF}_{0.8}$ también se investigó mezclando (relación 1:1 en peso) y calcinando (800 °C, 24 h) polvos de los dos compuestos. En la Figura 4.32b se muestran los difractogramas de las muestras antes y después del proceso de calcinación, observándose la formación de SrZrO_3 como fase secundaria.

Microestructura

La microestructura de las diferentes configuraciones de celdas se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido.

Las capas sinterizadas a 1200 °C y que no contienen cobalto son muy porosas ($\sim 45\%$) y no están bien adheridas al electrolito (Fig. 4.33a). La elevada porosidad es un inconveniente desde el punto de vista práctico debido a que las capas porosas tienen mayor resistencia eléctrica que las capas densas, como consecuencia de que los poros e interfaces impiden la conducción de iones óxido hacia el electrolito de YSZ. Las capas sinterizadas a 1100 °C y con un 2% mol en CoO presentan menor porosidad ($\sim 30\%$) (Fig. 4.33b) y se encuentran bien adheridas al electrolito. Esto se debe a que se genera una fase líquida en los bordes de grano durante la sinterización que favorece la difusión de iones entre los granos a menor temperatura (Zhang *et al.* 2002, Pérez-Coll *et al.* 2006). Por este motivo las capas sin cobalto no se siguieron estudiando.

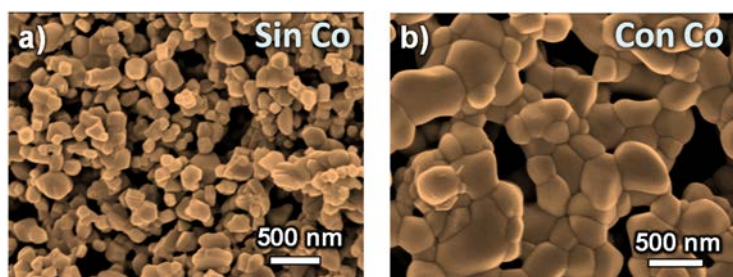


Figura 4.33. Imágenes SEM de la superficie de la capa de CGO preparada a) sin Co y b) con Co como aditivo sinterizante a 1100 °C mediante aerografía.

En la Figura 4.34 se muestran las imágenes SEM y EDS del corte transversal de las muestras con capa protectora de CGO preparadas por aerografía y spray pirólisis antes y después de sinterizar a 800 °C durante 250 h.

Las capas de CGO preparadas por aerografía tienen un espesor de 4 μm y están bien adheridas al electrolito. En la interfase de separación CGO/YSZ se observa una región de unos 200 nm rica en estroncio (Fig. 4.34a) que indica que el estroncio es capaz de difundir a través de la capa porosa de CGO y llegar hasta el electrolito de YSZ donde reacciona formando el SrZrO₃. Por tanto, la densificación del 70% que presentan las capas de CGO preparadas por aerografía no es suficiente, al menos a muy alta temperatura, para prevenir la difusión del estroncio desde el LSCF_{0.8} a la YSZ. También, se detecta cierta difusión de Ce y Zr en la interfase.

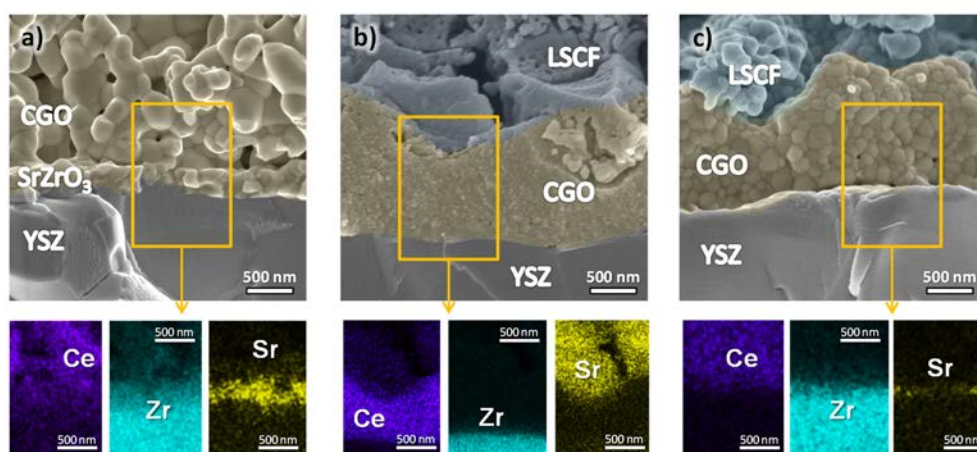


Figura 4.34. Imágenes SEM y EDS del corte transversal de las muestras YSZ/CGO/LSCF_{0.8} con capas protectoras preparadas por a) aerografía y sinterizadas a 800 °C durante 250 h, b) spray pirólisis antes de sinterizar a 800 °C durante 250 h y c) spray pirólisis y sinterizadas a 800 °C durante 250 h.

Respecto a las capas obtenidas mediante spray pirólisis se utilizó una temperatura de deposición de 400 °C para conseguir que éstas fueran lo más densas posible. Mediante SEM se comprueba que estas capas tienen espesores comprendidos entre 0.5-1 μm , son densas y están formadas por partículas de aproximadamente 30 nm de diámetro. Mediante EDS no se observa ninguna señal de reactividad ni de interdifusión catiónica en la interfase electrodo/electrolito (Fig. 4.34b). Cuando se sinterizan las capas a 800 °C (temperatura de operación de la pila) durante 250 h se observan ciertos cambios (Fig. 4.34c). El tamaño de grano de la CGO aumenta de forma considerable (150 nm) y, a pesar de que la capa protectora sigue siendo densa, se observa una pequeña segregación de estroncio en la interfase debido probablemente a la difusión de dicho catión a través de las fronteras de granos. Este hecho ya estaba referenciado en bibliografía (Izuki *et al.* 2011, Wang *et al.* 2014). No obstante, la zona de reacción es mucho más pequeña que la que presenta la muestra con la capa protectora convencional.

Caracterización eléctrica

La resistencia de polarización de las celdas simétricas se determinó por espectroscopía de impedancia compleja. Las celdas sin y con capa protectora de CGO presentan valores de R_p de 0.100 y 0.051 $\Omega \text{ cm}^2$ a 800 °C, respectivamente. Este descenso se atribuye a que el oxígeno se puede incorporar con mayor facilidad en las interfases LSCF_{0.8}/CGO que en las LSCF_{0.8}/YSZ debido a que la CGO tiene mayor conductividad iónica que la YSZ. Las muestras preparadas por spray pirólisis son las que presentan los valores más bajos de R_p , 0.014 $\Omega \text{ cm}^2$ a 800 °C, debido al pequeño tamaño de partícula de los electrodos y al aumento de la TPB donde tienen lugar las reacciones de reducción del oxígeno.

Dado que la formación de la capa resistiva de SrZrO₃ va aumentando con el tiempo en la interfase YSZ/LSCF_{0.8}, resulta útil determinar cómo varía la resistencia de polarización en función del mismo. Por este motivo se estudió en profundidad la estabilidad a 800 °C de las celdas preparadas por los distintos métodos.

Las muestras sin capa protectora de CGO sufren una degradación considerable tanto de la resistencia óhmica (R_{ohm}) como de la resistencia de polarización (R_p). Sin embargo, la R_p se ve más afectada que la R_{ohm} , lo que sugiere que la degradación está relacionada con las alteraciones producidas en las interfases electrolito/electrodo. Los cátodos de LSCF_{0.8} depositados directamente sobre los electrolitos de YSZ por spray pirólisis se degradan más lentamente que las muestras preparadas por métodos convencionales. Este comportamiento se debe a varios factores como la menor temperatura de fabricación y la

menor cristalinidad de los electrodos preparados por spray pirólisis, que limita la difusión del Sr a la interfase electrodo/electrolito (Li *et al.* 2017).

En la Figura 4.35 se representa la evolución de la resistencia de polarización total a 800 °C de de las muestras YSZ/CGO/LSCF_{0.8} con y sin capa protectora preparadas por aerografía y por spray pirólisis.

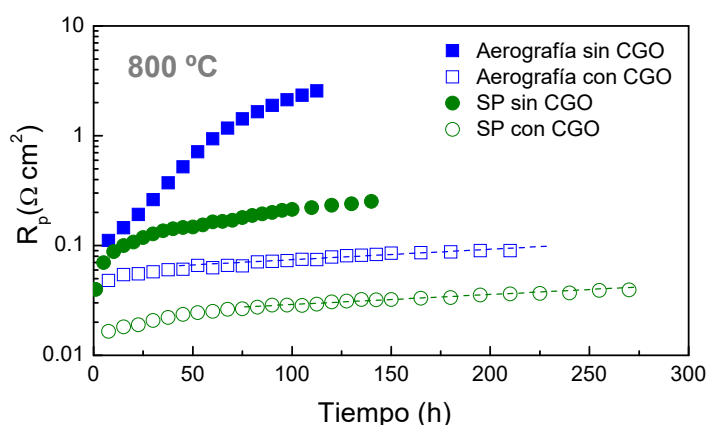


Figura 4.35. Evolución de la resistencia de polarización total a 800 °C de las muestras YSZ/CGO/LSCF_{0.8} con y sin capa protectora preparadas por aerografía y por spray pirólisis.

La incorporación de una capa protectora de CGO por aerografía mejora la eficiencia, sin embargo la degradación a altas temperaturas sigue siendo considerable. Por último, las muestras en las que tanto la capa protectora de CGO como la de LSCF_{0.8} se han preparado por spray pirólisis presentan una tasa de degradación menor que el resto de las muestras estudiadas. En este caso, la R_p aumenta durante las primeras 50 h debido a cambios microestructurales (crecimiento de grano y densificación) pero a continuación la velocidad de degradación disminuye.

Para conocer los procesos involucrados en los electrodos se analizaron los espectros de impedancia de las muestras depositadas por spray pirólisis con y sin capa protectora de CGO. En la Figura 4.36 se representan los espectros de impedancia medidos a 800 °C de las celdas simétricas LSCF_{0.8}/CGO/YSZ/CGO/LSCF_{0.8} y LSCF_{0.8}/YSZ/LSCF_{0.8} preparadas por spray pirólisis.

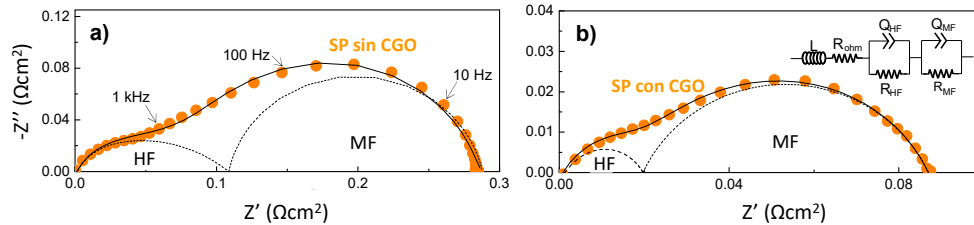


Figura 4.36. Espectros de impedancia medidos a 800 °C de las celdas simétricas preparadas por spray pirólisis a) sin y b) con capa protectora de CGO.

Se distinguen dos procesos a alta (HF) y a media (MF) frecuencia (Fig. 4.36). La contribución a HF aparece a frecuencias de relajación de ~ 15 kHz y tiene un valor de capacidad de ~ 0.1 mF cm $^{-2}$, lo que se corresponde con un proceso de transferencia de carga de los iones óxido en la interfase electrodo/electrolito (Bidrawn *et al.* 2011). La contribución a MF (~ 100 Hz) presenta valores de capacidad mayores (~ 10 mF cm $^{-2}$) y se relaciona con procesos de adsorción/disociación de las moléculas de oxígeno en la superficie del electrodo (Xu *et al.* 2006).

En la Figura 4.37 se representa la evolución de los valores de resistencia de polarización a alta y a media frecuencia (R_{HF} y R_{MF}) a 800 °C en función del tiempo (250 h). La contribución a HF, relacionada con los procesos de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, aumenta de forma más lenta en las muestras que tienen capa protectora de CGO, indicando que existe una menor degradación en dicha región. La contribución a MF aumenta durante las primeras 40 h tanto para las muestras con capa protectora como para las que no la tienen, lo que indica que este proceso está relacionado con la evolución de la microestructura de los electrodos. Este proceso también se puede atribuir al enriquecimiento superficial de Sr que bloquea los sitios activos para las ORR (Agun *et al.* 2014).

Las muestras preparadas por spray pirólisis presentan una degradación de la contribución a MF más pequeña que la de las muestras preparadas por métodos convencionales (Gong *et al.* 2013). Este comportamiento se explica por los diferentes grados de segregación superficial en función del método de síntesis empleado. En términos generales el grado de segregación depende de la naturaleza del material de cátodo (composición y cristalinidad) y de las condiciones ambientales (temperatura, tipo de atmósfera y polarización eléctrica). La segregación catiónica se favorece cuando se utilizan elevadas temperaturas de operación durante tiempos prolongados. Además, los materiales muy cristalinos poseen una distribución de iones muy ordenada y poco espacio en la celda unidad para alojar cationes voluminosos. Como consecuencia, los dopantes de gran

tamaño como el Sr^{2+} tienen que migrar hacia la superficie (Li *et al.* 2017). Por tanto, la menor cristalinidad de las muestras preparadas por spray pirólisis en comparación con las preparadas por el método tradicional podría explicar las diferencias en la variación de los valores de resistencia de polarización.

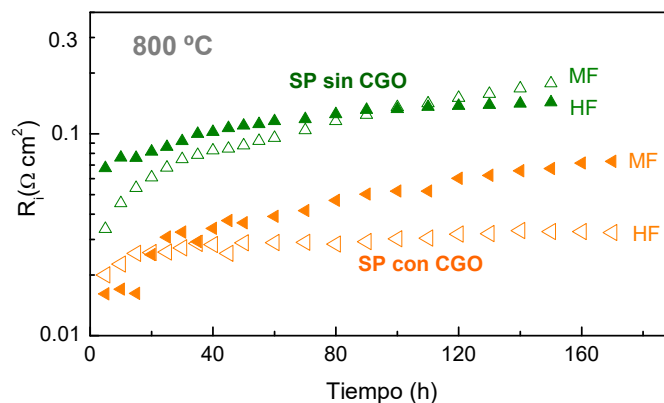


Figura 4.37. Variación de las contribuciones a MF y HF de la resistencia de polarización de las celdas simétricas con y sin capa protectora de CGO preparada por spray pirólisis y medidas a 800 °C durante 250 h.

A raíz de estos resultados, se comprueba que a altas temperaturas de operación la reactividad en la interfase electrodo/electrolito y la segregación superficial suponen un gran inconveniente para la eficiencia de los cátodos de $\text{LSCF}_{0.8}$, por tanto, su aplicabilidad se reduce a temperaturas inferiores a los 800 °C. Por esta razón, también se estudió la estabilidad de las muestras a 650 °C. En este caso sólo se estudiaron las muestras preparadas por spray pirólisis ya que son las que presentan mejores propiedades. En la Figura 4.38 se representa la variación de los valores de resistencia de polarización total a 650 °C de las celdas simétricas con y sin capa protectora de CGO preparadas por spray pirólisis.

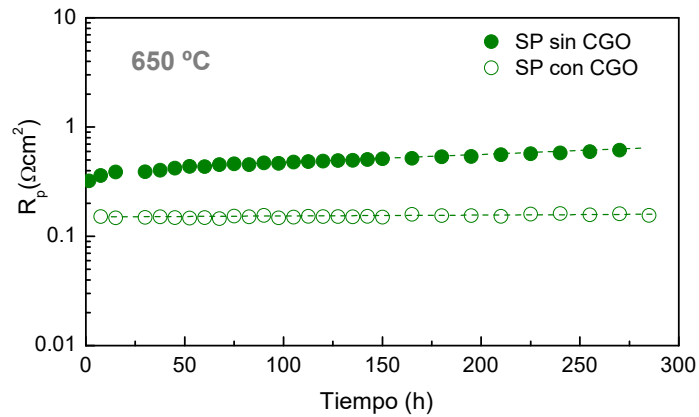


Figura 4.38. Evolución de la resistencia de polarización total a 650 °C de las celdas simétricas con y sin capa protectora de CGO preparada por spray pirólisis.

La resistencia de polarización de las muestras de $\text{LSCF}_{0.8}$ depositadas directamente sobre las pastillas de YSZ se incrementa de 0.32 a 0.61 $\Omega\text{ cm}^2$, indicando que la reacción entre el $\text{LSCF}_{0.8}$ y la YSZ ocurre incluso a bajas temperaturas. Por el contrario las muestras con capas protectoras de CGO son estables y presentan un valor de resistencia de polarización de $\sim 0.15\ \Omega\text{ cm}^2$. Por consiguiente, no se observa difusión de estroncio a través de la capa densa de CGO preparada por spray pirólisis cuando la temperatura de operación es de 650 °C.

4.6.2. Protección superficial del cátodo (#A8).

La eficiencia del $\text{LSCF}_{0.8}$ como material de cátodo a alta temperatura se ve afectada por la segregación superficial de hidróxidos y carbonatos de estroncio que limitan la TPB (Li *et al.* 2017). Los procesos de recubrimiento superficial que se han utilizado hasta la fecha para proteger al $\text{LSCF}_{0.8}$ requieren de múltiples etapas de preparación por lo que sólo son adecuados para el recubrimiento de celdas pequeñas a escala de laboratorio. Por este motivo se necesitan métodos más simples y económicos que se puedan aplicar a gran escala (Vohs y Gorte 2009, Ding *et al.* 2014). En este apartado se estudia la protección del material $\text{LSCF}_{0.8}$ con un recubrimiento superficial con CGO utilizando el spray pirólisis.

Preparación del recubrimiento protector

Se prepararon capas protectoras de CGO mediante spray pirólisis sobre cátodos composites de $\text{LSCF}_{0.8}$ -CGO al 75% en peso de $\text{LSCF}_{0.8}$ (75- $\text{LSCF}_{0.8}$). El $\text{LSCF}_{0.8}$ utilizado se

sintetizó mediante el método del precursor liofilizado. Se utilizó un composite para aproximar los valores de los coeficientes térmicos del material de cátodo con el del electrolito y evitar posibles fracturas en las capas sintetizadas. Estos cátodos se pintaron simétricamente sobre ambas caras de las pastillas de CGO y se sinterizaron a 1000 °C durante 1 h. Se utilizó la CGO como material de electrolito por su baja reactividad con el $\text{LSCF}_{0.8}$ en comparación con el electrolito de YSZ tradicional. Los cátodos de 75- $\text{LSCF}_{0.8}$ se recubrieron con una fina capa de nanopartículas de CGO. Para ello se preparó una disolución precursora idéntica a la descrita en el apartado 4.6.1 (0.025 mol L^{-1}) a la que se añadió ácido cítrico como agente complejante ($0.0125 \text{ mol L}^{-1}$). Esta disolución se depositó sobre los cátodos de 75- $\text{LSCF}_{0.8}$ a 200 °C durante diferentes tiempos (15-60 min). Se utilizó una temperatura de deposición baja para conseguir que la disolución precursora se infiltrara por todo el espesor del electrodo. Por último, las muestras se calcinaron a 600 y 800 °C durante 1 h para obtener la fase cristalina de la capa CGO (Fig. 4.39a). También se prepararon celdas sin recubrimiento protector (Fig. 4.39b).

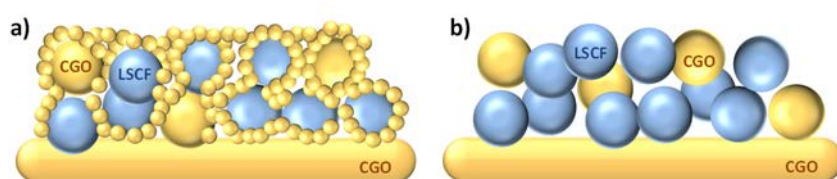


Figura 4.39. Ilustración de las dos configuraciones de celda preparadas utilizando un electrolito de CGO pintado con un cátodo composite de 75- $\text{LSCF}_{0.8}$ a) recubierto con una capa de CGO depositada por spray pirólisis y b) sin recubrir.

Microestructura

En la Figura 4.40 se muestran las imágenes SEM del cátodo 75- $\text{LSCF}_{0.8}$ con y sin recubrimiento protector de CGO sinterizado a 800 °C durante 1 h. Los electrodos de 75- $\text{LSCF}_{0.8}$ sin recubrimiento superficial de CGO tienen una porosidad del 50% y un tamaño de partícula de 100-250 nm de diámetro (Fig. 4.40a). Los electrodos de 75- $\text{LSCF}_{0.8}$ con recubrimiento protector están formados por una capa de CGO de 50-100 nm de espesor que es porosa (asegurando el transporte de gases) y está compuesta por pequeñas partículas de 30 nm de diámetro. Dicha capa recubre uniformemente toda la superficie de la matriz de 75- $\text{LSCF}_{0.8}$ cuando el tiempo de deposición es de 1 h (Fig. 4.40b). Para tiempos inferiores se obtiene una capa de CGO más fina pero menos estable térmicamente. Por tanto, la microestructura y las propiedades del recubrimiento protector se pueden personalizar en función del tiempo de deposición utilizado.

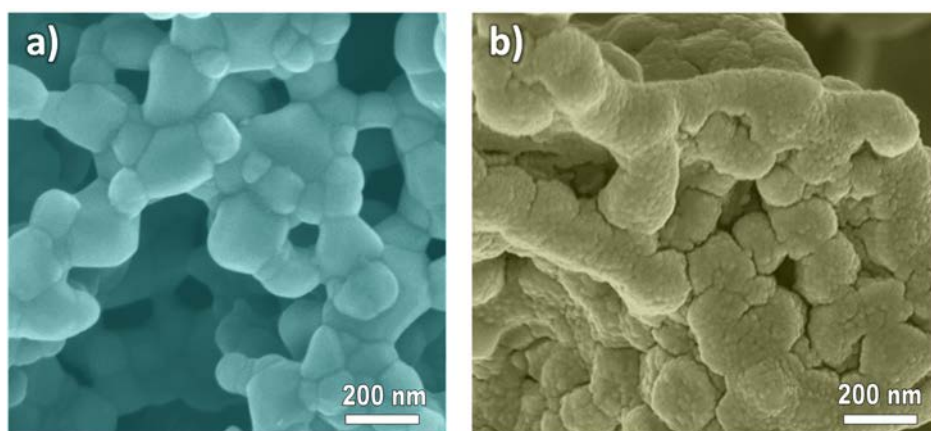


Figura 4.40. Imágenes SEM del cátodo de 75-LSCF_{0.8} a) sin y b) con recubrimiento protector de CGO sinterizado a 800 °C durante 1 h.

La temperatura de sinterizado también juega un papel fundamental en las propiedades de las capas de CGO. En la Figura 4.41 se muestran imágenes SEM de los cátodos 75-LSCF_{0.8} recubiertos con CGO y sinterizados a 600 y 800 °C durante 400 h.

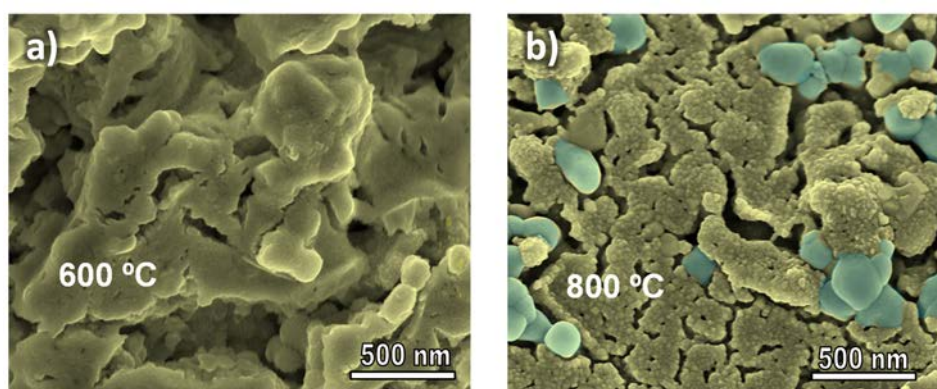


Figura 4.41. Imágenes SEM de los cátodos de 75-LSCF_{0.8} recubiertos con CGO y sinterizados a: a) 600 °C y b) 800 °C durante 400 h.

Cuando las muestras se calinan a 600 °C no se observa ningún cambio en la microestructura; sin embargo, cuando se sinterizan a 800 °C el tamaño de partícula de la capa de CGO aumenta de forma considerable (50 nm) y aparecen zonas del electrodo sin recubrir (Fig. 4.41). Este aumento del tamaño de las partículas de CGO es más acusado cuando el recubrimiento es más fino (tiempo de deposición de 15 min). Dichas regiones quedan expuestas a la atmósfera por lo que son más susceptibles a la carbonatación.

Estos resultados indican que el recubrimiento protector de CGO por spray pirólisis es más efectivo cuando se opera a temperaturas inferiores a 800 °C.

Caracterización eléctrica

Las propiedades electroquímicas se estudiaron mediante espectroscopía de impedancia compleja en muestras calcinadas a 600 y 800 °C durante 400 h. En la Figura 4.42 se representa la evolución de los espectros de impedancia en función del tiempo de las muestras con y sin recubrimiento protector de CGO a dos temperaturas. La resistencia de polarización total es más pequeña en las muestras recubiertas con CGO; además, las muestras sin recubrimiento protector se degradan más rápido que las recubiertas.

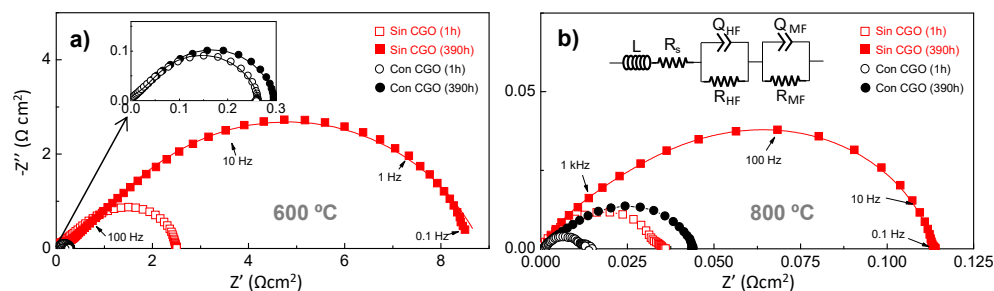


Figura 4.42. Espectros de impedancia de las muestras 75-LSCF_{0.8} con y sin recubrimiento protector de CGO calcinadas a a) 600 y b) 800 °C.

Las celdas con recubrimiento protector de CGO (0.2 y 0.1 Ωcm^2 para las muestras sin recubrimiento y con recubrimiento de 15 y 60 min, respectivamente) tienen valores de resistencia de polarización más bajos que las celdas sin recubrir (0.8 Ωcm^2) a 650 °C. Este descenso en los valores de R_p se atribuyen al aumento del número de interfases LSCF_{0.8}/CGO que presentan las muestras con recubrimiento protector. Por tanto, de todas las muestras preparadas, la celda recubierta con CGO durante 1 h fue la que presentó el valor de R_p más bajo.

También se estudiaron los distintos procesos involucrados en la polarización de los electrodos, observándose dos contribuciones diferentes. Las frecuencias de relajación (HF y MF) toman valores similares tanto para las muestras recubiertas como para las que no lo están, lo cual sugiere que los procesos involucrados en las ORR también son similares. A partir de los valores de capacidad obtenidos, las contribuciones a HF están relacionadas con los procesos de transferencia de carga (Bidrawn *et al.* 2011) y las de MF con la disociación/adsorción de las moléculas de oxígeno (Xu *et al.* 2006). En el caso de la

contribución a MF, los valores de capacidad son mayores para las muestras con recubrimiento protector debido a que en estas existe una mayor zona de contacto entre las partículas de LSCF_{0.8} y CGO. Otros autores han obtenido resultados similares cuando se han utilizado electrodos nanoestructurados (Wu *et al.* 2013). En todos los casos $R_{MF} > R_{HF}$ lo que indica que el proceso de adsorción de oxígeno es el factor limitante en las ORR.

Para determinar la estabilidad electroquímica de las muestras preparadas se estudió la variación de la resistencia de polarización total en función del tiempo a dos temperaturas. En la Figura 4.43 se representan los valores de R_p en función del tiempo a 600 y 800 °C.

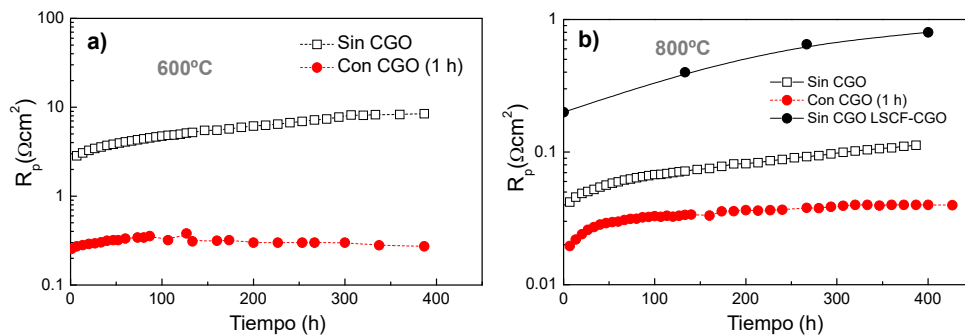


Figura 4.43. a) Variación de la resistencia de polarización en función del tiempo a dos temperaturas diferentes: a) 600 y b) 800 °C. Los datos de la muestra comercial de LSCF_{0.8}-CGO, extraída de Gong *et al.* (2013), también se incluye en la Figura b.

A 600 °C los cátodos de 75-LSCF_{0.8} sin recubrimiento protector sufren un incremento de la R_p a lo largo del tiempo (de 2.83 a 8.50 Ωcm^2 durante 400 h) incluso a bajas temperaturas. Por el contrario, las muestras recubiertas sufren un ligero aumento en los valores de R_p durante las primeras horas (de 0.26 a 0.33 Ωcm^2) pero luego mantiene un valor estable de 0.30 Ωcm^2 .

A 800 °C la degradación de las muestras sin recubrir es ligeramente mayor (de 0.042 a 0.120 Ωcm^2). Las muestras con recubrimiento protector también presentan una degradación mayor a esta temperatura. Gong *et al.* (2013) también observaron un comportamiento similar para muestras comerciales de LSCF_{0.8}-CGO.

Estos resultados indican que el recubrimiento protector de CGO es más efectivo a bajas temperaturas donde la microestructura se mantiene estable.

Rendimiento de la pila

Para determinar si se produce una mejora al utilizar esta metodología de protección superficial se prepararon dos pilas de Ni-CGO/CGO/75-LSCF_{0.8} sin y con recubrimiento protector de CGO (tiempo de deposición 1 h). En la Figura 4.44a se muestran las curvas de voltaje y potencia de las pilas Ni-CGO/CGO/75-LSCF_{0.8}/CGO y Ni-CGO/CGO/75-LSCF_{0.8} a 650 °C.

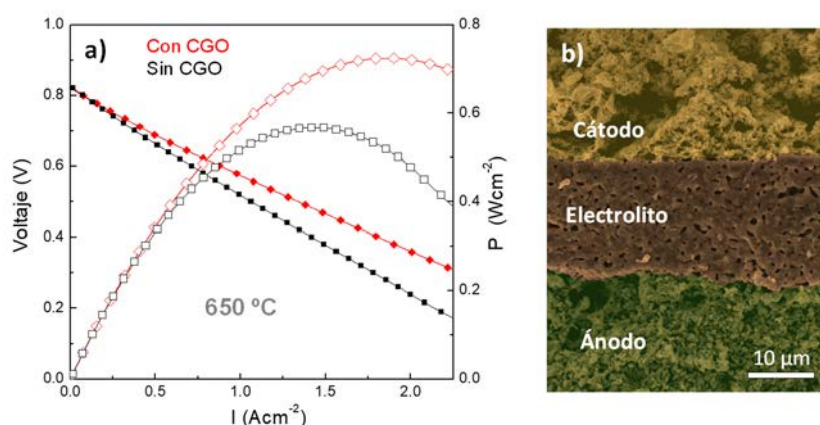


Figura 4.44. a) Curvas de voltaje y potencia en función de la densidad de corriente para una pila de Ni-CGO/CGO/75-LSCF_{0.8} sin y con recubrimiento protector de CGO. b) Imagen SEM del corte transversal de la pila Ni-CGO/CGO/75-LSCF_{0.8}/CGO.

La celda con el cátodo recubierto de CGO presenta una potencia de 0.72 W cm⁻² frente a los 0.56 W cm⁻² de la que no tiene el recubrimiento, lo que representa una mejora del 30%. Por último se estudió la estabilidad en el rendimiento de la pila con recubrimiento protector de CGO durante 2 días a 700 °C, no observándose ninguna degradación apreciable. Este hecho se corroboró al analizar las imágenes SEM (Fig. 4.44b). Tanto el ánodo como el cátodo presentan una microestructura porosa, no observándose delaminaciones ni ninguna evidencia de degradación.

4.7. ELECTRODOS SIMÉTRICOS PARA SOFCs.

Los materiales derivados del $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ presentan buenas propiedades para actuar tanto de ánodo como de cátodo (Porrás-Vázquez *et al.* 2013). Sus propiedades se pueden mejorar realizando un gran número de sustituciones en la posición del hierro; por ejemplo, se conoce la serie $\text{SrFe}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (Fernández-Ropero *et al.* 2014). De todos estos compuestos, las muestras dopadas con Ti^{4+} son las que presentan los mejores valores de conductividad (36 S cm^{-1} a $600 \text{ }^\circ\text{C}$) y las dopadas con Zr^{4+} los menores valores de resistencia de polarización en atmósfera reductora ($0.3 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$). En esta sección se estudian en profundidad la serie de compuestos $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ preparada por el método del precursor liofilizado ($\text{M} = \text{Zr}$) y mediante spray pirólisis ($\text{M} = \text{Ti}$).

4.7.1. $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ dopado con Zr^{4+} (#A9).

El principal inconveniente del $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ es su limitado rango de estabilidad en condiciones reductoras como consecuencia de la fácil reducción del par $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ a estados de oxidación inferiores, lo que provoca una excesiva pérdida de oxígeno y un cambio de fase estructural.

Obtención de las fases y estudio estructural

La serie $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25$ y 0.35) se preparó por el método del precursor liofilizado. Los compuestos son cristalinos sin la presencia de fases secundarias a partir de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, por debajo de esta temperatura aparecen picos de difracción asociados a los reactivos iniciales o a fases intermedias. El límite de solubilidad de la serie se encuentra próximo a $x = 0.25$, el compuesto con $x = 0.35$ presenta picos adicionales de SrZrO_3 .

La ferrita de estroncio presenta diferentes polimorfos dependiendo de su contenido en oxígeno y la distribución de vacantes, las cuales dependen de la temperatura de síntesis y la presión parcial de oxígeno (Fig. 4.45). Para estequiometrías de oxígeno entre $2.54 < 3-\delta < 3.0$ el sistema posee cuatro polimorfos con composición nominal $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 2, 4, 8$ y ∞) (Hodges *et al.* 2000). El último miembro de la serie SrFeO_3 ($n = \infty$) cristaliza en una estructura perovskita cúbica simple con grupo espacial $Pm-3m$. Las fases deficientes en oxígeno ($n = 2, 4$ y 8) adoptan diferentes estructuras cristalinas con

ordenamiento en las vacantes de oxígeno. Así pues, el compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($n = 2$) cristaliza en una estructura tipo brownmillerita, el $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($n = 4$) cristaliza en una estructura ortorrómbica tipo perovskita con grupo espacial $Cmmm$, mientras que el compuesto $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ ($n = 8$) cristaliza en una estructura tetragonal con grupo espacial $I4/mmm$. El contenido en oxígeno en estos materiales se puede controlar mediante la modificación de las condiciones de síntesis, introducción de dopantes o bien tratando las muestras en una atmósfera reductora (Fernández-Roperero *et al.* 2014).

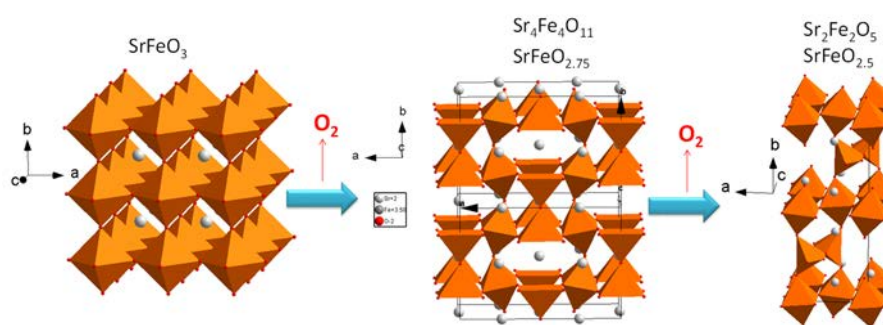


Figura 4.45. Estructura cristalina de la ferrita de estroncio con diferentes contenidos en oxígeno.

En este trabajo la ferrita sin dopar cristaliza a temperatura ambiente en una estructura ortorrómbica tipo perovskita con grupo espacial $Cmmm$. La razón de que se establezca esta estructura se debe al ordenamiento de las vacantes de oxígeno a baja temperatura y posiblemente a una menor estequiometría de oxígeno de los materiales debido a las condiciones de síntesis utilizadas. Las fases dopadas con Zr presentan simetría cúbica y grupo espacial $Pm-3m$ a temperatura ambiente. La estabilización de la fase perovskita cúbica a esta temperatura se debe al desorden de las vacantes de oxígeno y al diferente contenido en oxígeno al sustituir el hierro por zirconio con mayor estado de oxidación.

En la Figura 4.46 se muestra los difractogramas experimentales, calculados y curvas de diferencia obtenidos en el refinamiento Rietveld para la ferrita pura y la dopada con Zr ($x = 0.25$) como ejemplo representativo de la serie.

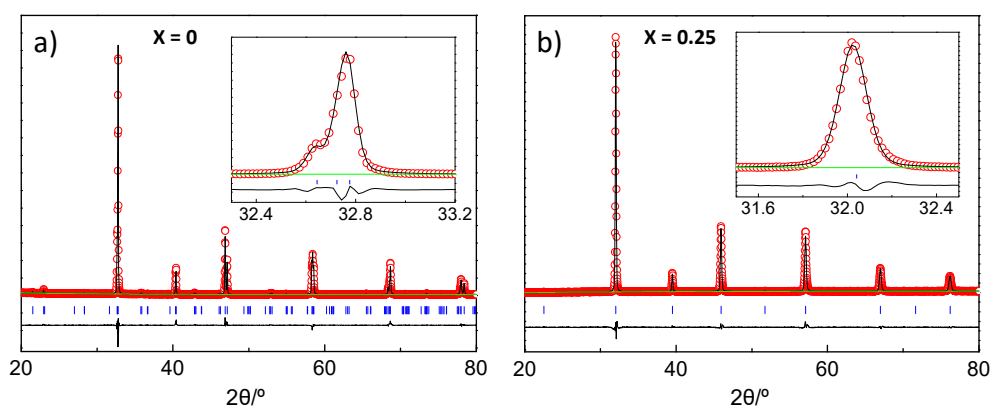


Figura 4.46. Ajustes por el método de Rietveld de los difractogramas de rayos-X de los compuestos a) SrFeO_{3-δ} y b) SrFe_{0.75}Zr_{0.25}O_{3-δ}.

En la Tabla 4.3 se muestran los parámetros de celda, volúmenes de celda, densidad cristalográfica y factores de desacuerdo obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld para las diferentes composiciones. Como se puede apreciar, los factores de desacuerdo son similares para todas las composiciones, lo que indica que no hay importantes variaciones en la estructura a nivel macroscópico.

Tabla 4.3. Parámetros de celda, volúmenes por fórmula unidad y densidad cristalográfica de la serie SrFe_{1-x}Zr_xO_{3-δ} ($x = 0-0.25$) obtenidos mediante el refinamiento de rayos-X en el grupo espacial *Pm-3m*.

Zr (x)	Parámetros de celda (Å)	V/Z (Å ³)	ρ (g cm ⁻³)	R _{wp} (%)	R _p (%)
0*	a=10.9689(1) b=7.7046(1) c=5.4709(1)	57.79(3)	5.380	2.60	1.60
0.05	3.8818(2)	58.49(3)	5.486	2.07	1.44
0.10	3.9048(3)	59.54(0)	5.439	3.44	2.06
0.15	3.9184(2)	60.16(4)	5.431	3.55	2.20
0.25	3.9486(8)	61.56(8)	5.402	2.35	1.60

*La ferrita pura se ha refinado en el grupo espacial ortorrómbico *Cmmm*.

La estabilidad de los materiales en condiciones reductoras se estudió tratando polvo cerámico en un reactor tubular con un caudal constante de 20 mL min⁻¹ de 5% H₂-Ar a 800 °C durante 24 h. Las muestras de composición $x = 0$ y $x = 0.05$ no son estables en atmósfera reductora, transformándose en una estructura tipo brownmillerita (Sr₂Fe₂O₅) con una gran deficiencia de oxígeno. El resto de muestras dopadas con mayor contenido en zirconio ($x > 0.05$) son estructuralmente estables en atmósfera reductora.

En atmósfera oxidante existe una relación prácticamente lineal entre el volumen de celda y el contenido de zirconio, siguiendo la ley de Vegard para una solución sólida de compuestos. La expansión de la celda unidad con el contenido en zirconio se debe al mayor radio iónico del Zr^{4+} (0.72 Å) comparado con el del Fe^{3+} (0.645 Å) o Fe^{4+} (0.585 Å) en coordinación VI. En atmósfera reductora (5% H_2 -Ar) el Fe^{4+} se reduce a Fe^{3+} que tiene mayor radio iónico y en consecuencia el volumen de celda aumenta.

Análisis térmico

El objetivo del análisis termogravimétrico es conocer la relación Fe^{4+}/Fe^{3+} presente en la muestra para poder determinar el contenido de oxígeno por fórmula unidad. Primero se registró un ciclo de calentamiento/enfriamiento en atmósfera de aire para asegurar una estequiometría de oxígeno lo más próxima al equilibrio y eliminar los posibles restos de humedad y carbonatación. A continuación se registró un segundo ciclo de calentamiento hasta 1200 °C con N_2 como gas de purga y un tiempo de permanencia de 1 h. En estas condiciones, de acuerdo con lo publicado en bibliografía, todo el hierro se encuentra como Fe^{3+} (Porras-Vázquez *et al.* 2014). En la Tabla 4.4 se muestran las estequiometrías calculadas para los distintos compuestos de la serie, tanto la inicial en atmósfera oxidante como la obtenida al final del proceso de reducción. La pérdida de estequiometría de oxígeno (δ) y el estado de oxidación medio del hierro disminuye al aumentar el contenido en Zr^{4+} desde 0.357 hasta 0.222 para los compuestos con $x=0$ y $x=0.25$, respectivamente. Estos resultados confirman que las fases con mayor contenido en Zr^{4+} experimentan una menor pérdida de oxígeno tanto en atmósfera oxidante como reductora, siendo por tanto más estables.

Tabla 4.4. Pérdida de estequiometría de oxígeno para los compuestos $SrFe_{1-x}Zr_xO_{3-\delta}$ ($x = 0-0.25$).

Zr (x)	Estequiometría inicial en O_2	Estequiometría final en N_2	Estado de oxidación medio	δ	TECs (K^{-1})· 10^6	
					Baja temperatura	Alta temperatura
0*	$SrFeO_{2.857}$	$SrFeO_{2.5}$	3.714	0.357	16.7	45.6
0.05	$SrFe_{0.95}Zr_{0.05}O_{2.864}$	$SrFe_{0.95}Zr_{0.05}O_{2.525}$	3.713	0.339	18.5	42.5
0.15	$SrFe_{0.85}Zr_{0.15}O_{2.864}$	$SrFe_{0.85}Zr_{0.15}O_{2.575}$	3.680	0.289	16.3	40.2
0.25	$SrFe_{0.75}Zr_{0.25}O_{2.847}$	$SrFe_{0.75}Zr_{0.25}O_{2.625}$	3.592	0.222	14.1	33.1

Los coeficientes de expansión térmica (TECs) se han obtenido a partir de las curvas de volumen de celda unidad frente a la temperatura y se muestran en la Tabla 4.4. En el

rango de bajas temperaturas (RT-400 °C) los valores de los TECs varían entre 14 y $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y aumentan con la temperatura entre 32 y $44 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 400 °C . Estos valores son muy elevados para que sean físicamente compatibles con los electrolitos convencionales como el LSGM y la YSZ (TECs $\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Por tanto, los electrodos para las celdas simétricas se prepararon mezclando $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ y CGO al 50% en peso para minimizar los problemas de compatibilidad mecánica. De ahora en adelante estas mezclas se denominarán 50-SFZ_x.

Microestructura

La ferrita de estroncio $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ sin dopar presenta un tamaño de grano medio de $14.2 \mu\text{m}$ (Fig. 4.47a). En cambio las fases dopadas con Zr presentan menor tamaño de grano ($\sim 1.5 \mu\text{m}$) (Fig. 4.47b). Este efecto generalmente se asocia a un enriquecimiento del dopante en el borde de grano que limita la difusión de cationes en esta región y por tanto la velocidad de crecimiento de grano (Amsif *et al.* 2011). Destacar que el menor tamaño de grano de las muestras dopadas con zirconio les confiere mejores propiedades de estabilidad mecánica.

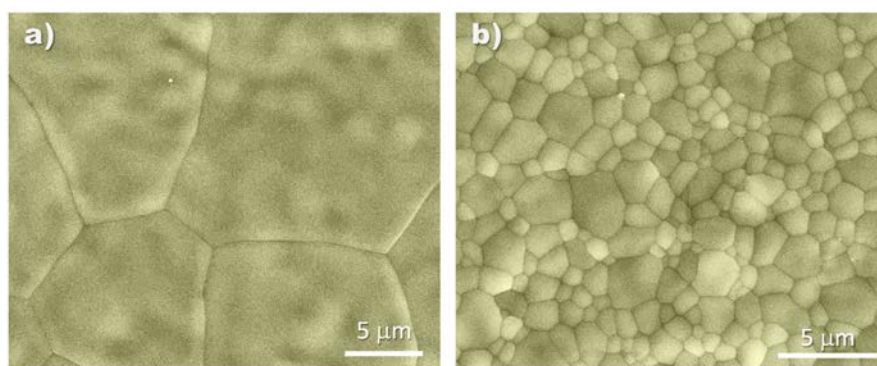


Figura 4.47. Imágenes SEM de las pastillas de composición a) $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ y b) $\text{SrFe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1250 °C durante 4 h.

Se prepararon pilas con el electrolito $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) y los diferentes materiales de electrodo 50-SFZ_x pintando simétricamente ambas caras de la pastilla. Posteriormente las pastillas se calcinaron a 1125 °C durante una hora para conseguir una buena adherencia entre el electrolito y los electrodos.

En la Figura 4.48 se muestran las imágenes SEM del corte transversal de una pila simétrica con un espesor de electrolito y electrodos de 400 μm y 40 μm , respectivamente. Los electrodos presentan buena adherencia y alta porosidad para facilitar el transporte de gases a su interior. No se encontraron delaminaciones ni fracturas entre los materiales antes y después de su caracterización electroquímica.

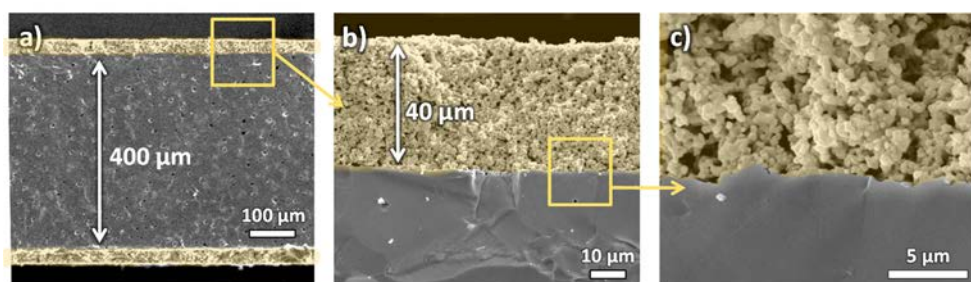


Figura 4.48. Imágenes SEM del corte transversal de celdas simétricas mostrando la microestructura del electrodo 50-SFZ_{0,25} a diferentes aumentos.

Caracterización eléctrica

En la Figura 4.49 se representa la conductividad total de los materiales cerámicos medida por el método de Van der Pauw. El mecanismo de conducción de estos materiales tiene lugar mediante el salto de polarones entre cationes de hierro con diferentes estados de oxidación. La introducción de Zr^{4+} con estado de oxidación fijo aumenta la distancia promedio entre los cationes $\text{Fe}^{4+} - \text{Fe}^{3+}$ y en consecuencia la energía de activación de la conductividad aumenta desde 0.06 eV para $x = 0$ hasta 0.306 eV para $x = 0.25$.

En aire todos los materiales presentan un comportamiento semiconductor entre temperatura ambiente y 600 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 4.49a). Por encima de esta temperatura la conductividad disminuye, indicando un comportamiento metálico debido a la reducción de Fe^{4+} a Fe^{3+} con la consiguiente reducción de portadores de carga. Los valores de conductividad total disminuyen con el contenido en Zr^{4+} desde 150 S cm^{-1} para $x = 0$ hasta 8.45 S cm^{-1} para $x = 0.25$. La energía de activación también aumenta con el contenido en Zr^{4+} de 0.06 eV para $x = 0$ hasta 0.306 eV para $x = 0.25$.

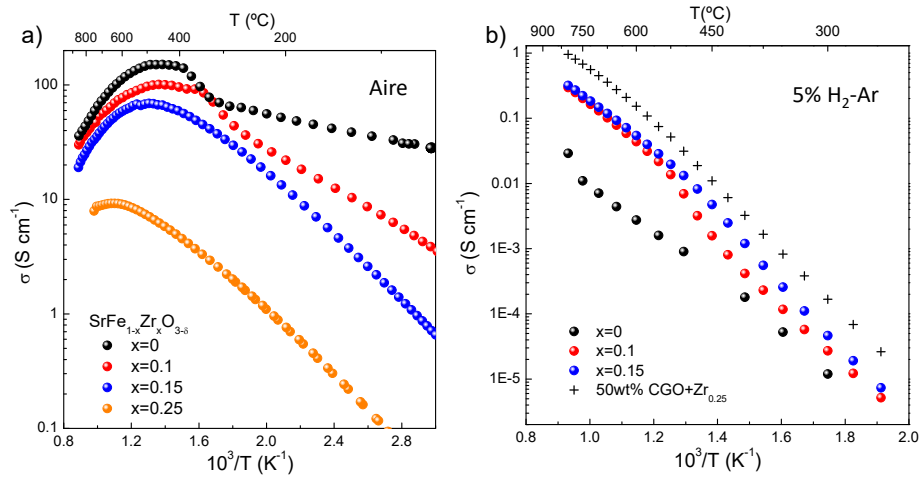


Figura 4.49. Conductividad total en a) aire y b) 5% H_2 -Ar para las muestras de la serie $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.15$ y 0.25).

En atmósfera reductora (5% H_2 -Ar) la mayor parte del Fe^{4+} se reduce a Fe^{3+} disminuyendo los portadores de carga y la conductividad. En este caso los gráficos tipo Arrhenius de la conductividad presentan un comportamiento semiconductor en todo el rango de temperaturas y los valores de conductividad toman un valor mínimo de 1.6 mS cm^{-1} para el compuesto sin dopar ($x = 0$) y un valor máximo de 20 mS cm^{-1} para $x = 0.15$ a 500°C (Fig. 4.49b). Los valores de energía de activación son muchos más elevados que en aire 0.747 eV para $x = 0$ y 1 eV para $x = 0.25$.

Se prepararon celdas simétricas para estudiar la resistencia de polarización de los diferentes materiales operando como cátodo y ánodo y utilizando LSGM como electrolito. En la Figura 4.50 se presentan los espectros de impedancia para la muestra de composición 50-SFZ $_{0.25}$ medidos en atmósfera de 5% H_2 -Ar, H_2 , aire y O_2 a 750°C . En el rango de temperatura estudiado (500 - 800°C) se observan tres contribuciones diferentes en atmósfera reductora (Fig. 4.50a) y dos en oxidante (Fig. 4.50b). Estos espectros se analizaron utilizando el circuito equivalentes indicados en la Figura 4.50.

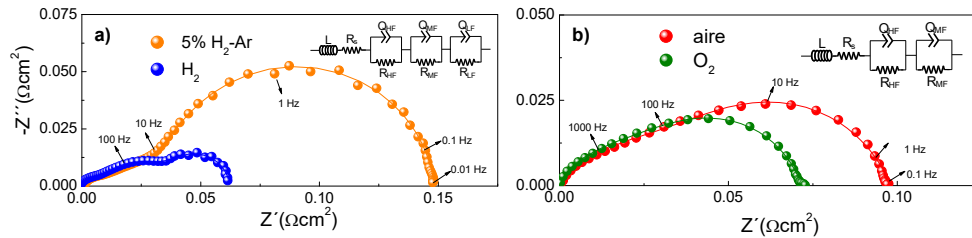


Figura 4.50. Espectros de impedancia a 750 °C para las celdas simétricas 50-SFZ_{0.25}/LSGM/SFZ_{0.25} medidos en atmósfera a) reductora y b) oxidante.

En aire los valores de R_p de las muestras dopadas con Zr^{4+} son más bajos que los de las muestras sin dopar, por ejemplo $0.35 \Omega \text{ cm}^2$ para $x = 0$ y $0.1 \Omega \text{ cm}^2$ para $x = 0.25$ a 750 °C. Todas las muestras dopadas presentan valores de R_p muy similares en el rango de alta temperatura pero la diferencia es más apreciable a baja temperatura, con valores más bajos para las muestras con alto contenido en Zr^{4+} .

Los valores de R_p en 5% H_2 -Ar también disminuyen al aumentar el contenido de dopante (desde $0.24 \Omega \text{ cm}^2$ para $x = 0.1$ hasta $0.14 \Omega \text{ cm}^2$ para $x = 0.25$ a 750 °C). Estos valores son ligeramente inferiores que los publicados en bibliografía para muestras sin mezclar con CGO ($0.24 \Omega \text{ cm}^2$) (Fernández-Ropero *et al.* 2014). También se observa que la resistencia de polarización disminuye en H_2 alcanzando valores de $0.06 \Omega \text{ cm}^2$ para $x = 0.25$ a 750 °C. Las diferencias entre los valores en 5% H_2 -Ar e H_2 se reducen a baja temperatura. Este comportamiento se puede explicar por la limitación del proceso de difusión que es el paso limitante en la polarización a alta temperatura.

Rendimiento de la pila

Para finalizar se midió la potencia generada por una pila formada por el electrolito LSGM y los electrodos simétricos de 50-SFZ_{0.25}. Como combustible en el ánodo se utilizó H_2 y aire como oxidante en el cátodo. En la Figura 4.51 se representan las curvas de voltaje y potencia generada en función de la densidad de corriente. Las curvas de V-I siguen un comportamiento lineal y el potencial en circuito abierto $OCV = 1.1 \text{ V}$ es próximo al termodinámico dado por la ecuación de Nernst, lo cual indica que no hay fugas importantes a través del sellado.

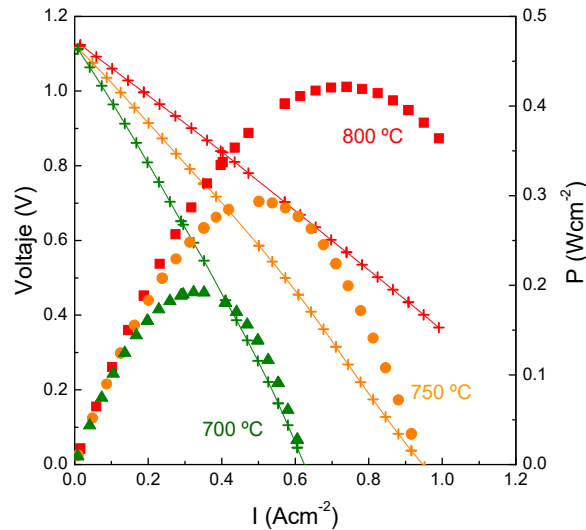


Figura 4.51. Curvas de voltaje y potencia en función de la densidad de corriente para una pila simétrica de configuración 50-SFZ_{0.25}/LSGM/50-SFZ_{0.25}.

La potencia máxima generada por la pila aumenta con la temperatura desde 200 mW cm⁻² a 700 °C hasta 425 mW cm⁻² a 800 °C. Estos valores son relativamente altos teniendo en cuenta que la mayoría de las pérdidas de la celda se deben al elevado espesor del electrolito (~400 μm).

4.7.2. SrFeO_{3-δ} dopado con Ti⁴⁺ (#A10).

El rendimiento de las SSOFCs suele ser más bajo que el de las pilas tradicionales debido a la menor eficiencia de los electrodos simétricos, especialmente cuando operan como ánodo. La optimización de la microestructura de estos electrodos podría mejorar considerablemente sus propiedades y reducir su temperatura de trabajo. En este apartado se estudia la serie SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-δ} preparada por el método de spray pirólisis sobre matrices porosas.

Preparación de los materiales y análisis estructural

En primer lugar se prepararon matrices porosas de CGO sobre pastillas densas de LSGM mediante pintado y se fijaron a 1200 °C durante 1 h. Posteriormente se depositaron

los materiales de electrodo $\text{Sr}_{0.98}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFT_x) ($x = 0-0.8$) por spray pirólisis utilizando disoluciones precursoras preparadas con cantidades estequiométricas de los correspondientes nitratos (0.025 mol L^{-1}). Se empleó una temperatura de deposición baja ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) para que la disolución de nitratos penetrase dentro de la matriz. Para comparar los resultados también se prepararon los mismos materiales en forma de polvo por el método del precursor liofilizado.

En la Figura 4.52 se muestran los difractogramas de rayos-X de la serie de compuestos preparada por spray pirólisis ($650 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h) y por el método del precursor liofilizado ($1250 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 h).

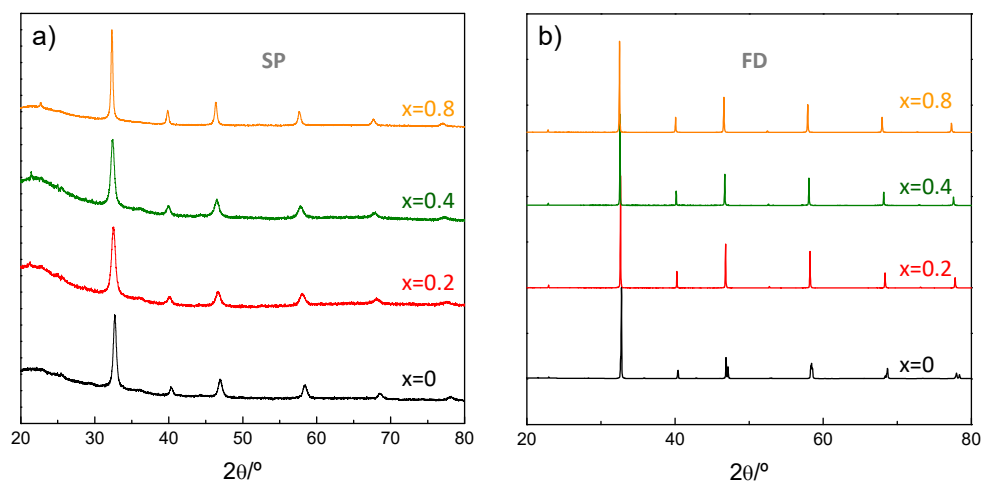


Figura 4.52. Difractogramas de rayos-X de los compuestos de SFT_x preparados por el método a) de spray pirólisis a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y sinterizados a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h y b) del precursor liofilizado a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h .

El compuesto sin dopar, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, preparado por spray pirólisis cristaliza con simetría cúbica (Fig. 4.52a) mientras que el preparado por el método del precursor liofilizado presenta desdoblamiento de picos que indican que se estabiliza la estructura ortorrómbica (Fig. 4.52b) (Fernández-Roperó *et al.* 2014). Esta diferencia estructural se atribuye al método de síntesis y la temperatura de sinterización utilizada, tal y como se estudió en el apartado 4.1.1 de la presente memoria. Sin embargo, todas las muestras dopadas con Ti^{4+} con cúbicas.

En la Tabla 4.5 se muestran los parámetros de celda, volúmenes de celda, densidad cristalográfica y factores de desacuerdo obtenidos mediante el refinamiento Rietveld para las capas de SFT_x preparadas por spray pirólisis y por liofilización. En ambos casos el

volumen de la celda unidad aumenta con el contenido en Ti. Esto se debe a que el radio iónico del Ti^{4+} (0.605 Å) es mayor que el del Fe^{4+} (0.585 Å) en coordinación VI. Los volúmenes de celda obtenidos para las muestras sinterizadas por ambos métodos son muy similares, observándose sólo pequeñas variaciones debidas a la gran diferencia de resolución existente entre los difractogramas. Las muestras preparadas por spray pirólisis presentan picos muy anchos como consecuencia de su pequeño tamaño de partícula y a que la temperatura de sinterización es sólo de 600 °C; mientras que los obtenidos por el método del precursor liofilizado presentan picos muy estrechos derivados del elevado tamaño de partícula que se obtiene al sinterizar a 1250 °C.

Tabla 4.5. Parámetros de celda, volúmenes por fórmula unidad y densidad cristalográfica de la serie $SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ ($x = 0-0.8$) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de rayos-X en el grupo espacial $Pm-3m$.

Ti (x)	Parámetros de celda (Å)	V/Z (Å ³)	ρ (g cm ⁻³)	R_{wp} (%)	R_p (%)
0 (SP)	3.8676(3)	57.85(1)	5.495	1.54	1.64
0.2 (SP)	3.8908(1)	58.90(1)	5.353	1.99	1.54
0.4 (SP)	3.903(1)	59.49(4)	5.255	1.82	1.43
0.8 (SP)	3.9133(1)	59.92(1)	5.129	1.85	1.45
0 (FD)*	a=10.9689(1) b= 7.7046(1) c= 5.409(1)	57.79(3)	5.380	2.60	1.60
0.2 (FD)	3.8803(1)	58.44(1)	5.397	10.58	7.99
0.4 (FD)	3.8900(1)	58.87(1)	5.311	10.22	7.31
0.8 (FD)	3.9040(1)	59.50(1)	5.166	11.15	8.03

*La ferrita pura se ha refinado en el grupo espacial ortorrómbico $Cmmm$.

Microestructura

En la Figura 4.53 se muestra una imagen de la interfase electrolito/matriz porosa de CGO antes de depositar por spray pirólisis el material $SFT_{0.2}$. La capa de CGO es de unas 20 μm de espesor y se encuentra bien adherida al electrolito; es porosa y está formada por granos conectados entre sí de 200 nm. Cuando se deposita el material de electrodo por spray pirólisis la morfología cambia considerablemente (Figuras 4.53c y 4.53d) ya que se infiltra dentro de la matriz de CGO y reduce la porosidad.

En la Figura 4.53d se aprecia la capa de partículas de $SFT_{0.2}$ que recubre los granos de CGO. Dicha capa es homogénea en toda la matriz porosa, lo que asegura una buena conductividad eléctrica, y presenta un tamaño de grano muy pequeño del orden de 50 nm,

lo que hace que aumente la TPB de forma apreciable. Por el contrario, la muestra con la misma composición pero preparada por liofilización presenta un tamaño de partícula de ~ 400 nm que es 8 veces superior al obtenido por el método de spray pirólisis debido a las altas temperaturas de sinterización (1100 °C) necesarias para asegurar una buena adherencia electrodo/electrolito.

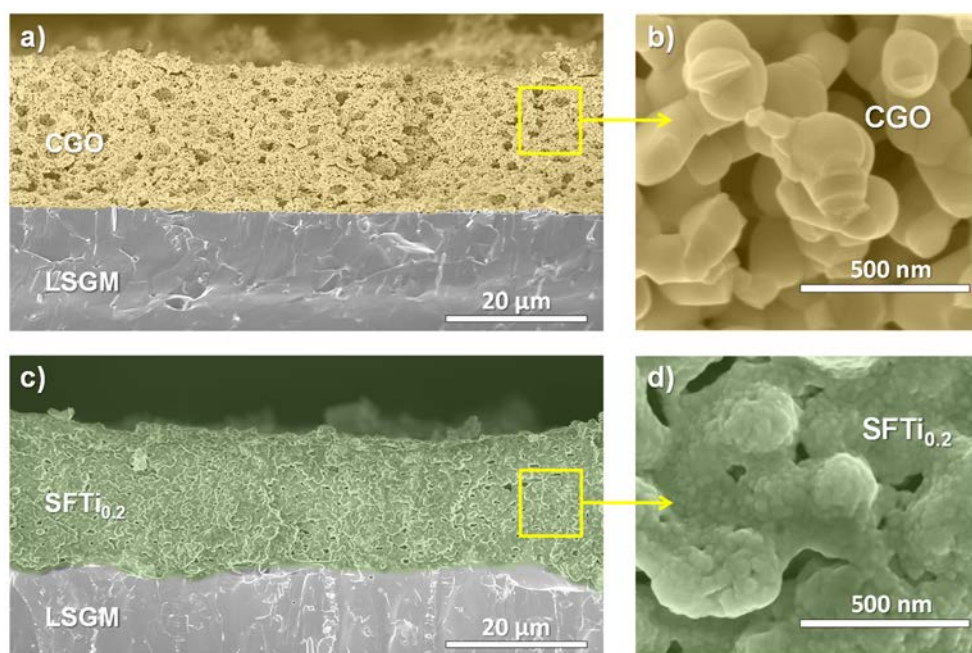


Figura 4.53. Imágenes SEM del corte transversal de las muestras de LSGM con matriz porosa de CGO a,b) antes y c,d) después de depositar el material SFT_{0.2} por spray pirólisis a 300 °C y sinterizar a 650 °C durante 2 h.

Caracterización electroquímica

Sólo se estudió la composición de menor contenido en titanio, $\text{Sr}_{0.98}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SFT_{0.2}) por presentar los mayores valores de conductividad tanto en atmósfera oxidante como reductora (Canales-Vázquez *et al.* 2007, Fernández-Ropero *et al.* 2014).

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de resistencia de polarización obtenidos en aire y 5% H_2 -Ar mediante espectroscopía de impedancia en celdas simétricas.

Tabla 4.6. Valores de R_p en aire y en 5% H_2 -Ar y de potencia de diferentes materiales simétricos.

Electrodo	Electrolito	R_p^{aire} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_p^{5\%H_2}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	P (mW cm^{-2})	Ref.
$Sr_{0.98}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$ (SP)	LSGM	0.04 (750 °C)	0.18 (750 °C)	700 (800 °C)	#A10
50- $Sr_{0.98}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$ (FD)-CGO	LSGM	0.32 (750 °C)	1.15 (750 °C)	-	#A10
50-Sr $Fe_{0.75}Zr_{0.25}O_{3-\delta}$ -CGO	LSGM	0.10 (750 °C)	0.17 (750 °C)	425 (800 °C)	#A9
$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$	LSGM	0.24 (780 °C)	0.27 (780 °C)	500 (800 °C)	Liu <i>et al.</i> 2010
$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ -YSZ	YSZ	0.60 (750 °C)	1.30 (750 °C)	550 (950 °C)	Ruiz-Morales <i>et al.</i> 2006c
50%- $La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.97}O_{3-\delta}$ -YSZ	YSZ	0.16 (850 °C)	2.00 (850 °C)	50.7 (800 °C)	Lin <i>et al.</i> 2010
$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$	LSGM	0.1 (800 °C)	0.28 (800 °C)	380 (800 °C)	Yang <i>et al.</i> 2014
$La_{1/3}Sr_{2/3}(Ti_{1-x}Fe_x)O_{3+\delta}$	YSZ	0.6 (950 °C)	3.0 (950 °C)	90 (950 °C)	Canales- Vázquez <i>et al.</i> 2007
$La_{0.8}Sr_{0.2}Sc_{0.2}Mn_{0.8}O_3$	SSZ	6.5 (850 °C)	0.35 (850 °C)	220 (850 °C)	Zheng <i>et al.</i> 2009
$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$	LSGM	0.015 (800 °C)	0.29 (850 °C)	560 (800 °C)	Liu <i>et al.</i> 2014
$La_{0.6}Sr_{1.4}MnO_{4+\delta}$	LSGM	2.06 (750 °C)	5.25 (750 °C)	600 (800 °C)	Zhou <i>et al.</i> 2014
$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$	YSZ	-	-	200 (800 °C)	Zhu <i>et al.</i> 2011

Como se puede observar, la resistencia de polarización de las muestras preparadas por spray pirólisis es más pequeña que la de las muestras preparadas por el método del precursor liofilizado, tomando valores de 0.1 y 0.65 $\Omega \text{ cm}^2$ en aire y 0.35 y 1.6 $\Omega \text{ cm}^2$ en 5% H_2 -Ar a 700 °C, respectivamente. Además, las muestras preparadas por spray pirólisis y medidas en H_2 puro presentan valores de R_p inferiores (0.07 $\Omega \text{ cm}^2$) a la misma temperatura. Cabe destacar que estos valores de R_p se encuentran entre los más bajos obtenidos hasta la fecha para materiales de electrodos simétricos.

En la Figura 4.54 se representan las curvas de voltaje y potencia de la pila SFT_{0.2}/LSGM/SFT_{0.2} a diferentes temperaturas comprendidas entre 600 y 800 °C.

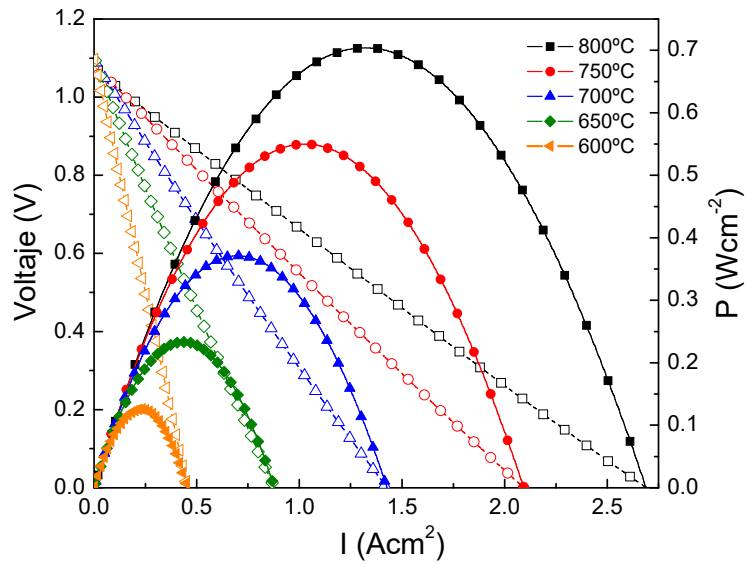


Figura 4.54. Curvas de voltaje y potencia en función de la densidad de corriente para una pila simétrica de $\text{SFT}_{0.2}/\text{LSGM}/\text{SFT}_{0.2}$.

La potencia máxima generada en condiciones reales de operación fue de 700 y 140 mW cm^{-2} a 800 y 600 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Estos valores están entre los más altos obtenidos para un material de electrodo simétrico.

4.8. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LAS INTERFASES DE MATERIALES HETEROESTRUCTURADOS PREPARADOS POR PLD (#A11).

Las propiedades eléctricas de muchos óxidos mixtos se pueden modificar mediante un dopaje adecuado pero también mediante el diseño nanoestructural de las interfaces (Fabbri *et al.* 2010). Este tema ha suscitado un gran interés recientemente debido a que se pueden conseguir materiales con propiedades muy diferentes a las intrínsecas del material como consecuencia de la gran variedad de fenómenos iónico/electrónicos que se producen en las interfaces.

Últimamente se ha prestado una atención especial a las denominadas heteroestructuras en la que las propiedades iónicas y electrónicas de las interfaces se modulan modificando las características de las capas que lo componen (Sanna *et al.* 2010, Schweiger *et al.* 2014). Por ejemplo, heteroestructuras que combinan materiales MIECs y IC maximizan los efectos eléctricos que ocurren en las interfaces durante las reacciones de reducción del oxígeno (Lee *et al.* 2015, Sanna *et al.* 2015).

En esta sección se investiga por primera vez la estructura, microestructura y propiedades eléctricas de una nueva familia de heteroestructuras formadas por láminas alternadas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC) y $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO). El diseño propuesto permite evaluar la contribución de las interfaces a la conductividad iónica/electrónica ya que se estudian heteroestructuras con diferente número de láminas alternadas y distintos espesores. Este estudio se realizó en el marco de una estancia de 3 meses de duración en el Departamento de Almacenamiento y Conversión de la Energía de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) bajo la supervisión del Prof. Nini Pryds.

Preparación de las heteroestructuras

Los targets se prepararon con polvos comerciales de LSC⁵ y CGO, sinterizando pastillas de 4 cm de diámetro a 1300 y 1400 °C durante 5 h, respectivamente. En la Figura 4.55 se muestran los targets de CGO y LSC antes y después de sinterizarlos, respectivamente.

⁵ El compuesto LSC se sintetizó mediante el método de estado sólido a partir de las cantidades estequiométricas de La_2O_3 , SrCO_3 y Co_3O_4 calcinando a 1000 °C durante 1 h.



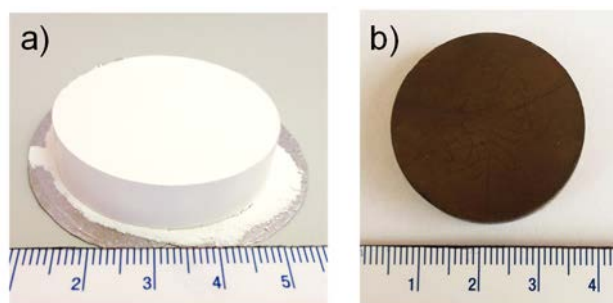


Figura 4.55. Fotografía del target de a) CGO (antes de sinterizarlo a 1400 °C durante 5 h) y b) LSC (tras calcinarlo a 1300 °C durante 5 h).

Las heteroestructuras $[\text{CGO}/\text{LSC}]_N$ (donde N es el número de bicapas) se depositaron sobre sustratos de NdGaO_3 (NGO)⁶ orientados en la dirección (110). Se prepararon diferentes muestras variando el número de bicapas ($N = 2$ y 5) y el espesor total de la heteroestructura (50, 100 y 300 nm) que se denominarán a partir de ahora mediante la expresión $x\text{-}[\text{CGO}/\text{LSC}]_N$, donde x representa el espesor total de las muestras y N el número de bicapas. Se sintetizaron muestras con dos configuraciones: $x\text{-}[\text{CGO}/\text{LSC}]_N$, donde la capa superficial de la heteroestructura es LSC (Fig. 4.56a), y $x\text{-}[\text{CGO}/\text{LSC}]_N\text{CGO}$ en la que se añadió una capa final de CGO (Fig. 4.56b).

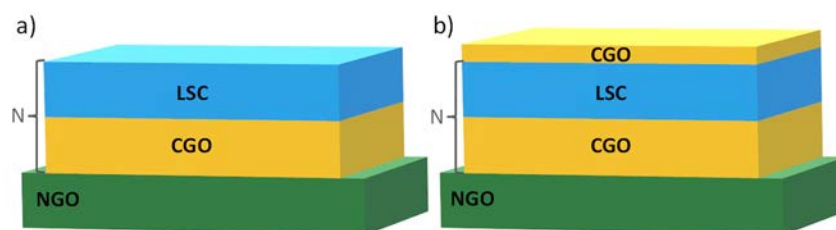


Figura 4.56. Ilustración de las dos configuraciones de heteroestructuras preparadas.

Caracterización estructural

La CGO tiene una estructura cúbica tipo fluorita (grupo espacial $Fm\text{-}3m$, $a = 5.426$ Å) con parámetros de celda muy diferentes a los del LSC que tiene una estructura cúbica tipo perovskita (grupo espacial $Pm\text{-}3m$, $a = 3.84$ Å) y al los del sustrato de NGO con

⁶ Los sustratos de NGO permiten obtener estructuras epitaxiales con interfases coherentes y, además, son aislantes por lo que no interfieren en la caracterización eléctrica.

estructura ortorrómbica tipo perovskita (grupo espacial $Pbnm$, $a = 5.4276$, $b = 5.4979$, $c = 7.7078$ Å). La gran diferencia existente entre los parámetros de red de estas fases impide que se produzca un crecimiento epitaxial de las celdas unidad de las distintas láminas denominado crecimiento "cube on cube"; sin embargo, los parámetros de celda de la CGO y del LSC son muy parecidos a los del plano (110) del NGO ($b^* = c/2 = 3.8539$ y $a^* = 1/2\sqrt{(a^2 + b^2)} = 3.8628$ Å), haciendo posible un crecimiento epitaxial cuando las láminas de CGO están rotadas 45° con respecto a las de NGO y LSC.

En la Tabla 4.7 se muestran los valores de la anchura de los picos a mitad de la altura (full width at half maximum, FWHM) de las heteroestructuras preparadas en función del número de bicapas y del espesor. Los valores de FWHM varían entre $0.5^\circ < 2\theta < 1.3^\circ$ lo cual indica que las muestras poseen un alto grado de cristalinidad y poco desorden. Además, la cristalinidad aumenta: i) al disminuir el número de bicapas, ya que al reducir el número de interfases de dos compuestos con parámetros de celda diferentes se disminuye el desajuste (mismatch) entre los mismos; y ii) al disminuir el espesor total de la heteroestructura debido a que la distorsión de los parámetros de celda en las interfases y en la zona próxima a las interfases es mayor que en el centro de la capa, donde la celda está relajada. Por tanto, cuanto más gruesas sean las capas mayor número de celdas unidad habrán sin distorsionar.

Tabla 4.7. FWHM de las heteroestructuras preparadas en función del número de bicapas y del espesor.

	FWHM		
	50 nm	100 nm	300 nm
N = 2	1°	0.7°	0.5°
N = 5	1.1°	1.3°	0.8°

En la Figura 4.57 se muestra la rocking curve, el mapa espacial recíproco y una representación esquemática de las heteroestructuras preparadas.

La Rocking Curve (RC) de la heteroestructura $100\text{nm}[\text{CGO}/\text{LSC}]_{\text{N}=5}\text{CGO}$ presenta picos de difracción correspondientes a las reflexiones (200) y (111) de la CGO y el LSC, respectivamente. Estos resultados indican que las celdas unidad de la CGO están giradas 45° con respecto al NGO y al LSC. También se observan picos satélites a ambos lados de los picos principales del LSC y la CGO, los cuales son característicos de superestructuras ya que derivan de la modulación estructural del pico principal. Estos resultados indican la alta calidad de las interfases de los dos óxidos constituyentes (Sanna *et al.* 2010, Pergolesi *et al.* 2012).

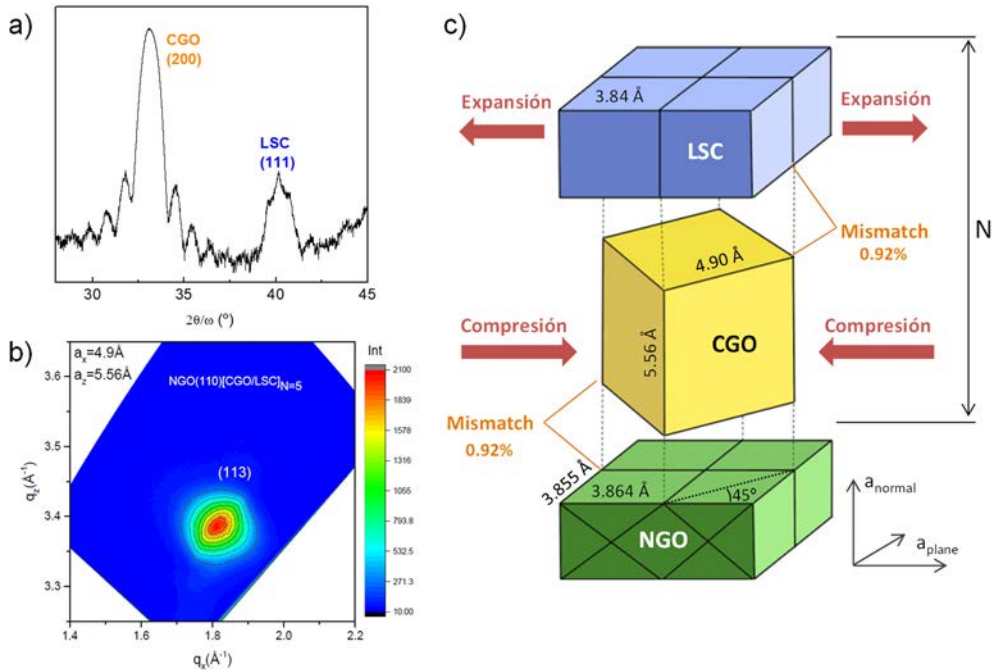


Figura 4.57. a) Rocking curve, b) mapa espacial recíproco de la reflexión asimétrica (113) del compuesto $100\text{nm}-[\text{CGO}/\text{LSC}]_{N=5}\text{CGO}$ y c) representación esquemática de rotación que sufren las distintas láminas de las heteroestructuras preparadas.

En la Figura 4.57b se representa el mapa espacial recíproco (RSM) de la muestra $100\text{nm}-[\text{CGO}/\text{LSC}]_{N=5}\text{CGO}$ donde se representa la reflexión asimétrica del plano (113). Este pico se observa debido al bajo desajuste que existe entre las celdas de CGO, LSC y NGO cuando las láminas de CGO están rotadas 45° con respecto a las otras láminas. A partir del RSM se pueden obtener los valores de los parámetros de celda en el plano ($a_x = 4.90 \text{ \AA}$) y fuera de plano ($a_z = 5.56 \text{ \AA}$) para la CGO. Estos valores son ligeramente diferentes a los que aparecen en bibliografía para el material en "bulk" ($a = 5.426 \text{ \AA}$) (ICSD 182976), lo que indica que las celdillas unidad están sometidas a una fuerza de compresión para poder crecer entre las láminas de NGO y LSC. Consecuentemente, las láminas de LSC están sometidas a una fuerza de expansión para poder adaptar sus celdillas unidad a las de la CGO. En la Figura 4.57c se esquematizan los fenómenos que ocurren en los cristales al crecer epitaxialmente.

Caracterización microestructural

La microestructura de las heteroestructuras preparadas se estudió mediante FESEM y HRTEM. En la Figura 4.58 se muestra la imagen SEM de la superficie de las heteroestructuras 300nm-[CGO/LSC]_{N=2}CGO y 50nm-[CGO/LSC]_{N=2}.

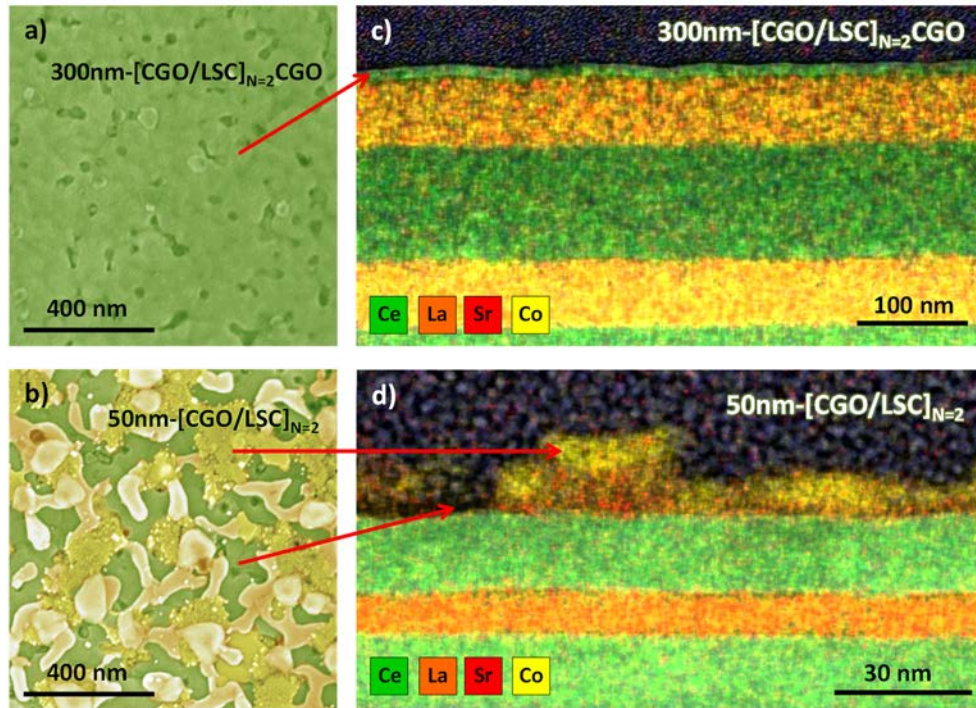


Figura 4.58. Imágenes SEM de la superficie de las heteroestructuras a) con y b) sin capa protectora de CGO. Imágenes EDS de lamelas de las heteroestructuras c) con y d) sin recubrimiento protector.

Las heteroestructuras con capa superficial de CGO son estables microestructuralmente; sin embargo, las que no tienen la capa protectora de CGO sufren una degradación de la capa superficial de LSC debido a segregaciones de fases ricas en estroncio, por ejemplo carbonatos.

Para estudiar la distribución de especies y la morfología de las distintas láminas que conforman las heteroestructuras se prepararon lamelas siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 1.13.5. Es importante destacar que se depositó una capa protectora de Pt mediante el FIB sobre el área de interés donde se iba a realizar la lamela para evitar una posible amorfización de la muestra. En las Figuras 4.58c y 4.58d se muestran los cortes transversales de las lamelas de las heteroestructuras 300nm-[CGO/LSC]_{N=2}CGO y

50nm-[CGO/LSC]_{N=2} analizados por EDS, confirmándose la degradación de la capa superficial de LSC de la muestra sin recubrir con CGO. Además, el análisis de EDS revela que cada uno de los elementos están bien definidos y que no existe interdifusión entre las láminas a pesar de su pequeño espesor.

En la Figura 4.59a se muestra una imagen HRTEM de la heteroestructura 50nm-[CGO/LSC]_{N=2}CGO donde se observan multicapas alternadas de la heteroestructura y el sustrato de NGO (110). Cada una de las láminas está bien delimitada y se identifican los materiales que la componen. El espesor total de la heteroestructura es de ~46 nm, lo cual coincide con el valor teórico de 50 nm. El espesor medio de cada una de las láminas de CGO y LSC es de 10.8 y 5.8 nm, respectivamente.

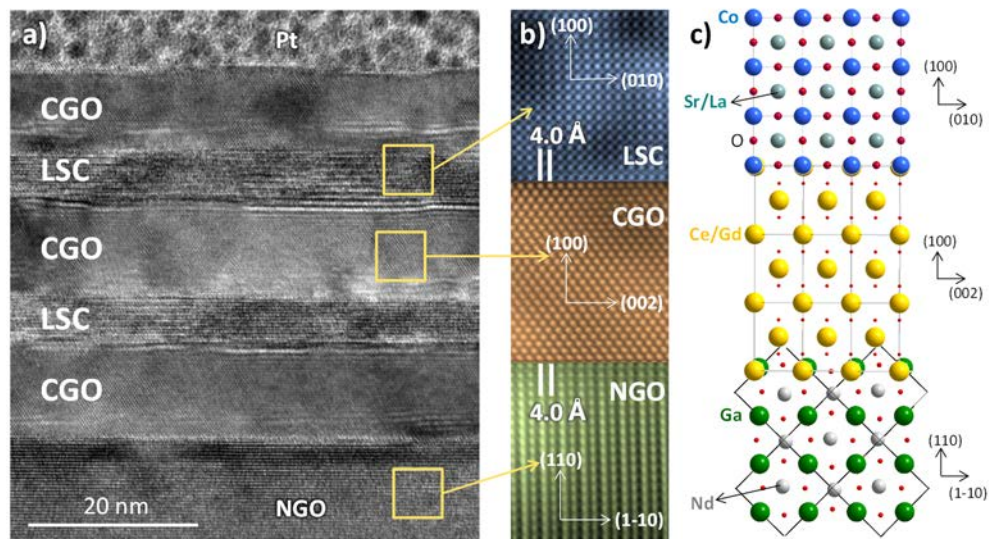


Figura 4.59. a) Imagen HRTEM del corte transversal de la heteroestructura 50nm-[CGO/LSC]_{N=5}CGO, b) patrones de difracción de electrones de las capas de NGO, CGO y LSC y c) esquema del crecimiento epitaxial de las distintas láminas de las heteroestructuras.

En la Figura 4.59b se muestran los patrones de difracción de electrones indexados de las capas alternadas de NGO, CGO y LSC y en la Figura 4.59c se representa un esquema del crecimiento epitaxial de las capas atómicas, lo cual confirma la rotación de 45° de las capas de CGO respecto a las de LSC y a la del sustrato que se detectó en el análisis estructural. La reflexión principal del NGO y del LSC se puede indexar como una celda cúbica con $a \sim 4.08 \text{ \AA}$. Los parámetros de celda del LSC (3.84 \AA) son ligeramente diferentes lo que significa que las láminas están sometidas a una fuerza de expansión para adaptar sus celdillas unidad a las de la CGO. Por otro lado, se observa una distorsión en

las celdas unidad de la CGO, de manera que los nuevos valores de los parámetros de celda coinciden con los obtenidos a partir del análisis del RSM ($a_x = 4.90$ y $a_z = 5.56 \text{ \AA}$).

Caracterización eléctrica

La conductividad de las heteroestructuras con y sin capa superficial de CGO se determinó por el método de Van der Pauw. En la Figura 4.60 se representa el gráfico tipo Arrhenius de la conductividad en la dirección paralela a las interfases de la heteroestructura $50\text{nm-}[\text{CGO/LSC}]_{\text{N}=2}\text{CGO}$ y se compara con la del LSC (preparada en las mismas condiciones que las heteroestructuras) y la CGO (preparada por Mohan Kant *et al.* (2010)). Se observa que la conductividad de la heteroestructura es muy parecida a la del LSC, lo que sugiere que la conducción tiene lugar preferentemente por las capas de LSC.

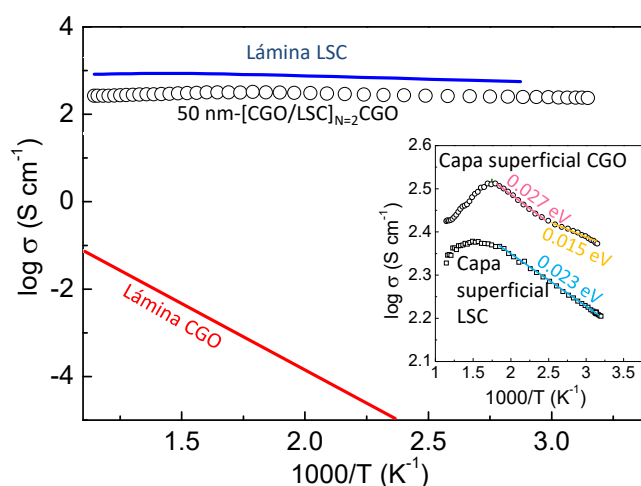


Figura 4.60. Gráfico tipo Arrhenius de la conductividad de la heteroestructura $50\text{nm-}[\text{CGO/LSC}]_{\text{N}=2}$ medida en aire. Los valores de conductividad de las láminas de LSC (línea azul) y CGO (línea roja) también se incluyen con motivo de comparación. En el gráfico interior se representa la conductividad de la misma heteroestructura con y sin capa de CGO superficial a diferente escala.

En el gráfico interior de la Figura 4.60 se representa la conductividad de la misma muestra con $N = 2$, 50 nm de espesor y con y sin capa superficial de CGO a diferente escala. La muestra $50\text{nm-}[\text{CGO/LSC}]_{\text{N}=2}$ presenta menores valores de conductividad que la muestra terminada en CGO, lo que sugiere que la capa superficial de LSC se ha carbonatado, disminuyendo su conductividad (como se explicó en la Fig. 4.58). También se observa que la capa superficial de CGO situada justo debajo de los electrodos no actúa como capa bloqueante de electrones sino que el transporte electrónico ocurre mediante el

paso de los mismos a través de la capa más resistiva de CGO, lo cual hace que se incremente la conductividad total.

Los valores de la energía de activación obtenidos se encuentran en el rango comprendido entre 0.01 y 0.03 eV, lo que indica un comportamiento semimetálico/metálico dominante (gráfico interior de la Fig. 4.60). Estos valores de E_a tan bajos indican que el transporte electrónico es prácticamente independiente de la temperatura cuando ésta es inferior a 300 °C. Además, estos valores son similares a los de la lámina de LSC (0.03 eV), lo que indica que la conductividad está dominada principalmente por dichas láminas.

En la Figura 4.61 se representan los gráficos tipo Arrhenius de la conductividad (medidos en aire) de las heteroestructuras con $N = 2$ (Fig. 4.61a) y $N = 5$ (Fig. 4.61b) con diferentes espesores (50, 100 y 300 nm).

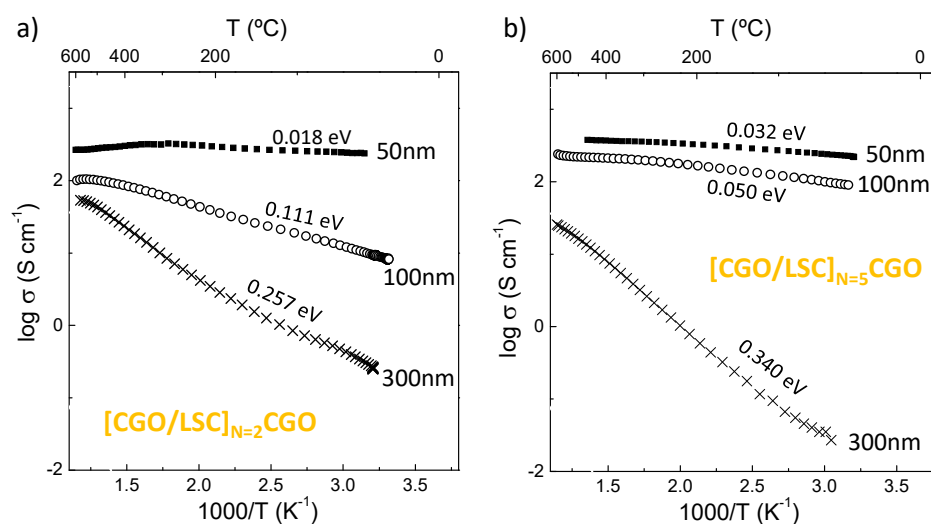


Figura 4.61. Conductividad de las heteroestructuras a) $[\text{CGO}/\text{LSC}]_{N=2}\text{CGO}$ y b) $[\text{CGO}/\text{LSC}]_{N=5}\text{CGO}$ con diferentes espesores medidas en aire desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

Los valores de conductividad aumentan cuando disminuye el espesor de las láminas debido a que el efecto de la conductividad a través de las interfases es más acusado.⁷ Los valores de conductividad a 600 °C para las muestras con $N = 2$ varían desde 289.3 hasta 80.2 S cm^{-1} cuando el espesor varía desde 50 hasta 300 nm, respectivamente. Estos valores indican que la conductividad es 3.6 veces más alta cuando el espesor se reduce de

⁷ El aumento del número de interfases afecta a la concentración y movilidad de los portadores de carga y, por tanto, a la conductividad.

300 a 50 nm. Para las muestras con $N = 5$ se observa un comportamiento similar, el cual se explica por el hecho de que al incrementar el espesor de cada una de las láminas aparece una fuerte contribución del interior de grano que hace que el mecanismo de conducción de las interfases no sea tan apreciable. Además, al aumentar el espesor de la heteroestructura también se aumenta el espesor de cada una de las láminas de CGO que son más resistivas, produciendo un descenso en la conductividad total.

A raíz de los resultados anteriores se confirma que la conductividad de las heteroestructuras CGO/LSC se puede modular variando el espesor y el número de interfases, siendo el espesor de las láminas el factor dominante en la variación de la conductividad.

4.9. TRABAJO EN CURSO.

Actualmente se están llevando a cabo dos estudios utilizando diferentes metodologías desarrolladas en la Tesis como son la preparación de materiales multilaminados por spray pirólisis y el dopaje con oxoaniones en compuestos con estructura tipo perovskita.

4.9.1. Materiales multilaminados de $[\text{LSCF}_{0.8}/\text{CGO}]_N$ preparados por spray pirólisis.

Una estrategia alternativa a las estudiadas para aumentar la TPB de los electrodos y su estabilidad frente a la carbonatación consiste en preparar cátodos multilaminados. Se prepararon muestras de $\text{LSCF}_{0.8}/\text{CGO}$ con diferente número de bicapas ($N = 0, 3$ y 5) y distintos tiempos de deposición por spray pirólisis. Para la muestra $N = 0$ se depositó únicamente la disolución de $\text{LSCF}_{0.8}$ durante 60 minutos, para la muestra $N = 3$ los tiempos de deposición fueron de 15 y 5 minutos para las capas de $\text{LSCF}_{0.8}$ y CGO , respectivamente, y para las de $N = 5$ fueron de 7.5 y 5 minutos para las capas de $\text{LSCF}_{0.8}$ y CGO , respectivamente. Los tiempos empleados se ajustaron experimentalmente para obtener espesores totales similares de la multilámina. Para ello se prepararon dos disoluciones⁸ de $\text{LSCF}_{0.8}$ y CGO (ambas de concentración 0.025 mol L^{-1}) que se depositaron de manera alternada sobre el sustrato⁹ a una temperatura de deposición de $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente las muestras se sinterizaron a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h.

En la Figura 4.62 se muestran los difractogramas de rayos-X de las muestras con $N=0, 3$ y 5 calcinadas a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Se observan las reflexiones correspondientes a las fases cristalinas del $\text{LSCF}_{0.8}$, de la CGO y del sustrato de CGO . Para la muestra con $N=0$ sólo se aprecian los picos del $\text{LSCF}_{0.8}$ y del sustrato, mientras que para las muestras con $N=3$ y 5 el pico de la CGO es más ancho debido a la contribución de la CGO nanocristalina de las láminas depositadas por spray pirólisis. En ningún caso se observan picos adicionales correspondientes a fases secundarias.

⁸ Las disoluciones se prepararon siguiendo el mismo procedimiento descrito en los apartados anteriores a este capítulo.

⁹ Los sustratos utilizados fueron pastillas de CGO de 10 mm de diámetro que se prepararon prensado uniaxialmente polvo comercial.

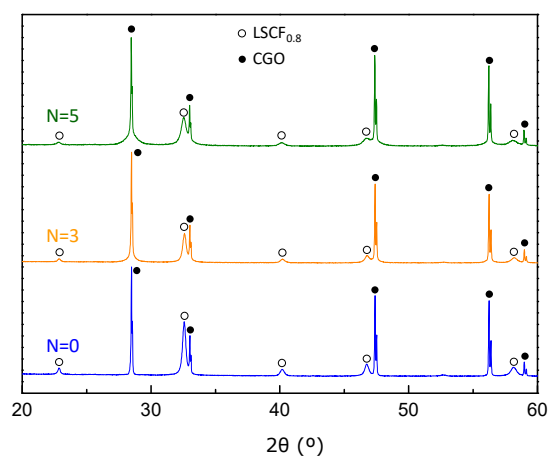


Figura 4.62. Difractogramas de rayos-X de las heteroestructuras con $N = 0, 3$ y 5 calcinadas a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h .

En la Figura 4.63a se muestra la imagen SEM de la muestra con $N = 5$ como ejemplo representativo de la serie. Las láminas están bien definidas aunque existen ciertas delaminaciones entre ellas. El espesor total de la muestra es de $\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ y tanto las capas de $\text{LSCF}_{0.8}$ como las de CGO son porosas. En la Figura 4.63b se representan los valores de resistencia de polarización de los distintos compuestos, observándose que al incrementar el número de bicapas disminuyen los valores de R_p debido a que se produce un aumento de la TPB.

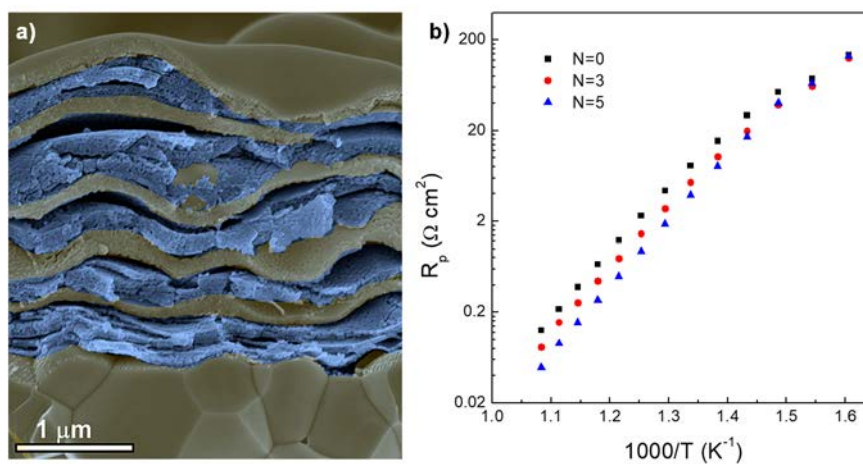


Figura 4.63. Micrografía SEM del compuesto $\text{LSCF}_{0.8}/\text{CGO}$ con $N = 5$ preparada por spray pirólisis.

Actualmente se está completando la caracterización microestructural y electroquímica de estos materiales.

4.9.2. Dopaje de la perovskita $\text{CaTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ con PO_4^{3-} .

En SOFCs siempre ha predominado el estudio de materiales de electrodo con estructura tipo perovskita. Tradicionalmente las estrategias que se llevan a cabo para mejorar las propiedades de estos materiales consisten en sustituir parcialmente uno de los cationes por otros con diferente estado de oxidación y tamaño similar. En la actualidad se están investigando otras formas de dopaje con los que se obtienen mejores resultados, por ejemplo el dopaje con oxoaniones. De esta forma se crean vacantes de oxígeno en la estructura y se mejoran los valores de conductividad de forma significativa (Hancock *et al.* 2015). Este estudio se realizó en el marco de una estancia de 3 meses de duración en la Escuela de Química de la Universidad de Birmingham bajo la supervisión del Prof. Peter R. Slater.

Entre otras familias de compuestos se preparó por estado sólido la serie $\text{CaTi}_{0.6-x}\text{Fe}_{0.4}\text{P}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.2$) molturando y calcinando cantidades estequiométricas de CaCO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (>99.9% Sigma-Aldrich) a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1200 °C durante 12 h.

En la Figura 4.64a se muestran los difractogramas de rayos-X de los compuestos $\text{CaTi}_{0.6-x}\text{Fe}_{0.4}\text{P}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05-0.2$) calcinados en aire a 1200 °C durante 12 h y en N_2 a 800 °C durante 24 h.

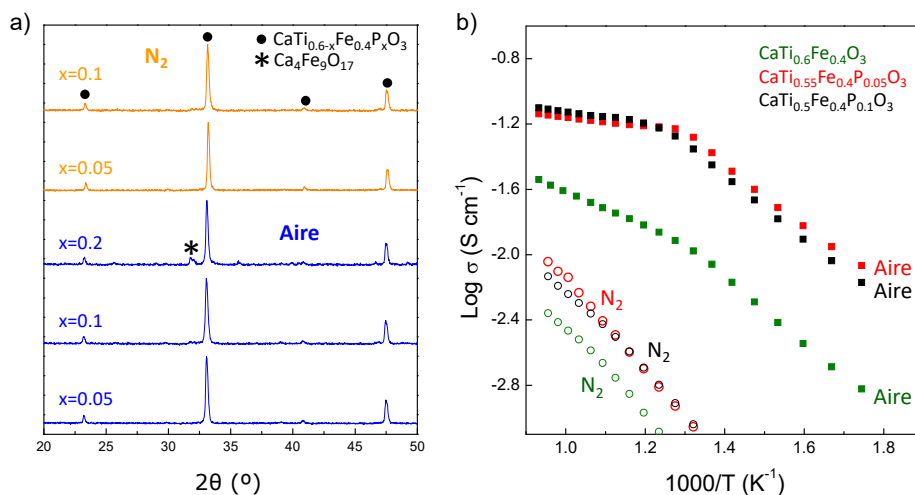


Figura 4.64. a) Difractogramas de rayos-X de los compuestos $\text{CaTi}_{0.6-x}\text{Fe}_{0.4}\text{P}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05-0.2$) calcinados en aire a 1200 °C durante 12 h y en N_2 a 800 °C durante 24 h. b) Conductividad de los compuestos $\text{CaTi}_{0.6-x}\text{Fe}_{0.4}\text{P}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05-0.2$) medidos en aire y en N_2 .

En aire, los compuestos con $x \leq 0.1$ son monofásicos y presentan estructura ortorrómbica tipo perovskita. Sin embargo, para el compuesto con $x = 0.2$ se observan picos de difracción adicionales asociados al $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ lo que indica que el límite de solubilidad del PO_4^{3-} en el compuesto $\text{CaTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ se encuentra por debajo de $x = 0.2$. En la Figura 4.65a también se muestran los difractogramas de los compuestos con $x = 0.05$ y 0.1 tratados térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h en N_2 . En ningún caso se observan picos de difracción debido a otras fases secundarias.

En la Figura 4.64b se representan los valores de conductividad de los compuestos con $x = 0, 0.05$ y 0.1 medidos mediante el método de Van der Pauw en aire y N_2 . Al dopar con grupos PO_4^{3-} se crean vacantes de oxígeno y cambios en los estados de oxidación del hierro y/o titanio que mejoran los valores de conductividad iónica y electrónica, respectivamente. En aire los materiales presentan un comportamiento semiconductor entre temperatura ambiente y $800\text{ }^\circ\text{C}$, observándose una variación en la pendiente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ asociada a cambios en el contenido de oxígeno de la estructura. En atmósfera reductora (N_2) la mayor parte del Fe^{4+} se reduce a Fe^{3+} disminuyendo los portadores de carga y la conductividad.

En la actualidad estos materiales se están estudiando en profundidad para completar su caracterización estructural, térmica y eléctrica.



Capítulo 5



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes que se extraen de la presente Tesis Doctoral se resumen a continuación:

- Se han desarrollado nuevos métodos de preparación de electrodos nanoestructurados para SOFCs basados en la deposición por spray pirólisis. El spray pirólisis es una alternativa versátil para obtener cátodos nanoestructurados más eficientes y posee muchas ventajas en comparación con otros métodos, por ejemplo, la fácil implementación a nivel industrial, la posibilidad de depositar sobre grandes superficies en una única etapa de procesado y la gran reproducibilidad.
- La temperatura de deposición es uno de los parámetros que tiene mayor influencia en la morfología y propiedades de los electrodos nanoestructurados. Cuanto menor es la temperatura de deposición, mayor es su espesor y porosidad, y más estables son a elevadas temperaturas de operación.
- Los estudios de estabilidad de los electrodos nanoestructurados en función de la temperatura de sinterización indican que a temperaturas superiores a 850 °C se

produce un excesivo crecimiento del tamaño de grano y una reducción de la porosidad que disminuye su eficiencia.

- Se han preparado *nanocomposites* de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSCF_{0.8}-CGO) y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSM-CGO) mediante spray pirólisis en una única etapa de deposición. La adición de CGO limita el crecimiento de grano lo que permite su utilización a mayores temperaturas de operación.
- Se ha desarrollado un método alternativo al de infiltración para preparar electrodos nanoestructurados dentro de una matriz porosa de un conductor iónico por spray pirólisis. El método se ha aplicado a diferentes compuestos, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.8$ y 1) y $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC), obteniéndose electrodos con una microestructura de doble capa, donde la más interna es un composite con mayor actividad catalítica para la reducción del oxígeno y la más externa, formada por el conductor mixto, actúa principalmente como colector de corriente.
- El compuesto PBC depositado sobre matrices porosas de CGO presentó los valores de resistencia de polarización más bajos, $0.01 \Omega \text{ cm}^2$ a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Además, una SOFC de composición Ni-CGO/CGO/PBC generó una potencia máxima de 1280 mW cm^{-2} a $650 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Se han preparado capas protectoras de CGO por aerografía y spray pirólisis para evitar la reacción entre el cátodo LSCF_{0.8} y el electrolito YSZ. Las capas obtenidas por aerografía son porosas y el Sr difunde fácilmente por los poros hacia la interfaz CGO/YSZ, formando una capa de SrZrO₃. En cambio, las capas depositadas por spray pirólisis son densas, aunque a altas temperaturas el Sr difunde por los bordes de grano. Por tanto, la aplicación de capas de CGO debe limitarse a baja temperatura.
- Mediante deposición por spray pirólisis se han preparado recubrimientos superficiales de CGO sobre el cátodo LSCF_{0.8}. Los cátodos recubiertos presentan menor degradación debido a la reducción de las segregaciones de fase. Además, los valores de resistencia de polarización mejoran significativamente debido a un aumento de la TPB.
- Se han sintetizado materiales de electrodo para SOFCs simétricas de composición $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFZ_x) ($x=0-0.35$) por el método del precursor liofilizado. El Zr mejora la estabilidad del material en condiciones reductoras. Los valores de resistencia de polarización obtenidos son relativamente bajos comparados con otros electrodos simétricos publicados en la bibliografía. Los valores más bajos se han obtenido para la

composición SFZ_{0.25} con 0.13 y 0.06 Ω cm² en 5% H₂-Ar y aire a 800 °C, respectivamente.

- La serie de compuestos SrFe_{1-x}Ti_xO_{3- δ} (SFT_x) (x=0-0.8) se ha preparado mediante el método del precursor liofilizado y spray pirólisis. Las fases dopadas preparadas por spray pirólisis son estables en atmósfera oxidante y reductora, alcanzándose valores de resistencia de polarización tan bajos como 0.04 y 0.18 Ω cm² a 750 °C en 5% H₂-Ar y aire, respectivamente, para el compuesto SFT_{0.2}. La potencia máxima generada por la pila SFT_{0.2}/LSGM/SFT_{0.2} alcanzó un valor de 233 mW cm⁻² a 650 °C.
- Se han obtenido heteroestructuras epitaxiales de LSC/CGO por PLD, con y sin capa superficial de CGO, variando el número de láminas alternadas y los espesores. Las heteroestructuras con capa superficial de CGO son estables mientras que las que no la tienen sufren una carbonatación de la capa superficial de LSC. La conductividad de las heteroestructuras aumenta al incrementar el número de interfases y el espesor total de la muestra, siendo este último el factor dominante.



CONCLUSIONS

The most remarkable conclusions obtained in this PhD Thesis are summarised below:

- Novel preparation methods based on spray pyrolysis deposition have been developed to prepare electrode layers for SOFCs. Spray pyrolysis is a versatile and alternative technique to obtain more efficient nanostructures cathodes, possessing several advantages compared to classical preparation methods, such as easy implementation at industrial level, deposition over large areas in only one processing step and better reproducibility.
- The morphology and properties of the nanostructured electrodes are strongly influenced by the deposition temperature. As the deposition temperature decreases, both thickness and porosity increases, as well as the stability at high operation temperatures.
- Thermal stability studies of the nanostructured electrodes indicate that their application is limited at temperatures below 800 °C. Above this temperature the grain growth and the loss of porosity drastically reduce the electrode efficiency.

-
- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSCF_{0.8}-CGO) and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSM-CGO) nanocomposite cathodes have been prepared by spray pyrolysis from a solution containing all cation in stoichiometric amounts. The presence of CGO limits the grain growth, allowing their potential application at higher operation temperatures.
 - A novel and alternative method to the classical infiltration has been developed to obtain nanostructured electrodes into a porous electrolyte scaffold by spray pyrolysis deposition. This method has been applied to different compounds, including $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.8$ y 1) and $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC), resulting in electrodes with double-layer microstructure. The inner layer is a composite with high catalytic activity for the oxygen reduction reactions, and the outermost one composed by the mixed conductor, acting mainly as a current collector.
 - The lowest polarization values were obtained for the PBC cathode deposited into a porous CGO scaffolds, $0.01 \Omega \text{ cm}^2$ at $650 \text{ }^\circ\text{C}$. In addition, a SOFC of Ni-CGO/CGO/PBC generated a maximum and stable power density of 1280 mW cm^{-2} at $650 \text{ }^\circ\text{C}$.
 - CGO protective layers have been prepared by airbrushing and spray pyrolysis deposition to avoid the reaction between the LSCF_{0.8} cathode and YSZ electrolyte. Layers deposited by airbrushing are porous and Sr easily diffuses on the porous surface of the CGO grains and reacts with YSZ, generating a SrZrO₃ layer. On the contrary, layers deposited by spray pyrolysis are dense; however, Sr diffusion across the grain boundaries of CGO is observed. Therefore, the application of CGO protective layers needs to be limited at the low temperature range.
 - Electrode materials for symmetric SOFCs based on $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFZ_x) ($x=0\text{-}0.35$) have been synthesized by freeze drying method. The Zr-doping improves the stability of the materials in reducing atmospheres. The electrode polarization resistance values are relatively low in comparison with other symmetric electrodes reported in the literature. The lowest values were obtained for SFZ_{0.25}, 0.013 and $0.06 \Omega \text{ cm}^2$ in 5% H₂-Ar and air, respectively.
 - $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFT_x) ($0 \leq x \leq 0.35$) series was prepared by both freeze drying and spray pyrolysis deposition. Doped compounds synthesized by spray pyrolysis were stable under oxidizing and reducing atmospheres, reaching polarization resistance values as low as 0.04 and $0.18 \Omega \text{ cm}^2$ at $750 \text{ }^\circ\text{C}$ in 5% H₂-Ar and air,



respectively, for SFT_{0.2} compound. SFT_{0.2}/LSGM/SFT_{0.2} cell generated a maximum power density of 233 mW cm⁻² at 650 °C.

- Coherent LSC/CGO heterostructures have been obtained by PLD, without and with CGO top layer, varying the number and thickness of alternated layers. Heterostructures with CGO top layer are stable in air while those without CGO termination exhibit evidence of carbonation. The conductivity of the heterostructures increases with the total thickness and the number of interfaces although the thickness is de dominant factor.

Referencias



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

A

- Abernathy H., Finklea H.O., Mebane D.S., Song X., Chen Y. y Gerdes K. (2015). Examination of the mechanism for the reversible aging behavior at open circuit when changing the operating temperature of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3$ electrodes. *Solid State Ion.*, 272, 144-154. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.01.013>
- Abrantes J.C.C. (1998). *Estereología*, UIDM, ESTG. Polytechnic Institute of Viana doCastelo: Viana do Castelo, Portugal.
- Adler S.B. (1998). Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes. *Solid State Ion.*, 111, 125-134. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00179-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00179-9)
- Adler S.B. (2004). Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chem. Rev.*, 104, 4791-4843. <https://doi.org/10.1021/cr020724o>
- Adler S.B., Lane J.A. y Steele B.C.H. (1996). Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3554-3564. <https://doi.org/10.1149/1.1837252>
- Agun L., Rahman H.A., Ahmad S. y Muchtar A. (2014). Durability and stability of LSCF composite cathode for intermediate-low temperature of solid oxide fuel cell (IT-LT SOFC): Short review. *Adv. Mat. Res.*, 893, 732-737. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.893.732>
- Ahn K., Jung S., Vohs J.M. y Gorte R.J. (2007). A support layer for solid oxide fuel cells. *Ceram. Int.*, 33, 1065-1070. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.03.012>
- Albela Martín J.M. y Martínez Duart J.M. (1982). *Física de dieléctricos: aplicación a los materiales y dispositivos electrónicos*. Barcelona: Marcombo.
- Amsif M., Marrero-López D., Ruíz-Morales J.C., Savvin S.N., Gabás M. y Núñez P. (2011). Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors. *J. Power Sources*, 196, 3461-3469. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.120>
- Angoua B.F. y Slamovich E.B. (2012). Single solution spray pyrolysis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (LSCF-CGO) thin film cathodes. *Solid State Ion.*, 212, 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.015>
- Angoua B.F., Cantwell P.R., Stach E.A. y Slamovich E.B. (2011). Crystallization and electrochemical performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ thin film cathodes processed by single solution spray pyrolysis. *Solid State Ion.*, 203, 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.08.017>
- Arango-Díaz A., Cecilia J.A., dos Santos-Gómez L., Marrero-López D., Losilla E.R., Jiménez-Jiménez J. y Rodríguez-Castellón E. (2015). *Int. J. Hydrog. Energy*, 40, 11254-11260. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.094>
- Ashfold M.R.R., Claeysens F., Fuge G.M. y Henleya S.J. (2004). Pulsed laser ablation and deposition of thin films. *Chem. Soc. Rev.*, 33, 23-31. <https://doi.org/10.1039/B207644F>
- Azad A.K., Kim J.H. y Irvine J.T.S. (2011). Structure-property relationship in layered perovskite cathode $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Pr, Nd) for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 196, 7333-7337. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.063>

B

- Bauer G., Li J. y Koppensteiner E. (1995). X-ray reciprocal space mapping of $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ heterostructures. *J. Cryst. Growth*, 157, 61-67. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00372-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00372-X)

-
- Baumann F.S., Maier J. y Fleig J. (2008). The polarization resistance of mixed conducting SOFC cathodes: A comparative study using thin film model electrodes. *Solid State Ion.*, 179, 1198-1204. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.059>
- Bidrawn F., Kügas R., Vohs J.M. y Gorte R.J. (2011). Modeling impedance response of SOFC cathodes prepared by infiltration. *J. Electrochem. Soc.*, 158, B514-B525. <https://doi.org/10.1149/1.3565174>
- Bidrawn F., Vohs J.M. y Gorte R.J. (2010). Fabrication of LSM-YSZ composite electrodes by electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, 157, B1629-B1633. <https://doi.org/10.1149/1.3484096>
- Boyd I.W. (1996). Thin film growth by pulsed laser deposition. *Ceram. Int.*, 22, 429-434. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00086-0](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00086-0)
- Bucher E., Egger A., Caraman G.B. y Sitte W. (2008). Stability of the SOFC cathode material (Ba,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} in CO₂-containing atmospheres. *J. Electrochem. Soc.*, 155, B1218-B1224. <https://doi.org/10.1149/1.2981024>
- Burriel M., Peña-Martínez J., Chater R.J., Fearn S., Berenov A.V., Skinner S.J. y Kilner J.A. (2012). Anisotropic oxygen ion diffusion in layered PrBaCo₂O_{5+δ}. *Chem. Mater.*, 24, 613-621. <https://doi.org/10.1021/cm203502s>
- Burye T.E. y Nicholas J.D. (2016). Precursor solution additives improve desiccated La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x} infiltrated solid oxide fuel cell cathode performance. *J. Power Sources*, 301, 287-298. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.012>
- Busawon A.N., Sarantaridis D. y Atkinson A. (2008). Ni infiltration as a possible solution to the redox problem of SOFC anodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11, B186-B189. <https://doi.org/10.1149/1.2959078>
- Buyukaksoy A., Petrovsky V. y Dogan F. (2012). Redox stable solid oxide fuel cells with Ni-YSZ cermet anodes prepared by polymeric precursor infiltration. *J. Electrochem. Soc.*, 159, B232-B234. <https://doi.org/10.1149/2.082202jes>

C

- Canales-Vázquez J., Ruíz-Morales J.C., Marrero-López D., Peña-Martínez J., Núñez P. y Gómez-Romero P. (2007). Fe-substituted (La,Sr)TiO₃ as potential electrodes for symmetrical fuel cells (SFCs). *J. Power Sources*, 171, 552-557. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.094>
- Çelikkilek Ö., Jauffrès D., Siebert E., Dessemond L., Burriel M., Martin C.L. y Djurado E. (2016). Rational design of hierarchically nanostructured electrodes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 333, 72-82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.156>
- Çelikkilek Ö., Siebert E., Jauffrès D., Martin C.L. y Djurado E. (2017). Influence of sintering temperature on morphology and electrochemical performance of LSCF/GDC composite films as efficient cathode for SOFC. *Electrochim. Acta*, 246, 1248-1258. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.070>
- Chen D. y Tuller H.L. (2014). Voltage-controlled nonstoichiometry in oxide thin films: Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} case study. *Adv. Funct. Mater.*, 24, 7638-7644. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402050>
- Chen D., Bishop S.R. y Tuller H.L. (2014). Nonstoichiometry in oxide thin films operating under anodic conditions: a chemical capacitance study of the Praseodymium-Cerium oxide system. *Chem. Mater.*, 26, 6622-6627. <https://doi.org/10.1021/cm503440v>
- Chen D., Yang G., Shao Z. y Ciucci F. (2013c). Nanoscaled Sm-doped CeO₂ buffer layers for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochem. Commun.*, 35, 131-134. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.08.017>

- Chen K., Hyodo J., Dodd A., Ai N., Ishihara T., Jian L. y Jiang S.P. (2015). Chromium deposition and poisoning of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells. *Faraday Discuss.*, 182, 457-476. <https://doi.org/10.1039/C5FD00010F>
- Chen K.F., Hyodo J., Zhao L., Ai N., Ishihara T. y Jiang S.P. (2013a). Effect of volatile Boron species on the microstructure and composition of $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ cathode materials of solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 160, F1033-F1039. <https://doi.org/10.1149/2.090309jes>
- Chen X.J., Khor K.A. y Chan S.H. (2003). Identification of O_2 reduction processes at yttria stabilized zirconia vertical bar doped lanthanum manganite interface. *J. Power Sources*, 123, 17-25. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00436-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00436-1)
- Chen Y., Cai Z., Kuru Y., Ma W., Tuller H.L. y Yildiz B. (2013b). Electronic activation of cathode superlattices at elevated temperatures – source of markedly accelerated oxygen reduction kinetics. *Adv. Energy Mater.*, 3, 1221-1229. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300025>
- Chen Y., Chen Y., Ding D., Ding Y., Choi Y., Zhang L., Yoo S., Chen D., DeGlee B., Xu H., Lu Q., Zhao B., Vardar G., Wang J., Bluhm H., Crumlin E.J., Yang C., Liu J., Yildiz B. y Liu M. (2017). A robust and active hybrid catalyst for facile oxygen reduction in solid oxide fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 10, 964-971. <https://doi.org/10.1039/C6EE03656B>
- Chen Y.C., Yashima M., Ohta T., Ohoyama K. y Yamamoto S. (2012). Crystal structure, oxygen deficiency, and oxygen diffusion path of perovskite-type lanthanum cobaltites $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *J. Phys. Chem. C*, 116, 5246-5254. <https://doi.org/10.1021/jp210271n>
- Chi E.O., Kim Y.N., Kim J.C. y Hur N.H. (2003). A macroporous perovskite manganite from colloidal templates with a curie temperature of 320 K. *Chem. Mater.*, 15, 1929-1931. <https://doi.org/10.1021/cm034031f>
- Cho G.Y., Lee Y.H. y Cha S.W. (2014). Multi-component nano-composite electrode for SOFCs via thin film technique. *Renew. Energy*, 65, 130-136. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.07.044>
- Choi H.J., Bae K., Jang D.Y., Kim J.W. y Shim J.H. (2015). Performance degradation of lanthanum strontium cobaltite after surface modification. *J. Electrochem. Soc.*, 162, F622-F626. <https://doi.org/10.1149/2.0971506jes>
- Choi J.H., Jang J.D., Oh S.M. (2001). Microstructure and cathodic performance of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ /yttria-stabilized zirconia composite electrodes. *Electrochim. Acta*, 46, 867-874. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00666-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00666-6)
- Choi S., Yoo S., Shin J.Y. y Kim G. (2011). High performance SOFC cathode prepared by infiltration of $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, \text{ and } 3$) in porous YSZ. *J. Electrochem. Soc.*, 158, B995-B999. <https://doi.org/10.1149/1.3598170>
- Chrisey D. y Hubler G. (1994). *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. New York: John Wiley and Sons.
- Cole K.S. y Cole R.H. (1941). Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.*, 9, 341-351. <https://doi.org/10.1063/1.1750906>
- Comisión Europea. *Libro Verde: un marco para las políticas de clima y energía en 2030*. Bruselas: Oficina de Publicaciones Oficiales de las Comunidades Europeas. COM(2013) 169.
- Constantin G., Rossignol C., Briois P., Billard A., Dessemont L. y Djurado E. (2013). Efficiency of a dense thin CGO buffer layer for solid oxide fuel cell operating at intermediate temperature. *Solid State Ion.*, 249-250, 98-104. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.07.004>
- Cox-Galhotra R.A. y McIntosh S. (2010). Unreliability of simultaneously determining k_{chem} and D_{chem} via conductivity relaxation for surface-modified $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ion.*, 181, 1429-1436. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.08.006>

-
- Cronin J.S., Chen-Wiegart Y.C.K., Wang J. y Barnett S.A. (2013). Three-dimensional reconstruction and analysis of an entire solid oxide fuel cell by full-field transmission X-ray microscopy. *J. Power Sources*, 233, 174-179. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.060>
- Crumlin E.J., Mutoro E., Ahn S., la O' G.J., Leonard D.N., Borisevich A., Biegalski M.D., Christen H.M. y Shao-Horn Y. (2010). Oxygen reduction kinetics enhancement on a heterostructured oxide surface for solid oxide fuel cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 3149-3155. <https://doi.org/10.1021/jz101217d>
- Crumlin E.J., Mutoro E., Liu Z., Grass M.E., Biegalsky M.D., Lee Y.L., Morgan D., Christen H.M., Bluhm H. y Shao-Horn Y. (2012). Surface strontium enrichment on highly active perovskites for oxygen electrocatalysis in solid oxide fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 5, 6081-6088. <https://doi.org/10.1039/C2EE03397F>

D

- Davis J.N., Miara L.J., Saraf L., Kaspar T.C., Golapan S., Pal U.B., Woicik J.C., Basu S.N. y Ludwig K.F. (2012). Hard X-ray fluorescence measurements of heteroepitaxial solid oxide fuel cell cathode materials. *ECS Trans.*, 41, 19-24. <https://doi.org/10.1149/1.3687387>
- De Souza R.A. y Kilner J.A. (1998). Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion. *Solid State Ion.*, 106, 175-187. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00499-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00499-2)
- Dahri J., Zemni S., Cherif K., Dahri J. Oumezzine M., Ghedira M. y Vincent H. (2005). The effect of deficit of strontium on structural, magnetic and electrical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{MnO}_3$ manganites. *J. Alloys Compd.*, 394, 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.045>
- Dieterle L., Bach D., Schneider R., Störmer H., Gerthesen D., Guntow U., Ivers-Tiffée E., Weber A., Peters C. y Yokokawa H. (2008). Structural and chemical properties of nanocrystalline $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ layers on yttria-stabilized zirconia analyzed by transmission electron microscopy. *J. Mater. Sci.*, 43, 3135-3143. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2502-8>
- Ding D., Gong M.Y., Xu C.C., Baxter N., Li Y.H., Zondlo J., Gerdes K. y Liu X.B. (2011). Electrochemical characteristics of samaria-doped ceria infiltrated strontium-doped LaMnO_3 cathodes with varied thickness for yttria-stabilized zirconia electrolytes. *J. Power Sources*, 196, 2551-2557. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.007>
- Ding D., Li X., Lai S.Y., Gerdes K. y Liu M. (2014). Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration. *Energy Environ. Sci.*, 7, 552-575. <https://doi.org/10.1039/C3EE42926A>
- Ding D., Zhu W., Gao J.F. y Xia C.R. (2008). High performance electrolyte-coated anodes for low-temperature solid oxide fuel cells: Model and Experiments. *J. Power Sources*, 179, 177-185. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.059>

E

- Efimov K., Xu Q.A. y Feldhoff A. (2010). Transmission electron microscopy study of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite decomposition at intermediate temperatures. *Chem. Mater.*, 22, 5866-5875. <https://doi.org/10.1021/cm101745v>
- Egger A., Bucher E., Yang M. y Sitte W. (2012). Comparison of oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode materials $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *Solid State Ion.*, 225, 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.050>

- Escudero M.J., Aguadero A., Alonso J.A. y Daza L. (2007). A kinetic study of oxygen reduction reaction on La_2NiO_4 cathodes by means of impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, 611, 107–16. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.08.006>
- Esquirol A., Brandon N.P., Kilner J.A. y Mogensen M. (2004). Electrochemical characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathodes for intermediate-temperature SOFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1847-A1855. <https://doi.org/10.1149/1.1799391>
- Evans A., Bieberle-Hütter A., Rupp J.L.M. y Gauckler L.J. (2009). Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes. *J. Power Sources*, 194, 119-129. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.048>

F

- Fabrizi E., Pergolesi D. y Traversa E. (2010). Ionic conductivity in oxide heterostructures: the role of interfaces. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11, 054503. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/5/054503>
- Fergus J.F. (2006). Electrolytes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 162,30-40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.062>
- Fernández-Ropero A.J., Porras-Vázquez J.M., Cabeza A., Slater P.R., Marrero-López D. y Losilla E.R. (2014). High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs. *J. Power Sources*, 249, 405-413. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.118>
- Fewster P.F. (1994). High-resolution diffraction-space mapping and topography. *Appl. Phys. A*, 58, 121–127. <https://doi.org/10.1007/BF00324366>
- Figueiredo F.M., Labrincha J.A., Frade J.R. y Marques F.M.B. (1997). Reactions between a zirconia-based electrolyte and LaCoO_3 -based electrode materials. *Solid State Ion.*, 101, 343-349. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)84051-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)84051-9)
- Fleig J. (2003). Solid oxide fuel cell cathodes: polarization mechanisms and modeling of the electrochemical performance. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, 361-382. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.093258>
- Fleig J. y Maier J. (2004). The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1343-1347. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00561-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00561-2)
- Freund, L. y Suresh, S. (2004). *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511754715>
- Frontera C., García-Muñoz J.L., Carrillo A.E., Ritter C., Martín y Marero D. y Caneiro A. (2004). Structural and magnetic study of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta \approx 0.75$) cobaltite. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 70, 184428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.184428>
- Fullarton I.C., Jacobs J.P., van Benthem H.E., Kilner J.A., Brongersma H.H., Scanlon P.J. y Steele B.C.H. (1995). Study of oxygen ion transport in acceptor doped samarium cobalt oxide. *Ionics*, 1, 51-58. <https://doi.org/10.1007/BF02426008>

G

- Gao Z. y Barnett S.A. (2014). Effects of reduced firing temperature on anode-supported solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 161, F600-F604. <https://doi.org/10.1149/2.033405jes>

- Gao Z., Kennouche D. y Barnett S.A. (2014). Reduced-temperature firing of solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bi-layer electrolytes. *J. Power Sources*, 260, 259-263. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.025>
- Gao Z., Mao Z.Q. Huang H.B., Gao R.F. Wang C. y Liu Z.X. (2008a). Composite cathode $\text{La}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{O}_{1.5}$ -Ag for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Mater. Chem. Phys.*, 108, 290-295. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.044>
- Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C., Railsback J.G. y Barnett S.A. (2016). A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 9, 1602-1644. <https://doi.org/10.1039/C5EE03858H>
- Gao Z., Zenou V.Y., Kennouche D., Marks L. y Barnett S.A. (2015). Solid oxide cells with zirconia/ceria Bi-Layer electrolytes fabricated by reduced temperature firing. *J. Mater. Chem. A*, 3, 9955-9964. <https://doi.org/10.1039/C5TA01964H>
- Gao Z., Zhang P., Gao R., Huang J. y Mao Z. (2008b). Composite cathode $\text{Bi}_{1.14}\text{Sr}_{0.43}\text{O}_{2.14}$ -Ag for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed.*, 23, 350-353. <https://doi.org/10.1007/s11595-007-3350-0>
- Gong Y., Patel R.L., Liang X., Palacio D., Song X., Goodenough J.B. y Huang K. (2013). Atomic layer deposition functionalized composite SOFC cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$: enhanced long-term stability. *Chem. Mater.*, 25, 4224-4231. <https://doi.org/10.1021/cm402879r>
- Gong Y.H., Palacio D., Song X.Y., Patel R.L., Liang X.H., Zhao X., Goodenough J.B. y Huang K. (2013). Stabilizing nanostructured solid oxide fuel cell cathode with atomic layer deposition. *Nano Lett.*, 13, 4340-4345. <https://doi.org/10.1021/nl402138w>
- Gross M.D., Vohs J.M. y Gorte R.J. (2007). A strategy for achieving high performance with sofc ceramic anodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10, B65-B69. <https://doi.org/10.1149/1.2432942>
- Goutenoire F., Isnard O., Retoux R. y Lacorre P. (2000). Crystal structure of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, a new fast oxide ion conductor. *Chem. Mater.*, 12, 2575-80. <https://doi.org/10.1021/cm991199l>

H

- Han D., Liu X., Zeng F., Qian J., Wu T. y Zhan Z. (2012). A micro-nano porous oxide hybrid for efficient oxygen reduction in reduced-temperature solid oxide fuel cells. *Sci. Rep.*, 2, 462. <https://doi.org/10.1038/srep00462>
- Han D., Wu H., Li J.L., Wang S.R. y Zhan Z.L. (2014). Nanostructuring of $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for reduced-temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 246, 409-416. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.113>
- Han J.W. y Yildiz B. (2012). Mechanism for enhanced oxygen reduction kinetics at the $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}/(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_{4+\delta}$ hetero-interface. *Energy Environ. Sci.*, 5, 8598-8607. <https://doi.org/10.1039/C2EE03592H>
- Hancock C.A., Porras-Vázquez J.M., Keenan P.J. y Slater P.R. (2015). Oxyanions in perovskites: from superconductors to solid oxide fuel cells. *Dalton Trans.*, 44, 10559-10569. <https://doi.org/10.1039/C4DT03036B>
- Harrison W.A. (2011). Origin of Sr segregation at $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ surfaces. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 83, 155437. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.155437>
- Hayd J., Yokokawa H. y Ivers-Tiffée E. (2013). Hetero-interfaces at nanoscaled $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ thin-film cathodes enhancing oxygen surface-exchange properties. *J. Electrochem. Soc.*, 160, F351-F359. <https://doi.org/10.1149/2.017304jes>



- Hernández A.M., Moggi L. y Caneiro A. (2010). $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathode for SOFC: Reactivity study with YSZ and CGO electrolytes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 6031-6036. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.077>
- Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S.M. y Kimball C.W. (2000). Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n=2, 4, 8$, and ∞), and the relationship to electronic and magnetic properties. *J. Solid State Chem.*, 151, 190-209. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8640>
- Huang Y., Vohs J.M. y Gorte R.J. (2006). An examination of LSM-LSCo mixtures for use in SOFC cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 153, A951-A955. <https://doi.org/10.1149/1.2186183>
- Huber A.K., Falk M., Rohnke M., Luerksen B., Amati M., Gregoratti L., Hesse D. y Janek J. (2012a). In situ study of activation and de-activation of LSM fuel cell cathodes – Electrochemistry and surface analysis of thin-film electrodes. *J. Catal.*, 294, 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.010>
- Huber A.K., Falk M., Rohnke M., Luerksen B., Gregoratti L., Amati M. y Janek J. (2012b). In situ study of electrochemical activation and surface segregation of the SOFC electrode material $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 751-758. <https://doi.org/10.1039/C1CP21743G>
- I**
- Im J., Park I. y Shin D. (2011). Electrochemical properties of nanostructured lanthanum strontium manganite cathode fabricated by electrostatic spray deposition. *Solid State Ion.*, 192, 448-452. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.050>
- Irvine J.T.S., Neagu D., Verbraeken M.C., Chatzichristodoulou C., Graves C. y Mogensen M.B. (2016). Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolyzers. *Nat. Energy*, 1, 15014. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2015.14>
- Irvine J.T.S., Sinclair D.C. y West A.R. (1990). Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.*, 2, 132-138. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>
- Ivers-Tiffée E., Weber A. y Herbstritt D. (2001). Materials and technologies for SOFC-components. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1805-1811. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00120-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00120-0)
- Izuki M., Brito M.B., Yamaji K., Kishimoto H., Cho D.H., Shimonosono T., Horita T. y Yokokawa H. (2011). Interfacial stability and cation diffusion across the LSCF/GDC interface. *J. Power Sources*, 196, 7232-7236. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.013>
- J**
- Jacobson A.J. (2010). Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Mater.*, 22, 660-674. <https://doi.org/10.1021/cm902640j>
- Jiang S.P. (2012). Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges. *J. Hydrogen Energy*, 37, 449-470. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.067>
- Jiang S.P. y Chen X.B. (2014). Chromium deposition and poisoning of cathodes of solid oxide fuel cells – A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 505-531. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.042>
- Jiang Z., Lei Z., Ding B., Xia C., Zhao F. y Chen F. (2010). Electrochemical characteristics of solid oxide fuel cell cathodes prepared by infiltrating (La,Sr)MnO₃ nanoparticles into yttria-stabilized



bismuth oxide backbones. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 8322-8330. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.008>

Jin T. y Lu K. (2011). Surface and interface behaviors of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_x\text{MnO}_3$ air electrode for solid oxide cells. *J. Power Sources*, 196, 8331-8339. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.052>

Johnson D. (2002). ZView: A software Program for IES Analysis, Version 2.8, Scribner Associates, Inc, Southern Pines, NC.

Jung S.W., Lu C., He H.P., Ahn K.Y., Gorte R.J. y Vohs J.M. (2006). Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of Cu/CeO₂/YSZ SOFC anodes. *J. Power Sources*, 154, 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.018>

Jung W. y Tuller H.L. (2012). Investigation of surface Sr segregation in model thin film solid oxide fuel cell perovskite electrodes. *Energy Environ. Sci.*, 5, 5370-5378. <https://doi.org/10.1039/c1ee02762j>

K

Kant K.M., Esposito V. y Pryds N. (2010). Enhanced conductivity in pulsed laser deposited Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}/SrTiO₃ heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 97, 143110. <https://doi.org/10.1063/1.3497294>

Kenjo T. y Nishiyama M. (1992). LaMnO₃ air cathodes containing ZrO₂ electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.*, 57, 295-302. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90161-H](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90161-H)

Kenney B. y Karan K. (2006). Impact of nonuniform potential in SOFC composite cathodes on the determination of electrochemical kinetic parameters - a numerical analysis. *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1172-A1180. <https://doi.org/10.1149/1.2191187>

Kennouche D., Hong J., Noh H.S., Son J.W. y Barnett S.A. (2014). Three-dimensional microstructure of high-performance pulsed-laser deposited Ni-YSZ SOFC anodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 15249-12555. <https://doi.org/10.1039/C4CP02251C>

Kharton V.V., Marques F.M.B. y Atkinson A. (2004). Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ion.*, 174, 135-149. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.015>

Kiebach R., Knofel C., Bozza F., Klemenso T. y Chatzichristodoulou C. (2013). Infiltration of ionic-, electronic- and mixed-conducting nano particles into La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃-Y_{0.16}Zr_{0.84}O₂ cathodes - A comparative study of performance enhancement and stability at different temperatures. *J. Power Sources*, 228, 170-177. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.070>

Kim G., Wang S., Jacobson A.J., Reimus L., Brodersen P. y Mims C.A. (2007). Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in PrBaCo₂O_{5+x} with a perovskite related structure and ordered A cations. *J. Mater Chem.*, 17, 2500-2505. <https://doi.org/10.1039/B618345J>

Kim J.D., Kim G.D., Moon J.W., Park Y.I., Lee W.H., Kobayashi K., Nagai M. y Kim C.E. (2001). Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ion.*, 143, 379-89. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00877-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00877-3)

Kim J.H., Mogni L., Prado F., Caneiro A., Alonso J.A. y Manthiram A. (2009). High temperature crystal chemistry and oxygen permeation properties of the mixed ionic-electronic conductors LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln = lanthanide). *J. Electrochem. Soc.*, 156, B1376-B1382. <https://doi.org/10.1149/1.3231501>

Kim J.H., Prado F. y Manthiram A. (2008). Characterization of GdBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ} (0 ≤ x ≤ 1.0) double perovskites as cathodes for solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 155, B1023-B1028. <https://doi.org/10.1149/1.2965792>

- Kim W.H., Song H.S., Moon J. y Lee H.W. (2006). Intermediate temperature solid oxide fuel cell using (La,Sr)(Co,Fe)O₃-based cathodes. *Solid State Ion.*, 177, 3211-3216. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.049>
- Klemenso T., Chatzichristodoulou C., Nielsen J., Bozza F., Thyden K., Kiebach R. y Ramousse S. (2012). Characterization of impregnated GDC nano structures and their functionality in LSM based cathodes. *Solid State Ion.*, 224, 21-31. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.07.011>
- Klemenso T., Thyden K., Chen M. y Wang H.J. (2010). Stability of Ni-yttria stabilized zirconia anodes based on Ni-impregnation. *J. Power Sources*, 195, 7295-7301. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.047>
- Knibbe R., Hjelm J., Menon M., Pryds N., Søgaard M., Wang H.J. y Neufeld K. (2010). Cathode-electrolyte interfaces with CGO barrier layers in SOFC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 2877-2883. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03763.x>
- Kostoglou G.C., Tsiniarakis G. y Ftikos C. (2000). Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathodes and yttria stabilized zirconia. *Solid State Ion.*, 135, 529-535. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00433-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00433-1)
- Kubicek M., Limbeck A., Fromling T., Hutter H. y Fleig J. (2011). Relationship between cation segregation and the electrochemical oxygen reduction kinetics of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} thin film electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 158, B727-B734. <https://doi.org/10.1149/1.3581114>

L

- Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O., Retoux R. y Laligant Y. (2000). Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉. *Nature*, 404, 856-858. <https://doi.org/10.1038/35009069>
- Lee D., Lee Y., Hog W.T., Biegalski M.D., Morgan D. y Shao-Horn Y. (2015). Oxygen surface exchange kinetics and stability of (La,Sr)₂CoO_{4±δ}/La_{1-x}Sr_xMO_{3-δ} (M = Co and Fe) hetero-interfaces at intermediate temperatures. *J. Mater. Chem. A*, 3, 2144-2157. <https://doi.org/10.1039/C4TA05795C>
- Lee D., Lee Y., Wang X.R., Morgan D. y Shao-Horn Y. (2016). Enhancement of oxygen surface exchange on epitaxial La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} thin films using advanced heterostructured oxide interface engineering. *MRS Commun.*, 6, 204-209. <https://doi.org/10.1557/mrc.2016.28>
- Lee W. y Yildiz B. (2013). Factors that influence cation segregation at the surfaces of perovskite oxides. *ECS Trans.*, 57, 2115-2123. <https://doi.org/10.1149/05701.2115ecst>
- Lee W., Han J.W., Chen Y., Cai Z. y Yildiz B. (2013). Cation size mismatch and charge interactions drive dopant segregation at the surfaces of manganite perovskites. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 7909-7925. <https://doi.org/10.1021/ja3125349>
- Leng Y.J., Chan S.H., Khor A. y Jiang S.P. (2006). (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO₃-Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} composite cathodes prepared from (Gd,Ce)(NO₃)_x-modified (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO₃ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Solid State Electrochem.*, 10, 339-347. <https://doi.org/10.1007/s10008-005-0677-3>
- León-Reina L., Porras-Vázquez J.M., Losilla E.R. y Aranda M.A.G. (2006). Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites. *Solid State Ion.*, 177, 1307-1315. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.05.034>
- Li X., Jiang X., Xu H., Xu Q., Jiang L. Shi Y. y Zhang Q. (2013). Scandium-doped PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{6-δ} oxides as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Hydrogen Energy*, 38, 12035-12042. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.024>



- Li Y., Gerdes K., Horita T. y Liu X. (2013). Surface exchange and bulk diffusivity of LSCF as SOFC cathode: electrical conductivity relaxation and isotope exchange characterizations. *J. Electrochem. Soc.*, 160, F343-F350. <https://doi.org/10.1149/2.044304jes>
- Li Y., Zhang W., Zheng Y., Chen J., Yu B., Chen Y. y Liu M. (2017). Controlling cation segregation in perovskite-based electrodes for high electro-catalytic activity and durability. *Chem. Soc. Rev.*, 46, 6345-6378. <https://doi.org/10.1039/C7CS00120G>
- Lin B., Wang S.L., Liu X.Q. y Meng Y. (2010). Simple solid oxide fuel cells. *J. Alloys Compd.*, 490, 214-222. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.111>
- Liu M.F., Ding D., Blinn K., Li X.X., Nie L.F. y Liu M. (2012). Enhanced performance of LSCF cathode through surface modification. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 8613-8620. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.139>
- Liu M.L. y Winnick J. (1999). Fundamental issues in modeling of mixed ionic-electronic conductors (MIECs). *Solid State Ion.*, 118, 11-21. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00451-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00451-2)
- Liu Q., Dong X., Xiao G., Zhao F. y Chen F. (2010). A novel electrode material for symmetrical SOFCs. *Adv. Mater.*, 22, 5478-5482. <https://doi.org/10.1002/adma.201001044>
- Liu X., Han D., Zhou Y., Meng X., Wu H., Li J., Zeng F. y Zhang Z. (2014). Sc-substituted $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ mixed conducting oxides as promising electrodes for symmetrical solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 246, 457-463. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.111>
- López M.C., Espinos J.P., Martin F., Leinen D. y Ramos-Barrado J.R. (2005). Growth of ZnS thin film obtained by chemical spray pyrolysis: the influence of precursors. *J. Cryst. Growth*, 285, 66-75. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.07.050>
- Lou Z., Dai N., Wang Z., Dai Y., Yan Y., Qiao J., Peng J., Wang J. y Sun K. (2013). Preparation and electrochemical characterization of Ruddlesden-Popper oxide $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ cathode for IT-SOFCs by sol-gel method. *J. Solid State Electrochem.*, 17, 2703-2709. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2150-z>
- Lumeij M., Gillessen M., Bouwmeester H., Markus T., Barthel J., Roitsch S., Mayerde J. y Dronskowski R. (2014). Influence of the $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ content and oxygen vacancies on the stability of cubic $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 1333-1338. <https://doi.org/10.1039/C3CP53958J>

M

- Marina O.A., Canfield N.L. y Stevenson W.J. (2002). Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ion.*, 149, 21-28. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00140-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00140-6)
- Marrero-López D., Canales-Vázquez J., Ruíz-Morales J.C., Rodríguez A., Irvine J.T.S. y Núñez P. (2005). Synthesis, sinterability and ionic conductivity of nanocrystalline $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ powders. *Solid State Ion.*, 176, 1807-1816. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.05.005>
- Marrero-López D., Romero R., Martín F. y Ramos-Barrado J.R. (2014). Effect of the deposition temperature on the electrochemical properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode prepared by conventional spray-pyrolysis. *J. Power Sources*, 255, 308-317. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.021>
- Marrero-López D., Ruíz-Morales J.C., Peña-Martínez J., Canales-Vázquez J. y Núñez P. (2008). Preparation of thin layer materials with macroporous microstructure for SOFC applications. *J. Solid State Chem.*, 181, 685-692. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.01.008>
- Mastrikov Y.A., Merkle R., Kotomin E.A., Kuklja M.M. y Maier J. (2013). Formation and migration of oxygen vacancies in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites: insight from ab initio calculations and



- comparison with $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 911-918. <https://doi.org/10.1039/C2CP43557H>
- McDonald J.R. (1987). *Impedance Spectroscopy*. New York: John Wiley and Sons.
- McIntosh S. y Gorte R.J. (2004). Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Chem. Rev.*, 104, 4845-4865. <https://doi.org/10.1021/cr020725g>
- Menzler N.H., Sebold D. y Wessel E. (2014). Interaction of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$ cathode with volatile Cr in a stack test – Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy investigations. *J. Power Sources*, 254, 148-152. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.066>
- Merkle R., Mastrikov Y.A., Kotomin E.A., Kuklja M.M. y Maier J. (2012). First principles calculations of oxygen vacancy formation and migration in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. *J. Electrochem. Soc.*, 159, B219-B226. <https://doi.org/10.1149/2.077202jes>
- Minh N.Q. y Takahashi T. (1995). *Science and technology of ceramic fuel cells*. Nueva York: Elsevier.
- Morales M., Miguel-Pérez V., Tarancón A., Slodczyk A., Torrell M., Ballesteros B., Ouweltjes J.P., Bassat J.M., Montinaro D. y Morata A. (2017). Multi-scale analysis of the diffusion barrier layer of gadolinia-doped ceria in a solid oxide fuel cell operated in a stack for 3000 h. *J. Power Sources*, 344, 141-151. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.109>
- Moreno B., Fernández-González R., Jurado J.R., Makradi A., Núñez P. y Chinrro E. (2014). Fabrication and characterization of ceria-based buffer layers for solid oxide fuel cells. *J. Hyd. Energy*, 39, 5433-5439. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.061>
- Mori T., Kobayashi T., Wang Y., Drennan J., Nishimura T., Li J.G. y Kobayashi H. (2005). Synthesis and characterization of nano-hetero-structured Dy doped CeO_2 solid electrolytes using a combination of spark plasma sintering and conventional sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 1981-1984. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00260.x>
- Mueller D.N., De Souza R.A., Weirich T.E., Roehrens D., Mayer J. y Martin M. (2010). A kinetic study of the decomposition of the cubic perovskite-type oxide $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) ($x = 0.1$ and 0.5). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, <https://doi.org/10.1039/C0CP00004C>
- Mukundan R., Brosha E.L. y Garzon F.H. (2004). Sulfur tolerant anodes for SOFCs. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A5-A7. <https://doi.org/10.1149/1.1627452>
- Murray E.P., Tsai T. y Barnett S.A. (1998). Oxygen transfer processes in (La,Sr) $\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 cathodes: an impedance spectroscopy study. *Solid State Ion.*, 110, 235-243. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00142-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00142-8)
- Muturo E., Crumlin E.J., Pöpke H., Luerssen B., Amati M., Abyaneh M.K., Biegalski M.D., Christen H.M., Gregoratti L., Janek J. y Shao-Horn Y. (2012). Reversible compositional control of oxide surfaces by electrochemical potentials. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 40-44. <https://doi.org/10.1021/jz201523y>
- Myung J., Neagu D., Miller D.N. y Irvine J.T.S. (2016). Switching on electrocatalytic activity in solid oxide cells. *Nature*, 537, 528-531. <https://doi.org/10.1038/nature19090>

N

- Neenig A., Opitz A.K., Rameshan C., Rameshan R., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Rupprechter G., Klötzer B. y Fleig J. (2016). Ambient pressure XPS study of mixed conducting perovskite-type SOFC cathode and anode materials under well-defined electrochemical polarization. *J. Phys. Chem. C*, 120, 1461-1471. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08596>
- Ni C.S., Vohs J.M., Gorte R.J. y Irvine J.T.S. (2014). Fabrication and characterisation of a large-area solid oxide fuel cell based on dual tape cast YSZ electrode skeleton supported YSZ electrolytes

with vanadate and ferrite perovskite-impregnated anodes and cathodes. *J. Mater. Chem. A*, 2, 19150-19155. <https://doi.org/10.1039/C4TA04789C>

Niedrig C., Taufall S., Burriel M., W. Menesklou, Wagner S.F., Baumann S. y Ivers-Tiffee E. (2011). Thermal stability of the cubic phase in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF). *Solid State Ion.*, 197, 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.06.010>

Noh H.S., Park J.S., Son J.W. Lee H. Lee J.H. y Lee H.W. (2009). Physical and microstructural properties of NiO- and Ni-YSZ composite thin films fabricated by pulsed-laser deposition at $T \leq 700^\circ\text{C}$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 3059-3064. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03362.x>

Nomura K., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y. y Yamamoto O. (2000). Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia. *Solid State Ion.*, 132, 235-239. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00648-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00648-2)

Nomura T., Nishimoto S., Kameshima Y. y Miyake M. (2012). Electrode properties of doped Pr_2NiO_4 -based oxide cathode for intermediate-temperature SOFCs. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 120, 534-538. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.120.534>

O

Odier P., Allançon C. y Bassat J.M. (2000). Oxygen exchange in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ at high temperature and direct formation of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-x}$. *J. Solid State Chem.*, 153, 381-385. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8786>

Oliva M.I., Zandalazini C.I., Ferrero J.C. y Bertorello H.R. (2012). Development of a low cost pulsed laser deposition system for thin films growth. *Modern Instrumentation*, 1, 41-48. <https://doi.org/10.4236/mi.2012.14006>

Opitz A.K., Nenning A., Rameshan C., Rameshan R., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Rupprechter G., Fleig J. y Klötzer B. (2015). Enhancing electrochemical water-splitting kinetics by polarization-driven formation of near-surface Iron(0): An in situ XPS study on perovskite-type electrodes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 2628-2632. <https://doi.org/10.1002/anie.201409527>

Organización de las Naciones Unidas (1998). *Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático*. FCCC/INFORMAL/83.

Ostergard M.H.L., Clausen C., Bagger C. y Mogensen M. (1995). Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition. *Electrochim. Acta*, 40, 1971-1981. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00332-U](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00332-U)

P

Pang S.L., Jiang X.N., Li X.N., Wang Q. y Zhang Q.Y. (2012). Structural stability and high-temperature electrical properties of cation-ordered/disordered perovskite LaBaCoO . *Mater. Chem. Phys.*, 131, 642-646. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.029>

Panthi D., Choi B. y Tsutsumi A. (2015). Fabrication and evaluation of a micro-tubular solid oxide fuel cell with an inert support using scandia-stabilized zirconia electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 162, F1555-F1560. <https://doi.org/10.1149/2.1031514jes>

Patil P.S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Mater. Chem. Phys.*, 59, 185-198. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00049-8)

Paydar S., Shariat M.H. y Javadpour S. (2016). Investigation on electrical conductivity of LSM/YSZ8, LSM/ $\text{Ce}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{0.96}$ and LSM/ $\text{Ce}_{0.42}\text{Zr}_{0.42}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{0.96}$ composite cathodes of SOFCs. *Int. J. Hydrog. Energy*, 41, 23145-23155. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.092>

- Pelosato R., Cordaro G., Stucchi D., Cristiani C. y Donatelli G. (2015). Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review. *J. Power Sources*, 298, 46-67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.034>
- Peña-Martínez J., Marrero-López D., Sánchez-Bautista C., dos Santos-García A.J., Ruíz-Morales J.C., Canales-Vázquez J. y Núñez P. (2010). Effect of a CGO buffer layer on the performance of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.995}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode in YSZ-Based SOFC. *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 49, 15-22.
- Peña-Martínez J., Tarancón A., Marrero-López D., Gálvez-Sánchez M., Ruíz-Morales J.C. y Núñez P. (2008). Evaluation of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for doped lanthanum gallate electrolyte IT-SOFCs. *Fuel Cells*, 8, 351-359. <https://doi.org/10.1002/fuce.200800026>
- Perednis D. y Gauckler L.J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *J. Electroceramics*, 14, 103-111. <https://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>
- Pérez-Coll D., Marrero-López D., Núñez P., Piñol S. y Frade J.R. (2006). Grain boundary conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics (Ln= Y, La, Gd, Sm) with and without Co-doping. *Electrochim. Acta*, 51, 6463-6469. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.032>
- Pérez-Coll D., Núñez P., Frade J.R. y Abrantes J.C.C. (2003). Conductivity of CGO and CSO ceramics obtained from freeze-dried precursors. *Electrochim. Acta*, 48, 1551-1557. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00027-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00027-6)
- Pergolesi D., Fabbri E., Cook S.N., Roddatis V., Traversa E. y Kilner J.A. (2012). Tensile lattice distortion does not affect oxygen transport in Yttria-Stabilized Zirconia-CeO₂ heterointerfaces. *ACS Nano*, 6, 10524-10534. <https://doi.org/10.1021/nn302812m>
- Petric A., Huang P. y Tietz F. (2000). Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. *Solid State Ion.*, 135, 719-725. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00394-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00394-5)
- Philippeau B., Mauvy F., Mazataud C., Fourcade S. y Grenier J.C. (2013). Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr and Nd) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathodes associated to $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ electrolytes. *Solid State Ion.*, 249, 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.06.009>
- Plonczak P., Joost M., Hjelm J., Sogaard M., Lundberg M. y Hendriksen P.V. (2011). A high performance ceria based interdiffusion barrier layer prepared by spin-coating. *J. Power Sources*, 196, 1156-1162. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.108>
- Porras-Vázquez J.M., Pike T., Hancock C.A., Marco J.F. Berry F.J. y Slater P.R. (2013). Investigation into the effect of Si doping on the performance of $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ SOFC electrode materials. *J. Mater. Chem. A*, 1, 11834-11841. <https://doi.org/10.1039/C3TA12113E>
- Porras-Vázquez J.M., Smith R.I. y Slater P.R. (2014). Investigation into the effect of Si doping on the cell symmetry and performance of $\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ SOFC cathode materials. *J. Solid State Chem.*, 213, 132-137. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.02.027>

R

- Railsback J.G., Gao Z. y Barnett S.A. (2015). Oxygen electrode characteristics of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -infiltrated porous $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ion.*, 274, 134-139. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.030>
- Rajeswari K., Suresh M.B., Chakravarty D., Das D. y Johnson R. (2012). Effect of nano-grain size on the ionic conductivity of spark plasma sintered 8YSZ electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 511-517. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.018>

- Rambabu B., Ghosh S., Zhao y W. Jena H. (2006). Innovative processing of dense LSGM electrolytes for IT-SOFC's. *J. Power Sources*, 159, 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.107>
- Ren Y.Y., Ma J.T., Ai D.S., Zan Q.F., Lin X.P. y Deng C.S. (2012). Fabrication and performance of Pr-doped CeO₂ nanorods-impregnated Sr-doped LaMnO₃-Y₂O₃-stabilized ZrO₂ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem.*, 22, 25042-25049. <https://doi.org/10.1039/C2JM35131E>
- Ritzmann A.M., Muñoz-García A.B., Pavone M., Keith J.A. y Carter E.A. (2013). Ab initio DFT+U analysis of oxygen vacancy formation and migration in La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} (x = 0, 0.25, 0.50). *Chem. Mater.*, 25, 3011-3019. <https://doi.org/10.1021/cm401052w>
- Ruíz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Lincke H., Peña-Martínez J., Marrero-López D., Pérez-Coll D., Irvine J.T.S. y Núñez P. (2008b). Potential electrode materials for symmetrical Solid Oxide Fuel Cells. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 47, 183-188. <https://doi.org/10.3989/cyv.2008.v47.i4.172>
- Ruíz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Marrero-López D., Peña-Martínez J., Pérez-Coll D., Núñez P., Savaniu C., Rodríguez-Placeres C., Dorta-Martín V.I. y Ballesteros B. (2008a). *Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)*. Santa Cruz de Tenerife: Centro de la cultura popular canaria.
- Ruíz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Peña-Martínez J., Marrero-López D., Irvine J.T.S. y Núñez P. (2006a). Microstructural optimisation of materials for SOFC applications using PMMA microspheres. *J. Mater. Chem.*, 16, 540-542. <https://doi.org/10.1039/B515747A>
- Ruíz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Peña-Martínez J., Marrero-López D. y Núñez P. (2006c). On the simultaneous use of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells. *Electrochim. Acta*, 52, 278-284. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.006>
- Ruíz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Savaniu C., Marrero-López D., Zhou W. y Irvine J.T.S. (2006b). Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation. *Nature*, 439, 568-571. <https://doi.org/10.1038/nature04438>
- Ruíz-Morales J.C., Lincke H., Marrero-López D., Canales-Vázquez J. y Núñez P. (2007). Lanthanum chromite materials as potential symmetrical electrodes for Solid Oxide Fuel Cells. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 46, 218-223.
- Ruíz-Morales J.C., Marrero-López D., Gálvez-Sánchez M., Canales-Vázquez J., Savaniu C. y Savvin S.N. (2010). Engineering of materials for solid oxide fuel cells and other energy and environmental applications. *Energy Environ. Sci.*, 3, 1670-1681. <https://doi.org/10.1039/C0EE00166J>
- Rupp G.M., Opitz A.K., Nennung A., Limbeck A. y Fleig J. (2017). Real-time impedance monitoring of oxygen reduction during surface modification of thin film cathodes. *Nat. Mater.*, 16, 640-645. <https://doi.org/10.1038/nmat4879>

S

- Sadakane M., Asanuma T., Kubo J. y Ueda W. (2005). Facile procedure to prepare three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) perovskite-type mixed metal oxides by colloidal crystal templating method. *Chem. Mater.*, 17, 3546- 3551. <https://doi.org/10.1021/cm050551u>
- Samson A., Søgaaard M., Knibbe R. y Bonanos N. (2011). High performance cathodes for solid oxide fuel cells prepared by infiltration of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} into Gd-doped ceria. *J. Electrochem. Soc.*, 158, B650-B659. <https://doi.org/10.1149/1.3571249>
- Samson A.J., Søgaaard M. y Bonanos N. (2012). Electrodes for solid oxide fuel cells based on infiltration of Co-Based Materials. *Electrochem. Solid State Lett.*, 15, B54-B56. <https://doi.org/10.1149/2.020204esi>

- Sanna S., Esposito V., Andreasen J.W., Hjelm J. Zhang W., Kasama T., Simonsen S.B., Christensen M., Lideroth S. y Pryds N. (2015). Enhancement of the chemical stability in confined δ -Bi₂O₃. *Nat. Mater.*, 14, 500-504. <https://doi.org/10.1038/nmat4266>
- Sanna S., Esposito V., Tebano A., Licocchia S., Traversa E. y Balestrino G. (2010). Enhancement of ionic conductivity in Sm-doped Ceria/Yttria-stabilized Zirconia heteroepitaxial structures. *Small*, 6, 1863-1867. <https://doi.org/10.1002/sml.200902348>
- Sase M., Hermes F., Yashiro K., Sato K., Mizusaki J., Kawada T., Sakai N. y Yokokawa H. (2008). Enhancement of oxygen surface exchange at the hetero-interface of (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ with PLD-layered films. *J. Electrochem. Soc.*, 155, B793-B797. <https://doi.org/10.1149/1.2928612>
- Schrödl N., Bucher E., Egger A., Kreiml P., Teichert C., Höschel T. y Sitte W. (2015). Long-term stability of the IT-SOFC cathode materials La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3- δ} and La₂NiO_{4+ δ} against combined chromium and silicon poisoning. *Solid State Ion.*, 276, 62-71. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.035>
- Setevich C., Mogni L., Caneiro A. y Prado F. (2012). Characterization of the La_{1-x}Ba_xCoO_{3- δ} (0 \leq x \leq 1) system as cathode material for IT-SOFC. *J. Electrochem. Soc.*, 159, B73-B80. <https://doi.org/10.1149/2.043201jes>
- Sfeir J.S., Buffat P.A., Möxkli P., Xanthopoulos N., Vasquez R., Mathieu H.J., Herle J.V. y Thampi K.R. (2001). Lanthanum chromite based catalysts for oxidation of methane directly on SOFC anodes. *J. Catal.*, 202, 229-244. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3286>
- Shah M. y Barnett S.A. (2008). Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} into Gd-doped ceria. *Solid State Ion.*, 179, 2059-2064. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.07.002>
- Shah M., Voorhees P.W. y Barnett S.A. (2011). Time-dependent performance changes in LSCF-infiltrated SOFC cathodes: The role of nano-particle coarsening. *Solid State Ion.*, 187, 64-67. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.02.003>
- Shao Z. y Haile S.M. (2004). A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature*, 431, 170-173. <https://doi.org/10.1038/nature02863>
- Shimada H., Yamaguchi T., Sumi H., Nomura K., Yamaguchi Y. y Fujishiro Y. (2017). Extremely fine structured cathode for solid oxide fuel cells using Sr-doped LaMnO₃ and Y₂O₃-stabilized ZrO₂ nano-composite powder synthesized by spray pyrolysis. *J. Power Sources*, 341, 280-284. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.002>
- Simner S.P., Anderson M.D., Engelhard M.H. y Stevenson J.W. (2006). Degradation mechanisms of La-Sr-Co-Fe-O₃ SOFC cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9, A478-A481. <https://doi.org/10.1149/1.2266160>
- Simner S.P., Shelton J.P., Anderson M.D. y Stevenson J.W. (2003). Interaction between La(Sr)FeO₃ SOFC cathode and YSZ electrolyte. *Solid State Ion.*, 161, 11-18. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00158-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00158-9)
- Skinner S.J. y Kilner J.A. (1999). A comparison of the transport properties of La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Fe_yO_{4+ δ} where 0 < x < 0.2 and 0 < y < 0.2. *Ionics*, 5, 171-174. <https://doi.org/10.1007/BF02375836>
- Skinner S.J. y Kilner J.A. (2000). Oxygen diffusion and surface exchange in La_{2-x}Sr_xNiO_{4+ δ} . *Solid State Ion.*, 135, 709-712. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00388-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00388-X)
- Steele B.C.H. y Heinzel A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414, 345-352. <https://doi.org/10.1038/35104620>
- Streule S., Podlesnyak A., Sheptyakov D., Pomjakushina E., Stingaciu M., Conder K., Medarde M., Patrakeev M.V., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L. y Mesot J. (2006). High-temperature order-disorder transition and polaronic conductivity in PrBaCo₂O_{5.48}. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 73, 094203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094203>



-
- Svarcova S., Wiik K., Tolchard J., Bouwmeester H.J.M. y Grande T. (2008). Structural instability of cubic perovskite $Ba_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. *Solid State Ion.*, 178, 1787-1791. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.031>
- Schweiger S., Kubicek M., Messerschmitt F., Murer C., Rupp J.L.M. (2014). A microdot multilayer oxide device: let us tune the strain-ionic transport interaction. *ACS Nano*, 8, 5032-5048. <https://doi.org/10.1021/nn501128y>
- Szymczewska D., Chrzan A., Karczewski J., Molin S. y Jasinski P. (2017a). Spray pyrolysis of doped-ceria barrier layers for solid oxide fuel cells. *Surf. Coat. Technol.*, 313, 168-176. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.066>
- Szymczewska D., Karczewski J., Chrzan A. y Jasinski P. (2017b). CGO as a barrier layer between LSCF electrodes and YSZ electrolyte fabricated by spray pyrolysis for solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.*, 302, 113-117. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.008>

T

- Tai L.W., Nasrallah M.M., Anderson H.U., Sparlin D.M. y Sehlin S.R. (1995). Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 2. The system $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$. *Solid State Ion.*, 76, 273-283. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00245-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00245-N)
- Takahashi S., Nishimoto S., Matsuda M. y Miyake M. (2010). Electrode properties of the Ruddlesden-Popper series, $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ (n=1, 2, and 3), as Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 2329-2333. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03743.x>
- Takeda T., Kanno R., Noda M., Tomida Y. y Yamamoto O. (1987). Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia. *J. Electroanal. Chem.*, 134, 2656-2661. <https://doi.org/10.1149/1.2100267>
- Tang F., Fudouzi H., Uchikoshi T. y Sakka Y. (2004). Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 341-344. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00223-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00223-1)
- Tanner B.K. (1991). *Analysis of Microelectronic Materials and Devices*. New York: John Wiley and Sons.
- Tao S. y Irvine J.T.S. (2003). A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. *Nat. Mater.*, 2, 320-323. <https://doi.org/10.1038/nmat871>
- Taracón A., Burriel M., Santiso J., Skinner S.J. y Kilner J.A. (2010). Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem.*, 20, 3799-3813. <https://doi.org/10.1039/B922430K>
- Taracón A., Skinner S.J., Chater R.J., Hernández-Ramírez F. y Kilner J.A. (2007). Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem.*, 17, 3175-3181. <https://doi.org/10.1039/B704320A>
- Taskin A.A., Lavrov A.N. y Ando Y. (2005). Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering. *Appl. Phys. Lett.*, 86, 091910. <https://doi.org/10.1063/1.1864244>
- Teraoka Y., Nobunaga T., Okamoto K., Miura N. y Yamazoe N. (1991). Influence of constituent metal cations in substituted $LaCoO_3$ on mixed conductivity and oxygen permeability. *Solid State Ion.*, 48, 207-212. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90034-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90034-9)
- Tranquada J.M. (2013). Spins, stripes, and superconductivity in hole-doped cuprates. *AIP Conf. Proc.*, 1550, 114. <https://doi.org/10.1063/1.4818402>
- Tsai T. y Barnett S.A. (1995). Sputter deposition of cermet fuel electrodes for solid oxide fuel cells. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13, 1073-1077. <https://doi.org/10.1116/1.579588>



- Tsai T. y Barnett S.A. (1997). Increased solid-oxide fuel cell power density using interfacial ceria layers. *Solid State Ion.*, 98, 191-196. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00113-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00113-6)
- Tsai T. y Barnett S.A. (1998). Effect of Mixed-Conducting Interfacial Layers on Solid Oxide Fuel Cell Anode Performance. *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1696-1701. <https://doi.org/10.1149/1.1838542>
- Tsai T., Perry E. y Barnett S.A. (1997). Low-temperature solid-oxide fuel cells utilizing thin bilayer electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 144, L130-L132. <https://doi.org/10.1149/1.1837635>

U

- Uhlenbruck S., Moskalewicz T., Jordan N., Penkalla H.J. y Buchkremer H.P. (2009). Element interdiffusion at electrolyte-cathode interfaces in ceramic high-temperature fuel cells. *Solid State Ion.*, 180, 418-423. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.01.014>
- Unión Europea. Reglamento (UE) 2018/208 de la Comisión, de 12 de febrero de 2018, que modifica el Reglamento (UE) nº 389/2013 por el que se establece el Registro de la Unión. Diario Oficial de la Unión Europea L 39, 13 de febrero de 2018, pp. 3-4. DOUE-L-2018-80254.
- Unión Europea. Reglamento (UE) 389/2013 de la Comisión, de 2 de mayo de 2013, por el que se establece el Registro de la Unión de conformidad con la Directiva 2003/87/CE del Parlamento Europeo y del Consejo y las Decisiones nº 280/2004/CE y nº 406/2009/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, y por el que se derogan los Reglamentos (UE) nº 920/2010 y nº 1193/2011 de la Comisión del Consejo, de 6 de abril de 2017. Diario Oficial de la Unión Europea L 122, 3 de mayo de 2013, pp. 1-59. DOUE-L-2013-80912.

V

- van der Haar L.M., den Otter M.W., Morskate M., Bouwmeester H.J.M. y Verweij H. (2002). Chemical diffusion and oxygen surface transfer of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ studied with electrical conductivity relaxation. *J. Electrochem. Soc.*, 149, J41-J46. <https://doi.org/10.1149/1.1446874>
- Van der Pauw L.J. (1958). A method of measuring specific resistance and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts.*, 13, 1-9.
- van Heuveln F.H. y Bouwmeester H.J.M. (1997). Electrode properties of Sr-doped LaMnO_3 on yttria-stabilized zirconia II. Electrode kinetics. *J. Electrochem. Soc.*, 144, 134-40. <https://doi.org/10.1149/1.1837375>
- Vohs J.M. y Gorte R.J. (2009). High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration. *Adv. Mater.*, 21, 943-956. <https://doi.org/10.1002/adma.200802428>

W

- Wachsman E.D y Lee K.T. (2011). Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science*, 334, 935-939. <https://doi.org/10.1126/science.1204090>
- Wachsman E.D. (2002). Functionally gradient bilayer oxide membranes and electrolytes. *Solid State Ion.*, 152, 657-662. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00405-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00405-8)
- Waller D., Lane J.A., Kilner J.A. y Steele B.C.H. (1996). The structure of and reaction of A-site deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. *Mater. Lett.*, 27, 225-228. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(95\)00289-8](https://doi.org/10.1016/0167-577X(95)00289-8)

- Wan J.H., Yan J.Q. y Goodenough J.B. (2005). LSGM-based solid oxide fuel cell with 1.4 W/cm² power density and 30 day long-term stability. *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1511-A1515. <https://doi.org/10.1149/1.1943587>
- Wang C.C., Becker T., Chen K.F., Zhao L., Wei B. y Jiang S.P. (2014). Effect of temperature on the chromium deposition and poisoning of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathodes of solid oxide fuel cells. *Electrochim. Acta*, 139, 173-179. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.028>
- Wang F., Nishi M., Brito M.E., Kishimoto H., Yamaji K., Yokokawa H. y Horita T. (2014). Sr and Zr diffusion in LSCF/10GDC/8YSZ triplets for solid oxide fuel cells (SOFCs). *J. Power Sources*, 258, 281-289. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.046>
- Wang S., Katsuki M., Dokiya M. y Hashimoto T. (2003). High temperature properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} phase structure and electrical conductivity. *Solid State Ion.*, 159, 71-78. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00027-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00027-4)
- Wang Y., Zhang H., Chen F. y Xia C. (2012). Electrochemical characteristics of nano-structured PrBaCo₂O_{5+x} cathodes fabricated with ion impregnation process. *J. Power Sources*, 203, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.069>
- Wang Y.F., Cheng J.G., Jiang Q.M., Yang J.F. y Gao J.F. (2011). Preparation and electrochemical performance of Pr₂Ni_{0.6}Cu_{0.4}O₄ cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 196, 3104-3108. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.106>
- Weber A. y Ivers-Tiffée E. (2004). Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *J. Power Sources*, 127, 273-283. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.024>
- Woolley R.J. y Skinner S.J. (2014). Functionally graded composite La₂NiO_{4+δ} and La₄Ni₃O_{10-δ} solid oxide fuel cell cathodes. *Solid State Ion.*, 255, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.041>
- Wu L., Jiang Z., Wang S. y Xia C. (2013). (La,Sr)MnO₃-(Y,Bi)₂O₃ composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 2398-2406. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.111>

X

- Xia C.R., Zhang Y. y Liu M.L. (2003). Composite cathode based on yttria stabilized bismuth oxide for low-temperature solid oxide fuel cells. *Appl. Phys. Lett.*, 82, 901-903. <https://doi.org/10.1063/1.1542933>
- Xia C.R., Chen F.L. y Liu M.L. (2001). Reduced-temperature solid oxide fuel cells fabricated by screen printing. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4, A52-A54. <https://doi.org/10.1149/1.1361158>
- Xiong Y.P., Yamaji K., Horita T., Yokokawa H., Akikusa J., Eto H. y Inagaki T. (2009). Sulfur Poisoning of SOFC Cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 156, B588-B592. <https://doi.org/10.1149/1.3090169>
- Xu X.Y., Jiang Z.Y., Fan X. y Xia C.R. (2006). LSM-SDC electrodes fabricated with an ion-impregnating process for SOFCs with doped ceria electrolytes. *Solid State Ion.*, 177, 2113-2117. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.01.043>

Y

- Yakovlev S., Yoo C.Y., Fang S. y Bouwmeester H.J.M. (2010). Phase transformation and oxygen equilibration kinetics of pure and Zr-doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite oxide probed by electrical conductivity relaxation. *Appl. Phys. Lett.*, 96, 254101. <https://doi.org/10.1063/1.3455908>



- Yamaji K., Xiong Y., Yoshinaga M., Kishimoto H., Brito M.E., Horita T., Yokokawa H., Akikusa J. y Kawano M. (2009). Effect of SO₂ concentration on degradation of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathode. *ECS Trans.*, 25, 2853-2858. <https://doi.org/10.1149/1.3205849>
- Yang Z.B., Xu N., Han M.F. y Chen F.L. (2014). Performance evaluation of La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-δ} as both anode and cathode material in solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 7402-7406. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.009>
- Yashima M., Yamada H., Nuansaeng S. y Ishihara T. (2012). Role of Ga³⁺ and Cu²⁺ in the high interstitial oxide-ion diffusivity of Pr₂NiO₄-based oxides: design concept of interstitial ion conductors through the higher-valence d10 dopant and Jahn-Teller effect. *Chem. Mater.*, 24, 4100-4113. <https://doi.org/10.1021/cm3021287>
- Yoon K.J., Gopalan S. y Pal U.B. (2007). Effect of Fuel Composition on Performance of Single-Step Cofired SOFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 154, B1080-B1087. <https://doi.org/10.1149/1.2769826>
- Yoon K.J., Gopalan S. y Pal U.B. (2008). Effect of anode active layer on performance of single-step cofired solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 155, B610-B617. <https://doi.org/10.1149/1.2907153>
- Yoon S.P., Han J., Nam S.W., Lim T.H., Oh I.H., Hong S.A., Yoo Y.S. y Lim H.C. (2002). Performance of anode-supported solid oxide fuel cell with La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ cathode modified by sol-gel coating technique. *J. Power Sources*, 106, 160-166. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)01037-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01037-0)

Z

- Zhang J., Botana A.S., Freeland J.W., Phelan D., Zheng H., Pardo V., Norman M.R. y Mitchell J.F. (2017). Large orbital polarization in a metallic square-planar nickelate. *Nat. Phys.*, 13, 864-869. <https://doi.org/10.1038/nphys4149>
- Zhang K., Ge L., Ran R., Shao Z.P. y Liu S.M. (2008a). Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered LnBaCo₂O_{5+δ} as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs. *Acta Mater.*, 56, 4876-489. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.06.004>
- Zhang L., Zhao F., Peng R.R. y Xia C.R. (2008b). Effect of firing temperature on the performance of LSM-SDC cathodes prepared with an ion-impregnation method. *Solid State Ion.*, 179, 1553-1556. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.013>
- Zhang T., Hing P., Huang H. y Kilner J. (2002). Sintering and grain growth of CoO-doped CeO₂ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 27-34. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00240-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00240-0)
- Zhang Y.X. y Xia C.R. (2010). A particle-layer model for solid-oxide-full-cell cathodes with different structures. *J. Power Sources*, 195, 4206-4212. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.114>
- Zhang Y.X., Xia C.R. y Ni M. (2012). Simulation of sintering kinetics and microstructure evolution of composite solid oxide fuel cells electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 3392-3402. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.020>
- Zhao H., Mauvy F., Lalanne C., Bassat J.M., Fourcade S. y Grenier J.C. (2008). New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of La_{2-x}NiO_{4+δ}. *Solid State Ion.*, 179, 2000-2005. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.06.019>



-
- Zheng K., Gorzkowska A. y Swierczek K. (2012). Evaluation of Ln_2CuO_4 (Ln: La, Pr, Nd) oxides as cathode materials for IT-SOFCs. *Mater. Res. Bull.*, 47, 4089-4095. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.072>
- Zheng Y., Zhang C., Ran R., Cai R., Sao Z. y Farrusseng D. (2009). A new symmetric solid-oxide fuel cell with $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide as both the anode and cathode. *Acta Mater.*, 57, 1165-1175. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.10.047>
- Zhi M., Mariani N., Gemmen R. y Gerdes K (2011a). Nanofibers scaffold for cathode of solid oxide fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 4, 417-420. <https://doi.org/10.1039/C0EE00358A>
- Zhi M., Zhou G., Hong Z., Wang J., Gemmen R., Gerdes K., Manivannan A., Ma D. y Wu N. (2011b). Single crystalline $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ microcubes as cathode of solid oxide fuel cell. *Energy Environ. Sci.*, 4, 139-144. <https://doi.org/10.1039/C0EE00300J>
- Zhou J., Chen G., Wu K. y Cheng Y. (2014). The performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$ layered perovskite electrode material for intermediate temperature symmetrical solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 270, 418-425. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.163>
- Zhou X.D., Templeton J.W., Nie Z., Chen H., Stevenson J.W. y Pederson L.R. (2012). Electrochemical performance and stability of the cathode for solid oxide fuel cells: V. high performance and stable Pr_2NiO_4 as the cathode for solid oxide fuel cells. *Electrochim. Acta*, 71, 44-49. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.067>
- Zhu L., Wei B., Wang Z., Chen K., Zhang H., Zhang Y., Huang X. y Lü Z. (2016). Electrochemically driven deactivation and recovery in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxygen electrodes for reversible solid oxide fuel cells. *ChemSusChem.*, 9, 2443-2450. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600658>
- Zhu X., Lu Z., Wei B., Huang X., Zhang Y. y Su W. (2011). A symmetrical solid oxide fuel cell prepared by dry-pressing and impregnating methods. *J. Power Sources*, 196, 729-733. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.055>



Anexo I

OTRAS PUBLICACIONES



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

- [1] J.M. Porrás-Vázquez, L. dos Santos-Gómez, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, D. Marrero-López y E.R. Losilla (2012). Single step reactive sintering and chemical compatibility between $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ and selected cathode materials. *Ceramics International*, 38, 3327-3335. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.042>
- [2] M.J. Zayas-Rey, L. dos Santos-Gómez, D. Marrero-López, L. León-Reina, J. Canales-Vázquez, M.A.G. Aranda y E.R. Losilla (2013). Structural and conducting features of niobium-doped lanthanum tungstate, $\text{La}_{27}(\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x)_5\text{O}_{55.55-6}$. *Chemistry of Materials*, 25, 448-456. <https://doi.org/10.1021/cm304067d>
- [3] L. dos Santos-Gómez, L. León-Reina, J.M. Porrás-Vázquez, E.R. Losilla y D. Marrero-López (2013). Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*, 239, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.005>
- [4] D. Marrero-López, L. dos Santos-Gómez, L. León-Reina, J. Canales-Vázquez y E.R. Losilla (2014). Influence of the microstructure on the bulk and grain boundary conductivity in apatite-type electrolytes. *Journal of Power Sources*, 245, 107-118. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.111>
- [5] M.J. Zayas-Rey, L. dos Santos-Gómez, A. Cabeza, D. Marrero-López y E.R. Losilla (2014). Proton Conductors based on alkaline-earth substituted $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}$. *Dalton Transactions*, 43, 6490-6499. <https://doi.org/10.1039/C3DT53604A>
- [6] S. Fernández-Palacios, L. dos Santos-Gómez, J.M. Compañ, J.M. Porrás-Vázquez, A. Cabeza, D. Marrero-López y E.R. Losilla (2015). Influence of the synthesis method on the structure and electrical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{GeO}_{3-x/2}$. *Ceramics International*, 41, 6542-6551. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.097>
- [7] A. Arango-Díaz, J.A. Cecilia, L. dos Santos-Gómez, D. Marrero-López, E.R. Losilla, J. Jiménez-Jiménez y E. Rodríguez-Castellón (2015). Characterization and Performance in Preferential oxidation of CO of CuO-CeO₂ catalysts synthesized using polymethyl metacrylate (PMMA) as template. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 11254-11260. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.094>
- [8] M.J. Zayas-Rey, L. dos Santos-Gómez, J.M. Porrás-Vázquez, E.R. Losilla y D. Marrero-López (2015). Evaluation of lanthanum tungstates as electrolyte for proton

conductors Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 294, 483-493.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.102>

- [9] J.M. Porras-Vázquez, L. dos Santos-Gómez, D. Marrero-López, N. Masó, A. Magrasó y E.R. Losilla (2016). Effect of tri- and tetravalent metal doping on the electrochemical properties of lanthanum tungstate proton conductors. *Dalton Transactions*, 45, 3130-3138. <https://doi.org/10.1039/C5DT03833B>
- [10] J.M. Porras-Vázquez, L. dos Santos-Gómez, P.R. Slater, D. Marrero-López y E.R. Losilla (2016). Crystallochemistry and electrical properties of Al-doped Sr_2SiO_4 electrolytes. *Ceramics International*, 42, 16317-16324.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.183>
- [11] O. Ben Mya, M. Omari, L. dos Santos-Gómez y D. Marrero-López (2017). Symmetric electrodes for solid fuel cells based on Sr-doped $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. *Materials Science Forum*, 887, 24-31. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.887.24>
- [12] O. Ben Mya, L. dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, M. Omari, J.R. Ramos-Barrado y D. Marrero-López (2017). $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ as both cathode and anode materials for Solid Oxide Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 23160-23169. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.150>
- [13] J. Zamudio-García, J.M. Porras-Vázquez, L. dos Santos-Gómez, E.R. Losilla y D. Marrero López (2018). Effect of Zn addition on the structure and electrochemical properties of co-doped $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=Y, Gd, Yb) proton conductors. *Ceramics International*, 44, 14113-14121.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.010>



Anexo II

PERMISOS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

#A1

Stability and performance of nanostructured La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ cathodes deposited by spray-pyrolysis.

D. Marrero-López, L. dos Santos-Gómez, J. Canales-Vázquez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado (2014). *Electrochimica Acta*, 134, 159–166.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.154>



RightsLink®

Home Create Account Help



Title: Stability and performance of nanostructured La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ cathodes deposited by spray-pyrolysis

Author: D. Marrero-López, L. dos Santos-Gómez, J. Canales-Vázquez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado

Publication: Electrochimica Acta

Publisher: Elsevier

Date: 10 July 2014

Copyright © 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

LOGIN

If you're a [copyright.com](#) user, you can login to RightsLink using your [copyright.com](#) credentials. Already a [RightsLink](#) user or want to [learn more?](#)

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

#A2

LSCF-CGO nanocomposite cathodes deposited in a single step by spray-pyrolysis.

L. dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, D. Marrero-López (2018). *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 1647-1653.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.010>



RightsLink®

Home

Create Account

Help



Title: LSCF-CGO nanocomposite cathodes deposited in a single step by spray-pyrolysis
Author: L. dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, D. Marrero-López
Publication: Journal of the European Ceramic Society
Publisher: Elsevier
Date: April 2018

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

LOGIN

If you're a [copyright.com](#) user, you can login to RightsLink using your [copyright.com](#) credentials. Already a [RightsLink](#) user or want to [learn more?](#)

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#); [Terms and Conditions](#). Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

#A3

Highly efficient $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ nanocomposite cathodes for solid oxide fuel cells.

L. dos Santos-Gómez, J. Zamudio-García, J.M. Porrás-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López (2018). *Ceramics International*, 44, 4961-4966.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.089>

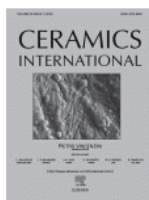


RightsLink®

Home

Create Account

Help



Title: Highly efficient $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ nanocomposite cathodes for solid oxide fuel cells

Author: L. dos Santos-Gómez, J. Zamudio-García, J.M. Porrás-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López

Publication: Ceramics International

Publisher: Elsevier

Date: 1 April 2018

© 2017 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

LOGIN

If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials. Already a RightsLink user or want to [learn more?](#)

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#), [Terms and Conditions](#). Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

#A4

Novel microstructural strategies to enhance the electrochemical performance of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ cathodes.

L. dos Santos-Gómez, E. R. Losilla, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, D. Marrero-López (2015). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 7197-7205.

<https://doi.org/10.1021/acsami.5b00255>

16/5/2018

Rightslink® by Copyright Clearance Center



RightsLink®

Home

Account
Info

Help



Title: Novel Microstructural Strategies To Enhance the Electrochemical Performance of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ Cathodes

Logged in as:
Lucia dos Santos
Account #:
3001287275

Author: L. dos Santos-Gómez, E. R. Losilla, F. Martín, et al

LOGOUT

Publication: Applied Materials

Publisher: American Chemical Society

Date: Apr 1, 2015

Copyright © 2015, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com



#A5

An easy and innovative method based on spray-pyrolysis deposition to obtain high efficiency cathodes for Solid Oxide Fuel Cells.

L. dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, E.R. Losilla, D. Marrero-López (2016). *Journal of Power Sources*, 319, 48-55.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.034>



RightsLink®

Home

Create Account

Help



Title: An easy and innovative method based on spray-pyrolysis deposition to obtain high efficiency cathodes for Solid Oxide Fuel Cells

Author: L. dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, E.R. Losilla, D. Marrero-López

Publication: Journal of Power Sources

Publisher: Elsevier

Date: 1 July 2016

Copyright © 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

LOGIN

If you're a [copyright.com](#) user, you can login to RightsLink using your [copyright.com](#) credentials.

Already a RightsLink user or want to [learn more?](#)

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#). Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

#A6

Improving the efficiency of layered perovskite cathodes by microstructural optimization.

L. dos Santos-Gómez, J.M. Porrás-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López (2017).
Journal of Materials Chemistry A, 5, 7896-7904.

<https://doi.org/10.1039/C6TA10946B>

Agradecimientos

Reproducido con permiso de The Royal Society of Chemistry.

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ta/c6ta10946b#!divAbstract>

#A7

Durability and performance of CGO barriers and LSCF cathode deposited by spray-pyrolysis.

L. dos Santos-Gómez, J. Hurtado, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López (2018). *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 3518-3526.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.024>



The screenshot shows the RightsLink interface. At the top left is the Copyright Clearance Center logo. To its right is the RightsLink logo. Further right are navigation buttons: Home, Create Account, Help, and an email icon. Below the logo is a red cover image of the 'Journal of the European Ceramic Society'. To the right of the image, the article details are listed:

- Title:** Durability and performance of CGO barriers and LSCF cathode deposited by spray-pyrolysis
- Author:** L. dos Santos-Gómez, J. Hurtado, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López
- Publication:** Journal of the European Ceramic Society
- Publisher:** Elsevier
- Date:** August 2018

 Below these details is the copyright notice: © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved. To the right of the article details is a 'LOGIN' button and a text box that reads: 'If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials. Already a RightsLink user or want to learn more?' with a link to 'learn more?'.

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#). Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

#A8

Stability and performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ nanostructured cathodes with $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ surface coating.

L. dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, D. Marrero-López (2017). *Journal of Power Sources*, 347, 178-185.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.045>



RightsLink®

Home

Create Account

Help



Title: Stability and performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ nanostructured cathodes with $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ surface coating

Author: L. dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, D. Marrero-López

Publication: Journal of Power Sources

Publisher: Elsevier

Date: 15 April 2017

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

LOGIN

If you're a [copyright.com](#) user, you can login to RightsLink using your [copyright.com](#) credentials. Already a RightsLink user or want to [learn more?](#)

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#). Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com



#A9

Symmetric electrodes for solid oxide fuel cells based on Zr-doped SrFeO_{3-δ}.

L. dos Santos-Gómez, J.M. Compañ, S. Bruque, E.R. Losilla, D. Marrero-López (2015). *Journal of Power Sources*, 279, 419-427.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.043>



RightsLink®

Home

Create Account

Help



Title: Symmetric electrodes for solid oxide fuel cells based on Zr-doped SrFeO_{3-δ}

Author: L. dos Santos-Gómez, J.M. Compañ, S. Bruque, E.R. Losilla, D. Marrero-López

Publication: Journal of Power Sources

Publisher: Elsevier

Date: 1 April 2015

Copyright © 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

LOGIN

If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials. Already a RightsLink user or want to [learn more?](#)

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#), [Terms and Conditions](#). Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer care@copyright.com

#A10

Ti-doped SrFeO₃ nanostructured electrodes for symmetric solid oxide fuel cells

L. dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López (2015).
RSC Advances, 5, 107889-107895.

<https://doi.org/10.1039/c5ra23771h>

Agradecimientos

Reproducido con permiso de The Royal Society of Chemistry.

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra23771h#!divAbstract>

#A11

Chemical and electrical stability of $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ in $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}/(\text{Ce,Gd})\text{O}_{2-\delta}$ heterostructures.

Lucía dos Santos-Gómez, Simone Sanna, Poul Norby, Nini Pryds, Enrique Ramírez Losilla, David Marrero-López, Vincenzo Esposito (2018). Submitted.

Figura 1.5



The screenshot shows the RightsLink interface with the following details:

- Title:** A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells
- Author:** Zhan Gao, Liliana V. Mogni, Elizabeth C. Miller, Justin G. Railsback, Scott A. Barnett
- Publication:** Energy & Environmental Science
- Publisher:** Royal Society of Chemistry
- Date:** Feb 2, 2016
- Copyright:** © 2016, Royal Society of Chemistry

Additional interface elements include: Copyright Clearance Center logo, RightsLink logo, Home, Account Info, and Help buttons; a user profile for Lucia dos Santos with a LOGOUT button; and a thumbnail of the journal cover for Energy & Environmental Science.

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Mrs. Lucia dos Santos ("You") and Royal Society of Chemistry ("Royal Society of Chemistry") consists of your license details and the terms and conditions provided by Royal Society of Chemistry and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[printable details](#)

License Number	4350741411065
License date	May 16, 2018
Licensed Content Publisher	Royal Society of Chemistry
Licensed Content Publication	Energy & Environmental Science
Licensed Content Title	A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells
Licensed Content Author	Zhan Gao, Liliana V. Mogni, Elizabeth C. Miller, Justin G. Railsback, Scott A. Barnett
Licensed Content Date	Feb 2, 2016
Licensed Content Volume	9
Licensed Content Issue	5
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Portion	figures/tables/images
Number of figures/tables/images	1
Distribution quantity	50
Format	print and electronic
Will you be translating?	no
Order reference number	
Title of the thesis/dissertation	Desarrollo y control microestructural en materiales para pilas de combustible de óxido sólido
Expected completion date	Nov 2018
Estimated size	300
Attachment	
Requestor Location	Mrs. Lucia dos Santos Los Olivos, 114 Coin, Malaga 29100 Spain Attn: Mrs. Lucia dos Santos
Billing Type	Invoice
Billing address	Mrs. Lucia dos Santos Los Olivos, 114 Coin, Spain 29100 Attn: Mrs. Lucia dos Santos
Total	0.00 USD

[ORDER MORE](#) [CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Figura 1.11



The screenshot shows the RightsLink interface with the following details:

- Copyright Clearance Center RightsLink®** logo at the top left.
- Navigation buttons: **Home**, **Account Info**, **Help**.
- Logged in as: **Lucia dos Santos**, Account #: **3001287275**, with a **LOGOUT** button.
- Title:** Preparation of thin layer materials with macroporous microstructure for SOFC applications
- Author:** D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, J. Peña-Martínez, J. Canales-Vázquez, P. Núñez
- Publication:** Journal of Solid State Chemistry
- Publisher:** Elsevier
- Date:** April 2008
- Copyright © 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Mrs. Lucia dos Santos ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[printable details](#)

License Number	4350770838754
License date	May 16, 2018
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Solid State Chemistry
Licensed Content Title	Preparation of thin layer materials with macroporous microstructure for SOFC applications
Licensed Content Author	D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, J. Peña-Martínez, J. Canales-Vázquez, P. Núñez
Licensed Content Date	Apr 1, 2008
Licensed Content Volume	181
Licensed Content Issue	4
Licensed Content Pages	8
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Original figure numbers	Figure 6
Title of your thesis/dissertation	Desarrollo y control microestructural en materiales para pilas de combustible de óxido sólido
Expected completion date	Nov 2018
Estimated size (number of pages)	300
Attachment	
Requestor Location	Mrs. Lucia dos Santos Los Olivos, 114 Coin, Malaga 29100 Spain Attn: Mrs. Lucia dos Santos
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 EUR

[ORDER MORE](#) [CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2018 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer@copyright.com

Figura 1.15



The screenshot shows the RightsLink interface. At the top left is the Copyright Clearance Center logo. To its right is the RightsLink logo. Further right are navigation buttons for Home, Account Info, and Help. On the far right is a speech bubble icon. Below the navigation is a thumbnail of the journal cover for 'Energy & Environmental Science'. To the right of the thumbnail, the following information is displayed: Title: Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration; Author: Dong Ding, Xiaxi Li, Samson Yuxiu Lai, Kirk Gerdes, Meilin Liu; Publication: Energy & Environmental Science; Publisher: Royal Society of Chemistry; Date: Dec 2, 2013; Copyright © 2013, Royal Society of Chemistry. To the right of this information, it says 'Logged in as: Lucia dos Santos' with a 'LOGOUT' button below it.

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Mrs. Lucia dos Santos ("You") and Royal Society of Chemistry ("Royal Society of Chemistry") consists of your license details and the terms and conditions provided by Royal Society of Chemistry and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[printable details](#)

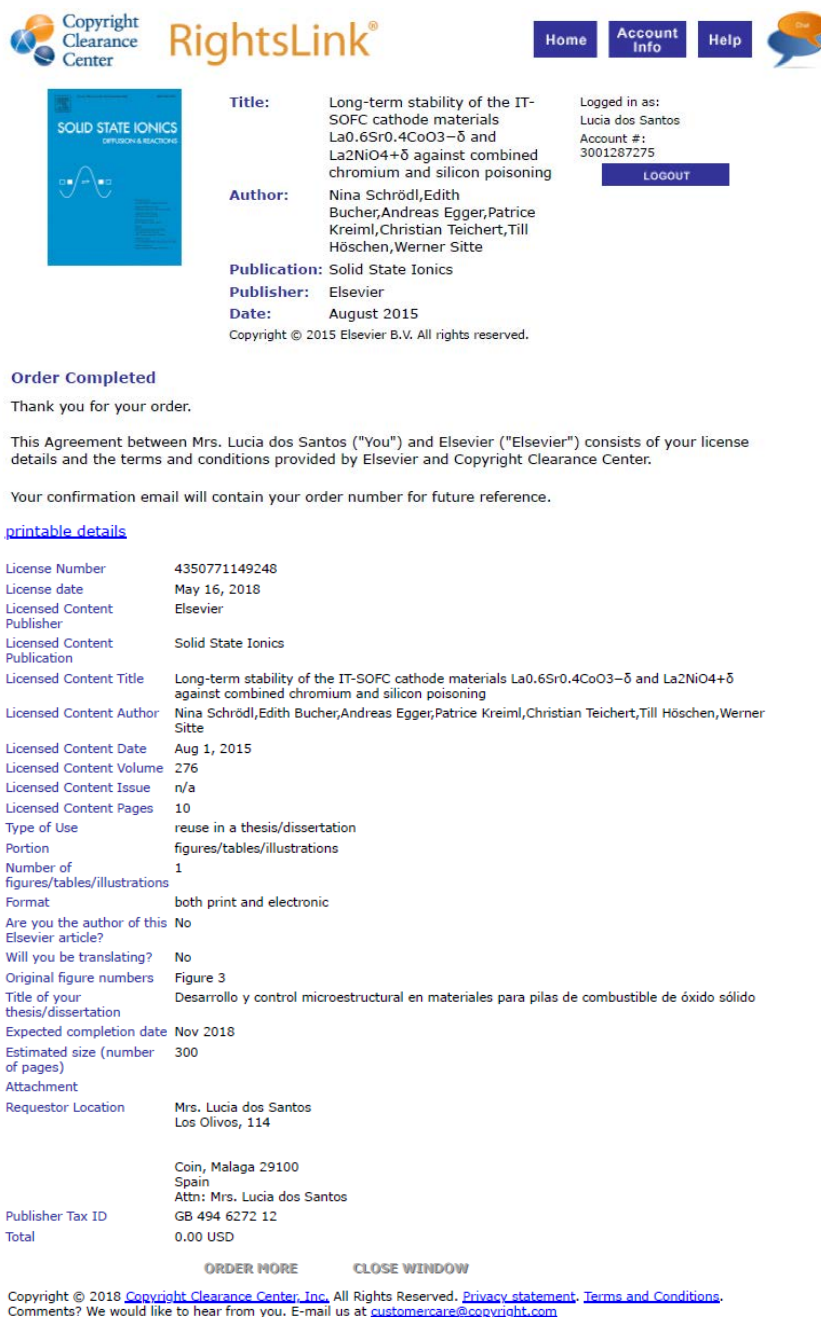
License Number	4350741189782
License date	May 16, 2018
Licensed Content Publisher	Royal Society of Chemistry
Licensed Content Publication	Energy & Environmental Science
Licensed Content Title	Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration
Licensed Content Author	Dong Ding, Xiaxi Li, Samson Yuxiu Lai, Kirk Gerdes, Meilin Liu
Licensed Content Date	Dec 2, 2013
Licensed Content Volume	7
Licensed Content Issue	2
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Portion	figures/tables/images
Number of figures/tables/images	1
Distribution quantity	50
Format	print and electronic
Will you be translating?	no
Order reference number	
Title of the thesis/dissertation	Desarrollo y control microestructural en materiales para pilas de combustible de óxido sólido
Expected completion date	Nov 2018
Estimated size	300
Attachment	
Requestor Location	Mrs. Lucia dos Santos Los Olivos, 114 Coin, Malaga 29100 Spain Attn: Mrs. Lucia dos Santos
Billing Type	Invoice
Billing address	Mrs. Lucia dos Santos Los Olivos, 114 Coin, Spain 29100 Attn: Mrs. Lucia dos Santos
Total	0.00 USD

[ORDER MORE](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2018 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#) [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Figura 1.17



Copyright Clearance Center RightsLink®

Home Account Info Help

Logged in as:
Lucia dos Santos
Account #:
3001287275
LOGOUT

Title: Long-term stability of the IT-SOFC cathode materials La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} and La₂NiO_{4+δ} against combined chromium and silicon poisoning

Author: Nina Schrödl, Edith Bucher, Andreas Egger, Patrice Kreiml, Christian Teichert, Till Höschen, Werner Sitte

Publication: Solid State Ionics
Publisher: Elsevier
Date: August 2015
Copyright © 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Order Completed
Thank you for your order.

This Agreement between Mrs. Lucia dos Santos ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.


[printable details](#)

License Number	4350771149248
License date	May 16, 2018
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Solid State Ionics
Licensed Content Title	Long-term stability of the IT-SOFC cathode materials La _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-δ} and La ₂ NiO _{4+δ} against combined chromium and silicon poisoning
Licensed Content Author	Nina Schrödl, Edith Bucher, Andreas Egger, Patrice Kreiml, Christian Teichert, Till Höschen, Werner Sitte
Licensed Content Date	Aug 1, 2015
Licensed Content Volume	276
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	10
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Original figure numbers	Figure 3
Title of your thesis/dissertation	Desarrollo y control microestructural en materiales para pilas de combustible de óxido sólido
Expected completion date	Nov 2018
Estimated size (number of pages)	300
Attachment	
Requestor Location	Mrs. Lucia dos Santos Los Olivos, 114 Coin, Malaga 29100 Spain Attn: Mrs. Lucia dos Santos
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD

ORDER MORE CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#) [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Figura 1.18



RightsLink®

[Home](#)
[Account info](#)
[Help](#)




Title: Real-time impedance monitoring of oxygen reduction during surface modification of thin film cathodes

Author: Ghislain M. Rupp, Alexander K. Opitz, Andreas Nanning, Andreas Limbeck, Jürgen Fleig

Publication: Nature Materials

Publisher: Springer Nature

Date: Mar 27, 2017

Copyright © 2017, Springer Nature

Logged in as:
Lucia dos Santos
Account #: 3001287275

LOGOUT

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Mrs. Lucia dos Santos ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[printable details](#)

License Number	4350780093740
License date	May 16, 2018
Licensed Content Publisher	Springer Nature
Licensed Content Publication	Nature Materials
Licensed Content Title	Real-time impedance monitoring of oxygen reduction during surface modification of thin film cathodes
Licensed Content Author	Ghislain M. Rupp, Alexander K. Opitz, Andreas Nanning, Andreas Limbeck, Jürgen Fleig
Licensed Content Date	Mar 27, 2017
Licensed Content Volume	16
Licensed Content Issue	6
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/university or research institute
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
High-res required	no
Will you be translating?	no
Circulation/distribution	<501
Author of this Springer Nature content	no
Title	Desarrollo y control microestructural en materiales para pilas de combustible de óxido sólido
Instructor name	n/a
Institution name	n/a
Expected presentation date	Nov 2018
Portions	Figure 6
Attachment	
Requestor Location	Mrs. Lucia dos Santos Los Olivos, 114
	Coin, Malaga 29100 Spain Attn: Mrs. Lucia dos Santos
Billing Type	Invoice
Billing address	Mrs. Lucia dos Santos Los Olivos, 114
	Coin, Spain 29100 Attn: Mrs. Lucia dos Santos
Total	0.00 EUR

[ORDER MORE](#) [CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer-care@copyright.com



Figura 1.19



Copyright Clearance Center RightsLink®

Home Account Info Help

Energy & Environmental Science

Title: A robust and active hybrid catalyst for facile oxygen reduction in solid oxide fuel cells

Author: Yu Chen, Yan Chen, Dong Ding, Yong Ding, YongMan Choi, Lei Zhang, Seonyoung Yoo, Dongchang Chen, Ben deGlee, Han Xu, Qiyang Lu, Bote Zhao, Gulin Vardar, Jiayue Wang, Hendrik Bluhm, Ethan J. Crumlin, Chenghao Yang, Jiang Liu, Bilge Yildiz, Meilin Liu

Publication: Energy & Environmental Science

Publisher: Royal Society of Chemistry

Date: Mar 14, 2017

Copyright © 2017, Royal Society of Chemistry

Logged in as: Lucia dos Santos

LOGOUT

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Mrs. Lucia dos Santos ("You") and Royal Society of Chemistry ("Royal Society of Chemistry") consists of your license details and the terms and conditions provided by Royal Society of Chemistry and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[printable details](#)

License Number	4350750258495
License date	May 16, 2018
Licensed Content Publisher	Royal Society of Chemistry
Licensed Content Publication	Energy & Environmental Science
Licensed Content Title	A robust and active hybrid catalyst for facile oxygen reduction in solid oxide fuel cells
Licensed Content Author	Yu Chen, Yan Chen, Dong Ding, Yong Ding, YongMan Choi, Lei Zhang, Seonyoung Yoo, Dongchang Chen, Ben deGlee, Han Xu, Qiyang Lu, Bote Zhao, Gulin Vardar, Jiayue Wang, Hendrik Bluhm, Ethan J. Crumlin, Chenghao Yang, Jiang Liu, Bilge Yildiz, Meilin Liu
Licensed Content Date	Mar 14, 2017
Licensed Content Volume	10
Licensed Content Issue	4
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Portion	figures/tables/images
Number of figures/tables/images	1
Distribution quantity	50
Format	print and electronic
Will you be translating?	no
Order reference number	
Title of the thesis/dissertation	Desarrollo y control microestructural en materiales para pilas de combustible de óxido sólido
Expected completion date	Nov 2018
Estimated size	300
Attachment	
Requestor Location	Mrs. Lucia dos Santos Los Olivos, 114 Coin, Malaga 29100 Spain Attn: Mrs. Lucia dos Santos
Billing Type	Invoice
Billing address	Mrs. Lucia dos Santos Los Olivos, 114 Coin, Spain 29100 Attn: Mrs. Lucia dos Santos
Total	0.00 USD

[ORDER MORE](#) [CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Figura 1.21

Lanthanum chromite materials as potential symmetrical electrodes for Solid Oxide Fuel Cells

J. C. Ruíz-Morales, H. Lincke, D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez and P. Núñez (2007). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 46, 218-223.

Agradecimientos

Reproducido con permiso de Elsevier.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA