Universidad de La Laguna

Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología

Grado en Ingeniería Química Industrial

TRABAJO FIN DE GRADO

Título:

Síntesis y caracterización de materiales basados en ceria para pilas de combustible de óxidos sólidos

Autor: Jaasiel Marrero Jerez

Julio 2015

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a los profesores Pedro Núñez Coello y Manuel Álvarez Díaz, tutores del presente trabajo fin de grado, por su apoyo y ayuda durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Quiero dar las gracias también a la profesora Susana Larrondo (Universidad de Buenos Aires) por los consejos y la ayuda recibida en la caracterización catalítica, a D. José Ramón Jurado Egea por sus sugerencias y correcciones y a mi compañero de laboratorio Ricardo Fernández González.

Finalmente quiero dar mi mayor agradecimiento a mi familia y seres queridos por apoyarme en todo y estar a mi lado en los buenos y malos momentos.

DEDICADO A MI FAMILIA

Lista de abreviaturas

SOFC:	Pilas de combustible de óxidos sólidos
AFC:	Pilas de combustible alcalinas
PAFC:	Pilas de combustible de ácido fosfórico
MCFC:	Pilas de combustible de carbonatos fundidos
PEMFC:	Pilas de combustible de membrana polimérica
IT-SOFC:	Pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia
$V_O^{\bullet\bullet}$:	Vacantes de oxígeno
O_O^x:	Oxígeno de la red
Ce_{Ce}^x:	Ion Ce en una posición de la red
$Ln_{Ce}^{\prime}$:	Ion Ln^{+3} en la posición del Ce^{+4} (catión dopante)
$e^{\prime}$:	Electrón libre
$h^{\bullet}$:	Hueco electrónico libre
EDTA:	Ácido etilendiamintetracético
TGA:	Análisis Termogravimétrico
DRX:	Difracción de rayos-X
SEM:	Microscopía electrónica de barrido
EIS:	Espectroscopía de impedancia compleja
CPE:	Elemento Constante de Fase
H_2-TPR:	Reducción de Temperatura Programada con Hidrógeno
CPO:	$Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$

ÍNDICE

ÍNDICE

0. RESUMEN / SUMMARY I

1. INTRODUCCIÓN 1

1.1. Economía del Hidrógeno 1

1.2. Pilas de combustible 3

1.2.1. Ventajas de las pilas de combustible 5

1.3. Historia de las pilas de combustible 6

1.4. Tipos de pilas de combustible 7

1.4.1. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC). 8

1.4.2. Pilas de combustible de uso directo de metanol (DMFC). 8

1.4.3. Pilas de combustible alcalinas (AFC). 9

1.4.4. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC). 9

1.4.5. Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC). 9

1.4.6. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). 9

1.5. El Hidrógeno como combustible 11

1.6. Pilas de combustible de óxidos sólidos 12

1.6.1. Funcionamiento 12

1.6.2. Componentes y requisitos 13

1.6.3. Mecanismos de conducción iónica 19

1.7. La ceria y sus propiedades 21

1.7.1. Estructura cristalina y morfología 21

1.7.2. Química de defectos de los materiales basados en $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ 21

1.7.3. Propiedades catalíticas de la ceria 36

1.7.4. Propiedades redox de la ceria 38

1.8. Antecedentes y motivación del trabajo 40

1.9. Objetivos y Desarrollo del trabajo 43

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES 45

2.1. Síntesis de materiales policristalinos 46

2.1.1. Método cerámico 46

2.1.2. Métodos de precursores 48

2.2. Caracterización estructural y térmica 54

2.2.1. Análisis térmico 54

2.2.2. Difracción de rayos X (DRX) 55

2.3. Procesado de muestras 56

2.4. Caracterización microestructural 57

2.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) 57

2.5. Caracterización eléctrica 58

2.5.1. Conductividad eléctrica 58

2.5.2. Espectroscopia de impedancia compleja 58
2.6. Caracterización catalítica (REDOX) 63
2.6.1. Conceptos básicos 63
2.6.2. Equipamiento 65
2.6.3. Análisis de reducción de temperatura programada (TPR) 66

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 69
3.1. Materiales basados en ceria con Praseodimio (CPO) 69
3.1.1. Introducción 69
3.1.2. Síntesis por liofilización 71
3.1.3. Caracterización estructural (DRX) 73
3.1.4. Caracterización microestructural (SEM) 75
3.1.5. Caracterización eléctrica (EIS) 76
3.1.6. Caracterización catalítica (REDOX) 77
3.1.7. Conclusiones 80
3.2. Materiales basados en ceria con Ni y/o Fe 82
3.2.1. Introducción 82
3.2.2. Síntesis 84
3.2.3. Caracterización estructural (DRX) 86
3.2.4. Caracterización microestructural (SEM) 88
3.2.5. Caracterización eléctrica (EIS) 89
3.2.6. Caracterización catalítica (REDOX) 90
3.2.7. Conclusiones 95

4. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS 97

5. BIBLIOGRAFÍA 103

Resumen / Summary

0. Resumen.

El objetivo principal de este trabajo de investigación, perteneciente a la asignatura "Trabajo Fin de Grado" de la titulación "Ingeniería Química Industrial" de la Universidad de La Laguna, ha sido la síntesis de materiales basados en óxido de cerio ($Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ y CeO_2-MO (M= Ni y/o Fe)) y su posterior estudio básico, especialmente en lo relacionado con la caracterización estructural, electroquímica y catalítica de los mismos, con el fin de valorar su potencial aplicación como material (electrodo) en pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs).

Por una parte, se han sintetizado y analizado la serie de materiales $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (x = 0; 0,1; 0,3 y 0,5). Los cationes aliovalentes con estado de oxidación inferior al del Ce^{4+} (como por ejemplo Gd^{3+}, Sm^{3+} o Pr^{3+}) generan vacantes de oxígeno y, como consecuencia, se produce un aumento de la concentración de dichos "portadores" de carga iónica modificando las propiedades estructurales, eléctricas y catalíticas del material. Por otra parte, se han sintetizado y estudiado los composites de CeO_2-NiO y CeO_2-Fe_2O_3. Estos materiales, han recibido mucha atención en los últimos años debido a que presentan buena conductividad y actividad catalítica y podrían utilizarse como ánodos en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFCs).

Los materiales de la serie $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (x = 0; 0,1; 0,3 y 0,5) se han preparado mediante el método de la liofilización por primera vez. Dicho método se basa en la obtención de un precursor amorfo a partir de la deshidratación por sublimación de una disolución congelada de sales metálicas. En cambio, los materiales CeO_2-MO (M= Ni y/o Fe) se han preparado por un método mixto liofilización-impregnación con el motivo de estudiar la influencia del método de síntesis en las propiedades de los materiales.

El análisis estructural de los polvos cerámicos se ha realizado mediante Difracción de Rayos-X (DRX) observándose la formación de las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ y CeO_2-MO (M= Ni y/o Fe). En todos los casos, las fases cristalinas se obtienen tras la calcinación de los precursores a temperaturas tan bajas como 400ºC. Este hecho representa una mejora en comparación con otros métodos de síntesis existentes ya que conlleva menores temperaturas de sinterización y menor formación de aglomerados lo cual mejora las propiedades mecánicas y electrocatalíticas del material.

El análisis microestructural se ha realizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) observándose sólidos con tamaño de grano homogéneo y consiguiéndose materiales con tamaños de grano hasta la escala submicrométrica/nanométrica.

El estudio de la conductividad electroquímica en condiciones de presión parcial de oxígeno atmosférico (pO_2=0,21 atm), se ha realizado mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIS). En los espectros, se suelen apreciar tres contribuciones fundamentales: una asociada al proceso de conducción en el interior del grano (bulk), otra asociada al proceso de conducción del límite de grano (grain boundary) y otra asociada a la transferencia de carga entre el material y los electrodos, aunque no siempre es posible discernir entre estas contribuciones debido a las temperaturas de medida y a los correspondientes solapamientos de los espectros de EIS. La introducción de Pr^{3+} y Fe^{3+} en la estructura de la ceria produce cambios apreciables en las propiedades eléctricas. La disminución de las tensiones producidas por la incorporación, en la red cristalina de la fluorita, de cationes "mayores" que el catión original da lugar a un aumento de la conductividad, ya que tanto el Pr^{3+} como el Fe^{3+} se ajustan bien al radio iónico del Ce^{4+}. En cambio, la cantidad de Ni introducida en los materiales (20%mol) no es suficiente para mejorar la conductividad en aire del material.

El estudio catalítico se ha llevado a cabo mediante la técnica de Reducción de Temperatura Programada con Hidrógeno (H_2-TPR), la cual da idea cómo se reduce el material en función de la temperatura. Tras la reducción de los materiales basados en ceria, la solución sólida tipo fluorita permanece estable. El H_2-TPR de dichos materiales muestra dos picos que se asocian a los procesos de reducción Ce^{4+} a Ce^{3+} superficial y másico respectivamente. Cuando se produce la adición de Pr aparece un pico intermedio a los dos anteriores atribuido a la reducción de las especies de Praseodimio y que contribuye a mejorar la reducibilidad de la muestra. Por otro lado, la presencia de metales de transición en el material (Fe y/o Ni) mejora la actividad catalítica en lo que respecta a la oxidación de combustibles (H_2). Los H_2-TPR mostraron picos solapados que se asocian a las distintas etapas de reducción. La reducción de las partículas de menor tamaño del óxido de metal ocurre a menores temperaturas que las de las partículas aglomeradas y, éstas, a menor temperatura que la reducción del soporte CeO_2. Después de la reducción de los polvos CeO_2-MO, los materiales exhiben la presencia de Ni o Fe, los óxidos metálicos no están presentes y la solución sólida fluorita CeO_2 permanece estable. Estos resultados indican que el método de liofilización da lugar a materiales adecuados para su uso en ánodos para IT-SOFC.

Es importante señalar que en este trabajo de investigación se verificó que tanto el método de síntesis como su posterior tratamiento térmico necesario para la obtención de los materiales influyen en gran medida en las propiedades estructurales, eléctricas y catalíticas de los mismos.

Como trabajo futuro, se puede plantear continuar optimizando la síntesis de materiales nanométricos basados en ceria para su potencial aplicación tanto en pilas de combustible de óxidos sólidos como en catálisis.

0. Summary.

This manuscript is part of "Trabajo Fin de Grado" subject belonging to the Ingeniería Química Industrial degree from La Laguna University. Synthesis and study of ceria based materials such as $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ and CeO_2-MO (M= Ni and/or Fe) was the main objective of this research. The materials were studied especially with regard to their structural, electrochemical and catalytic characterization in order to evaluate their potential application in solid oxide fuel cells (SOFCs).

Firstly, the series $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (x = 0, 0.1, 0.3 and 0.5) was synthesized. The aliovalent cations with an oxidation state lower than that of Ce^{4+} (such as Gd^{3+}, Sm^{3+} or Pr^{3+}) generate oxygen vacancies and, as a consequence, an increase in the concentration of ionic charge "carriers" which modifies the structural, electrochemical and catalytic properties of the material. Then, a series of CeO_2-MO (M= Ni and/or Fe) composites have been synthesized and characterized. These materials have received much attention over recent years because they have good conductivity and catalytic activity. Because of this, they are promising candidates as anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs).

The $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (x = 0, 0.1, 0.3 and 0.5) and Pr_6O_{11} materials were prepared by a freeze-drying synthesis method for the first time. It is based on obtaining an amorphous precursor after the de-hydration of a frozen metallic salt solution via sublimation. CeO_2-MO (M= Ni and/or Fe) ceramic powders were obtained by a mixture of freeze-drying precursor and wetness impregnation methods in order to study the influence of the synthetic method in the properties of the materials.

Structural characterization of the ceramic powders was achieved by means of X-ray diffraction (XRD) technique. We observed the formation of both solid solutions $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ and CeO_2-MO (M= Ni and/or Fe). In all cases, the crystalline phases were obtained after a calcination of the precursors at temperatures as low as 400ºC. This result represents an improvement in comparison to other synthesis methods due to the reduction in the sintering temperature producing better results in the structural and electro catalytic properties.

Microstructural characterization of the ceramic powders was achieved by means of Scanning Electronic Microscopy (SEM) technique. We observe materials within the submicrometric/nanometric size grain range.

The study of the electrochemical conductivity in atmospheric pressure conditions (pO_2=0.21 atm) was carried out by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Three main contributions can be seen on the spectra: the bulk one; the grain boundary one and another associated with the charge transference between the material and the electrode, although it may not always be possible to differentiate between these contributions. The introduction of Pr^{3+} and Fe^{3+} ions into the ceria lattice produce significant changes in the electrical properties. The decrease in stress produced by the incorporation, in the fluorite crystalline framework, of "bigger" cations than the original ones improves the conductivity. On the other hand, the amount of Ni used (20%mol), is not enough to improve the conductivity in air of the material.

The catalytic study was performed by means of the Hydrogen Temperature Programmed Reduction (H_2-TPR) technique. This technique analyses the reducibility of the ceramic powders. After reduction of the ceria based materials, the fluorite type solid solution remains stable. The H_2-TPR shows two peaks which are associated with the surface and bulk ceria reduction processes. On one hand, when Pr is added a third peak ascribed to the reduction of different species of Praseodymium appears improving the reducibility of the sample. On the other hand, the presence of transition metals in the ceria material (Fe and/or Ni) improves the catalytic activity referring to the oxidation of fuels (H_2). H_2-TPR show wide overlapping peaks which are ascribed as follows: the primary reduction stage is related to the reduction of the smaller metal particles and the other to the reduction of the bigger metal particles. After reduction of the CeO_2-MO powders, the materials exhibit the presence of metallic Ni and Fe, the oxides are no longer present, and the fluorite CeO_2 solid solution remains stable. In conclusion, the freeze drying method yields suitable materials for use in anodes for IT-SOFC.

It is important to mention that in this research a direct connection between synthesis method and heat treatment conditions used to obtain the materials with the structural, electrochemical and catalytic properties of those materials has been proved.

As future work, we propose the optimization of the synthesis of ceria based materials both for solid oxide fuel cells and catalysis applications.

CAPÍTULO 1

Introducción

1. Introducción.

La mayor parte de los recursos energéticos mundiales provienen de la irradiación solar de la Tierra. Una parte de esta energía ha sido almacenada en forma de energía fósil y otra parte de ella es utilizable en forma de energía solar, eólica, mareomotriz, etc. Desde la revolución industrial, el consumo energético de la humanidad ha aumentado exponencialmente y con ello también las emisiones de gases de efecto invernadero (Fernández-González, 2015). En la actualidad la demanda energética mundial está cubierta en más de un 85% por combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural. Existe, por tanto, una dependencia de este tipo de combustibles que genera importantes repercusiones tanto económicas como ambientales.

Por el lado económico cabe destacar que se producen precios volátiles y elevados ya que la producción está centralizada en determinadas zonas del mundo gobernadas por factores esencialmente políticos. Asimismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 40 años (en los estudios más optimistas), producirá un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global (Zegers, 2006). Además, el aumento en la demanda energética de países emergentes como China, Brasil, India o Rusia podría acelerar el agotamiento del petróleo y acortar dicha predicción (Marrero-Jerez, 2013).

Desde el punto de vista ambiental, el uso de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero (CO_2, NO_2, H_2O, CH_4 y otros). Estos gases son responsables del efecto de calentamiento global que sufre nuestro planeta y sus consecuencias. Esta situación no resulta sostenible a medio y largo plazo y es necesario preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable (Botas, 2006; Winter, 2012). Además, esta transición debe venir acompañada de medidas concretas de ahorro energético a nivel global (Fernández-González, 2015).

1.1. Economía del Hidrógeno.

El término *economía del hidrógeno* surge a partir de la idea de utilizar el hidrógeno como fuente de energía y su transformación en electricidad por medio de las llamadas pilas de combustible para evitar la crisis energética que se avecina. Se da así una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de

las necesidades energéticas de la sociedad (Rifkin, 2002). Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias como las energías renovables.

Aunque se están realizando importantes avances tecnológicos, la implantación de la economía del hidrógeno no es inmediata y requiere aún dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales que se describen a continuación:

- Desde el punto de vista de la producción del hidrógeno, hay que considerar que los métodos actuales resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Una excelente alternativa, es la electrólisis del agua mediante energía fotovoltaica (aunque deben considerarse tanto el almacenamiento del H_2 como su transporte).

- Por otro lado, para una demanda global de este tipo de energía, se necesitaría el desarrollo de un sistema de distribución de hidrógeno similar al que existe hoy en día para la gasolina y, aunque ya hay hidrogeneras en funcionamiento, son todavía pocas.

- El almacenamiento supone otro reto aún por resolver ya que, debido a su baja densidad energética, se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética.

- Debido a que no se encuentra libre en la naturaleza, el hidrógeno no constituye directamente un combustible aprovechable. Por ello, no debe ser considerado como una fuente de energía, sino como un vector energético (es decir, un portador de energía).

- El precio actual de las pilas de combustible y su fiabilidad supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología por el momento, no obstante, ya se están introduciendo en el mercado y su precio comienza a ser competitivo.

Con lo dicho, se puede observar que la aplicación de las energías limpias y renovables, entre ellas las pilas de combustible, toma una gran importancia de cara al futuro de la sociedad y, por ello, están siendo potenciadas por los gobiernos de la mayoría de las naciones del Primer Mundo (Winter, 2012). Dentro de este marco, las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs) se están investigando intensamente en los últimos años con el objetivo de desarrollar nuevos sistemas de generación de energía que sean más eficientes y, a la vez, sean respetuosos con el medioambiente (Singhal, 2002; Atkinson, 2004; Paz-Fiuza, 2010; Wu, 2012). Otro elemento a tener en cuenta es que se está llevando a cabo el desarrollo de sistemas integrados de energías renovables (solar, eólica, etc.) siendo las pilas de combustible

un componente ideal de generación y almacenamiento de energía (Hirschenhofer, 2004; Singhal, 2004; Ruiz-Morales, 2008).

Para ser competitivas, las pilas de combustible no deberían exceder los siguientes valores de coste energético:

- 50 €/kW para vehículos privados.

- 200-300 €/kW para camiones o autobuses.

- 400-600 €/kW para aplicaciones móviles y para cogeneración en edificios.

El objetivo a largo plazo es llegar a un sistema energético basado completamente en el uso de fuentes de energía renovable. Sin embargo, no es probable que esto se pueda lograr en los próximos años a macroescala, aunque ya hay aplicaciones locales operativas. Por lo tanto, el uso sostenible de los combustibles fósiles (lo que se traduce en un menor uso del petróleo y un mayor uso del gas natural) así como un posible aporte de energía nuclear se hacen todavía necesarios para cubrir las necesidades energéticas globales (Zegers, 2006).

1.2. Pilas de combustible.

Una pila o celda de combustible es un dispositivo de conversión energética que produce electricidad directamente a partir de la combinación electroquímica de un combustible con un oxidante (ambos suelen encontrarse en estado gaseoso como norma general) (Fig. 1.1). Cada pila consta de dos electrodos (un ánodo y un cátodo) separados por un electrolito por el polo negativo (ánodo), y unidos eléctricamente por el polo positivo (cátodo) mediante el circuito externo (Marrero-Jerez, 2013).

El combustible se suministra al ánodo donde tiene lugar la reacción de oxidación del combustible (H_2, CH_4, …) y se liberan electrones al circuito externo e iones óxido o protones que pasan a través del electrolito. Simultáneamente, el oxidante se suministra al cátodo, donde llegan los electrones por el circuito externo, y donde se produce la reacción de reducción con el O_2. El flujo de electrones, desde el ánodo hacia el cátodo, por el circuito exterior produce corriente eléctrica (Fig. 1.1). El electrolito sólido o membrana es un aislante electrónico que permite el transporte de iones óxido o protones u otras especies entre los dos electrodos. El hidrógeno es el combustible empleado normalmente debido a su alta reactividad electroquímica y a que puede ser obtenido, con relativa facilidad, a partir de hidrocarburos, alcoholes y del agua. En el caso de emplear hidrógeno como combustible, el único "residuo" generado en la interfase electrodo-electrolito será agua. En cuanto al oxidante, el más

utilizado es el aire (sencillez de obtención) seguido por el oxígeno puro (Hirschenhofer, 2004; Singhal, 2004, Malavasi, 2010).

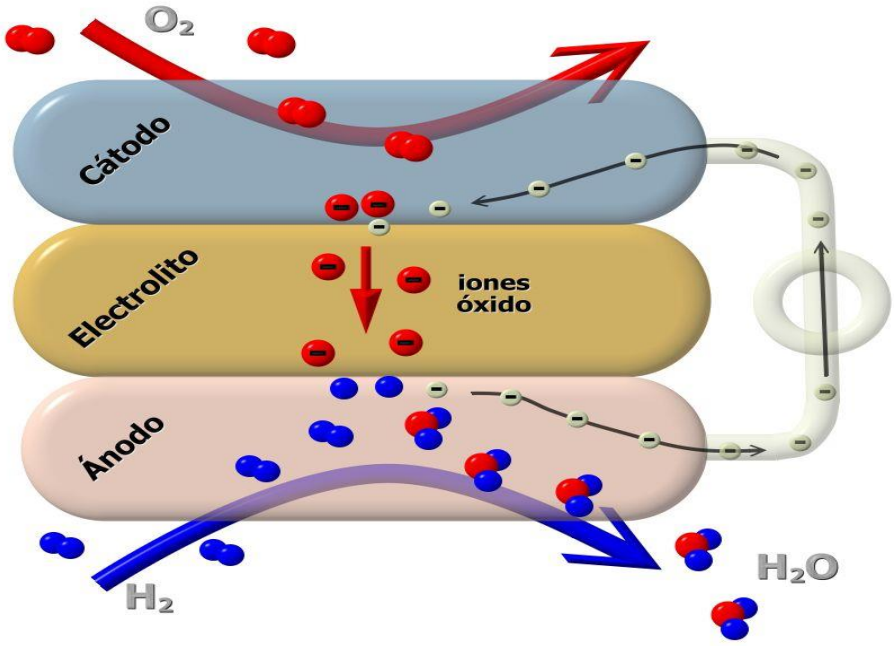


Fig. 1.1. Esquema general del funcionamiento de una pila de combustible.

En un proceso convencional, la energía química del combustible se transforma primero en energía térmica (calor), a continuación se transforma en energía mecánica (movimiento) y finalmente se convierte en energía eléctrica (Fig. 1.2). En cada transformación se va reduciendo la eficiencia, especialmente en la transformación de calor a energía mecánica que viene regida por el ciclo de Carnot.

Fig. 1.2. Etapas de la transformación de energía química en energía eléctrica por medio de los procesos tradicionales y por medio de una pila de combustible.

El rendimiento de las pilas o celdas de combustible, a diferencia de los motores de combustión (interna y externa) no está limitado por el ciclo de Carnot ya que no siguen un ciclo termodinámico. Por lo tanto, su rendimiento es muy alto en comparación con otros sistemas de generación eléctrica en una sola etapa, al convertir energía química en eléctrica directamente (Minh, 1995; Gellings, 1997; Singhal, 2000 y 2004; Yamamoto, 2000).En las condiciones típicas de funcionamiento de una pila de combustible, es decir operando a 900ºC, empleando hidrógeno y oxígeno como combustible y oxidante, respectivamente, se produce alrededor de 1V (valor dado por la expresión de Nernst). No obstante, se debe decir que el voltaje útil suele estar comprendido entre 0,5 y 0,7 V.

Por lo tanto, para crear suficiente tensión, las celdas se agrupan combinándolas en serie, en lo que en inglés se denomina "Fuel Cell Stack" (Fig. 1.3). El número de celdas usadas varía según el diseño (potencia necesaria). En el caso de los apilamientos o “stacks”, para conseguir conectar el cátodo de una celda con el ánodo de la siguiente es necesaria la presencia de otro componente llamado placas bipolar o interconector.

Fig. 1.3. Stack de pilas de combustible.

Las celdas de combustible no pueden almacenar energía como lo hace una batería sino que se combinan con electrolizadores y sistemas de almacenamiento para formar un conjunto integrado de generación y almacenamiento de energía. El rendimiento del proceso reversible (de electricidad al hidrógeno y de nuevo a electricidad) de tales plantas se encuentra entre el 30 y el 40%. En "usos combinados de calor y de energía" (cogeneración), se acepta un rendimiento del 50-60% (Marrero-Jerez, 2013).

1.2.1. Ventajas de las pilas de combustible.

Las pilas de combustible presentan las siguientes ventajas:

1) Alta eficiencia en la utilización del combustible. Dependiendo del sistema de pila de combustible, y si se puede emplear el calor adicional producido (cogeneración), pueden alcanzar entre el 30% y el 90%.

2) Emisiones de contaminantes cero cuando el combustible es el hidrógeno ya que los productos obtenidos en la reacción electroquímica son agua, calor y electricidad.

3) Versatilidad para utilizar diversos combustibles, en especial las de alta temperatura.

4) Altas densidades energéticas que pueden llegar hasta kW/litro.

5) Alta fiabilidad y operatividad debido a la simplicidad mecánica de diseño.

6) Modularidad. El tamaño del sistema se adapta en función de las necesidades.

7) Funcionamiento silencioso debido a que los equipos no tienen partes móviles.

1.3. Historia de las pilas de combustible.

Los fundamentos de las pilas de combustible fueron dados a conocer por primera vez en 1839 por Sir William Grove (Grove, 1839), aunque Christian Schoenbein descubrió (un año antes) los efectos de la "electrólisis inversa". La pila de Grove usaba ácido sulfúrico como electrolito y trabajaba a temperatura ambiente.

El término "pila de combustible" se usó por primera vez en 1889 cuando L.Mond y C. Langer intentaron construir una unidad que utilizaba aire y gas de hulla industrial. En este periodo de tiempo, el concepto y fenómeno de conducción eléctrica era difuso. Se sabía que los metales conducían de acuerdo con la ley de Ohm y que las disoluciones acuosas iónicas conducían grandes entidades (iones). En 1893, Ostwald clarificó este panorama al determinar experimentalmente la función de los diferentes componentes de una pila como son electrodos, electrolito y agentes reductores y oxidantes.

Las pilas de combustible cerámicas vinieron más tarde, éstas comenzaron con el descubrimiento de los electrolitos de óxidos sólidos por parte de Nernst en 1899. Nernst observó que el óxido de zirconio (ZrO_2) dopado con diferentes elementos presentaba diferentes tipos de conducción eléctrica (Nernst, 1899). En 1935, Schottky sugirió que la denominada “masa de Nernst” se podría utilizar como un electrolito sólido en una pila de combustible. Sin embargo, no fue hasta 1937 cuando Baur y Preis fabricaron la primera pila de combustible cerámica (operando a 1000ºC) (Baur, 1937). Ellos usaron unos conductores

iónicos (con forma de crisol tubular) basados en ZrO_2 dopado con Mg o Y como electrolitos, hierro o carbón como ánodo y Fe_3O_4 como cátodo.

En 1958, Francis Bacon sustituyó los electrolitos ácidos por electrolitos básicos como el KOH (no es tan corrosivo con los electrodos) y esto supuso el desarrollo de las AFCs. Estas pilas tenían un coste muy elevado, pero su fiabilidad las llevó a ser empleadas en el programa espacial Apolo (1968), proporcionando energía y agua para las naves. En 1970 DuPont desarrolló las membranas de Nafion™, este hecho supuso la puesta en marcha de las pilas PEMFC. Durante la década de los 70 y primeros años de los 80 se produjeron numerosos avances de cara al desarrollo práctico de las pilas. De este modo llegaron grandes avances como, por ejemplo, el primer vehículo propulsado por pilas de combustible de la compañía canadiense Ballard (1993).

En los últimos años se han realizado avances en las SOFC. En Harvard se han desarrollado las primeras pilas de combustible de óxido sólido que emplean películas delgadas a macroescala, lo que abre un nuevo horizonte en la aplicación de esta tecnología energética (Tsuchiya, 2011).

Hoy en día existen numerosas compañías trabajando en la optimización de esta tecnología en busca de su comercialización en dispositivos móviles. De hecho, la mayoría de los grandes fabricantes de coches, compañías tales como Daimler AG, Volvo, Mazda, Toyota, General Motors o Nissan, entre otras, disponen de prototipos de automóviles o autobuses con sistemas de propulsión basados en pilas de combustible, así como plantas que pueden generar hasta decenas de MW.

1.4. Tipos de pilas de combustible.

En función del tipo de electrolito que se utilice y la temperatura de operación se puede establecer una clasificación dentro de las pilas de combustible. En función de estos parámetros se diferencian ventajas, desventajas y campos de aplicación. Es importante decir que todos los tipos son fuentes de generación de energía de alta eficiencia y baja emisión de contaminantes (Minh, 1995; Singhal, 2004; Ruiz-Morales, 2008).

Los seis tipos de pilas de combustibles más importantes son:

1. Pilas de Combustible de Membrana Polimérica (**PEMFC**).
2. Pilas de Combustible de uso Directo de Metanol (**DMFC**).
3. Pilas de Combustible Alcalinas (**AFC**).

4. Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (**PAFC**).

5. Pilas de Combustible de Carbonato Fundido (**MCFC**).

6. Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (**SOFC**).

Atendiendo a la temperatura de operación, podemos dividirlas en:

- Pilas que operan a baja temperatura. Pertenecen a este grupo las PEMFC, DMFC, AFC y PAFC. Sus portadores de carga en el electrolito son los protones o iones hidróxidos.

- Pilas que operan a alta temperatura. Pertenecen a este grupo las MCFC y SOFC cuyos portadores de carga son los iones carbonatos e iones óxido, respectivamente

1.4.1. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC).

Utilizan como electrolito una Membrana Polimérica de Intercambio Protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), generalmente un polímero perfluorado con cadenas laterales que contienen grupos ácido sulfónico (Nafion^{TM}). Su temperatura de trabajo está en torno a 60-80ºC y se obtienen unos rendimientos del 40-50%. Los electrodos son de Pt, que actúa además como catalizador, lo que encarece el equipo y lo hace sensible a la presencia de CO, por lo que el combustible debe ser H_2 muy puro, con una concentración de CO < 100 ppm (Araujo, 2012). La baja temperatura de trabajo origina como inconveniente que los gases húmedos den lugar a condensaciones en ciertas regiones y sequedad en otras, no obstante las hace unas buenas candidatas en aplicaciones de uso doméstico, portátiles y para aplicaciones en medios de transporte. Son quizás las más desarrolladas y las más utilizadas por los fabricantes de coches (Ruiz-Morales, 2008).

1.4.2. Pilas de combustible de uso directo de metanol (DMFC).

Las DMFC son similares a las PEMFC ya que ambas usan una membrana de polímero como electrolito. Sin embargo, en las celdas DMFC es el catalizador del ánodo mismo el que obtiene el hidrógeno del metanol líquido, eliminando la necesidad de un reformador de combustible. Las eficiencias se encuentran alrededor del 40% con este tipo de celdas de combustible y operan a temperaturas entre 50-100ºC. Sin embargo, un problema serio que presentan, es el permeado del combustible (cortocircuito químico o crossover) desde el ánodo hacia el cátodo sin generar electricidad. No obstante, muchas compañías han dicho haber resuelto este problema. Este tipo de pilas también pueden operar con etanol en vez de metanol como combustible (Ruiz-Morales, 2008).

1.4.3. Pilas de combustible alcalinas (AFC).

Las pilas de combustible alcalinas (Alkaline Fuel Cell) utilizan disolución alcalina como electrolito. En ellos, la conducción se produce por iones OH^-. La temperatura de operación se sitúa entre 100-250ºC y se logran eficiencias cercanas al 70%. Deben usar H_2 muy puro como combustible para evitar la contaminación del electrolito por trazas de CO y CO_2 por formación de carbonatos alcalinos (Ruiz-Morales, 2008).

1.4.4. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC).

Este tipo de pilas (Phosphoric Acid Fuel Cells*)* fueron las primeras en comercializarse. El electrolito empleado es ácido fosfórico concentrado, conductor de protones. Los electrodos son de carbón poroso y utilizan Pt como catalizador. Funcionan a temperaturas en torno a 200ºC y las eficiencias varían desde un 40% hasta un 80% si se utiliza cogeneración de energía eléctrica por vapor de agua. Como inconveniente podemos destacar el coste elevado del Pt y la naturaleza líquida y corrosiva del electrolito que limita la elección del resto de materiales de la pila (Ruiz-Morales, 2008).

1.4.5. Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC).

Estas pilas de combustible (Molten Carbonate Fuel Cells) son de alta temperatura y utilizan como electrolito una combinación de carbonatos alcalinos fijados en una matriz cerámica de $LiAlO_2$. La temperatura de operación es de alrededor de 700ºC. Los electrodos son Ni como ánodo (actúa como catalizador y abarata su coste en comparación con Pt) y NiO como cátodo. La eficiencia de este tipo de pila suele ser del 60% y puede llegar al 85% con cogeneración. Las limitaciones son, por un lado, el carácter corrosivo del electrolito que, junto con las altas temperaturas de operación, afecta de manera negativa a la durabilidad de la pila y, por otro, la formación de H_2O en el ánodo que contribuye a diluir el combustible (Ruiz-Morales, 2008).

1.4.6. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC).

Las pilas de combustible de Óxidos Sólidos (Solid Oxide Fuel Cells) trabajan a altas temperaturas de operación y su investigación está en auge. Estas pilas se basan en la capacidad que presentan ciertos óxidos cerámicos de permitir el transporte de iones óxido a 600-1000ºC. Pueden alcanzar eficiencias de entre 60% y 85% (Ruiz-Morales, 2008). Un tipo similar de pilas son las llamadas pilas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia o IT-SOFC que operan entre 400 y 600°C.

Debido a las altas temperaturas, los materiales empleados deben tener buenas propiedades termomecánicas. Los materiales más utilizados son los siguientes; para el electrolito, Zirconia (ZrO_2) estabilizada con ytrio "Yttria-Stabilized Zirconia" (YSZ) que es un conductor de iones óxido. Para el ánodo; normalmente el material utilizado es un compuesto de NiO e YSZ (formando lo que se denomina "composite"). Para el cátodo; materiales cerámicos del tipo $LaMnO_3$ sustituido con Sr son los más usuales.

	PEMFC/ DMFC	**PAFC**	**AFC**	**MCFC**	**SOFC**
Electrolito	Nafion® Membrana polimérica	H_3PO_4 Matriz de SiC	KOH	Carbonatos fundidos de: Li/K Li/Na Matriz de: $LiAlO_2$	YSZ (ZrO_2+8%Y_2O_3)
Iones	H^+	H^+	OH^-	CO_3^{2-}	O^{2-}
Combustible	H_2/ Metanol	Gas natural H_2 Butano	H_2	H_2 CO	H_2 Hidrocarburo
Catalizador	Pt	Pt	Ni/NiO Ni/Ag	Ni-Cr Ni-Al/NiO	Ni/YSZ cermet
P(W/Kg)	400-1000	90	9-240	40	100
T(ºC)	25-120	150-220	25-200	600-700	700-1000
Eficiencia (HHV%)	40	40	30-50	45	40-50
PEMFC= Polymer Electrolyte/ Proton Exchange Membrane; DMFC= Direct Methanol; PAFC= Phosphoric Acid; AFC: Alkaline Fuel Cell; MCFC= Molten Carbonate; SOFC: Solid Oxide. HHV= high heating voltage.					

Tabla 1.1. Tipos de pilas de combustible y características principales de las mismas.

Otro tipo son las pilas de membrana cerámica que operan con electrolitos protónicos (Iwahara, 1988; Norby, 1999; Amsif, 2009 y 2011). En este caso, los protones generados en el ánodo son transportados hacia el cátodo a través del electrolito, donde reaccionan con los iones óxido formando moléculas de agua, mientras que los electrones se mueven desde el ánodo al cátodo a través del circuito externo. La ventaja de esta configuración radica precisamente en la formación de agua en la interfase cátodo-electrolito, evitándose la dilución del combustible en el ánodo y a que estos electrolitos operan a temperatura intermedia.

Para que la tecnología SOFC sea competitiva en generación estacionaria se piensa que un precio de 600 $/kW sería aceptable. De esa cantidad, una quinta parte se asocia al coste del stack SOFC. Esto es, unos 125 $/kW. Además, la estabilidad y la durabilidad de la pila debe sufrir sólo una degradación del 1% o menor por cada 1000 horas de trabajo (Shao, 2012). Por ello, es necesario el desarrollo de mejores materiales con mejores propiedades y que operen a menores temperaturas para conseguir reducir el coste de las pilas SOFC. En este sentido, el uso de materiales compuestos de YSZ-CGO-buffers parece ser prometedor.

1.5. El Hidrógeno como combustible.

En principio cualquier especie susceptible de ser oxidada electroquímicamente podría ser utilizada como combustible; sin embargo, el hidrógeno es el gas más ampliamente utilizado en las pilas actuales (Ruiz-Morales, 2008; Winter, 2012). Uno de los aspectos más importantes en lo que respecta al combustible es la presencia de impurezas de sulfuros que suelen estar presentes en los hidrocarburos y que pueden provocar la degradación del ánodo y retardar o envenenar su actividad catalítica. Por tanto, cuando el material de ánodo no es estable frente a los sulfuros es necesario utilizar un desulfurador externo para purificar el gas de entrada en la pila.

Como se ha comentado anteriormente, el hidrógeno podría ser considerado como el combustible que reemplazará a los hidrocarburos a la hora de satisfacer la demanda energética. Sin embargo, existen una serie de inconvenientes todavía para poder utilizar el hidrógeno a gran escala.

Por una parte, y a diferencia de lo que ocurre con los combustibles fósiles, el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza en forma de yacimientos y, por tanto, es necesario obtenerlo de diversas fuentes. La fuente más habitual para la obtención del hidrógeno es el reformado de gas natural que cubre el 95% del total de la producción. Es un proceso bien conocido y empleado habitualmente en aplicaciones diversas como son la industria del amoniaco y metanol, el refinado de crudo de petróleo, etc. Otros métodos de obtención son la gasificación de biomasa, procesos termoquímicos utilizando la energía solar o nuclear y la producción por electrólisis (p.e. la electrólisis asistida por residuos de la actividad agrobiológica) (Marrero-Jerez, 2013).

Por otra parte, y debido a las particulares propiedades físicas del hidrógeno, aspectos como el almacenamiento y el transporte son un hándicap en estos momentos y las infraestructuras actuales no permitirían el empleo de este gas. El almacenamiento del

hidrógeno es uno de los aspectos cruciales a la hora de asegurar el tránsito hacia una economía donde el hidrógeno juegue un papel importante. Para lograr el almacenamiento, se han planteado diversas tecnologías entre las que cabe destacar, entre otras, el almacenamiento como hidrógeno líquido, como hidruros metálicos o como hidrógeno comprimido.

1.6. Pilas de combustible de óxidos sólidos.

1.6.1. Funcionamiento.

Como ya se ha comentado, en estas pilas se produce el mecanismo electroquímico de reducción-oxidación (redox). Por un lado se produce un proceso de oxidación del combustible (suministrado al ánodo) liberando electrones que circulan por un circuito externo (generación de una corriente eléctrica) (Ec. 1.1). Por otro, se produce la reducción simultánea de un oxidante (en el cátodo) para formar los iones óxido que se mueven a través del electrolito hasta el ánodo donde se combinan con los protones para generar agua (Ec. 1.2) (Fig. 1.4a).

Las reacciones que pueden tener lugar dependiendo del combustible utilizado son:

Ánodo:

$$\begin{cases} H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \\ CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- \\ CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 2e^- \end{cases} \qquad \text{Ec. 1.1.}$$

Cátodo:

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \qquad \text{Ec. 1.2.}$$

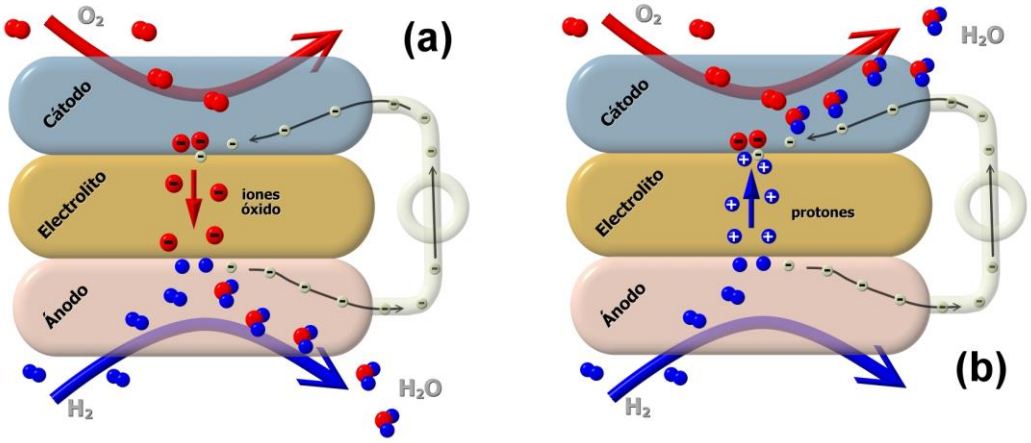


Fig. 1.4. Esquema de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) de conductor iónico (a) y de conductor protónico (b).

También existen otras pilas SOFC que operan con electrolitos cerámicos por conducción protónica (Fig. 1.4b), en este caso los protones generados por la reacción de oxidación al ánodo (Ec. 1.3) son transportados por difusión hacia el cátodo donde reaccionan con los iones óxidos (Ec. 1.4) generando agua, mientras que los electrones circulan por un circuito externo desde el ánodo hacia el cátodo. Este tipo de pilas presenta la ventaja de no diluir el combustible. El electrolito, que en este caso es un material cerámico conductor protónico, es el medio de transporte de los protones de un electrodo al otro y sirve de separador entre los reactivos anódicos y catódicos.

Ánodo: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ Ec. 1.3.

Cátodo: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ Ec. 1.4.

1.6.2. Componentes y requisitos.

Una pila de combustible SOFC está integrada por tres elementos principales: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. Estas monoceldas se ensamblan en serie formando un "stack". La conexión entre las distintas pilas se hace mediante los interconectores (Singhal, 2004; Malavasi, 2010; Shao, 2012; Marrero-Jerez, 2013).

Cada componente de la pila debe cumplir una serie de requisitos de estabilidad y compatibilidad con el resto de componentes. Deben poseer estabilidad química, morfológica y mecánica, en las condiciones de operación de la pila, además de ser compatible con el resto de componentes. A continuación se describen las características más importantes que deben tener el electrolito, el ánodo, el cátodo y los interconectores.

Electrolito.

Su función en una SOFC es la de medio difusor de los iones óxidos o protones (entre el cátodo y el ánodo). Estos iones participarán en la oxidación electroquímica del combustible. Debido a las especiales condiciones de trabajo en este tipo de dispositivos, los electrolitos deben cumplir una serie de requisitos (Ruiz-Morales, 2008; Shao, 2012):

Estabilidad: el electrolito separa el combustible (ánodo) del oxidante (cátodo). Por lo tanto, el material debe ser estable tanto en atmósfera reductora, como oxidante (rango de 10^{-20}-0,21 atm) a 1273K.

Compatibilidad: el electrolito debe ser química y térmicamente compatible con los materiales de electrodo a las temperaturas de trabajo y de procesado de las celdas para evitar

la formación de fases intermedias en la interfase electrodo-electrolito que podrían afectar negativamente al rendimiento de la pila.

Conductividad: debe poseer alta conductividad iónica (para minimizar las pérdidas óhmicas) y una baja conductividad electrónica para evitar caídas de voltaje por el paso directo de electrones a través del electrolito con la consiguiente pérdida de potencia generada.

Porosidad: el electrolito actúa como un separador físico de los compartimentos del ánodo y del cátodo, evitando la mezcla de los diferentes gases. Por eso, el electrolito debe presentar una densidad relativa próxima al 100%.

El material más empleado hasta el momento como electrolito es la zirconia, pero no en estado puro, debido a la inestabilidad térmica y a la baja conductividad iónica que presenta. Normalmente se dopa con ciertos óxidos como CaO, MgO, Y_2O_3, Sc_2O_3 ó Ln_2O_3 (Ln=lantánido). El más usado como dopante de la ZrO_2 es el Y_2O_3 en proporciones de 8 mol% (YSZ), ya que estabiliza la fase cúbica que presenta un mayor nivel de conductividad iónica a la temperatura de 700-1000ºC, y una alta estabilidad en presencia de atmósferas oxidantes y reductoras (Gerhardt-Anderson, 1981). Sin embargo, la temperatura de operación es relativamente alta, disminuyendo considerablemente el tiempo de vida de los materiales, y aumentando el coste de los mismos.

Como alternativa han surgido otros materiales que trabajan a temperaturas inferiores como son los basados en CeO_2 y dopados con diversos óxidos metálicos con cationes en estado de oxidación inferior al del Ce^{4+}, como CaO, Y_2O_3 y óxidos de tierras raras (Ln_2O_3). Estos materiales presentan una excelente conductividad iónica (de O^{2-}) a temperaturas intermedias, así como una baja energía de activación, comparada con la YSZ (Eguchi, 1992; Im, 2008; Lee, 2010; Yan, 2010; Ibusuki, 2011). Sin embargo, a alta temperatura (>700ºC) y bajo condiciones reductoras severas, el Ce^{4+} se reduce fácilmente a Ce^{3+}, lo que implica una contribución electrónica a la conductividad total, que puede limitar considerablemente su utilización como electrolito, pero que en cambio puede potenciar su uso como ánodo. El dopado con CeO_2 con iones lantánidos La^{3+} aumenta la conductividad iónica y disminuye la tendencia del Ce^{4+} a reducirse a Ce^{3+}.

Otro importante grupo de materiales de electrolito son los basados en la estructura de la perovskita, tales como los basados en el galato de lantano ($La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$). Estos materiales presentan en general buenas propiedades pero tienen algunos problemas como son la volatilidad del Ga a altas temperaturas y su alta reactividad con el Ni (Ishihara, 1994; Datta,

2009; Malavasi, 2010). Por otro lado, los materiales basados en el molibdato de lantano ($La_2Mo_2O_9$) poseen una alta conductividad iónica a temperaturas intermedias, aunque presentan una transición de fase a 580ºC y se produce la reducción del Mo^{6+} en condiciones reductoras severas (Lacorre, 2000; Goutenoire, 2000; Marrero-López, 2004 y 2005).

ELECTROLITO	VENTAJAS	INCONVENIENTES
$Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$ (Fluorita)	●Excelente estabilidad en condiciones reductoras y oxidantes. ● Aceptable conductividad iónica a alta temperatura	● Baja conductividad iónica T<800ºC. (0,03 $S\cdot cm^{-1}$ a 800ºC) (Mori, 1994). ● Incompatibilidad con muchos electrodos.
$Zr_{0.84}Sc_{0.16}O_{2-\delta}$ (Fluorita)	● Alta conductividad iónica $V_O^{\bullet\bullet}$. (0,1 $S\cdot cm^{-1}$ a 800ºC).	● Elevado precio del Sc. ● Envejecimiento prematuro a alta temperatura.
$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (Fluorita)	● Alta conductividad iónica $V_O^{\bullet\bullet}$. (0,05 $S\cdot cm^{-1}$ a 700ºC) (Pérez-Coll, 2004). ● Buena compatibilidad química con la mayoría de electrodos.	● Alta conductividad electrónica por encima de 700ºC. ● Baja estabilidad por encima de 700ºC debido a la reducción $Ce^{+4} + e^- \rightarrow Ce^{+3}$.
$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ (Perovskita)	● Alta conductividad $V_O^{\bullet\bullet}$ (0,1 $S\cdot cm^{-1}$ a 800ºC) y alto dominio iónico (Ishihara, 2004).	● Segregación de fases durante la síntesis. ● Incompatibilidad con NiO y muchos electrodos tipo perovskita.
$La_2Mo_2O_9$ (Perovskita)	● Alta conductividad iónica $V_O^{\bullet\bullet}$ o H^+. (0,1 $S\cdot cm^{-1}$ a 750ºC) (Lacorre, 2000).	● Fácil reducción $Mo^{+6} + 2e^- \rightarrow Ce^{+4}$ por encima de 700ºC. ● Incompatibilidad (física y química) con muchos electrodos. ● Transición de fase a ≈580ºC.
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (Perovskita)	● Alta conductividad protónica. ($1,1 \cdot 10^{-3}$ $S\cdot cm^{-1}$ a 600ºC) (Katahira, 2000).	● Baja densificación. ● Elevada resistencia del límite de grano.

Tabla 1.2. Ventajas e inconvenientes de diferentes electrolitos para SOFC.

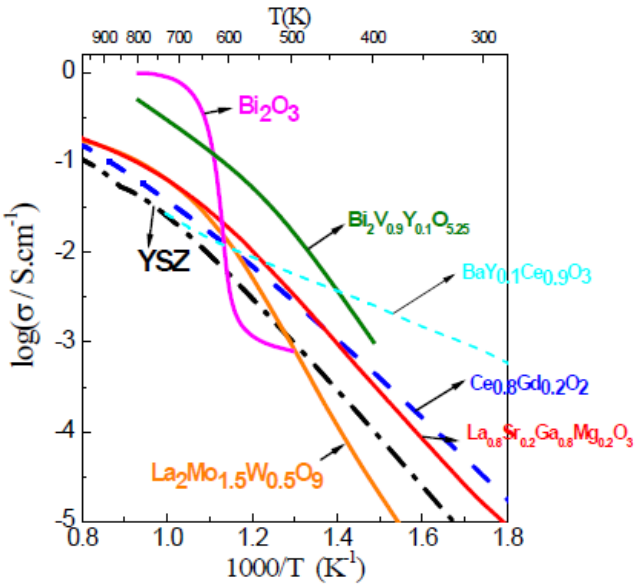


Fig. 1.5. Conductividad de diversos electrolitos en función de la temperatura (Singhal, 2004).

Ánodo.

En el ánodo se produce la oxidación electroquímica del combustible. Debe ser un conductor electrónico para permitir el transporte de los electrones a través del circuito externo. Debe cumplir una serie de requisitos (Ruiz-Morales, 2008; Gorte, 2009):

Estabilidad química: el ánodo debe ser química y morfológicamente estable en un medio reductor. Además, debe mantener la microestructura en las condiciones de sinterizado y de operación para conseguir el mejor rendimiento de la pila durante más tiempo.

Conductividad: debe presentar una alta conductividad electrónica en condiciones reductoras. Actualmente los estudios se están centrando en el análisis de óxidos conductores mixtos (que presenten una buena conductividad electrónica e iónica y una alta actividad electrocatalítica) que puedan favorecer que la reacción tenga lugar a lo largo de toda la superficie de los mismos, aumentando la eficiencia.

Porosidad: tiene que ser poroso (50-60%) para permitir el transporte gaseoso de las moléculas de combustible a los sitios de reacción y para la eliminación de los productos formados.

Estabilidad mecánica y térmica: el ánodo debe ser térmica y mecánicamente compatible con el resto de componentes de la pila.

Actividad catalítica: es importante tener una cierta actividad catalítica que favorezca la oxidación electroquímica del combustible.

Debido a la necesaria compatibilidad térmica del ánodo con el electrolito, con frecuencia están formados por un composite (p.ej. el cermet YSZ+Ni). Se emplea Ni mayoritariamente en lugar de cobalto, platino y otros metales nobles debido a su bajo coste comparado con éstos (Huang, 2005; Hornés, 2007 y 2009; Ding, 2012).

En la actualidad los estudios se están centrando en el análisis de óxidos conductores mixtos, que presenten una buena conductividad electrónica e iónica y una alta actividad electrocatalítica, que puedan favorecer que la reacción tenga lugar a lo largo de toda la superficie de los mismos, aumentando la eficiencia, como: CeO_2-Ln_2O_3; Y_2O_3-ZrO_2-TiO_2. Otro tipo de materiales interesantes son los basados en las cromitas, tal como el LSCM ($La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$) (Liu, 2002; Tao, 2003; Sun, 2007).

Otros candidatos a ánodo son las fases derivadas del $SrTiO_3$ con fórmula: $La_4Sr_{n-4}Ti_nMO_{3n+2}$ con n=12 (M=Ga, Mn, Sc) que recientemente ha demostrado operar en pilas alimentadas con metano, ofreciendo un alto rendimiento y generando voltajes estables con el tiempo y superiores a 1,2 V en circuito abierto (Zhu, 2003; Canales-Vázquez, 2005; Ruiz-Morales, 2006).

Cátodo.

Se encarga de proveer los sitios de reacción donde ocurre la reducción del oxígeno para generar los iones óxido (O^{2-}). Aunque en este caso las condiciones de trabajo son oxidantes, los requisitos son similares a los del ánodo (Ruiz-Morales, 2008; Shao, 2012).

Compatibilidad: no debe reaccionar con el electrolito a las temperaturas de operación ni de fabricación.

Conductividad: debe presentar una conductividad electrónica alta para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el O_2.

Porosidad: debe ser poroso (50-60%) para permitir la llegada del oxidante a los sitios activos.

Estabilidad mecánica y térmica: debe ser compatible térmica y mecánicamente con el resto de componentes de la pila.

Actividad catalítica: tiene que poseer actividad catalítica para facilitar la reducción del oxígeno molecular en la formación de iones óxido.

Cuando se trabaja a alta temperatura en las SOFC y se emplea YSZ como electrolito, el cátodo (en el que tiene lugar la semirreacción de reducción del oxígeno) sólo puede estar constituido por metales nobles y óxidos con conductividad electrónica. Los primeros presentan estabilidad frente al ambiente oxidante, no se degeneran y tienen una buena conductividad eléctrica. Sin embargo, muchas veces resultan prohibitivos debido a su alto coste y, en su lugar, se usan óxidos dopados, aunque se produzca una desigual expansión térmica entre ellos y una pérdida de conductividad, que podría solventarse con un degradado (Ruiz-Morales, 2008; Shao, 2012).

El material de cátodo más utilizado es la manganita de lantano con deficiencia de La ($La_{1-x}M_xMnO_{3-\delta}$; M=Sr, Ba, Ni, Mg) que posee una alta conductividad eléctrica. La deficiencia de La es necesaria, porque en exceso, puede contener La_2O_3 que tiende a hidratarse dando lugar a $La(OH)_3$, pudiendo causar la desintegración de la estructura cristalina del $LaMnO_3$. Las soluciones sólidas de $LaCrO_3$ - $LaMnO_3$ tienen una mayor resistencia a la reducción de electrodo y una mejor estabilidad morfológica (Marrero-Jerez, 2013).

Otro material usado como cátodo es la cobaltita de lantano ($LaCoO_3$) dopada con Sr ó Ca (ocupando el lugar del La). Al dopar con estos elementos, se produce un aumento en la conductividad eléctrica respecto a la manganita de lantano. Sin embargo, a altas temperaturas de operación, estos materiales son pocos estables a la reducción, tienen un mayor coeficiente de dilatación térmica y tienden a reaccionar más fácilmente con YSZ (electrolito más utilizado). También hay que destacar otro material con muy buenas propiedades catódicas: $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF) utilizado en IT-SOFC (Shao, 2004).

Material interconector.

Los interconectores son los encargados, por un lado, de unir el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente, y por otro, de separar los flujos de gases entre celdas adyacentes. Por tanto, estos materiales deben presentar elevada conductividad electrónica y buenas propiedades mecánicas tanto en condiciones reductoras como oxidantes (Ruiz-Morales, 2008; Shao, 2012).

Estabilidad: deben ser estables químicamente en atmósferas asimétricas.

Conductividad: tiene que ser un buen conductor electrónico en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno.

Estabilidad mecánica y térmica: el coeficiente de expansión térmica del interconector debe ser similar al resto de elementos de la celda.

Los interconectores tienen que ser muy estables en condiciones tanto oxidantes como reductoras, suelen presentar una estructura perovskita y deben poseer una alta conductividad electrónica que sea independiente de la presión parcial de oxígeno. Si se consiguiera disminuir la temperatura de operación, se podrían utilizar aceros especiales que abaratarían los costes de producción considerablemente (Shao, 2012).

El material más utilizado para interconectores es la cromita de lantano ($LaCrO_3$). Se caracteriza por presentar altos valores de estabilidad y conductividad electrónica cuando se somete a las atmósferas del oxidante y el combustible, así como una adecuada compatibilidad con los demás componentes de la pila. Para producir un aumento de la conductividad, suele forzarse una deficiencia catiónica de La y Cr en el $LaCrO_3$. En la mayoría de los casos, la deficiencia de La se produce mediante la sustitución con Sr o Ca; mientras que la deficiencia de Cr se produce mediante sustitución con alguno de los siguientes metales: Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Fe, Al, Ti. Como principal desventaja presenta la contaminación de la celda por Cr (Ruiz-Morales, 2006 y 2008).

1.6.3. Mecanismos de conducción iónica.

A temperatura ambiente, los sólidos cristalinos presentan imperfecciones o defectos que son los responsables, generalmente, de las propiedades que hacen útil a un material. Así, la conducción de iones en materiales cerámicos y otros sólidos cristalinos se produce como consecuencia de dichos defectos. Éstos se pueden clasificar en función de su forma y tamaño:

- Defectos Schottky (defectos puntuales intrínsecos). Se debe a un desplazamiento de pares de catión y anión desde el interior del cristal, manteniendo la estequiometría y dando lugar a dos tipos de vacantes (Fig. 1.6a).

- Defectos Frenkel (defectos puntuales intrínsecos). Se deben a desplazamientos de iones en un cristal desde sus posiciones normales a posiciones intersticiales que se producen por fluctuaciones térmicas (Fig. 1.6b).

- Defectos Koch-Wagner (defectos puntuales extrínsecos). Éstos ocurren al introducir dopantes o impurezas en la red cristalina. Al sustituir, por ejemplo, en la red cristalina del $Fe_{1-x}O$ iones Fe^{2+} por iones Fe^{3+} se generan vacantes catiónicas para mantener la

electroneutralidad en el cristal y se forman clusters (asociación de Fe^{3+} y de vacantes de cationes) lo cual se conoce como Defectos Koch-Wagner (Ruiz-Morales, 2008).

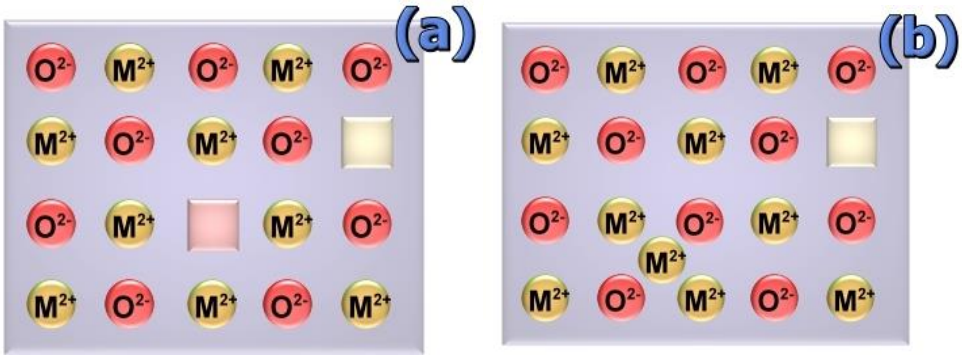


Fig. 1.6. Esquema de los defectos Schottky (a) y Frenkel (b).

La conductividad iónica de un material cerámico viene determinada por la facilidad que tienen sus iones para moverse dentro de su estructura cristalina. Se distinguen los siguientes mecanismos de conducción iónica (Fig. 1.7):

a) Conducción por vacantes.

b) Conducción por posiciones intersticiales.

c) Conducción por vacantes-intersticios.

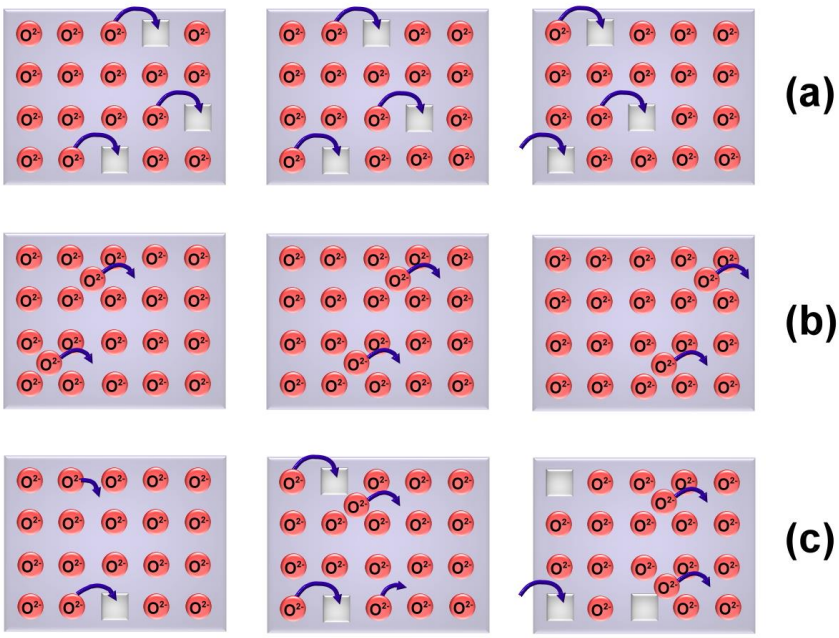


Fig. 1.7. Esquema de los posibles mecanismos de conducción iónica, a) vacantes, b) intersticios y c) vacantes e intersticios.

1.7. La ceria y sus propiedades.

1.7.1. Estructura cristalina y morfología.

La ceria es un sólido de color amarillo pálido que cristaliza con la estructura de fluorita (CaF_2) en el grupo espacial Fm-3m. En la estructura de la fluorita (Fig. 1.8), los cationes (Ce^{4+}) ocupan las posiciones de una red cúbica centrada en las caras, mientras que los aniones (O^{2-}) ocupan las posiciones correspondientes a todos los huecos tetraédricos creados por los cationes (Rao, 2003; Malavasi, 2010). Una forma alternativa de representar la fluorita es considerando una red cúbica simple de aniones, con los cationes ocupando la mitad de los huecos cúbicos (n.c.=8), quedando la otra mitad de los huecos cúbicos vacante.

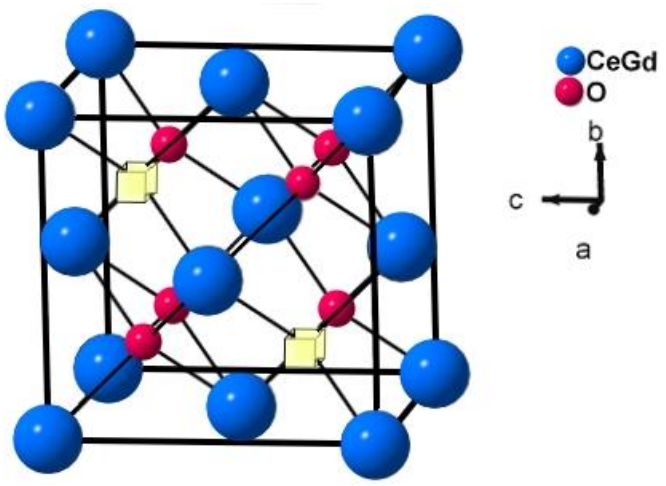


Fig.1.8. Estructura de fluorita típica de los materiales a base de CeO_2.

1.7.2. Química de defectos de los materiales basados en $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$.

Uno de los objetivos de este trabajo de investigación es el estudio de materiales basados en la ceria (CeO_2) tras dopar con catión trivalente (Pr^{3+}) y con elementos metálicos (Ni, Fe). En el primer caso, la solución sólida resultante, $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$, presenta la estructura de fluorita correspondiente al compuesto puro de CeO_2, con ligeros cambios en el parámetro de celda de la misma, que se produce por la incorporación de cationes con un radio iónico algo diferente al catión original (Ce^{4+}).

El análisis del comportamiento de un material debe ser realizado teniendo en cuenta las interacciones que éste produce con el medio que le rodea. Los procesos de conducción iónica (O^{2-}) en los sólidos cristalinos a base de óxidos metálicos, requieren de temperaturas elevadas para vencer la energía de activación de los mismos. Debido a esta alta temperatura, los materiales son altamente sensibles a reaccionar con elementos del entorno en el que se

encuentran. En nuestro caso particular, se formará un equilibrio entre los iones de oxígeno del compuesto y el oxígeno del medio en el que el material está inmerso.

El análisis de los distintos equilibrios que tendrán lugar en el sistema, resulta determinante para poder identificar los procesos de conducción y poder relacionarlos con los resultados experimentales. A continuación se presentan los equilibrios y ecuaciones resultantes de la química de los defectos que pueden surgir en los materiales a base de CeO_2 dopado, y que serán los responsables de los distintos procesos de conducción. El desarrollo formal de los mismos será realizado bajo la notación de Kröger-Vink (Kröger, 1956 y 1958).

En general, la conductividad de cualquier especie química que presenta un material viene determinada por:

$$\sigma_i = z_i e [C]_i \mu_i \qquad \text{Ec. 1.5}$$

donde i representa a la especie química cargada que es transportada, $z_i \cdot e$ representa la carga que posee, $[C]_i$ representa la concentración de la misma y μ_i representa su movilidad (Gellings, 1997).

Cuando el material presenta conductividad de diferentes especies químicas, la conductividad total del mismo viene representada por la suma de todas ellas. En el caso particular de un conductor mixto, que presente conductividad iónica y conductividad electrónica, la conductividad total del mismo viene indicada por:

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_e \qquad \text{Ec. 1.6}$$

Los materiales que estudiamos en esta memoria son conductores iónicos en condiciones normales de presión parcial de oxígeno (pO_2 ~0,21 atm). Los procesos de conducción ocurren a alta temperatura, pues a temperatura ambiente la movilidad de sus portadores es muy pequeña. Estos procesos necesitan ser activados con la temperatura, lo que implica que se producirá un aumento de la conductividad a medida que la temperatura va aumentando. El proceso de conducción, térmicamente activado, como función de la temperatura de trabajo, viene expresado a través de la relación empírica de Arrhenius:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \qquad \text{Ec. 1.7}$$

donde σ_0 es el factor pre-exponencial, T es la temperatura absoluta, E_a es la energía de activación del proceso, y k es la constante de Boltzmann. La Ec. 1.7 sugiere la representación de $\ln(\sigma T)$ vs. $1/T$ para el análisis de la conductividad en función de la temperatura y para la

obtención de la energía de activación del proceso. La estructura de fluorita formada por el CeO_2 puro posee una conductividad iónica muy baja, y una fácil reducibilidad en condiciones de baja presión parcial de oxígeno (Mogensen, 2000), como sucede bajo la presencia del combustible. Esta reducción da lugar a la formación de defectos en la forma de Ce^{3+}, que producen un aumento de conductividad electrónica y una disminución de la estabilidad mecánica del material (Tuller, 1977 y 1981).

Para producir un aumento de la conductividad iónica en el CeO_2 (Ec. 1.5), se introducen vacantes de oxígeno mediante dopado con óxidos metálicos de cationes aliovalentes, de estados de oxidación inferiores al del Ce^{4+}. Esto produce la eliminación de una parte de los iones O^{2-} de la estructura, conservando así la neutralidad de la carga eléctrica total y produciendo, por tanto, una deficiencia aniónica de O^{2-} (vacantes). En nuestro caso particular, analizaremos lo que ocurre al introducir en las estructuras del CeO_2 diferentes proporciones de Praseodimio. En la notación de Kröger-Vink (Kröger, 1956), esquematizada en la Tabla 1.3, el proceso de introducción de este tipo de óxidos puede expresarse como:

$$Ln_2O_3 \xrightarrow{CeO_2} 2Ln'_{Ce} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O^{\ x} \qquad \text{Ec. 1.8}$$

Tipo de defecto	Símbolo	Comentario
Vacante en sitio O	V''_O	Anión divalente para MO_2 (M^{4+} y O^{2-})
Vacante en sitio M	V''_M	(´) = Carga negativa efectiva
Ion en sitio de la red	M^x_M, O^x_M	(^{x}) = sin carga
O^{2-} en sitio intersticial	$O^{\cdot}_i$	
Ln en sitio M	$Ln^{\cdot}_M$	Ln^{3+} en sitio de Ce^{4+}
Electrón libre	e´	
Hueco libre	$h^{\cdot}$	($^{\cdot}$) = Carga efectiva positiva

Tabla 1.3. Esquema de Notación de Kroger-Vink para defectos puntuales en sólidos.

En este formalismo se consideran neutras las cargas de los elementos que forman parte de la estructura inicial de CeO_2. De esta manera se considera que el Ce^{4+} y el O^{2-} en sus posiciones normales de la red tienen carga cero (Ce_{Ce}^x y O_O^x respectivamente). Así pues, el balance de carga de cada nuevo elemento introducido en ella, se realiza respecto a la carga de los elementos iniciales de la red. Por tanto, al introducir un óxido del tipo Ln_2O_3 en la estructura del CeO_2, el Ln^{3+} ocupa la posición del Ce^{4+}, lo que puede ser expresado como la introducción de un ion con carga negativa (Ln_{Ce}´) respecto a la carga que corresponde a dicha

posición. La presencia de dos cationes del tipo Ln^{3+} obliga a la eliminación de un anión de oxígeno de la estructura, o lo que es lo mismo, a la creación de un sitio "vacante de oxígeno" en ella ($V_O^{\bullet\bullet}$), con carga efectiva positiva.

El aumento de la concentración de vacantes de oxígeno significa un aumento de portadores iónicos y, como consecuencia, un posible aumento de la conductividad iónica de O^{2-}. En condiciones de presiones reductoras o moderadamente reductoras (pO_2< 0,21 atm), el equilibrio entre el oxígeno del medio y el del propio material puede ser expresado como:

$$O_O^{\ x} + 2Ce_{Ce}^{\ x} \Leftrightarrow \frac{1}{2}O_2(gas) + V_O^{\bullet\bullet} + 2Ce'_{Ce} \qquad \text{Ec. 1.9}$$

En esta ecuación se ha asumido implícitamente que los electrones procedentes de la transformación del O^{2-} en O_2 son consumidos totalmente en el proceso de reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} (Steele, 2000; Mogensen, 2000). La cantidad de dopante trivalente introducido en el material produce cambios en las concentraciones de las distintas especies a tener en consideración.

Si suponemos que no se producen interacciones entre los diferentes defectos (en primera aproximación, válido para pequeñas concentraciones de los mismos), la ley de acción de masas para esta reacción puede expresarse como:

$$K_R = \frac{\left[V_O^{\bullet\bullet}\right]\left[Ce'_{Ce}\right]^2 pO_2^{\ 1/2}}{\left[O_O^{\ x}\right]\left[Ce_{Ce}^{\ x}\right]^2} \qquad \text{Ec. 1.10}$$

donde K_R es la constante de equilibrio de la reacción; $[V_O^{\bullet\bullet}]$ representa la concentración de vacantes de oxígeno; $[Ce_{Ce}']$ y $[Ce_{Ce}^x]$ las concentraciones de Ce^{3+} y Ce^{4+}, respectivamente; $[O_O^{\ x}]$ la concentración de oxígeno en su posición natural de la red y pO_2 representa la presión parcial de oxígeno.

Por otro lado, teniendo en cuenta que $K_R(T)=exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)$ y $\Delta G_0=\Delta H_R-T\Delta S_R$:

$$K_R(T) = \exp\left(\frac{\Delta S_R}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_R}{RT}\right) \qquad \text{Ec. 1.11}$$

donde ΔS_R y ΔH_R corresponden con la entropía y la entalpía de reducción respectivamente. El equilibrio de la Ec. 1.9, produce vacantes de oxígeno en el material para presiones reductoras (pO_2<0,21 atm), lo que genera electrones que son consumidos en el proceso de reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} según la ecuación:

$$2Ce_{Ce}^{x} + 2e' \rightarrow 2Ce'_{Ce} \qquad \text{Ec. 1.12}$$

Este proceso tiene como consecuencia la coexistencia en el material de las especies de Ce_{Ce}^{x} y Ce_{Ce}', que son las responsables de una conductividad electrónica tipo-n, debido a un mecanismo de salto de los electrones (“hopping”) desde el Ce_{Ce}' hacia el Ce_{Ce}^{x} (Blumenthal, 1970 y 1974; Tuller, 1977 y 1981; Naik, 1978; Cales, 1984; Navarro, 1997). Este fenómeno puede ser visualizado como un movimiento neto de las especies de Ce_{Ce}' a lo largo de la estructura, por lo que se considera que dicha especie es la portadora de la carga electrónica (“polarón”).

El principio de conservación de la carga eléctrica, aplicado a las especies relevantes del proceso, puede ser expresado según:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Ce'_{Ce}] + [Ln'_{Ce}] \qquad \text{Ec. 1.13}$$

Por otro lado, la creación de vacantes de oxígeno en la solución sólida de la ceria dopada con cationes trivalentes, $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2-\delta}$, puede ser expresada como una pérdida en la estequiometría de la misma donde *x* representa la concentración (fracción molar) de dopante trivalente y δ representa la pérdida de estequiometría.

Según la Ec. 1.8, las vacantes de oxígeno creadas por la introducción del Ln^{3+} están directamente relacionadas con la concentración de Ln^{3+} introducido según:

$$[V_O^{\bullet\bullet}]_1 = \frac{[Ln']}{2} = \frac{4}{v_0}\frac{x}{2} \qquad \text{Ec. 1.14}$$

donde v_0 representa el volumen de la celda unidad y se ha introducido para emplear unidades de concentración adecuadas (m^{-3}), y el factor 4 expresa el número de cationes por celda unidad.

A su vez, las vacantes de oxígeno creadas en el equilibrio de la Ec. 1.9 nos indican la pérdida de estequiometría que sufre el compuesto en condiciones reductoras:

$$[V_O^{\bullet\bullet}]_2 = \frac{4}{v_0}\delta \qquad \text{Ec. 1.15}$$

Resaltar, obviamente, que las vacantes de oxígeno presentes en el material son consecuencia de los dos procesos que acaban de ser citados ($[V_O^{\bullet\bullet}]=[V_O^{\bullet\bullet}]_1+[V_O^{\bullet\bullet}]_2$). Además, la concentración de Ce_{Ce}' como consecuencia de la formación de vacantes de oxígeno (Ec. 1.9) es igual al doble de la concentración de las vacantes creadas en dicha reacción:

$$[Ce'_{Ce}] = n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]_2 = \frac{4}{v_0}\cdot 2\delta \qquad \text{Ec. 1.16}$$

Sustituyendo las Ecs. 1.14-16 en la Ec. 1.13, la condición de electroneutralidad queda resumida en:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{4}{v_0}\left(\delta + \frac{x}{2}\right) \qquad \text{Ec. 1.17}$$

Y las concentraciones de Ce^{4+} y O^{2-} se pueden expresar como:

$$[Ce_{Ce}{}^{X}] = \frac{4}{v_0}(1 - x - 2\delta) \qquad \text{Ec. 1.18}$$

$$[O_O{}^{X}] = \frac{4}{v_0}\left(2 - \frac{x}{2} - \delta\right) \qquad \text{Ec. 1.19}$$

Con las Ecs. 1.16-19 tenemos expresadas las concentraciones de las especies más relevantes en función del cambio de estequiometría que sufre el compuesto (δ). Estos cambios de estequiometría pueden dar lugar a variaciones en la conductividad electrónica e iónica de los materiales (Ec. 1.5) como función de la presión parcial de oxígeno, según:

$$\sigma_n(pO_2,T) = 2e\frac{4}{v_0}\delta(pO_2,T)\mu_n(pO_2,T) \qquad \text{Ec. 1.20}$$

$$\sigma_i(pO_2,T) = 2e\frac{4}{v_0}\left[\delta(pO_2,T) + \frac{x}{2}\right]\mu_i(pO_2,T) \qquad \text{Ec. 1.21}$$

Además, la variación en la movilidad de las distintas especies portadoras de la carga también podría producir cambios en los diferentes tipos de conductividad. Usando las Ecs. 1.16-19, la Ec. 1.10 puede expresarse como:

$$K_R(T) = \frac{4\delta^2\left(\delta + \frac{x}{2}\right)pO_2{}^{1/2}}{\left(2 - \frac{x}{2} - \delta\right)(1 - x - 2\delta)^2} \qquad \text{Ec. 1.22}$$

Esta ecuación general se ha obtenido sin ninguna aproximación concerniente a la dependencia de δ con pO_2 en los casos limitantes. Por lo tanto, es válida para explicar el proceso de reducción, en todo el rango de presiones parciales de oxígeno en el que no se produzcan interacciones entre los diferentes tipos de defectos (suposición utilizada en la obtención de la Ec. 1.10). En ocasiones suele hacerse la aproximación de considerar que el

denominador de la Ec. 1.22 es una constante (cuando las variaciones de δ son pequeñas), por lo que muchas veces es introducido dentro de la constante de equilibrio.

1.7.2.1. Condiciones poco reductoras.

En la zona de dominio electrolítico, la concentración de vacantes producidas por la introducción del Ln^{3+} ($[V_O^{\bullet\bullet}]_1$) es mucho mayor que la correspondiente al proceso de reducción del oxígeno ($[V_O^{\bullet\bullet}]_2$), esto es δ<<x, y la Ec. 1.22 puede expresarse como:

$$\delta = \left(\frac{K_R(2-x/2)}{2x} \right)^{1/2} (1-x)\cdot pO_2^{-1/4} = K_R'\cdot pO_2^{-1/4} \qquad \text{Ec. 1.23}$$

Es decir, para la zona poco reductora (pO_2 no muy bajas), obtenemos una dependencia en forma potencial con un coeficiente de (-1/4) para el cambio de estequiometría en función de la presión parcial de oxígeno. Esta dependencia no se cumple cuando la pO_2 disminuye apreciablemente y la reacción de reducción del Ce^{4+}/Ce^{3+} empieza a ser importante. Además, en la zona de dominio electrolítico suele considerarse que la movilidad de las vacantes de oxígeno es constante y, por tanto, que la conductividad iónica no sufre grandes alteraciones con la presión parcial de oxígeno (Ec. 1.21). Si se considera que la movilidad de los portadores electrónicos también es constante, despreciando la interacción entre los defectos, las Ecs. 1.20 y 1.23 nos indican que la conductividad electrónica sufre una variación del tipo $\sigma_n \sim pO_2^{-1/4}$. Así pues, en la zona de dominio electrolítico las conductividades electrónica e iónica pueden expresarse, respectivamente, como:

$$\sigma_n(pO_2,T) = 2e\frac{4}{v_0}\mu_n(T)\left(\frac{K_R(T)(2-x/2)}{2x} \right)(1-x)\,pO_2^{-1/4} = \sigma_n^{\,0}(T)\cdot pO_2^{-1/4} \qquad \text{Ec. 1.24}$$

$$\sigma_i(pO_2,T) = 2e\frac{4}{v_0}\frac{x}{2}\mu_i(T) = \sigma_i(T) \qquad \text{Ec. 1.25}$$

1.7.2.2. Condiciones muy reductoras.

Para condiciones de pO_2 muy reductoras, en las que se puede considerar que la concentración de las vacantes creadas por la reacción del oxígeno es mucho mayor que la correspondiente a la introducción del Ln^{3+}, es decir δ>>x/2, pero son todavía pequeñas en comparación con la concentración de oxígeno y cerio iniciales (δ<<1), la Ec. 1.22 puede ser expresada como:

$$\delta = C(T)\,pO_2^{-1/6} \qquad \text{Ec. 1.26}$$

donde puede considerarse que el factor C(T) es aproximadamente constante para cada temperatura.

Debido a esta nueva dependencia potencial para el cambio de estequiometría, las conductividades electrónica e iónica pueden expresarse como:

$$\sigma_n(pO_2,T) = 2e\frac{4}{v_0}\mu_n(pO_2,T)\cdot C(T)\,pO_2^{-1/6} \qquad \text{Ec. 1.27}$$

$$\sigma_i(pO_2,T) = 2e\frac{4}{v_0}\frac{x}{2}\mu_i(pO_2,T) + 2e\frac{4}{v_0}\mu_i(pO_2,T)\cdot C(T)\,pO_2^{-1/6} \qquad \text{Ec. 1.28}$$

Estos comportamientos pueden desviarse apreciablemente de los generalmente asumidos para todo el rango de presiones parciales de oxígeno, en los que se suele considerar que la conductividad iónica permanece constante y que la conductividad electrónica sufre una variación potencial con un coeficiente de -1/4. Según se acaba de comprobar, esto sólo se cumple para la zona de pO_2 no muy reductora. A su vez, es de resaltar que en principio, si la movilidad de los portadores de carga no varía con la pO_2, las conductividades iónica y electrónica tendrían una dependencia potencial con la pO_2 con un coeficiente de -1/6, indicando esto la posibilidad de que la conductividad iónica no fuese constante. Además, cuando las deficiencias de oxígeno son muy altas, es posible que se produzcan interacciones entre distintos tipos de defectos que hagan variar todo este razonamiento y produzcan desviaciones del mismo.

1.7.2.3. Condiciones ligeramente oxidantes.

En el caso de presiones oxidantes (pO_2~0,21 atm), los materiales a base de ceria presentan una conductividad electrónica tipo p, producida por un mecanismo de conducción por huecos, creados en la siguiente reacción (Van Handel, 1974; Baker, 1977; Panhans, 1993):

$$\frac{1}{2}O_2(gas) + V_O^{\bullet\bullet} \Leftrightarrow O_O^{\,x} + 2h^{\bullet} \qquad \text{Ec. 1.29}$$

La constante de equilibrio para esta reacción viene descrita por:

$$K_R = \frac{[O_O^{\,x}][h^{\bullet}]^2}{[V_O^{\bullet\bullet}]\,pO_2^{1/2}} \qquad \text{Ec. 1.30}$$

Por lo que la concentración de huecos electrónicos puede ser expresada como función de la presión parcial de oxígeno según:

$$[h^{\bullet}] = \left(\frac{K_R [V_O^{\bullet\bullet}]}{[O_O^{\,x}]} \right)^{1/2} pO_2^{\,1/4} \qquad \text{Ec. 1.31}$$

En la zona moderadamente oxidante se puede considerar que $[V_O^{\bullet\bullet}]$ y $[O_O^{\,x}]$ son aproximadamente constantes y vienen dominadas por la cantidad de dopante trivalente (x) (Ecs. 1.17 y 1.19). Así, la conductividad electrónica tipo p puede expresarse como:

$$\sigma_p(pO_2, T) = e\mu(T) \left(\frac{K_R(T) \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]}{[O_O^{\,x}]} \right)^{1/2} pO_2^{\,1/4} = \sigma_p^{\,0}(T) \cdot pO_2^{\,1/4} \qquad \text{Ec. 1.32}$$

Por tanto, el comportamiento de la conductividad electrónica tipo p, en condiciones moderadamente oxidantes, y como función de la presión parcial de oxígeno, sigue una ley potencial con un coeficiente de 1/4. La formación de electrones y huecos está gobernada por el equilibrio siguiente:

$$0 = e' + h^{\bullet}$$

$$K_o = [e'] \cdot [h^{\bullet}]$$

No analizaremos la zona de presiones parciales de oxígeno muy oxidantes (pO_2>>0,21 atm) ya que se aleja en gran medida de las condiciones de operación de las pilas de combustible y de las condiciones en las que se ha desarrollado este trabajo de investigación.

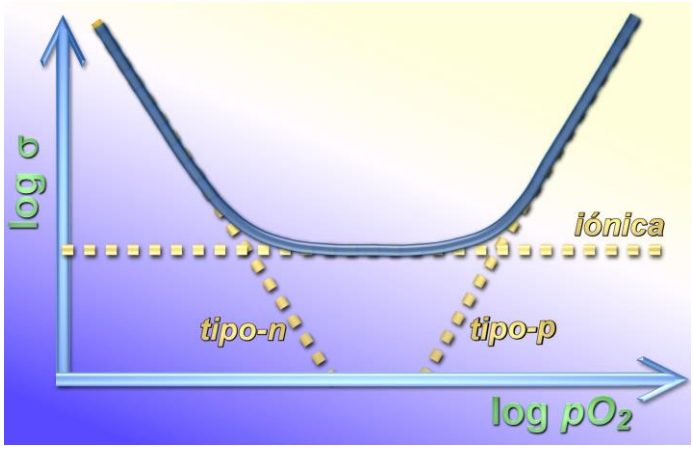


Fig. 1.9. Dependencia de la conductividad total en un conductor mixto.

1.7.2.4. Interacción de defectos.

El análisis realizado hasta el momento se ha basado en la suposición de que no se producen interacciones entre los diferentes tipos de defectos que se encuentran en el material.

Sin embargo, esta suposición sólo es real en determinadas condiciones, en las que la cantidad de defectos es lo suficientemente pequeña para que no interaccionen entre ellos.

En el caso de pO_2=0,21 atm, los defectos mayoritarios existentes en la red cristalina son los formados por la introducción del dopante trivalente Ln^{3+} (Ln_{Ce}'), y las vacantes de O^{2-} ($V_O^{\bullet\bullet}$) generadas tras la introducción de los primeros. Cuando la cantidad de dopante trivalente es muy elevada, se generan muchas vacantes de oxígeno en la estructura cristalina y, como consecuencia, puede producirse una interacción de tipo electrostático entre estas dos especies cargadas con signos opuestos, que tiene como resultado la formación de un nuevo defecto asociado del tipo siguiente (Wang, 1981a y 1981b; Kilner, 2000):

$$Ln_{Ce}' + V_0^{\bullet\bullet} = (Ln_{Ce}' \bullet V_0^{\bullet\bullet})^{\bullet} \qquad \text{Ec. 1.33}$$

Este nuevo defecto produce un bloqueo en el movimiento de las vacantes de oxígeno que forman parte de él, y tiene como consecuencia un aumento en la energía de activación y una disminución de la conductividad iónica. Generalmente, este fenómeno es más apreciable a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas ya se ha vencido la barrera de disociación de los defectos, y todas las vacantes de oxígeno pueden considerarse como libres, y que participan pues, en el proceso de conducción iónica. Por tanto, es necesario considerar estas dos situaciones bien distintas que van a afectar al proceso de conducción a alta y baja temperatura (Wang, 1981a y 1981b; Butler, 1983; Catlow, 1983; Faber, 1989). La energía de activación del proceso de conducción a baja temperatura no será sólo la energía necesaria para activar la movilidad de las vacantes libres, sino que también será empleada en la ruptura o disociación de los defectos ($Ln_{Ce}' \cdot V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$. Esto puede expresarse como:

$$E_{aLT} = \Delta H_m + \Delta H_a \qquad \text{Ec. 1.34}$$

donde E_{aLT} representa la energía de activación del proceso de conducción a baja temperatura, ΔH_m representa la entalpía de migración de los iones O^{2-} y ΔH_a representa la entalpía de asociación de los defectos indicados. Según lo anteriormente mencionado, en la zona de altas temperaturas puede considerarse que todos los defectos se encuentran disociados y que todas las vacantes participan en el proceso de conducción. Así pues, la energía de activación a alta temperatura coincidirá con la entalpía de migración iónica, según:

$$E_{aHT} = \Delta H_m \qquad \text{Ec. 1.35}$$

Estos dos tipos de comportamientos hacen que la representación de Arrhenius de ln(σT) vs 1/T no tenga una relación lineal en todo el rango de temperaturas, sino que se puede

descomponer en dos comportamientos lineales caracterizados por distintas energías de activación, uno a alta y otro a baja temperatura. El cálculo de la entalpía de migración iónica puede obtenerse directamente de la pendiente de la representación de Arrhenius a alta temperatura (Ec. 1.7), mientras que la entalpía de asociación de defectos puede obtenerse a partir de la diferencia de las pendientes de los procesos de baja y alta temperatura respectivamente:

$$\Delta H_a = E_{aLT} - E_{aHT} \qquad \text{Ec. 1.36}$$

Para el caso de pO_2<0,21 atm, puede surgir otro tipo de defectos que provienen del proceso de reducción del material, y que nuevamente vuelven a alejarnos de las condiciones ideales. Como indica la Ec. 1.22, el descenso de la pO_2 produce el aumento de la pérdida de estequiometría δ, que se traduce en un aumento de $[V_O^{\bullet\bullet}]$ y $[Ce_{Ce}']$ (Ec. 1.16-17). Al igual que en el caso anterior, este aumento de especies químicas con cargas opuestas puede producir asociación de defectos del tipo $(Ce_{Ce}' \cdot V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$, para valores elevados de deficiencia de oxígeno (Butler, 1983; Catlow, 1983; Minervini, 1999). Estas posibles asociaciones de defectos pueden hacer que se produzca una desviación del proceso ideal de no interacción entre los diferentes defectos, utilizado para la obtención de la Ec. 1.22 (Schneider, 1997; Abrantes, 2003).

1.7.2.5. Modelo de Brick Layer.

El Modelo de Brick Layer ha sido propuesto para explicar el transporte general a lo largo de los materiales cerámicos policristalinos (Van Dijk, 1981; Maier, 1995; Fleig, 1998; Waser, 2000), identificando los diferentes tipos de transporte a través del grano y del límite de grano. Este modelo permite relacionar los efectos microestructurales con la resistencia asociada al proceso global, lo que es crucial para poder discriminar entre los efectos producidos por el propio proceso de conducción y por otros factores, asociados principalmente con el tamaño de grano y el espesor del límite de grano (Abrantes, 2000). Sin embargo, se han encontrado limitaciones a este modelo basadas principalmente en distribuciones inhomogéneas de tamaños de grano, aglomeraciones de granos, diferentes tipos de límite de grano o “contactos imperfectos” entre granos (Fleig, 1998 y 2000). El uso de la técnica de espectroscopía de impedancia compleja (EIS) y el de modelos, como el de Brick Layer, permiten relacionar las propiedades estructurales y eléctricas de un material

En la Fig. 1.10 se presenta de forma esquemática la microestructura de una muestra cerámica densa real (A) y de una idealización de la misma (B), con dos electrodos simétricos aplicando un campo eléctrico sobre ella.

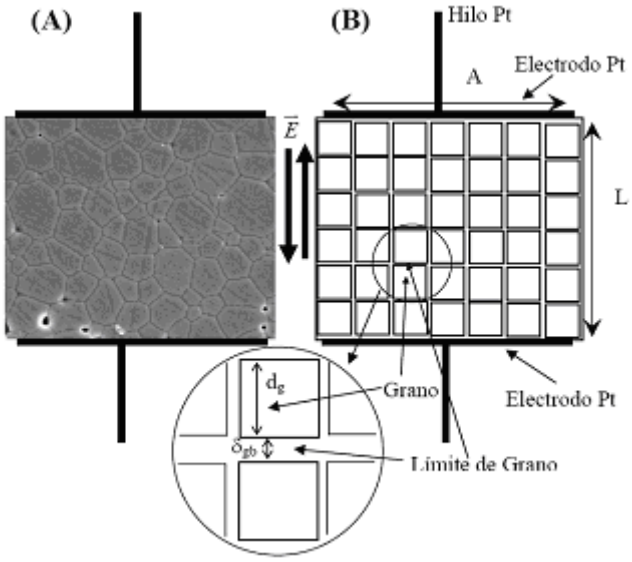


Fig. 1.10. Esquema del modelo de Brick Layer de una muestra policristalina densa.

Esta idealización de la muestra cerámica policristalina recibe el nombre de "Modelo de Brick Layer", y se basa en la asunción de que la muestra consiste en granos cúbicos idénticos, que están orientados de forma paralela a los electrodos que suministran el campo eléctrico (Van Dijk, 1981; Maier, 1995; Fleig, 1998; Waser, 2000). Las contribuciones específicas a la conductividad de la carga, así como a la permitividad dieléctrica son atribuidas a cada uno de los siguientes elementos del sistema:

• Interfase con los electrodos, atribuida a la zona de interfase entre el metal y el material cerámico.

• Región de la frontera de grano, atribuida a la zona entre granos del material (grain boundary).

• Región del propio interior de grano del material policristalino (bulk).

En general, pueden presentarse desviaciones del "modelo ideal" si las muestras cerámicas presentan una porosidad apreciable, segregaciones de fase en puntos triples o inhomogeneidades en la distribución de tamaños de grano, ya que estos fenómenos podrían dar lugar a distorsiones en el diagrama de impedancias (Fleig, 1998, 1999, 2000 y 2002).

En los materiales cerámicos a base de ceria, en la región de bajas temperaturas, las fronteras de grano suelen ser altamente resistivas al movimiento de los portadores de carga iónica. Esto da lugar a que la conductividad de límite de grano sea incluso hasta dos órdenes de magnitud inferior a la del grano. Aunque en muchas ocasiones se ha tratado de atribuir el efecto altamente bloqueante de la frontera de grano a segregaciones de impurezas de SiO_2 en la misma (Bauerle, 1969; Beekmans, 1976; Mecartney, 1987; Hughes, 1989; Badwal, 1990, 1994 y 1995), diferentes medidas en muestras con alta pureza dieron lugar a valores de conductividad todavía dos órdenes de magnitud inferiores a los del grano (Ioffe, 1975; Verkerk, 1982; Aoki, 1996; Guo 2001 y 2003), indicando que deben existir causas adicionales para explicar esta conductividad tan baja. Atendiendo a la Fig. 1.10, la resistencia atribuida al proceso de conducción del grano se puede expresar como:

$$R_B = \rho_B \cdot \frac{L_B}{A_B} \qquad \text{Ec. 1.37}$$

donde ρ_B es la resistividad del proceso de conducción del bulk, L_B es el espesor atribuido a la suma de todos los granos del material y A_B es el área efectiva de todos los granos. En una aproximación bastante realista se puede asumir que la suma de todos los espesores de los granos del material es igual al espesor total de la muestra ($L_B \approx L$), mientras que el área efectiva sobre la que es aplicado el campo eléctrico coincide con el área de los electrodos ($A_B \approx A$). Así pues, la conductividad del proceso del grano puede expresarse como:

$$\sigma_B = \frac{L}{A}\frac{1}{R_B} \qquad \text{Ec. 1.38}$$

donde L es el espesor de la muestra y A el área de los electrodos. De la misma manera, el proceso capacitivo total asociado a la conducción en el grano viene indicado por:

$$C_B = \varepsilon_{rB}\varepsilon_0 \frac{A}{L} \qquad \text{Ec. 1.39}$$

Haciendo un análisis similar para el límite de grano (Fig. 1.10), la resistencia total atribuida a la contribución de todos ellos, se puede expresar según:

$$R_{GB} = \rho_{GB} \frac{L_{GB}}{A_{GB}} \qquad \text{Ec. 1.40}$$

El espesor efectivo de todos los límites de grano (L_{GB}) puede ser considerado como:

$$L_{GB} = N_{GB} \cdot \delta_{GB} \qquad \text{Ec. 1.41}$$

donde N_{GB} es el número total de límites de grano en la muestra y δ_{GB} es el espesor medio de un límite de grano individual. El número total de límites de grano a lo largo de la muestra es prácticamente igual al número de granos y puede expresarse en función del tamaño de grano medio (d_g) y del espesor de la muestra (Fig. 1.10) según:

$$N_{GB} \cong N_G \approx \frac{L}{d_g} \qquad \text{Ec. 1.42}$$

Así pues, sustituyendo las Ecs. 1.41-42 en la Ec. 1.40, la conductividad del límite de grano viene expresada en función del tamaño de grano medio y del espesor medio de límite de grano según:

$$\sigma_{GB} = \frac{1}{R_{GB}} \frac{L}{A} \frac{\delta_{GB}}{d_g} \qquad \text{Ec. 1.43}$$

La Ec. 1.43 nos indica que la conductividad del límite de grano no puede ser obtenida directamente a partir de la resistencia total de límite de grano y de las dimensiones de la muestra (espesor L y área de los electrodos A), ya que existe una dependencia con la microestructura para el valor de resistencia (es decir, con el espesor medio del límite de grano y con el tamaño de grano medio). Esto nos indica que para muestras con igual naturaleza de conducción (misma σ_{GB}), la resistencia de límite de grano aumentará a medida que el tamaño de grano disminuye. Por tanto, la comparación entre las resistencias de dos muestras diferentes no será un buen indicativo para el análisis de la conductividad del límite de grano, debido a que es posible que al tener distintos tamaños de grano, sean éstos los que producen variaciones en la resistencia, y que no sean debidos realmente a cambios en la conductividad. Asimismo, la Ec. 1.43 expresa la dificultad en la obtención de la conductividad del límite de grano, debido a que, aunque generalmente el tamaño de grano medio puede ser fácilmente determinado mediante medidas de SEM, el espesor medio del límite de grano es una magnitud muy difícil de medir experimentalmente. Según el mismo razonamiento seguido anteriormente, el proceso capacitivo asociado al límite de grano puede expresarse como:

$$C_{GB} = \varepsilon_{rGB} \varepsilon_0 \frac{A}{L_{GB}} \qquad \text{Ec. 1.44}$$

Sustituyendo nuevamente las Ecs. 1.41 y 1.42 en la Ec. 1.44, llegamos a una expresión para la capacidad del límite de grano en función del tamaño de grano medio y del espesor medio del límite de grano:

$$C_{GB} = \varepsilon_{rGB}\varepsilon_0 \frac{A}{L}\frac{d_g}{\delta_{GB}} \qquad \text{Ec. 1.45}$$

Combinando las Ecs. 1.43 y 1.44, la conductividad de límite de grano puede ser expresada como:

$$\sigma_{GB} = \frac{1}{R_{GB} \cdot C_{GB}} \varepsilon_0 \varepsilon_{rGB} \qquad \text{Ec. 1.46}$$

Y asumiendo que la permitividad del grano es aproximadamente igual a la del límite de grano ($\varepsilon_{rGB} = \varepsilon_r$), y según la definición para la frecuencia de relajación del proceso de conducción de límite de grano, indicada por:

$$\omega_{GB} = 2\pi f_{GB} = \frac{1}{R_{GB} \cdot C_{GB}} \qquad \text{Ec. 1.47}$$

La conductividad del límite de grano puede ser expresada en función de la frecuencia de relajación y de la permitividad del material según:

$$\sigma_{GB} = 2\pi f_{GB} \varepsilon_r \varepsilon_0 \qquad \text{Ec. 1.48}$$

donde la permitividad del material puede obtenerse a partir de los valores de capacidad del bulk, del espesor de la muestra y el área de los electrodos utilizando la Ec. 1.39. Según se puede ver en las Ec. 1.43 y 1.45, los factores microestructurales (d_g, δ_{GB}) y los factores geométricos de la muestra (A, L), ejercen efectos opuestos sobre la capacidad y la resistencia de límite de grano. Debido a esto, la frecuencia de relajación (Ec. 1.47) del proceso de límite de grano será independiente de las dimensiones microestructurales. Por tanto, la Ec. 1.48 nos proporciona una herramienta muy potente para la obtención de la conductividad de límite de grano a partir de la frecuencia de relajación del proceso, y que resulta independiente de las consideraciones microestructurales (tamaño de grano y espesor de límite de grano) y únicamente dependiente de la naturaleza del propio proceso de conducción (Pérez-Coll, 2003). Esto nos permitirá comparar los resultados obtenidos para muestras con diferentes valores de tamaño de grano y espesor de límite de grano, ya que dichos resultados no dependerán de estos últimos.

Una información adicional acerca del proceso de conducción puede ser extraída a partir de la estimación del espesor medio del límite de grano (Pérez-Coll, 2005), que se obtiene mediante la combinación de las Ecs. 1.43 y 1.46 según:

$$\delta_{GB} = \frac{A}{L}\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{C_{GB}} d_g \qquad \text{Ec. 1.49}$$

El transporte de carga neto a lo largo del material se verá afectado de manera directa por cada una de las dos contribuciones que acabamos de analizar, por lo que la resistencia total del material se puede expresar como:

$$R_T = R_B + R_{GB} \qquad \text{Ec. 1.50}$$

Así pues, para una muestra cilíndrica de espesor L, y con un campo eléctrico aplicado sobre dos electrodos simétricos de superficie A en las caras planas de la muestra, se define la conductividad iónica total como:

$$\sigma_T = \frac{L}{A}\frac{1}{R_B + R_{GB}} \qquad \text{Ec. 1.51}$$

Según esto, el proceso de conducción iónica a lo largo del material dependerá de las contribuciones asociadas a los procesos de grano y límite de grano, de forma que cada una de ellas tendrá un valor determinante en el proceso de conducción total. Debido a esto, la optimización de ambos procesos resulta crucial para la posible utilización de este tipo de materiales como electrolitos sólidos en las SOFC.

1.7.3. Propiedades catalíticas de la ceria.

La ceria, bajo condiciones reductoras, se sabe que forma óxidos no estequiométricos de fórmula CeO_{2-x} donde $0<x<0,5$. La extensión de la reducción de la ceria y la formación de fases no estequiométricas se ha estudiado utilizando diversas técnicas de caracterización como son TPR, XRD y medidas magnéticas (Perrichon, 1994; Fornasiero, 1995; Kaspar, 2003; Poggio, 2011). La estructura fluorita se mantiene hasta 900K bajo atmósfera reductora, sin embargo, se observa que el parámetro de red aumenta al aumentar la temperatura indicando una expansión de la celda. Esta conclusión también se observa para medidas del coeficiente de expansión térmico y de volumen molar. El aumento en el parámetro de red se atribuye a la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+}. El radio del ion Ce^{3+} es mayor que el de Ce^{4+} y por ello la red se ensancha. Las fases no estequiométricas formadas durante el proceso de reducción pueden ser fácilmente reoxidadas a fase CeO_2 pura cuando se expone al aire o a condiciones ligeramente oxidantes. Sin embargo, la reversibilidad de dicho proceso decrece cuando la ceria se reduce a altas temperaturas. Así, cuando se reduce a 1100-1200K se detecta la formación de la fase cúbica Ce_2O_3. Es importante decir que la fase Ce_2O_3 se reoxida lentamente en aire en

comparación con las fases de parámetros expandidos de CeO_2 que se reoxidan a mayor velocidad. La reducción de la ceria a temperaturas superiores a 1273K da lugar a la formación de Ce_2O_3 hexagonal. Dicha fase es estable a temperatura ambiente y tiene la misma estructura que La_2O_3. La habilidad de los iones cerio de cambiar entre los estados de oxidación Ce^{4+} y Ce^{3+} depende de la presión parcial de oxígeno ambiental y se representa como:

$$CeO_2 \leftrightarrow CeO_{2-x} + x/2\ O_2$$

La cantidad de oxígeno liberado y consumido en dicha reacción es lo que se conoce como la capacidad de almacenamiento de oxígeno (oxygen storage capacity, OSC) de la ceria (Rao, 2003; Kaspar, 2003). Los óxidos que presentan OSC son útiles en una gran variedad de aplicaciones como por ejemplo; oxidaciones catalíticas selectivas o no selectivas (Narula, 1999a), materiales para pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs) (Larramendi, 2011), sensores (Mulhaupt, 1976), refrigeración criogénica (Jones, 1988), etcétera.

La combinación de las características estructurales de la ceria con su capacidad de almacenamiento/liberación de oxígeno es crucial en las reacciones catalíticas. La ceria puede ser empleada como portador de oxígeno cuando va acompañada de un metal de transición dando lugar a materiales con propiedades catalíticas únicas. Asimismo, también se cree que la ceria ayuda a preservar la superficie específica, la distribución del tamaño de poro y la actividad catalítica de los materiales en los que está presente. En esta línea, se han estudiado multitud de materiales basados en ceria entre los que destacan: CeO_2-ZrO_2, CeO_2-Al_2O_3, CuO/CeO_2-Al_2O_3, CeO_2-SiO_2, CeO_2-HfO_2, CeO_2-La_2O_3, Pd/CeO_2 y Au/CeO_2. Además, en los últimos años se han realizado esfuerzos en la síntesis de nanopartículas de ceria cuyas propiedades físico-químicas para diversas aplicaciones han resultado ser mejores que las que presentan las micropartículas de ceria.

La aplicación más importante de los materiales basados en ceria es en la catálisis de gases de escape en motores de combustión de vehículos. Los catalizadores de tres vías (TWC) se diseñan para convertir de manera simultánea los contaminantes de los gases de escape de los automóviles (hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno) en productos menos dañinos con el medio ambiente como son el dióxido de carbono, el agua y el nitrógeno. Los catalizadores TWC suelen contener Pt, Rh, Pd o combinaciones de los mismos dispersos en un soporte que tradicionalmente ha sido Al_2O_3 debido a su alta superficie específica y a su buena estabilidad térmica. La ceria y los materiales basados en la misma como CeO_2-ZrO_2 se han añadido posteriormente debido a la ya nombrada habilidad de

almacenadores de oxígeno (Trovarelli, 1996). Así, una función importante de la ceria en los TWCs es actuar como amortiguador de oxígeno ante las variaciones del ratio aire-combustible (Narula, 1996; Masui, 2000; Reddy, 2007). Los catalizadores TWC deben trabajar en unas condiciones determinadas de mezcla ratio aire/combustible para tener una alta eficiencia en la conversión y los materiales basados en ceria consiguen que la conversión sea alta en un mayor rango de dicho ratio. Además, la ceria mantiene la dispersión de los metales activos y proporciona estabilidad térmica a la fase Al_2O_3.

1.7.4. Propiedades redox de la ceria.

Las propiedades redox de la ceria se han estudiado mediante diferentes técnicas de caracterización. Sin embargo, la reducción de temperatura programada (TPR) es única para estudiar la dependencia del comportamiento reductor con la temperatura de los materiales basados en ceria. La reducción de la ceria ocurre esencialmente en dos etapas o intervalos de temperatura. La primera región se encuentra entre 573 y 873K y la segunda entre 973 y 1273K en función de las condiciones de síntesis utilizadas en su obtención. Estas dos regiones son características de la ceria y se atribuyen a la reducción superficial y másica respectivamente (Rao, 2003, Paz-Fiuza, 2010; Han, 2011; Arango-Díaz, 2014).

Se ha visto que la movilidad de los iones oxígeno superficiales de la ceria es mayor que la de otros óxidos convencionales como SiO_2, Al_2O_3, MgO y ZrO_2. Esas especies móviles superficiales se pueden eliminar fácilmente bajo atmósfera reductora dando lugar a CeO_{2-x}. Los iones Ce^{3+} forman defectos y la disolución sólida se electroneutraliza con la formación de vacantes de oxígeno (O^{2-}). La alta movilidad de los iones oxígeno de la superficie favorece la eliminación del oxígeno de red durante el proceso de reducción. De esta manera, los oxígenos superficiales son fácilmente eliminados durante la reducción a bajas temperaturas mientras que el oxígeno másico debe transportarse hasta la superficie antes de reducirse. Consecuentemente, la reducción de los oxígenos másicos ocurre a mayores temperaturas que los superficiales (Marrero-Jerez, 2013).

Otro aspecto importante a tener en cuenta es que el consumo de hidrógeno (o de otro agente reductor) en las regiones de bajas temperaturas aumenta con el área específica de la ceria. Generalmente se puede observar una correlación lineal entre el consumo de hidrógeno y el área específica. Una superficie de ceria con tamaños de cristalito pequeños suele contener iones O^{2-} en diferentes posiciones y con diferentes números de coordinación debido a

pequeñas imperfecciones morfológicas existentes en las superficies de los óxidos. La variedad y cantidad de dichos iones O^{2-} aumenta al aumentar el área específica.

1.7.4.1. Modelo de reducción de la ceria.

Se ha propuesto un modelo de reducción de la ceria basado en medidas de TPR y otras técnicas (Perrichon, 1994; Rao, 2003). Dicho modelo consiste en 4 pasos (Fig. 1.11):

1) Disociación de hidrógeno quimisorbido para formar grupos hidroxilo.

2) Formación de vacantes aniónicas y reducción de los Ce^{4+} vecinos.

3) Desorción de agua por recombinación de hidrógeno y grupos hidroxilo.

4) Difusión de vacantes aniónicas superficiales sobre la parte bulk o másica.

La reducción inicial es muy sensible al área superficial del material y la reducción bulk o másica empieza sólo cuando se ha completado totalmente la reducción de los sitios superficiales.

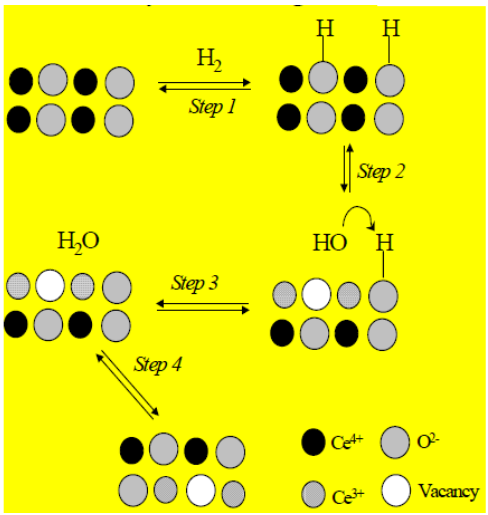


Fig. 1.11. Modelo de reducción de la CeO_2.

En aplicaciones de catalizadores de tres vías, la principal preocupación de los materiales basados en ceria es la estabilidad térmica a altas temperaturas. A temperaturas superiores a 900ºC la capacidad de almacenamiento de oxígeno de la ceria decrece fuertemente por envejecimiento térmico debido al crecimiento del tamaño de cristalito produciéndose una pérdida de superficie activa y una formación de fases secundarias como $GdAlO_3$ y/o $CeAlO_3$ (Zhang, 2002; Chockalingam, 2011; Venancio, 2011).

La incorporación de cationes aliovalentes en la estructura de la ceria mejora su estabilidad térmica y modifica sus propiedades físicas (densidad, conductividad iónica y

parámetros de red). Además, la estabilidad térmica y el comportamiento redox de la ceria se pueden mejorar con la incorporación de ZrO_2 (Larrondo, 2005; Wang, 2005; Moretti, 2011). Las soluciones sólidas CeO_2-ZrO_2 muestran mejor capacidad de almacenamiento de oxígeno y comportamiento reductor que la ceria pura. Las soluciones sólidas que presentan entre un 10 y un 50 mol% de ceria presentan estructura tetragonal mientras que las que poseen más de un 50 mol% de ceria muestra fase cúbica. La fase cúbica tiene mejores propiedades redox que las fases tetragonal o monoclínica (Rao, 2003).

Por otro lado, los materiales basados en ceria y óxidos de V, Mn, Ni, Co y Cu se han estudiado desde el punto de vista redox y catalítico. Existen diversos procesos catalíticos tales como steam reforming, adsorción oxidativa de NO, oxidación de CO y oxidación total de hidrocarburos que son promovidos por la presencia de iones de metales de transición en la estructura de la ceria. La interacción entre los iones de los metales de transición y la propia ceria es crucial para la actividad catalítica de los composites formados.

1.8. Antecedentes y motivación del trabajo.

En la actualidad, la incertidumbre por el agotamiento de las reservas de petróleo unido al creciente aumento de la población, ha llevado a gobiernos y grandes multinacionales a invertir grandes capitales de dinero en el desarrollo de nuevas tecnologías que nos permitan mantener el consumo energético que demanda nuestra sociedad desarrollada. Además, hay un creciente interés en la industria por la obtención de nuevos materiales con los que generar riqueza y grandes avances en casi todas las áreas del conocimiento. Para satisfacer esas necesidades, es crucial el desarrollo de dispositivos como las pilas de combustible y, por lo tanto, la optimización de la síntesis y las propiedades de los materiales que las forman.

Tradicionalmente, y debido a su buena estabilidad térmica, tanto en condiciones reductoras y oxidantes, y a su aceptable conductividad iónica en torno a los 1000ºC (temperatura de operación de las SOFCs), el material más utilizado como electrolito en las SOFCs ha sido el ZrO_2 dopado con Y_2O_3. Sin embargo, el uso de tan elevada temperatura conlleva una serie de desventajas como son un alto coste del resto de componentes del sistema y un envejecimiento prematuro de los mismos. Por tanto, la obtención de electrolitos con alta conductividad iónica a menores temperaturas de operación (en torno a 500-700ºC) se ha convertido en uno de los objetivos prioritarios para la aplicación a gran escala de la tecnología SOFC. Para conseguirlo, se requiere el desarrollo y estudio tanto de nuevos materiales que aumenten el rendimiento y el tiempo de vida de estos dispositivos así como optimizar o crear

nuevos métodos de síntesis que consigan mejorar las propiedades de los mismos y abaratar los costes de producción (Malavasi, 2010; Shao, 2012).

En este sentido, los materiales basados en CeO_2 han atraído gran interés en los últimos años debido a que poseen unos valores de conductividad iónica del orden de 1-2 veces superiores a los de la YSZ en ese rango de temperatura (Gerhardt-Anderson, 1981; Kilner, 1983; Eguchi, 1992; Maricle, 1992; Inaba, 1996; Christie, 1996; Hong, 1998; Huijsmans, 2001). Los materiales basados en ceria se han investigado concienzudamente para conocer sus propiedades mecánicas y estructurales, su comportamiento no estequiométrico y reductor, su capacidad de almacenamiento de oxígeno y su interacción con componentes metálicos. Dichos materiales muestran resultados prometedores en multitud de aplicaciones, tanto en pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) como en catálisis medioambiental, catálisis redox, oxidación de contaminantes orgánicos y en las reacciones de desplazamiento de vapor de agua. Además, los materiales basados en ceria tienen un papel fundamental en los catalizadores de 3 vías (Rao, 2003; Guo, 2006; Fuentes, 2009; Chockalingam, 2011, Arango-Díaz, 2014).

Para incrementar su conductividad y así poder aplicar el CeO_2 como electrolito en SOFC, es necesario doparlo con cantidades adecuadas de cationes aliovalentes. La sustitución parcial del Ce^{4+} por cationes del tipo Ln^{3+} produce un aumento de la conductividad iónica y mejora la estabilidad en condiciones reductoras (Bevan 1979, Steele, 2000; Mogensen, 2000; Yamamoto, 2000). Además, los materiales basados en ceria poseen un gran inconveniente como electrolito SOFC ya que presentan una reducción Ce^{4+}/Ce^{3+} y que se produce en ellos al disminuir la presión parcial de oxígeno. Esto puede ocasionar una disminución de la estabilidad mecánica e introducir una componente de conductividad electrónica que no es deseable para los materiales de electrolito (Blumenthal, 1970 y 1974; Tuller, 1977 y 1981; Naik, 1978; Cales, 1984). No obstante, los materiales que presentan comportamiento de conductor mixto podrían ser utilizados como electrodos en las pilas SOFC (Mogensen, 1994).

Otra desventaja que presentan los materiales basados en ceria es que, para obtener un alto grado de densificación, requieren elevadas temperaturas de sinterización (1500-1600ºC), lo cual suele producir un descenso de la estabilidad mecánica del material debido al aumento del tamaño de grano. No obstante, algunos investigadores han encontrado que la adición de pequeñas cantidades de óxidos metálicos, consigue reducir la temperatura de sinterización notablemente (Kleinlogel, 1999 y 2000; Lewis, 2000; Zhang, 2002a, 2003, 2004a, 2004b y 2005; Pérez-Coll, 2009), aumentando su estabilidad mecánica.

La química de defectos es la que explica el proceso de conducción de los materiales basados en ceria (Tuller, 1981; Kilner, 1981; Mogensen, 2000). La introducción de especies Ln^{3+} en el compuesto de CeO_2 puede producir diferentes tipos de defectos que determinarán el proceso de conducción (Atlas, 1968; Tuller, 1979; Kilner, 1982 y 1983). Así, en la actualidad, se asume que el proceso de compensación de carga tras la introducción de cationes del tipo Ln^{3+} en la estructura del CeO_2 viene mayoritariamente gobernado por la creación de vacantes de oxígeno (Vinokurov, 1969 y 1970; Steele, 1971; Faber, 1975; Mogensen, 2000).

Por tanto, el tipo de dopante y su cantidad afectan a la estructura del material y, como consecuencia, se modificarán sus propiedades, entres otras, las propiedades eléctricas, catalíticas y la temperatura de sinterización (Pérez-Coll, 2005; Kim, 2006; Nicholas, 2007; Ran, 2011). Se ha estudiado que la energía de activación del proceso de conducción del grano a baja temperatura es fuertemente dependiente de la concentración de dopante (Wang, 1981a y 1981b), produciéndose un claro aumento a medida que esta última aumenta. El proceso ha sido atribuido a un efecto de asociación de defectos del tipo $(Ln'_{Ce} \cdot V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$, cuya formación será menos favorable en condiciones diluidas (menor $[Ln_{Ce}']$). Así pues, el aumento de la energía de activación al aumentar la cantidad de dopante se relaciona con un aumento en la entalpía de asociación de los citados defectos.

Kilner (Kilner, 1982 y 1983) estudió el efecto de la introducción del catión dopante en la conductividad a través de la razón $R= r_{dopante}/r_{huesped}$ y concluyó que el valor debía ser mayor o igual que 1, ya que unos valores inferiores a 1 producirían un gran aumento en la energía de asociación de los defectos. En ese mismo sentido Kim (Kim, 1989) indicó que los mayores valores de conductividad se obtendrían para los dopantes que no produjeran tensiones en la estructura, es decir, para aquellos que tuviesen el radio iónico más próximos a r_c. Así, los iones más adecuados para dopar la fase CeO_2 han resultado ser Gd^{3+} y Sm^{3+}.

Otro aspecto que ha creado una gran controversia, es el relacionado con el proceso de reducción de Ce^{+4}/Ce^{+3} cuando los materiales son dopados con diversos tipos y cantidades de cationes trivalentes. Aunque la idea general es que la adición de óxidos del tipo Ln_2O_3 produce un aumento de la estabilidad ante ambientes reductores (Zachau- Christiansen, 1996; Mogensen, 2000; Yamamoto, 2000), muchos autores han indicado que la introducción de cationes trivalentes en la estructura del CeO_2 facilita la reducción (Schneider, 1997; Wang, 1997 y 1998; Kobayashi, 1999; Otake, 2003). Además, el proceso de reducción introduce una componente electrónica, que es perjudicial desde el punto de vista de la utilización de los

materiales como electrolitos (Blumenthal, 1974; Tuller, 1981; Cales, 1984; Lewis, 2000; Kleinlogel, 2000) pero que puede ser útil al aplicarla a materiales de electrodo.

1.9. Objetivos y Desarrollo del trabajo.

Este trabajo, desarrollado para superar la asignatura de "Trabajo Fin de Grado" de la titulación de "Ingeniería Química Industrial" tiene como objetivo la síntesis y caracterización de materiales basados en ceria (añadiendo Pr, Ni y/o Fe). Mediante el método de liofilización se consiguen bajas temperaturas de síntesis y materiales con tamaño de partícula submicrométricos (El-Himri, 2004; Marrero-López, 2005). Con el fin de estudiar las propiedades estructurales, microestructurales, electroquímicas y catalíticas (redox), los materiales han sido caracterizados por diversas técnicas de caracterización como son Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIS) y Reducción de Temperatura Programada con Hidrógeno (H_2-TPR). En este sentido, hay que destacar que la parte experimental de este trabajo (la preparación de las muestras y la caracterización de las mismas) se ha realizado en los laboratorios de la Unidad Departamental de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna.

El Trabajo Fin de Grado se presenta como un documento de memoria única dividida en 5 capítulos independientes (introducción, métodos experimentales, resultados y discusión, conclusiones y bibliografía), además del resumen inicial. El resumen y las conclusiones se han escrito también en inglés tal y como especifica la normativa del Trabajo Fin de Grado.

El primer capítulo aborda la introducción general al tema de las Pilas de Combustible, haciendo hincapié en las características propias de las Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFCs). A lo largo de este capítulo, se describen las propiedades y características más importantes de los materiales basados en ceria (CeO_2). Además, también se describen principios fundamentales que será necesario conocer para realizar la posterior discusión de los resultados. En particular, desarrollaremos la Química de defectos de los materiales basados en ceria y el modelo de Brick Layer.

En el segundo capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas. En primer lugar se describen detalladamente los métodos de síntesis existentes, la preparación de muestras y la caracterización estructural (DRX) y microestructural (SEM) de las mismas. Seguidamente, se expone la técnica de espectroscopía de impedancia compleja (EIS),

utilizada para la caracterización electroquímica de los materiales. Finalmente se abordan fundamentos catalíticos y se detalla la técnica de reducción de temperatura programada (H_2-TPR).

Siguiendo el artículo 1 apartado 3 del "Reglamento y normas de presentación de los trabajos de fin de grado" de la Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología de la Universidad de La Laguna, se ha de indicar en esta memoria que gran parte del contenido redactado en los capítulos 1 y 2 se ha obtenido de las tesis doctorales realizadas con anterioridad en el grupo de investigación al que he pertenecido durante la realización de este Trabajo Fin de Grado.

El capítulo 3 de Resultados y Discusión se subdivide en dos apartados, el 3.1 y el 3.2. En el apartado 3.1 se indican los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los compuestos basados en ceria y dopados con Pr mientras que el 3.2 se describe la síntesis y caracterización de los materiales basados en ceria y dopados con Ni y/o Fe. Es importante destacar que estos dos apartados mencionados (3.1 y 3.2) se inician con aspectos introductorios y referencias al estado del arte. Esto es así porque, aunque podrían haberse incluido en el capítulo de introducción, se han incluido en esa ubicación para favorecer el entendimiento de los resultados obtenidos y justificar la caracterización realizada.

Finalmente, los capítulos 4 y 5 corresponden a conclusiones y bibliografía, respectivamente.

CAPÍTULO 2

Métodos Experimentales

2. Métodos experimentales.

Este capítulo está dedicado a describir los métodos de síntesis utilizados en la preparación de los materiales cerámicos policristalinos así como las diferentes técnicas que se han llevado a cabo para la caracterización estructural, microestructural, electroquímica y catalítica de los mismos.

Los materiales cerámicos sintetizados en este trabajo fueron preparados principalmente por el método de la liofilización. Posteriormente, se utilizaron técnicas de estado sólido para caracterizar los materiales. Se utilizó la difracción de rayos X (DRX) para la identificación de fases y el análisis estructural. La microscopía electrónicas de barrido (SEM) para el estudio microestructural de las muestras. Finalmente, se realizó la caracterización electroquímica mediante espectroscopia de impedancia compleja (EIS) y catalítica mediante la reducción de temperatura programada de hidrógeno (H_2-TPR) para el estudio de las propiedades de los materiales cerámicos obtenidos.

Para reducir la temperatura de operación y como consecuencia, disminuir el coste de las SOFCs, es necesario el desarrollo de nuevos materiales (tanto de electrolito como de electrodo). Mejorar las técnicas de fabricación y optimizar las técnicas de síntesis de los polvos iniciales facilitaría la reducción de los costes de fabricación ya que ambas influyen directamente en las propiedades del material (Chockalingam, 2014). En este aspecto, los métodos de precursores (entre ellos el de liofilización) se caracterizan por conseguir una mezcla homogénea a escala atómica de los materiales de partida (El-Himri, 2004; Marrero-López, 2006; Amsif, 2009; Pérez-Coll, 2009; Marrero-López, 2011; Marrero-Jerez, 2014a). Esto evita problemas de bloqueo por difusión y asegura una menor temperatura de síntesis que redunda en mejores propiedades del material. Además, controlando la síntesis se pueden controlar el tamaño de partícula, la morfología y el área específica de las mismas llegando a producir nanomateriales que poseen propiedades diferentes que mejoran las aplicaciones cuando se los compara con los materiales de tamaño no nanométrico (Kang, 2009; Das, 2009; Larramendi, 2011).

Como se ha comentado previamente, este trabajo de investigación consiste en la síntesis y caracterización de materiales basados en CeO_2 con adiciones de Pr, Ni y/o Fe. Los materiales estudiados han sido diversos pero el proceso industrial necesario para una síntesis y caracterización general de los mismos que permita conocer si son aptos para su posible aplicación como material de pila de combustible SOFC se puede resumir en el diagrama 2.1.

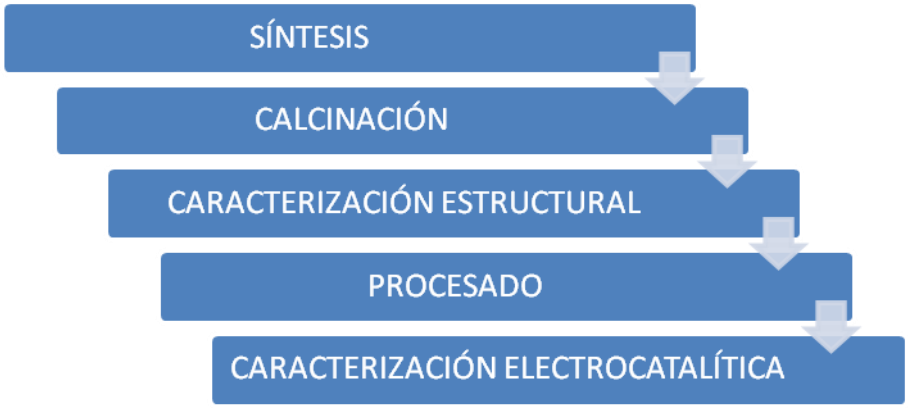


Diagrama. 2.1. Diagrama de flujo del proceso industrial de obtención y caracterización de materiales.

2.1. Síntesis de materiales policristalinos.

El método de síntesis más comúnmente utilizado en la Química del Estado Sólido es el método cerámico. En este método, los reactivos de partida se mezclan en las proporciones estequiométricas y se calcinan a alta temperatura, durante periodos de tiempo más o menos largos, para permitir la difusión de los reactivos y la completa reacción entre los mismos. La reacción en estado sólido depende, entre otros, de los siguientes factores: temperatura, tiempo de reacción y naturaleza de las especies reaccionantes. La temperatura es uno de los factores determinantes en las reacciones de estado sólido, la difusión y el transporte de las diferentes especies que intervienen en la reacción se favorece a mayor temperatura. Por otro lado, hay especies que difunden mucho más lentas que otras, por lo que el tiempo de reacción es otro de los factores a tener en cuenta. Debido a las altas temperaturas de síntesis en el método cerámico y la dificultad para obtener determinados compuestos que son inestables a alta temperatura, durante las últimas décadas han surgido nuevos métodos de síntesis basados en precursores (Rao, 1986; Moulson, 1989; Gorte, 2009; Shao, 2012; Marrero-Jerez, 2013). En estos métodos, la reacción en estado sólido no está tan limitada por la difusión, ya que las diferentes especies reaccionantes están íntimamente mezcladas a escala atómica en el precursor. Existen numerosos métodos para sintetizar materiales en Química del Estado Sólido, a continuación se describen algunos de los más utilizados:

2.1.1. Método cerámico.

El método de síntesis cerámico, como se ha comentado anteriormente, consiste en la reacción en estado sólido de los reactivos de partida a elevadas temperaturas y durante un tiempo de síntesis relativamente largo. Este método de síntesis tiene una serie de inconvenientes entre los que cabe destacar:

a) Problemas de difusión. Si los reactivos de partida están formados por granos excesivamente grandes y no funden durante el proceso de síntesis, la distancia a recorrer por las diferentes especies será relativamente alta. La reacción entre los reactivos tendrá primero lugar en las fronteras de los granos que están en contacto (Fig. 2.1a) y luego progresará por difusión al interior de los mismos (Fig. 2.1b). La distancia que deben recorrer los reactivos es cada vez mayor a medida que crece la interfase (Fig. 2.1c) al ir penetrando en el grano, por lo que la velocidad de reacción se verá frenada. Sin embargo, mediante moliendas intermedias durante las diferentes etapas de calentamiento puede acelerarse la reacción. Todo esto provoca que la reacción venga limitada por la difusión de las especies reaccionantes. Para que la reacción transcurra a una velocidad mayor se necesitan temperaturas más elevadas para favorecer la difusión, incluso en estas condiciones se necesitan periodos de tiempo largos, debido a las grandes distancias que deben recorrer los reactivos (Ruiz-Morales, 2008).

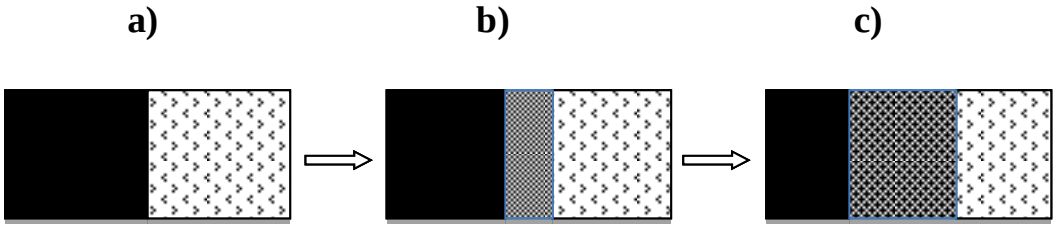


Fig. 2.1. Reacción en estado sólido por método cerámico.

b) Fases inhomogéneas. Otro inconveniente del método cerámico es la dificultad de obtener, en ocasiones, compuestos monofásicos debido a la reacción incompleta de las especies reactantes (Fig. 2.1c) por la lenta difusividad en estado sólido.

c) Tamaño de grano grande. Por último, la alta temperatura de síntesis necesaria en el método cerámico, provoca que los granos de reactivo se unan entre sí, obteniéndose un material con tamaño de grano relativamente grande y formas irregulares, que en ocasiones son perjudiciales para las diferentes propiedades del material (reactividad y estabilidad mecánica). El tamaño de grano cerámico después de la síntesis puede ser reducido mediante técnicas mecánicas con un molino de bolas (*ball-milling*). No obstante, el uso de estas técnicas mecánicas puede introducir impurezas provenientes de las bolas o del propio recipiente utilizado en la molienda. Estas impurezas normalmente no son detectables mediante técnicas elementales como DRX ya que son minoritarias o amorfas como es el caso de la sílice. Además, estas impurezas pueden afectar a otras propiedades físicas del material cerámico, como es el caso de la conductividad (Martin, 2003).

2.1.2. Métodos de precursores.

La utilización de estos métodos persigue evitar las limitaciones del método cerámico y obtener nuevos materiales que no es posible obtener por dicho método (Shao, 2012). Con este objetivo han aparecido métodos alternativos de síntesis basados en precursores, entre los que cabe destacar: los métodos de liofilización (El-Himri, 2004), spray-pirólisis (Fukui, 2003), combustión (Aruna, 1998; Ringuede, 2001; Paz-Fiuza, 2010; Wu, 2012), sol-gel, coprecipitación (Ding, 2012), gel-precipitación (Marinsek, 2000), solución buffer (Li, 2001), hidrotermal, solvotermal, etc.

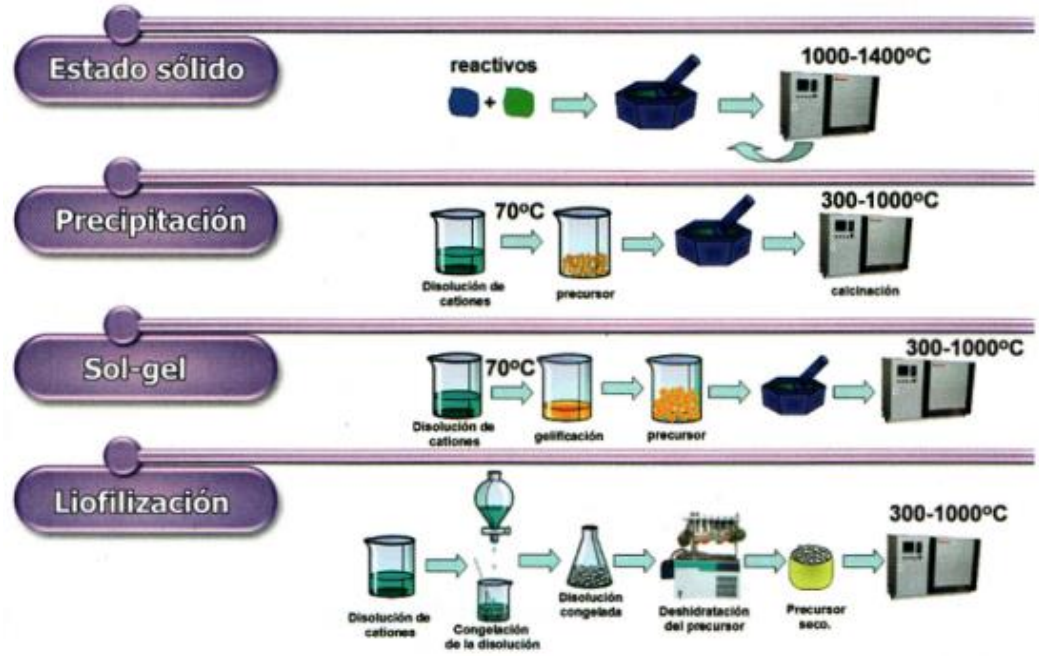


Fig. 2.2. Algunos métodos de síntesis utilizados en la preparación de materiales cerámicos.

En estos métodos, la reacción en estado sólido no está tan limitada por la difusión, ya que las diferentes especies reaccionantes están íntimamente mezcladas a escala atómica en los granos del precursor (Fig. 2.3).

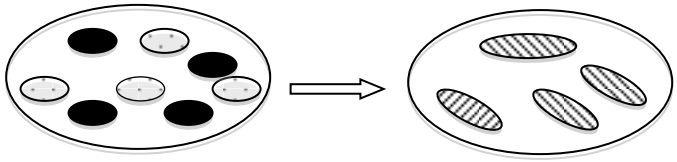


Fig. 2.3. Reacción en estado sólido por método de precursor.

En estos métodos las distancias de difusión se acortan y, en general, aumenta considerablemente la velocidad de reacción. Esto permite la obtención del producto a más baja temperatura, en menor periodo de tiempo y controlando el tamaño y la morfología de las

partículas (incluso nanométricas) y el área específica. Los materiales obtenidos por métodos de precursores poseen normalmente mejores propiedades físico-químicas y un menor tamaño de grano que los preparados por el método cerámico (Rao, 1986; West, 1984; Smart, 2005; Shao, 2012; Marrero-Jerez, 2013).

2.1.2.1. Método de coprecipitación.

En este método es necesaria la precipitación simultánea de los iones metálicos. Se parte de una disolución homogénea de cationes metálicos en la relación estequiométrica requerida y se añade un agente precipitante que da lugar a la formación inmediata de: carbonatos, oxalatos, hidróxidos, etc. Se obtiene una mezcla muy homogénea que permite la obtención de un óxido puro después de calcinar (Ruiz-Morales, 2008). La limitación fundamental de este método de síntesis es que no siempre es posible la precipitación simultánea de todos los cationes en disolución, debido a la diferente solubilidad de éstos.

2.1.2.2. Método de sol-gel.

Comenzaron a utilizarse para la obtención de materiales inorgánicos a mitad del siglo XVII con los estudios de Ebelman y Graham sobre la silica gel (Ebelmen, 1846 y 1847; Graham, 1864), pero fueron Roy y colaboradores quienes observaron las posibles aplicaciones de este método en la síntesis de óxidos mixtos, preparando nuevos materiales cerámicos con composición de Al, Si, Ti, etc., que no pudieron ser obtenidos anteriormente por el método cerámico (Roy, 1956). Para obtener materiales por sol-gel, se debe preparar un sol a partir de los reactivos de partida en un disolvente adecuado. Un sol es una dispersión coloidal de partículas en un líquido con diámetros entre 1-100 nm, mientras que un gel es un sólido con poros de dimensiones micrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud es mayor de una micra. En el proceso de sol-gel, la disolución inicial se transforma en un gel homogéneo. Tras la eliminación del disolvente, el gel deshidratado se calienta a la temperatura adecuada para obtener el producto deseado. Existen diferentes variantes de los métodos de sol-gel, entre los más utilizados cabe destacar el método de Pechini, citrato y acetil-acetonato (Pechini, 1967; Klein, 1988; Livage, 1989; Lessing, 1989; Brinker, 1990; Segal, 1991; Nagarajan, 1991; Pickup, 1999; Shao, 2012).

2.1.2.3. Método de spray combustión.

En el método de *spray-combustion*, los reactivos disueltos en el disolvente adecuado, son pulverizados en finas gotas (~10 μm) en una cámara caliente. El disolvente se evapora instantáneamente conduciendo a una mezcla íntima de los reactivos. El pequeño tamaño de

las gotas y la rapidez de evaporación del disolvente minimizan la segregación de los componentes durante el secado (Dubois, 1989; Shao, 2012). Este método es el más empleado en la industria para obtener materiales cerámicos nanocristalinos.

2.1.2.4. Método hidrotermal.

La síntesis hidrotermal es un proceso que utiliza agua caliente a alta presión para la precipitación de polvos cerámicos anhidros y bien cristalizados. Debido a que no requiere calcinación como otros métodos de precursor, esta técnica produce materiales no aglomerados. El método, generalmente, se inicia disolviendo los reactivos necesarios (generalmente nitratos) individualmente en agua y coprecipitándolos con NH_4OH a un pH cercano a 10. El gel precipitado formado se introduce en un autoclave de teflón y se trata hidrotermalmente a 260ºC durante 10 horas. Posteriormente los autoclaves se enfrían hasta temperatura ambiente y se lava el polvo cristalizado repetidamente con agua destilada. Finalmente se seca el polvo en una mufla y se obtiene el material cerámico deseado (Shao, 2012).

2.1.2.5. Método de liofilización.

La liofilización es un método de secado ampliamente utilizado desde hace años en las industrias alimentaria y farmacéutica. Muchos productos no pueden ser deshidratados mediante la evaporación del disolvente con calor, debido a que estos se pueden degradar o pueden cambiar sus propiedades (Marrero-Jerez, 2013).

En Química del Estado Sólido, los primeros en utilizar la liofilización para la obtención de materiales cerámicos fueron Schenetter y col. (Schenetter, 1968). Esta técnica permite mantener la homogeneidad y estequiometría de los cationes en disolución en el producto liofilizado después de deshidratar. La idea del método consiste en sublimar (en vacío) el disolvente de una disolución previamente congelada que contiene los cationes metálicos en la estequiometría requerida. Después, este material amorfo se calcina a una temperatura relativamente baja y se obtiene la fase final con un tamaño de cristalito de dimensiones reducidas.

Existen varias razones por las que la liofilización es un método de precursor con muchas ventajas cuando se compara a otros métodos, como el sol-gel y coprecipitación. Los métodos de coprecipitación, como comentamos anteriormente, sólo se pueden aplicar cuando todos los cationes precipitan al mismo tiempo, mientras que en los métodos de sol-gel pueden quedar restos de carbono provenientes del agente complejante o gelificante que no descomponen

totalmente hasta llegar a los 1273K. El precursor amorfo que se obtiene con el método de liofilización, en general, tan solo contiene nitratos que se descomponen a muy baja temperatura (~473K).

El sistema de liofilización está formado por una bomba de vacío y un condensador. El proceso de liofilización transcurre, en nuestro caso, en dos etapas que son: la precongelación y el secado. El liofilizador utilizado en este trabajo (*Heto Lyolab 3000*) no distingue entre secado primario y secundario, sino que la muestra va absorbiendo calor del exterior gradualmente hasta alcanzar la temperatura ambiente al final del proceso. Seguidamente explicamos con más detalle las etapas del proceso:

Precongelación: la disolución acuosa que contiene los cationes en las proporciones estequiométricas adecuadas se deja gotear lentamente desde un embudo de decantación sobre un vaso de precipitados lleno de nitrógeno líquido (T_{eb}= 77K) a la vez que se agita con una varilla de vidrio para evitar la aglomeración y la fusión de las gotas entre sí. La congelación es instantánea "flash freezing" manteniendo la homogeneidad y estequiometría en cada gota congelada.

Secado: después de la congelación del producto, se deben establecer las condiciones óptimas de temperatura y presión para eliminar el agua del producto congelado vía sublimación. Las moléculas de agua emigran desde el producto congelado de mayor presión de vapor hacia la zona de menor presión en la bomba de vacío. El grado de sublimación de las muestras congeladas depende de la diferencia entre la presión de vapor del producto congelado y la presión de vapor del condensador. Mediante un condensador de gas, se capturan los gases para evitar que lleguen a la bomba y la dañen.

Fig. 2.4. Equipo liofilizador Heto Lyolab 3000.

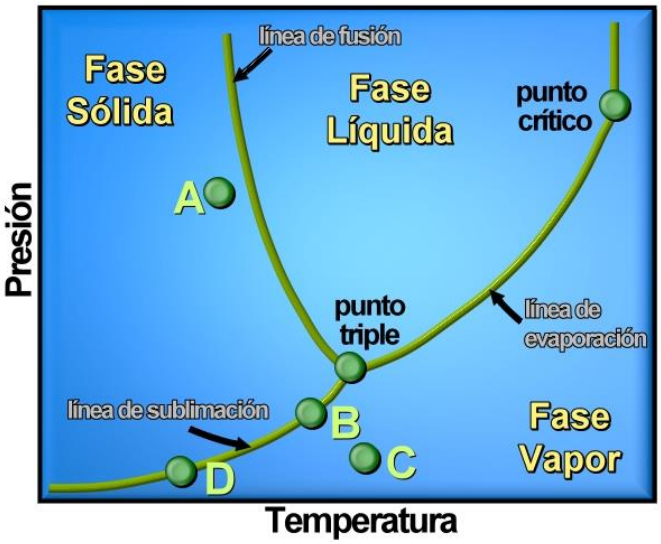


Fig. 2.5. Diagrama de fase que ilustra el método de liofilización.

En la Fig. 2.5 se muestra el diagrama de fases del agua, que ayuda a entender el proceso de la liofilización. El producto debe ser enfriado por debajo de la línea de congelación hasta el punto A. A continuación la muestra se lleva por debajo de la temperatura crítica (punto B) hasta el punto C mediante la reducción de la presión con la bomba de vacío conectada al liofilizador. El condensador debe encontrarse a una temperatura inferior (unos 20 grados por debajo de la temperatura de la muestra) para actuar como una trampa del agua sublimada (punto D) y evitar el deterioro de la bomba de vacío.

Un componente que resulta esencial en el sistema de liofilización es la energía, que en este caso se suministra en forma de calor. Hace falta, al menos, diez veces más energía para sublimar un gramo de agua procedente de la fase congelada que la que se requiere para congelar un gramo de agua líquida. El calor debe ser perfectamente controlado, porque suministrar una cantidad mayor de calor del que el sistema pueda eliminar dará lugar a un calentamiento del producto por encima del punto triple del agua. Este calor se suministra de distintas maneras según el sistema de liofilización empleado, y en nuestro caso se obtiene directamente del ambiente exterior (Manifold drying).

Procedimiento experimental.

Debido a la experiencia adquirida por el grupo de investigación de Materiales Cerámicos y Pilas de Combustible de Canarias, al intentar obtener diferentes tipos de materiales con el método del precursor liofilizado, se ha encontrado que existen una serie de

inconvenientes/recomendaciones al preparar determinadas disoluciones de cationes y obtener un buen producto liofilizado. Así, podemos destacar:

a) La concentración de cationes de la disolución a congelar no puede ser demasiado elevada para evitar la formación de grandes agregados de partículas en el producto policristalino final, siendo esto perjudicial para la sinterización de los materiales.

b) El pH es otro factor importante a tener en cuenta. Se sabe que todas las disoluciones con pH muy ácido, por debajo de 3, no liofilizan correctamente, licuándose la disolución durante el proceso de liofilización.

c) Para solucionar los problemas de la precipitación de los hidroxocomplejos al subir el pH (muy difíciles de redisolver) a la hora de liofilizar, se modificó el método de liofilización introduciendo un agente complejante, normalmente EDTA que estabiliza los cationes en disolución (Marrero-López, 2005).

El método experimental consiste en preparar inicialmente la disolución de las sales metálicas que contiene las proporciones estequiométricas adecuadas. En ocasiones es complicado obtener las disoluciones iniciales, pues a veces la mezcla de varios productos disueltos produce precipitados. Por otro lado, existen casos como el del CeO_2 que se disuelve mal en ácido nítrico, lo que produce disoluciones inestables y con precipitados. Por esa razón los productos de partida provienen de los nitratos, que se disuelven muy fácilmente en agua, aunque tienen el inconveniente de ser higroscópicos. Para evitar errores en la pesada, se determinó previamente el contenido exacto de los reactivos, mediante descomposición en una balanza termogravimétrica hasta peso constante.

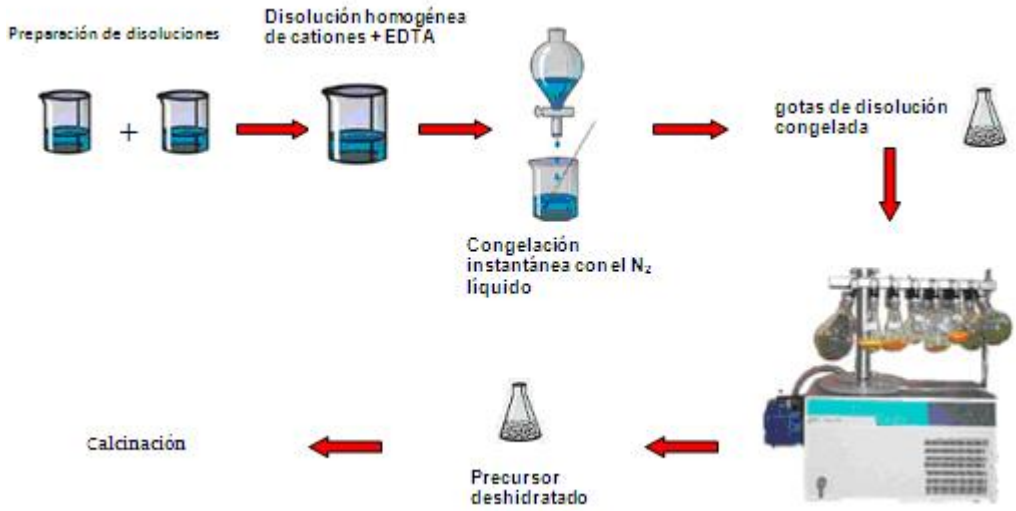


Fig. 2.6. Esquema del proceso de liofilización.

Una vez conseguimos las disoluciones individuales a partir de los reactivos de partida disueltos en agua, se mezclan dichas disoluciones de los cationes en una única disolución. A continuación, se le añade una disolución de EDTA (un agente complejante que permite aumentar el pH de la disolución sin que precipiten los cationes metálicos) preparada en la relación molar 1-1 EDTA-Metal. De esta manera la liofilización se puede hacer sin que la disolución se licue en ningún momento, ni precipiten los hidroxocomplejos. Posteriormente, la disolución con los cationes metálicos se coloca en un embudo de decantación, y se añade gota a gota sobre nitrógeno líquido agitando continuamente para evitar la aglomeración de las gotas congeladas. Esta congelación instantánea da lugar a la obtención de microcristales con las composiciones estequiométricas adecuadas de los elementos constituyentes. En la Fig. 2.6 se muestra un esquema del proceso experimental llevado a cabo. Las muestras congeladas se introducen en varios matraces de boca esmerilada que se conectan al liofilizador (Heto Lyolab 3000) en el que se producirá la deshidratación de las mismas mediante el proceso de sublimación a lo largo de unos 3 días. Durante la liofilización y debido al alto porcentaje de agua de la disolución original, el soluto colapsa dando lugar a un material seco y amorfo con la estequiometría deseada y de tamaño de grano nanométrico. El hecho de tener los átomos o iones metálicos tan íntimamente mezclados hace que la energía necesaria en la calcinación para que ocurra la reacción sea mucho menor y, por tanto, la temperatura de síntesis mucho más baja.

2.2. Caracterización estructural y térmica.

2.2.1. Análisis térmico.

Con el objetivo de conocer de manera exacta el contenido de cationes de los reactivos utilizados, se realiza un estudio del proceso de descomposición de los mismos mediante técnicas termogravimétricas (TGA) para la determinación del grado de hidratación en nitratos que son higroscópicos de los reactivos utilizados en la síntesis. Se utiliza un equipo de la casa Perkin Elmer, modelo Pyris Diamond TGA/DTA que permite hacer medidas simultáneas de termogravimetría (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA). Este equipo pertenece al Servicio de Análisis Térmico (SAT) de los Servicios Generales de Ayuda a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna. El equipo puede operar desde temperatura ambiente hasta los 1773K y con rampas de calentamiento/enfriamiento que van desde 0.1 hasta 100K/min.

2.2.2. Difracción de rayos-X (DRX).

La difracción de rayos-X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos-X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos-X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Es una técnica no destructiva, indispensable para el estudio de materiales y, especialmente, para la caracterización estructural de sólidos cristalinos.

De un difractograma de rayos X de un material en polvo se puede extraer toda la información estructural del material. Así, un sencillo análisis del difractograma nos proporciona la siguiente información básica:

a) A partir de la posición de los picos de difracción podemos obtener la simetría y los parámetros de la celda unidad.

b) A partir del perfil de los picos de Bragg (especialmente, anchura a media altura) se puede obtener el tamaño medio de cristal, microtensiones, etc.

c) A partir de la posición, del perfil y de la intensidad (área integrada) de los picos de Bragg, obtenemos datos de la estructura cristalina, vibración térmica, posición de los átomos, etc.

Para cada uno de nuestros productos sintetizados, se debe hacer un análisis mediante DRX para la determinación estructural de las fases obtenidas después de los diferentes tratamientos térmicos (precalcinación del precursor y calcinaciones sucesivas).

Se ha utilizado un difractómetro PANalytical X´Pert con cargador automático de muestras, spinner y detector tipo X'Celerator usando radiación CuKα, para medidas de rutina que forma parte del Servicio Integrado de Difracción de Rayos-X de La Universidad de La Laguna (SIDIX). Las medidas para estudios estructurales fueron llevadas a cabo en el modo de alta resolución, usando soller slit de 0,02 rad., máscara de 10 mm, y antiscatter slit de 1/4º. Los patrones de difracción fueron tomados entre 10-120 (º2θ) con un paso de 0,008-0,016 (º2θ) y tiempo de adquisición de 300-1000 s/paso.

Para la identificación de las fases se ha trabajado con los siguientes programas:

- FULLPROFF (Rodríguez-Carvajal, 2005).

- WinPlotr (Roisnel, 2005)

- X'Pert HighScore Plus (v. 2.0.1), 2004.

2.2.2.1. Preparación de muestras.

Los rayos-X de rutina para la identificación de las fases se realizaron en el X´Pert, depositando el producto en polvo (molido en mortero de ágata) sobre portamuestras de silicio orientado. No se tuvo muy en cuenta la posible aparición de orientaciones preferenciales, ni se tuvo un cuidadoso control del tamaño de partícula.

2.3. Procesado de muestras.

El estudio eléctrico se realiza en muestras en forma de pastillas. Con el objetivo de obtener una buena caracterización eléctrica, el material cerámico en polvo se compacta y se sinteriza para obtener densidades relativas superiores al 90%, comparando la densidad real con la densidad teórica cristalográfica, obtenida de la base de datos cristalográfica FindIt (v. 1.4.6) ICSD (2009-01).

Si las muestras presentan porosidad alta, aparecerán diferentes contribuciones en los espectros de impedancia, debidas al interior de grano y las interfases (límite de grano y porosidad). Esto hace que sea mucho más difícil la interpretación de los resultados y que no se puedan obtener con un cierto rigor los valores reales de conductividad del interior de grano. Además, para una completa y correcta caracterización de los conductores de ión óxido, éstos deben ser muy densos y estancos a los gases, ya que en la mayor parte de las técnicas electroquímicas, la alta densidad de las muestras es uno de los requisitos indispensables para su utilización.

Las pastillas del material en estudio para la caracterización electroquímica y para el análisis de microscopía electrónica, se prepararon por medio de un troquel de WC de 10 mm de diámetro y 1-2 mm de espesor en una prensa hidrostática, aplicando una presión de 0,5-1 Ton/cm^2. En general las pastillas fueron sinterizadas entre 1300-1400ºC durante 4 horas.

Para las medidas eléctricas, en general, ambas caras de las pastillas se pintaron con pasta de platino (Engerlhard INK6082) y se calcinaron a 850-900ºC para eliminar la resina orgánica y conseguir una buena adherencia y conductividad de los electrodos de Pt. La temperatura de calcinación de los electrodos (850-900ºC) fue siempre inferior a la de sinterización de las pastillas, para evitar cambios microestructurales en las mismas.

2.4. Caracterización microestructural.

2.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para observar detalles superficiales de un objeto de dimensiones reducidas se utiliza la microscopía electrónica de barrido (SEM). Con esta técnica se puede ver la forma, el grado de aglomeración, la homogeneidad y la organización de partículas muy pequeñas. El funcionamiento de la técnica es bastante sencillo y consiste en un haz de electrones muy fino de 2-50 nm de diámetro focalizado sobre la muestra y un detector que recoge la señal proveniente de la superficie de la muestra, dando lugar a una imagen.

En este trabajo se ha usado un microscopio electrónico de barrido de la casa Jeol modelo JSM-6300 perteneciente al SEGAI de La ULL el cual permite trabajar a un potencial de aceleración de 3-30 kV con filamento de LaB_6 y resolución de 3 nm.

La observación de las imágenes de SEM permitió analizar diferentes aspectos de los materiales como son el tamaño de grano, el grado de aglomeración o la homogeneidad de los mismos, factores que son fundamentales en el posterior procesamiento y que deben ser optimizados para poder obtener unas muestras adecuadas.

2.4.1.1. Preparación de muestras

El SEM se ha utilizado para el estudio de la microestructura de muestras en forma de polvo y de pastillas sinterizadas. A las muestras sinterizadas en forma de pastilla se les realizó una limpieza superficial introduciendo las pastillas en etanol y se las trató en ultrasonidos durante 15 minutos. Posteriormente se realizó un etching térmico para producir el revelado del grano. El etching térmico se realiza calentando la muestra a 200 grados por debajo de la temperatura de sinterización manteniendo dicha temperatura durante 15 min. Finalmente se vuelven a tratar las pastillas durante 15 minutos en ultrasonidos y se colocan en los portamuestras.

Para su estudio, tanto las muestras en forma de pastilla como los polvos, fueron colocadas sobre cintas de grafito y, éstas, a su vez, se fijaron sobre portamuestras de aluminio. Las muestras al ser aislantes se quedan, generalmente, cargadas bajo el haz de electrones, disminuyendo la resolución de la imagen. Una de las maneras de evitar que se carguen es trabajando con bajos voltajes de aceleración, sin embargo, esto limita la resolución y los aumentos a los que se puede trabajar. Para resolver dicho problema, se recubrieron las muestras con una fina capa de oro o de plata de 1-5 nm de espesor (sputtering).

2.5. Caracterización eléctrica.

2.5.2. Conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica es una magnitud característica de cada material que se puede determinar conociendo la resistencia eléctrica al paso de una corriente. Para un material con una geometría determinada (p.e. cilíndrica, rectangular, etc.), la resistencia eléctrica se puede calcular con la ley de Ohm, aplicando una diferencia de potencial (V) a la muestra, y midiendo la corriente que pasa a través de ella (I).

$$R = \frac{V}{I} \qquad \text{Ec. 2.1}$$

$$\sigma = \frac{L}{S \cdot R} \qquad \text{Ec. 2.2}$$

Siendo la σ conductividad, L es el espesor de la muestra y S su superficie.

El método de dos contactos con voltaje d.c. no se puede aplicar a un conductor iónico para medir la conductividad total. Al aplicar un potencial continuo, los iones O^{2-} y las vacantes de oxígeno se mueven hacia los electrodos positivo y negativo respectivamente. Este movimiento produce la polarización del material debido a la acumulación de cargas opuestas en los electrodos del mismo. Este hecho hace que a la resistencia del electrolito se le sume una resistencia de polarización, de manera que la resistencia determinada con un método d.c. de 2 puntas es mucho mayor que la real. Para evitar este problema de polarización se recurre a la espectroscopía de impedancia compleja.

2.5.2. Espectroscopía de Impedancia Compleja.

La espectroscopía de impedancia es una técnica muy interesante para estudiar sistemas y procesos electroquímicos y, también, para el estudio de la conductividad de materiales iónicos o protónicos. Esta técnica consiste en la aplicación de un campo alterno de frecuencia variable y amplitud muy pequeña sobre la muestra (MacDonald, 1953 y 1987). La corriente a través del electrolito debe mantenerse pequeña para evitar la acumulación de carga en los electrodos, reducir su polarización y también para evitar efectos de campo eléctrico no lineales.

- El potencial que se aplica sobre la muestra es:

$$V(t) = V_0 \sin(wt) \qquad \text{Ec. 2.3}$$

Siendo V_0 la amplitud de la señal, w la frecuencia angular variable de oscilación y t el tiempo.

- La corriente a través de la muestra viene dada por:

$$I(t) = I_0 \sin(wt + \theta) \qquad \text{Ec. 2.4}$$

Siendo I_0 la amplitud de la corriente y θ el desfase entre potencial aplicado y la corriente.

- Por definición, la impedancia se obtiene como cociente entre la corriente y el potencial:

$$Z(w) = V(t) / I(t) = |Z|\, e^{(-i\theta)} \qquad \text{Ec. 2.5}$$

- La impedancia expresada en forma vectorial, puede separarse en componentes real e imaginaria en el plano complejo de impedancia como:

$$Z = |Z| \cos\theta + i|Z| \sin\theta = Z' + iZ'' \qquad \text{Ec. 2.6}$$

Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente se presentan en un diagrama de Nyquist donde se representa la parte imaginaria Z'' de la impedancia frente a la parte real Z'. El diagrama de Nyquist más sencillo se encuentra en materiales monocristalinos con un único mecanismo de conducción, que da lugar en el plano de impedancias complejas a un semicírculo de radio $R_b/2$, igual a la resistencia del material y con centro en el eje real a ($R_b/2$, 0). Los puntos situados a la derecha del diagrama corresponden a los de menor frecuencia y R_b es la resistencia óhmica del material en corriente continua (Fig. 2.7.a).

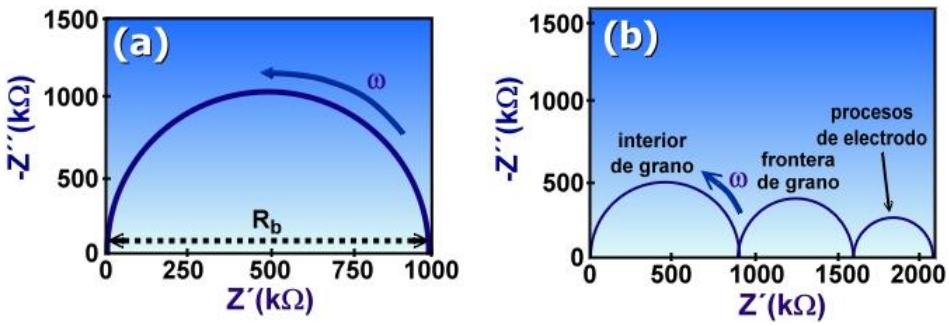


Fig. 2.7. Diagrama Nyquist y combinaciones de elementos en circuitos equivalentes **(a)** un circuito y **(b)** tres circuitos.

En materiales policristalinos, suelen aparecer tres procesos, éstos son típicamente asignados al interior de grano (*bulk*), frontera o borde de grano (*grain boundary*) y proceso de electrodo.

A muy baja frecuencia suelen aparecer otros procesos, debido a la difusión de los iones óxido (o protones en su caso) y a los procesos de transferencia de carga que ocurren en la interfaz electrodo/electrolito. En la Fig. 2.7b se muestra un caso ideal en el que aparecen los procesos bien separados, la resistencia de cada uno se obtiene a partir de la interpretación de cada semicírculo con el eje real y la capacidad del condensador equivalente a partir de las frecuencias de los máximos del espectro de impedancia:

$$f_{\max} = \frac{1}{2\pi \cdot R \cdot C} \qquad \text{Ec. 2.7}$$

Los resultados experimentales se ajustan a circuitos equivalentes formados por una resistencia y un condensador en paralelo. La impedancia de un circuito RC viene expresada por:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + jw \cdot R \cdot C} \qquad \text{Ec. 2.8}$$

Donde, R es la resistencia, C es la capacidad y *w* es la frecuencia angular.

La componente real e imaginaria de la impedancia vienen expresadas por:

$$Z' = \frac{\frac{1}{R}}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (w \cdot R \cdot C)^2} \qquad \text{Ec. 2.9}$$

$$Z'' = \frac{w \cdot R \cdot C}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (w \cdot R \cdot C)^2} \qquad \text{Ec. 2.10}$$

De estas dos ecuaciones, elevando al cuadrado y sumando se llega a:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \frac{R^2}{4} \qquad \text{Ec. 2.11}$$

De donde se demuestra que un circuito (RC) es un semicírculo en el plano complejo de impedancias con radio R/2 y centro en (R/2, 0).

En materiales policristalinos existen diferentes procesos. Se pueden utilizar combinaciones de elementos (RC) para estudiar cada uno de ellos por separado. Cada circuito (RC) se asigna a un determinado proceso a partir de los valores de capacidad. En la Tabla 2.1,

se presenta un resumen de los valores de capacidades de diferentes procesos que tiene lugar en un material cerámico (Irvine, 1990).

Proceso	**Capacidad ($F \cdot cm^{-1}$)**
Interior de grano	10^{-12}
Fases secundarias	10^{-11}
Límite de grano	10^{-8} -10^{-11}
Interfaz material/electrodo	10^{-5} -10^{-7}
Reacciones electroquímicas	10^{-4}

Tabla 2.1. Valores de capacidades de diferentes procesos de un material cerámico.

2.5.2.1. Diseño experimental y proceso de medidas. Celda de impedancia.

Para hacer las medidas de impedancia en condiciones atmosféricas de aire a presión ambiental (pO_2=0,21 atm) a diferentes temperaturas se ha utilizado la celda que se ilustra en la Fig. 2.8. Esta consta principalmente de un tubo de alúmina que forma el cuerpo de la celda. La muestra va colocada en un extremo del tubo apoyada en una pastilla de alúmina de mayor tamaño y presionada con los electrodos de Pt con la ayuda de dos resortes y un alambre metálico de nicron (aleación Cr-Ni) resistente a las altas temperaturas. Para evitar el contacto eléctrico del nicron con los electrodos, se introduce el hilo en un tubo delgado de alúmina que actúa de aislante. En el otro extremo de la celda van las conexiones eléctricas: el electrodo de trabajo, contraelectrodo, las referencias y las conexiones del termopar. Por tres tubos delgados de dos perforaciones cada uno, se introducen hilos de Pt para las conexiones eléctricas de la pastilla con el analizador de impedancias y el termopar, que va situado a unos pocos milímetros de la pastilla para tener un correcto valor de la temperatura de la muestra en todo momento. El termopar tipo-S está hecho con dos hilos de Pt y Pt-10%Rh. El electrodo de trabajo y su referencia están cortocircuitados sobre la propia muestra, lo mismo para el contraelectrodo y su referencia. Con esta celda de 4 contactos, la resistencia que mide el analizador de impedancias es debida sólo a la muestra, sin ninguna contribución óhmica asociada a los hilos de Pt que conectan al analizador de impedancia con la pastilla, permitiendo medir valores de resistencia tan pequeños como 0.05 Ω.

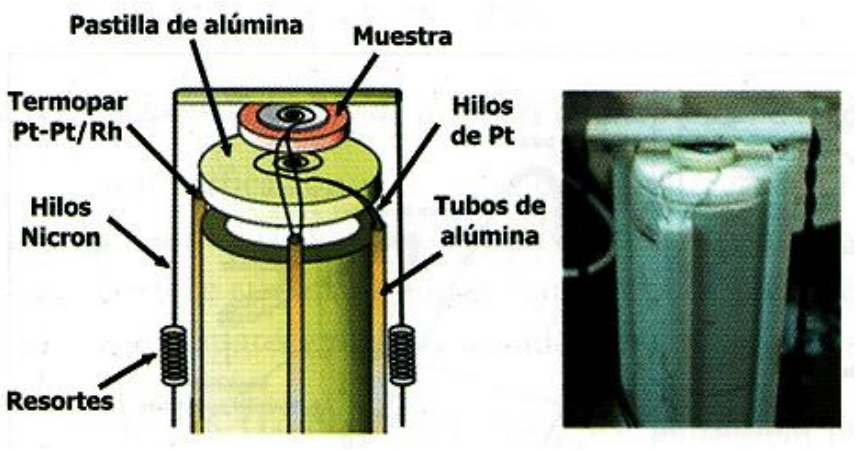


Fig. 2.8. Esquema de la celda de impedancias.

Para estudiar la conductividad eléctrica de los compuestos, los materiales policristalinos fueron prensados, de manera general, en una prensa uniaxial sobre unos moldes cilíndricos de 10 mm de diámetro. Las pastillas cilíndricas resultantes, con un espesor de unos 1-2 mm, se sinterizaron en un horno de alta temperatura para obtener los valores de densificación adecuados. A continuación, se depositaron sobre las superficies planas de cada una, dos electrodos de Pt circulares y simétricos, con el fin de obtener un buen contacto eléctrico entre el material y los hilos de Pt que suministrarán el campo eléctrico. Para producir el contacto eléctrico entre las superficies de platino de la pastilla y los cables que envían la señal del equipo de medida, empleamos unos hilos de platino de 0,25 mm de diámetro para reducir al máximo la resistencia de la celda.

Los electrodos son depositados a partir de una pasta en la que el Pt está disperso en una resina orgánica, y que luego es calcinada a 850-900 ºC durante 30 minutos para obtener la capa de Pt poroso (Engelhard 6032). La pastilla se coloca en la celda "home made", descrita anteriormente (Fig. 2.8) y ésta se introduce en un horno de medida.

Las medidas de Espectroscopía de Impedancia Compleja se realizaron con un Analizador de Impedancias (Solartron, 1260) y utilizando "4 hilos" de Pt colocados de manera que dos de ellos actúan como referencia para cada uno de los electrodos que suministran el potencial desde el equipo, minimizando así la resistencia "residual" introducida por el sistema externo. Las medidas se realizaron en aire dentro de un horno a presión ambiental, aplicando un potencial de 50 mV, en un rango de frecuencias de 10^{-1}-10^{6} Hz y en el rango de temperatura de 850-100 ºC.

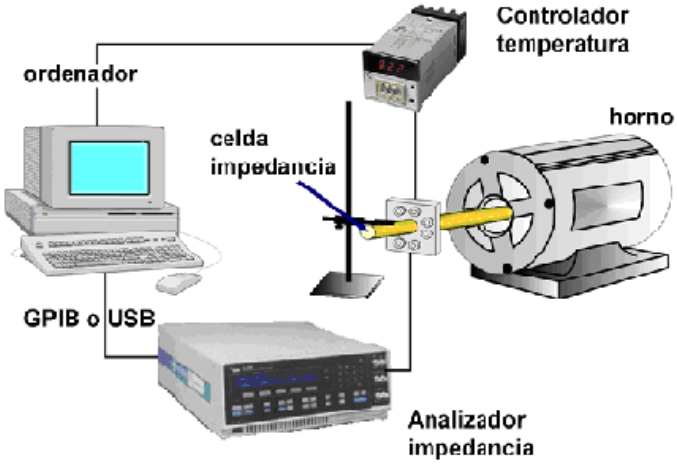


Fig. 2.9. Esquema del montaje experimental para hacer las medidas de impedancia.

El control del proceso es automatizado a través de un PC conectado al equipo de medidas mediante una tarjeta de adquisición de datos GPIB (National Instruments). A su vez, el PC también controla la temperatura del horno de medida, mediante el programa CDTv3 (Ruiz-Morales, 2001) desarrollado en el grupo de investigación, y a través de una conexión RS232 que va unida al controlador de temperaturas (Eurotherm 808). El programa Zplot controla al analizador de impedancias (Solartron 1260) y permite la adquisición de datos de manera automatizada. Los análisis de los resultados experimentales se realizaron con el programa ZView (Johnson, 2002). Éste nos permite presentar gráficamente los resultados obtenidos, así como compararlos con otros modelos teóricos.

2.6. Caracterización catalítica (REDOX).

En este apartado nos centraremos en el estudio de la reducibilidad de los matriales cerámicos obtenidos en función de la temperatura. En primer lugar se repasan una serie de conceptos catáliticos básicos y, posteriormente, se detalla el funcionamiento del equipo de quimisorción AutoChem II 2920 utilizado para los análisis de reducción de temperatura programada con hidrógeno (H_2-TPR).

2.6.1. Conceptos básicos.

Un catalizador es una sustancia capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo o inhibidor) una reacción química, permaneciendo este mismo inalterado. Muchos de los catalizadores actúan alterando superficies, permitiendo encontrarse y unirse o separarse a dos o más reactivos químicos (Reiche, 2000). Los catalizadores pueden ser de dos tipos:

Homogéneos: cuando los catalizadores están en la misma fase que los reactivos. Actúan cambiando el mecanismo de reacción, es decir, se combinan con alguno de los reactivos para formar un intermedio inestable que se combina con más reactivo dando lugar a la formación de los productos, al mismo tiempo que se regenera el catalizador.

Heterogéneos o de contacto: cuando los catalizadores están en distinta fase que los reactivos. Son materiales capaces de adsorber moléculas de reactivo en sus superficies, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivos, o debilitando sus enlaces y disminuyendo la energía de activación. Los productos abandonan el catalizador cuando se forman y éste queda libre para seguir actuando.

2.6.1.1. Adsorción. Fisisorción y quimisorción.

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. La adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie interfacial entre dos fases. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido.

Considérese una superficie limpia expuesta a una atmósfera gaseosa. En el interior del material, todos los enlaces químicos (ya sean iónicos, covalentes o metálicos) de los átomos constituyentes están satisfechos. En cambio, por definición, la superficie representa una discontinuidad de esos enlaces. Para esos enlaces incompletos, es energéticamente favorable el reaccionar con lo que se encuentre disponible y, por ello, se produce de forma espontánea (Reiche, 2000).La naturaleza exacta del enlace depende de las particularidades de los especímenes implicados, pero el material adsorbido es generalmente clasificado como fisisorbido o quimisorbido. La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie y la tasa a la cual se evapora, y que normalmente dependen de forma importante de la temperatura. Cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible que será cubierta por material adsorbido en el equilibrio.

Quimisorción.

La quimisorción ocurre cuando un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones, se forma. El grado de intercambio depende de los materiales involucrados. La quimisorción es particularmente importante en la catálisis heterogénea, la

forma más común en la industria, donde un catalizador sólido interacciona con un flujo gaseoso (el o los reactivos) en lo que se denomina reacción en lecho fluido. La adsorción del reactivo por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula de reactivo y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias. La quimisorción es importante para estudiar:

- Caracterización de superficies.
- Área superficial metálica.
- Tipos de sitios activos (ácidos, básicos).
- Número de sitios activos.
- Reactividad de sitios activos.
- Estabilidad de sitios activos.

2.6.2. Equipamiento.

El AutoChem II 2920 permite realizar una gran variedad de experimentos de temperatura programada. Estos experimentos se basan, de manera simplificada, en los siguientes pasos:

- Entrada del gas en el analizador.
- Interacción entre el gas y el analizador a medida que cambia la temperatura.
- Paso del gas a través del detector.
- Obtención de datos por parte del detector.
- Cálculo de resultados por parte del software del equipo.

Fig. 2.10. Equipo Autochem II 2920.

En definitiva, el equipo Autochem hace sus medidas por comparación de medidas gracias a un by-pass que divide la corriente de gas en dos, una que pasa por la muestra a estudio y otra que no (Fig. 2.11). Los detectores (uno en cada rama del by-pass) contienen unos filamentos calientes. Éstos miden las conductividades térmicas del gas que circula a través del filamento de la muestra y del que circula a través del filamento de referencia detectando la diferencia de conductividades térmicas que se produce entre ellos.

Los gases fluyen a través de los detectores y extraen el calor de los mismos. En función de la conductividad térmica del gas (característica intrínseca para cada uno), el detector se enfría a mayor o menor velocidad. A mayor conductividad térmica de un gas, se produce un mayor enfriamiento del filamento y, por ello, se requiere mayor energía para mantenerlo a la temperatura de trabajo. Al colocar una muestra en el seno de ese flujo de gas, puede ocurrir una reacción entre la muestra y el gas. Este hecho, provoca un cambio en la composición del gas y, consecuentemente, en su conductividad térmica, lo cual se detecta en el equipo mediante la cantidad de electricidad (voltios) que debe aplicarse al filamento para mantener su temperatura constante. Hay que decir, que la temperatura de la muestra tiene un papel importante en la velocidad de interacción con el gas y, por eso, los análisis se hacen en un rango de temperatura.

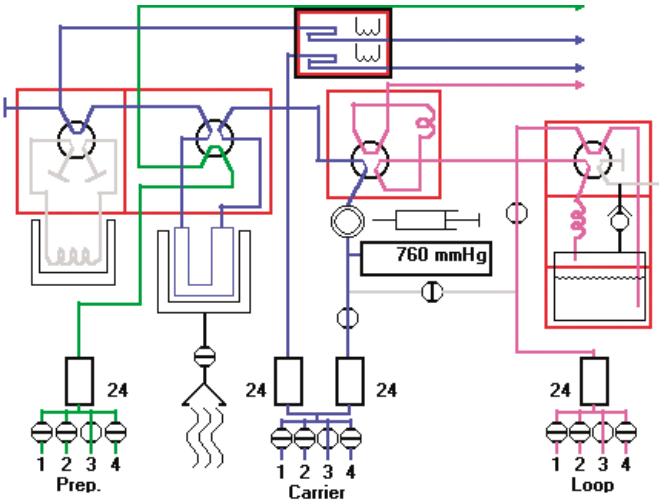


Fig. 2.11. Panel de control del equipo Autochem II 2920.

2.6.3. Análisis de reducción de temperatura programada (TPR).

La reducción de temperatura programada (TPR) determina el número de especies reducibles que hay en un catalizador revelando la temperatura a la que ocurre la reducción. Estos análisis consisten, en general, en hacer pasar una corriente de mezcla de gases

hidrógeno-inerte (argón o nitrógeno) a través de la muestra, normalmente a temperatura ambiente, mientras se aplica una rampa de temperatura lineal con el tiempo y se monitoriza el consumo de hidrógeno por adsorción/reacción (Reiche, 2000).

Los procesos de reducción se producen en un rango relativamente amplio de temperaturas y se asignan a procesos y/o especies diferentes dentro del propio material. Además, es importante recordar que el conocimiento de a qué temperaturas se produce la reducción es particularmente útil para obtener materiales que se ajusten a las necesidades de rango de temperatura de una determinada reacción catalítica, como por ejemplo la aplicación de un material como ánodo para un determinado tipo de pilas de combustible (LT-SOFC, IT-SOFC).

En general, la forma y posición de los picos de reducción observados en los TPR para un determinado material dependen de muchos factores, como por ejemplo el tipo y la cantidad de metal y de soporte, la morfología de los materiales constituyentes y la microestructura. Además, se debe indicar que estos factores a su vez dependen del método de síntesis (incluyendo el tratamiento térmico) para obtener el material. Por ello, algunos autores han centrado sus esfuerzos en el estudio del proceso de reducción utilizando un solo método de síntesis y preparando diferentes composiciones del material (Hornés, 2009; Marrero-Jerez, 2014a), mientras que otros han estudiado la influencia del método de síntesis en muestras de la misma composición (Ding, 2012;).

En nuestro caso particular, utilizamos como gas reductor H_2, (H_2-TPR). Las curvas de Reducción de Temperatura Programada con Hidrógeno (H_2-TPR) se obtuvieron con el equipo AUTOCHEM II 2920 (Micromeritics). En el análisis H_2-TPR, la muestra se expone a un flujo de gas reductor (H_2 5vol%-Ar) mientras se incrementa linealmente la temperatura. Mediante la comparación de las medidas de conductividad térmica de los flujos de la alimentación y del gas de salida es posible obtener la curva de reducción de la muestra, lo cual constituye la "huella dactilar" de su reducibilidad.

Para realizar el análisis (H_2-TPR), se coloca la muestra (en nuestro caso 50 mg en forma de polvo) sobre lana de cuarzo en el interior de un tubo de cuarzo en forma de U que a su vez se coloca en el interior del horno eléctrico del equipo anteriormente mencionado. Tras un pre-tratamiento que consiste en calentar la muestra hasta 300ºC en presencia de un flujo de He durante una hora que elimina los gases previamente adsorbidos, la muestra está lista para su estudio de reducibilidad.

Después de enfriar la muestra a temperatura ambiente, se inicia el proceso de reducción haciendo pasar una corriente gaseosa de 5 vol.% H_2/Ar (20 ml (STP) min^{-1}) por la muestra mientras se calienta a razón de 10ºC min^{-1} hasta llegar a 925ºC (límite máximo recomendado para el equipo). El equipo monitoriza el consumo de hidrógeno mediante el uso de un detector de conductividad térmica (TCD). Una trampa criogénica, que consiste en un gel formado por la mezcla de nitrógeno líquido con alcohol isopropílico en un vaso Dewar, previene que pase agua al detector.

CAPÍTULO 3

Resultados y discusión

3. Resultados y Discusión.

3.1 Materiales basados en ceria con Praseodimio (CPO).

3.1.1. Introducción.

Como se ha comentado en la introducción, el electrolito (conductor iónico) juega un papel importante como núcleo del dispositivo. Hasta ahora la ytria estabilizada con zirconia (YSZ), (zirconio dopado con pequeñas cantidades de ytria <10%) es el conductor de ion O^{2-} más utilizado como electrolito (McEvoy, 2000). Generalmente, la YSZ dopada con un 8 mol% de Y_2O_3 muestra una conductividad iónica superior a 0,1 S cm^{-1} a 1000ºC y una conductividad electrónica inferior a 10^{-4} S cm^{-1} (Chen, 2002).

En los últimos años, ha habido un desarrollo considerable de las pilas de combustible de óxido sólido para generación de potencia. Sin embargo, en el diseño de las SOFCs todavía quedan una serie de aspectos a considerar como son la mejora de la eficiencia, la reducción del coste y la disminución de la temperatura de operación de los dispositivos, que actualmente se encuentra dentro del rango de 900ºC-1000ºC (Tarancón, 2009; Gao, 2010; Obara, 2010). Por ello, se pretende conseguir la reducción de la temperatura de operación a valores por debajo de 650ºC con el objetivo de reducir costes, especialmente relacionados con los materiales de construcción e interconectores. Lamentablemente, la YSZ dopada con un 8 mol% de Y_2O_3 experimenta una drástica disminución de su conductividad iónica a valores tan bajos como 0,003 S cm^{-1} a temperaturas por debajo de 650°C. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de nuevos materiales con conductividad alta iónica que trabajen a esas temperaturas. En este contexto, los materiales basados en ceria tienen especial interés ya que poseen alta conductividad iónica a bajas temperaturas (500ºC–700°C) (Inaba, 1996; Steele, 2000; Guo, 2006; Malavasi, 2010). Además, se conoce que el tipo y la cantidad de dopante introducido en la ceria influye en los parámetros de celda, el tamaño de partícula y la estabilidad térmica del material produciendo grandes modificaciones en la reducibilidad, la conductividad iónica, la sinterabilidad y el comportamiento catalítico entre otras propiedades físico-químicas (Chatzichristodoulou, 2013).

En los últimos años, se han sintetizado y caracterizado materiales basados en ceria dopada con praseodimio para su utilización en bombas de oxígenos, sensores de oxígeno y membranas de separación (Chockalingam, 2014). También, la ceria (CeO_2) dopada con iones

praseodimio (Pr^{4+}) se utiliza en la producción de pigmentos cerámicos (Matovic, 2010; Fernández-González, 2011).

El praseodimio (Pr), al igual que el cerio (Ce), presenta dos estados de oxidación (Pr^{3+} y Pr^{4+}). Al igual que el CeO_2, el PrO_2 también presenta una estructura fluorita cúbica y forma solución sólida con otros óxidos de estructura fluorita. Cuando el sistema cristaliza en la estructura cúbica centrada en las caras (*fm*3*m)*, se puede producir un amplio rango de composiciones (variando el oxígeno estequiométrico) debido a la variabilidad de las valencias del Pr (Pr^{3+} o Pr^{4+}) (Hartridge, 1999). La variación en las vacantes de oxígeno en la estructura produce cambios drásticos en las propiedades de la solución sólida formada. El PrO_2 se ha estudiado debido a que posee mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno que la ceria a bajas temperaturas (Narula, 1999b) y presenta excelentes propiedades catalíticas (Sinev, 1960; Hartridge, 1999). Además, se ha determinado que dicha capacidad de almacenamiento no se ve reducida al aumentar la temperatura de sinterización (Logan, 1994). Por otro lado, se ha estudiado que desde el punto de vista termodinámico, el PrO_2 es menos estable que el CeO_2 porque es más fácilmente reducible u oxidable (He, 2003).

La adición de Pr en la ceria provoca una distorsión de los cationes situados alrededor de las vacantes de oxígeno y la disminución de la energía de activación para la migración de oxígenos. Esto produce que se favorezcan la capacidad de transporte de oxígeno (Kang, 2000) y la capacidad de amortiguamiento de oxígeno (Bernal, 2000) de la ceria así como la actividad catalítica para la oxidación de CO (Xiao, 2009). Investigando óxidos de Ce y Pr, Takasu y col. (Takasu, 1984) descubrieron que tanto la conductividad iónica como la electrónica de la composición $Ce_{0,60}Pr_{0,40}O_{2-\delta}$ es alta por debajo de 600ºC. Por otra parte, Stefanik y Tuller (Stefanik, 2004) estudiaron la química de defectos y la no estequiometría de la fase $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$. Obtuvieron como resultados que a bajas presiones parciales de oxígeno, la fase ceria dopada con 10 at.% Pr muestra un máximo en la conductividad iónica y por lo tanto a composiciones mayores la conductividad disminuye debido a asociación de defectos.

En este apartado se presenta la síntesis por el método de liofilización y la posterior caracterización mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de impedancia compleja (EIS) y reducción de temperatura programada de hidrógeno (H_2-TPR) de la serie de polvos nanocristalinos $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (con x=0; 0,1; 0,3; 0,5) y el Pr_6O_{11} con el objetivo de estudiar la influencia de la adición de Pr en la estructura y propiedades fisicoquímicas de la ceria.

3.1.2. Síntesis por liofilización.

Los polvos policristalinos de la serie $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (con x=0; 0,1; 0,3; 0,5) y el Pr_6O_{11} se sintetizaron por el método de la liofilización siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2, sección 2.1.2.5. En este caso, se utilizaron como reactivos de partida: $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (99.99%, Aldrich) y $Pr(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (99%, Aldrich) y además se utilizó el EDTA como especie complejante.

A continuación se detalla un ejemplo de cálculo estequiométrico para la obtención de 1 gramo de material CePr30. De manera análoga se calcularon las cantidades necesarias de reactivos para la obtención del resto de materiales de la serie.

El primer paso en la síntesis de estos materiales es comprobar mediante análisis termogravimétrico (TGA) el contenido real de moléculas de hidratación de los reactivos. Así, se obtuvo que la composición real de los reactivos era: $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ y $Pr(NO_3)_3{\cdot}7H_2O$.

En segundo lugar hay que calcular el parámetro δ que está en función del contenido de dopante x. Es importante recordar que estamos trabajando con materiales cristalinos formados por cationes con estados de oxidación variables en disolución sólida. Los estados de oxidación que se asignan tanto al Ce como al Pr en el compuesto, son aquéllos que presentan dichos elementos cuando forman su óxido más estable y que, en este caso, son CeO_2 y Pr_6O_{11} respectivamente. Por ello, para los cálculos estequiométricos de la serie $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ se han utilizado Ce^{4+} y $Pr^{3,67+}$. Además, sabiendo que un material cristalino mantiene la neutralidad de cargas:

$$(Número\ de\ Cationes\ \cdot Carga\ del\ catión) - (Número\ de\ aniones\ \cdot Carga\ del\ anión) = 0$$

Conocida la cantidad y la carga de cationes (elemento lantánido) y la carga (en valor absoluto) de los aniones (en nuestro caso oxígeno) se puede conocer la cantidad de oxígeno de estos materiales y, a su vez, su Peso Molecular real. Así, para el material CePr30, la fórmula del compuesto es $Ce_{0,7}Pr_{0,3}O_{1,9505}$ y su Peso Molecular es 171,561 g/mol (Ver Tabla 3.1).

Elemento	PM (g/mol)	Estequiometría	PM x Estequiom.	Carga	Carga x Estequiom.
Pr	140,91	0,3	42,2730	3,67	1,1010
Ce	140,116	0,7	98,0812	4	2,8000
O	15,9994	1,9505	31,2068	-2	-3,9010
		Sumatorio =	171,5610 g/mol	**Sumatorio =**	0

Tabla 3.1. Estequiometría del material CePr30.

Finalmente, conocido el peso molecular del compuesto, el de los reactivos y la pureza de los mismos, se procede a calcular la cantidad necesaria de los diferentes reactivos para obtener una cantidad deseada de material, en nuestro caso 1 gramo de CePr30 (Ver Tabla 3.2), equivalente en este caso a $5{,}829 \cdot 10^{-3}$ moles de CePr30, utilizando para cada reactivo las siguientes ecuaciones:

$$Gramos\ teóricos = Moles \cdot PM \qquad \text{Ec. 3.1}$$

$$Gramos\ reales = \frac{Gramos\ teóricos}{Pureza} \qquad \text{Ec. 3.2}$$

Reactivo	PM (g/mol)	Gramos teóricos	Pureza (%)	Gramos reales
$Pr(NO_3)_3$-$7H_2O$	453,02	0,7922	99,00	0,8002
$Ce(NO_3)_3$-$6H_2O$	434,23	1,7717	99,99	1,7719
EDTA	292,24	1,7034	99,70	1,7085

Tabla 3.2. Cantidad de reactivos necesarios para obtener 1 gramo de CePr30.

Una vez obtenido el precursor se calcina éste a 400ºC durante 2 horas para descomponer los nitratos, eliminar cualquier tipo de residuo y, si es posible, obtener la fase deseada. Posteriormente, se calcina el polvo seco a diferentes temperaturas y tiempos y obtener la fase cristalina deseada. Los materiales preparados, su notación y las temperaturas y tiempos de obtención se encuentran en la Tabla 3.3.

COMPUESTO	Notación	Temperatura de calcinación (ºC)	Tiempo calcinación ((h)
CeO_2	CeO_2	400	2
$Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$	CePr10	400	2
$Ce_{0,7}Pr_{0,3}O_{2-\delta}$	CePr30	400	2
$Ce_{0,7}Pr_{0,3}O_{2-\delta}$	CePr30-600	600	2
$Ce_{0,7}Pr_{0,3}O_{2-\delta}$	CePr30-800	800	2
$Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$	CePr50	400	2
Pr_6O_{11} / Pr_2O_3	PrO	400	2
Pr_6O_{11}	Pr_6O_{11}	600	2

Tabla 3.3. Composiciones nominales de los materiales basados en CeO_2 preparados por liofilización.

En la Tabla 3.4 se puede ver el coste de los reactivos necesarios para preparar 1 gramo de material:

Reactivo	Precio (€/g)	Gramos reales	Coste (€)
$Pr(NO_3)_3$-$6H_2O$	1,496	0,8002	1,20
$Ce(NO_3)_3$-$6H_2O$	3,360	1,7719	5,95
EDTA	0,179	1,7085	0,31
Coste (€) de 1 g de CePr30 =			7,46

Tabla 3.4. Coste (sólo en reactivos) de 1 gramo de CePr30.

3.1.3. Caracterización estructural (DRX).

Una vez sintetizados los materiales, éstos se estudian por difracción de rayos-X (DRX) para verificar la formación de la fase deseada y también para ver la influencia de la adición de Pr en las propiedades estructurales.

En la Fig. 3.1 se muestran los patrones de DRX de las muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (con x=0; 0,1; 0,3; 0,5) y el Pr_6O_{11}. Los patrones de las muestras $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ (con x=0; 0,1; 0,3; 0,5) muestran en todos los casos una estructura tipo fluorita característica de los materiales basados en ceria (PDF 00-034-0394). En ninguna de ellas se detectan fases secundarias indeseables o impurezas. En el caso de la muestra Pr_6O_{11} se puede observar que los polvos obtenidos por tratamiento térmico a 400ºC durante 2 horas son una mezcla de tres fases: Pr_2O_3 (PDF 00-037-0825), Pr_6O_{11} (PDF 00-042-1121) y Pr_2CO_5 (PDF 00-025-0696).

Comparando los patrones de la ceria pura con los de la serie podemos $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ observar que todos los picos de esta serie están desplazados hacia ángulos 2Theta menores siendo dicho desplazamiento mayor al aumentar el contenido de Pr de la fase. Este hecho es un indicador de una expansión interplanar en la estructura causada por la incorporación del $Pr^{3+/4+}$. En este caso, es importante mencionar que otros autores han observado una disminución en el parámetro de celda cuando se incorpora el Pr en la estructura (Takasu, 1984; Nauer, 1994).

La anchura de los picos observados en los patrones se corresponde con materiales de tamaño de cristalito submicrométrico. Además, se observa una disminución en el tamaño medio del cristalito con el aumento del contenido en Pr. Por ello, y debido a que las muestras fueron tratadas en las mismas condiciones de temperatura y tiempo, también es posible indicar que la introducción de Pr previene el crecimiento del tamaño del cristalito.

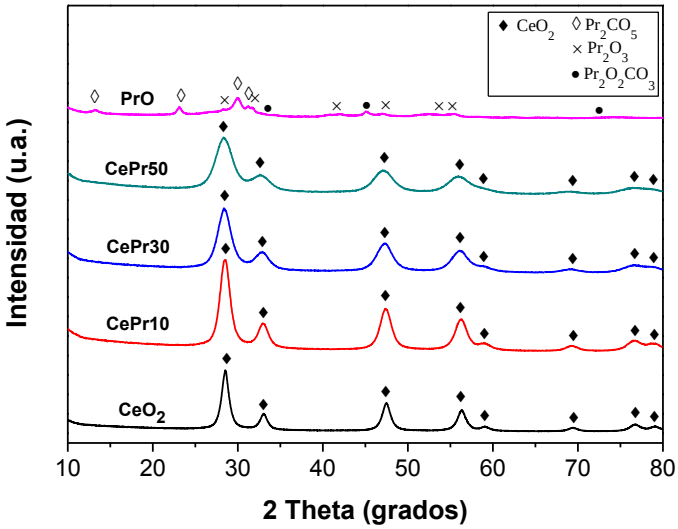
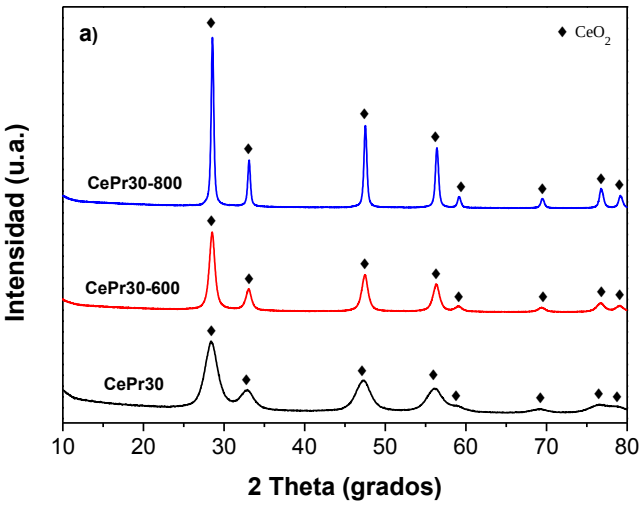


Fig. 3.1. Patrones de DRX de las muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (400ºC, 2 h) antes de análisis H_2-TPR



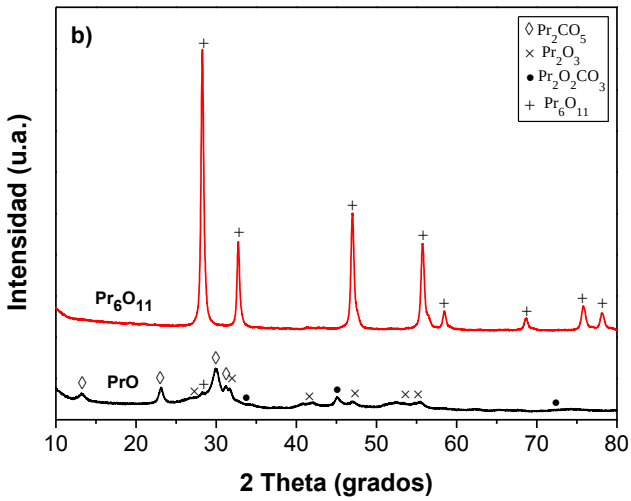


Fig. 3.2. Patrones de DRX de las muestras a) $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (x=0,3) calcinada a 400ºC, 600ºC y 800ºC durante 2 h y b) Pr_xO_y calcinada a 400ºC y 600ºC

Con el objetivo de realizar un estudio de la dependencia de de la estructura con las condiciones de tratamiento térmico, las muestras se calcinaron a diferentes temperaturas y posteriormente se les realizaron medidas de difracción de rayos-X. En la Fig. 3.2a se presentan los patrones de DRX de la muestra CePr30 calcinada a 400ºC, 600ºC y 800ºC mientras que en la Fig. 3.2b, se muestran aquellos correspondientes a la muestra PrO calcinada a 400ºC y 600ºC. Es evidente, en ambos casos, que la anchura de los picos de Bragg disminuye al incrementar la temperatura de calcinación indicando el correspondiente aumento en el tamaño medio de cristalito tal y como era de esperar. Además, en el caso de la muestra PrO, se observa que al incrementar la temperatura por encima de 600ºC (2 horas), se obtiene la fase Pr_6O_{11} (PDF 00-042-1121) con trazas de Pr_7O_{12} (Fig. 3.2b).

3.1.4. Caracterización microestructural (SEM).

En la Fig. 3.3 se muestran micrografías de SEM de una de las composiciones estudiadas, concretamente de la muestra $Ce_{0,7}Pr_{0,3}O_{2-\delta}$. Como se puede observar (Fig. 3.3a), el polvo del cermet es bastante uniforme y se encuentra formando aglomerados de unas pocas micras. Después de ser calcinados, los polvos fueron prensado uniaxialmente a 100 MPa en pastillas de aproximadamente 1 mm de grosor utilizando un troquel de 10 mm de diámetro. Posteriormente, dichas pastillas se sinterizaron a 1400ºC durante 5 horas para obtener pastillas densas que permitan su caracterización electroquímica. La densidad relativa de las pastillas sinterizadas se calcula a partir de la masa, el volumen y la densidad teórica obteniéndose densidades medias de 88%. En la imagen SEM (Fig. 3.3b) se puede observar la superficie de la pastilla sinterizada. Se obtienen tamaños de grano de unas 20 micras.

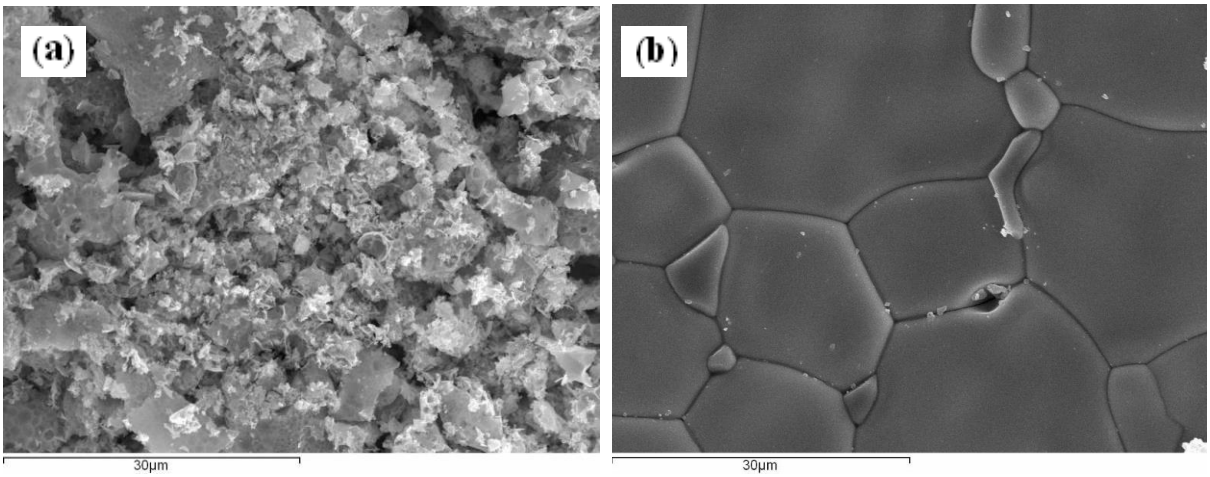


Fig. 3.3. Imagen SEM de a) los polvos $Ce_{0,7}Pr_{0,3}O_{2-\delta}$ calcinados a 400ºC durante 2 h y b) pastilla $Ce_{0,7}Pr_{0,3}O_{2-\delta}$ sinterizada a 1400ºC durante 5 h.

3.1.5. Caracterización eléctrica (EIS).

La caracterización eléctrica se realiza mediante medidas de espectroscopía de impedancia compleja en el rango 10^{-1}-10^{6} Hz (frecuencia de respuesta del analizador, Solartron 1260), a temperaturas desde 850ºC a 200ºC.

En la Fig. 3.4 se presentan las conductividades totales de los materiales $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ medidas en aire. Como se puede observar, la introducción de praseodimio produce un aumento de la conductividad total del material con respecto a la de la muestra de CeO_2 pura.

Además, la muestra CePr30 posee un aumento en la conductividad total de más de dos órdenes de magnitud. Esto es debido a que la substitución de cationes Ce^{4+} por cationes Pr^{4+}/Pr^{3+} produce vacantes que incrementan la movilidad y mejoran dicha conductividad. En este punto, nuestros resultados discrepan ligeramente con respecto a los de Stefanik y col. que observaban un máximo de conductividad al introducir un 10%mol de Pr (Stefanik, 2004).

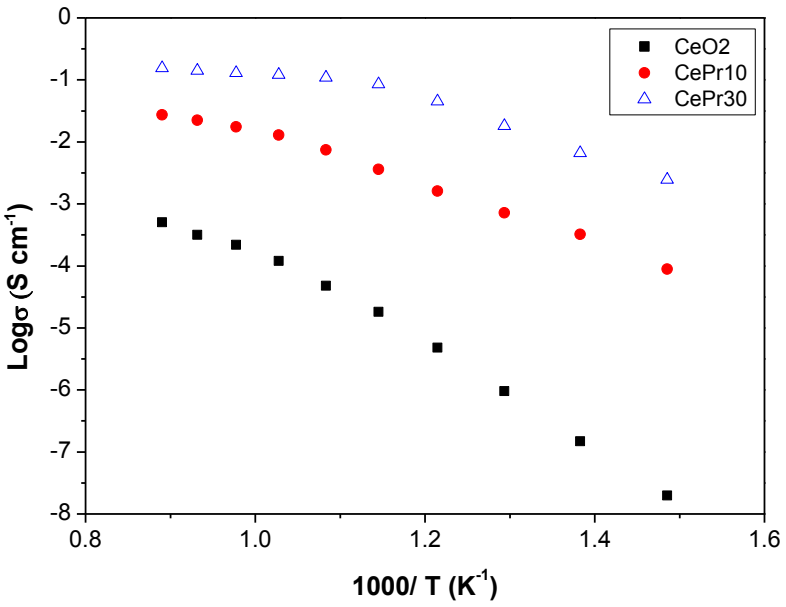


Fig. 3.4. Conductividad total en función de la temperatura de las muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$

A continuación se detalla un ejemplo de cálculo para explicar cómo se han obtenido los resultados de la Fig. 3.4. Como se dedujo en el apartado 1.7.2, la conductividad iónica de un material viene dada por la expresión:

$$\sigma_T = \frac{L}{A}\frac{1}{R_B + R_{GB}}$$

donde:

$$R_T = R_B + R_{GB}$$

De este modo, conociendo las dimensiones (espesor, L, y superficie, S) de nuestras muestras en forma de pastillas cilíndricas y la R_T calculada a partir de los diagramas de Nyquist (punto de corte con eje Z´, Fig. 3.5), se puede obtener el valor de la conductividad σ_T (Tabla. 3.5).

Ejemplo de hoja de cálculo				**L =**	0,098 cm	**S =**	0,20428 cm^2
T (ºC)	**T (K)**	**R_T (Ohm)**	**L/S (cm^{-1})**	**1/R (S)**	**σ (S cm^{-1})**	**log(σ) (S cm^{-1})**	**1000/T (K^{-1})**
600	873,15	5,6	0,4797	0,1786	0,0857	-1,0672	1,1453

Tabla 3.5. Ejemplo de cálculo utilizado para obtener los valores de la Fig. 3.4.

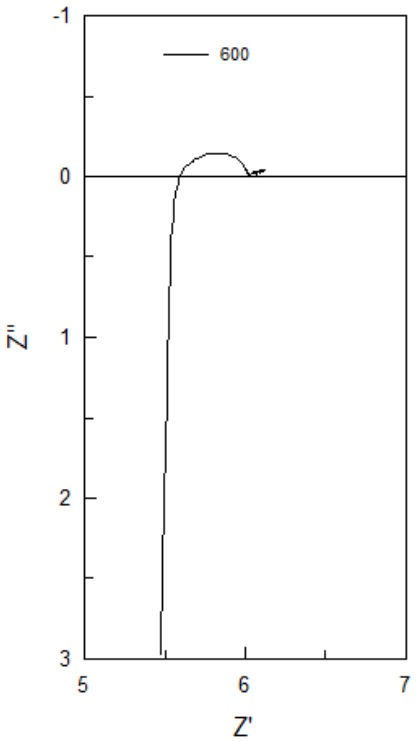


Fig. 3.5. Diagrama de Nyquist de la muestra CePr30 a 600ºC.

3.1.6. Caracterización catalítica (REDOX).

El comportamiento reductor de las muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (con x=0; 0,1; 0,3; 0,5) y Pr_6O_{11} se analizó mediante H_2-TPR (Fig. 3.6). En la curva H_2-TPR de la muestra de CeO_2 pura se pueden observar dos picos centrados alrededor de 550ºC y 875ºC. Existe acuerdo general en la literatura para asignar el proceso que ocurre alrededor de los 550ºC a la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} de las partículas de la superficie del material y, también, para asignar el pico que se observa alrededor de los 875ºC a la reducción Ce^{4+} a Ce^{3+} que tiene lugar en el interior del material (Shan, 2003; Wandekar, 2006; Muñoz, 2013). De esta manera, en las muestras de ceria con alta movilidad de oxígeno, al agotarse el oxígeno superficial, el

oxígeno másico circula desde el interior hacia la superficie fácilmente y el proceso de reducción continúa sin distinción entre proceso superficial y másico (Parres-Esclapez, 2012).

Por otra parte, en la curva de la muestra Pr_6O_{11} pura observamos dos picos centrados alrededor de 440ºC y 660ºC que pueden asignarse a los dos siguientes procesos de reducción $PrO_{1,83} \rightarrow PrO_{1,61} \rightarrow PrO_{1,5}$ **(**Luo, 2006). Comparando nuestros resultados de la reducción de la muestra Pr_6O_{11} con la de otros autores **(**Luo, 2006), podemos decir que en nuestra muestra el primer paso de la reducción se ve favorecido y ocurre unos 90ºC antes, mientras que el proceso másico ocurre a similar temperatura que el de Luo y col.

Analizando los resultados de las curvas H_2-TPR de las muestras que contienen Ce y Pr, se puede decir que la incorporación de Pr en la ceria cambia las propiedades de reducibilidad con respecto a la ceria pura. Así, en las muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$, se observa un desplazamiento hacia menores temperaturas de los perfiles de reducción tanto superficiales como másicos. Además, se logra un aumento de consumo de H_2 en el intervalo de temperatura 350ºC-650ºC. Estos resultados concuerdan con lo estudiado por otros autores **(**Luo, 2006; Bharali, 2013; Rico-Pérez, 2014). Este fenómeno podría atribuirse al aumento en la movilidad del oxígeno desde el interior hacia la superficie del material en la estructura fluorita debido a la introducción de pequeñas concentraciones de cationes Pr. También se puede observar que a medida que el contenido de Pr aumenta dentro de la estructura, el segundo pico (proceso másico) se vuelve mayor hasta cuando x=0,5. Estos hechos concuerdan también con las observaciones de Luo y col. **(**Luo, 2006).

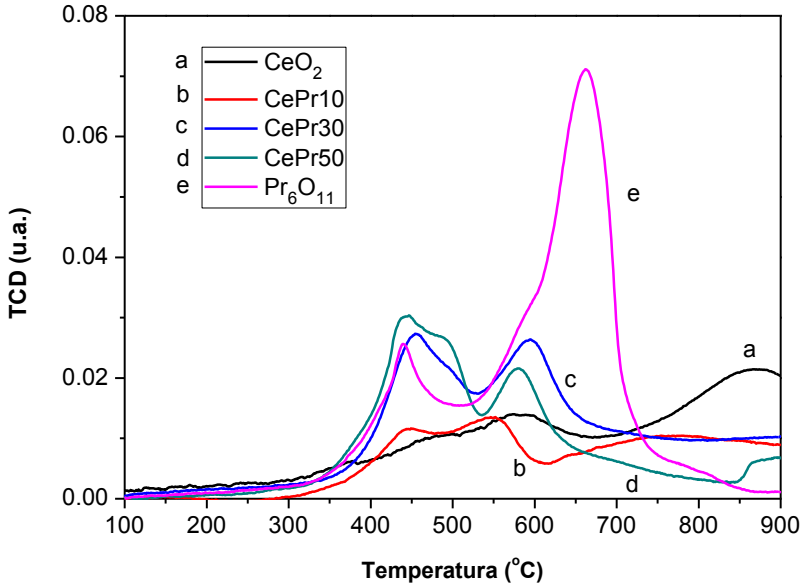


Fig. 3.6. Curvas H_2-TPR de las muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ calcinadas a 400ºC durante 2 h

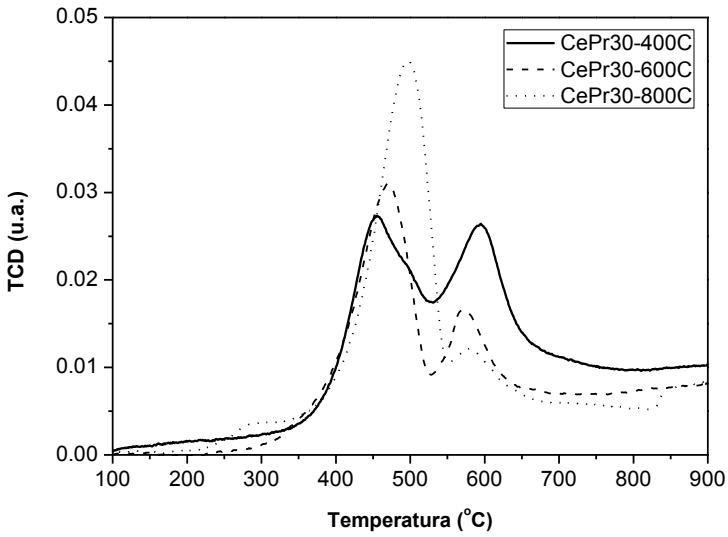


Fig. 3.7. Curvas H_2-TPR de muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (x=0,3) calcinadas a 400ºC, 600ºC y 800ºC durante 2 h

Se realizaron H_2-TPR adicionales con el fin de estudiar la dependencia del proceso de reducción con las condiciones de tratamiento térmico de las muestras (Fig. 3.7). Como puede observarse para la muestra $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (x=0,3), existe un desplazamiento hacia mayores temperaturas en el pico asignado al proceso de reducción cuando se incrementa la temperatura de calcinación. Así, el proceso de reducción superficial alcanza su máximo alrededor de 450ºC cuando los polvos de la muestra $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (x=0,3) se calcinan a 400ºC mientras que dicho proceso de reducción alcanza su máximo a 500ºC cuando la temperatura de calcinación es de 800ºC. Este comportamiento es compatible con la idea de que el área específica del material se reduce al aumentar la temperatura de calcinación, se forman agregados y se reduce la cantidad de puntos activos. Además, se observa un aumento en el área por debajo del pico (consumo de H_2) asignado al proceso de reducción superficial del Pr^{4+} cuando se incrementa la temperatura de calcinación. Al mismo tiempo, se observa una disminución en el área por debajo del pico asignado al proceso de reducción másico del Pr^{4+} cuando se incrementa la temperatura de calcinación.

Análisis estructural tras los análisis H_2-TPR

En la Fig. 3.8 se muestran los patrones de DRX de las muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (con x=0; 0,1; 0,3; 0,5) y el Pr_6O_{11} tras los análisis H_2-TPR.

Como se puede observar, todas las muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (con x=0; 0,1; 0,3; 0,5) solo muestran los picos de Bragg correspondientes a la estructura fluorita tras la reducción. Este hecho indica que todos estos materiales presentan una buena resistencia frente al proceso de

reducción con H_2. En cambio, la muestra PrO sí se ve afectada y se convierte en una mezcla de óxidos de praseodimio (Pr_2O_3 (PDF 00-037-0825) y Pr_6O_{11} (PDF 00-042-1121)) tras la reducción. Otros autores han indicado que no hay segregación de fase entre los óxidos de Ce y Pr hasta temperaturas tan elevadas como 1300ºC 3h (Aruna, 2001). Cabe destacar que los picos de los patrones de DRX tras los H_2-TPR (Fig. 3.8) son más estrechos que los observados antes de los H_2-TPR para todas las muestras (Fig. 3.1 y 3.2). Esta observación indica un crecimiento del tamaño de partícula durante el proceso de reducción debido al incremento de la temperatura que se produce durante el H_2-TPR.

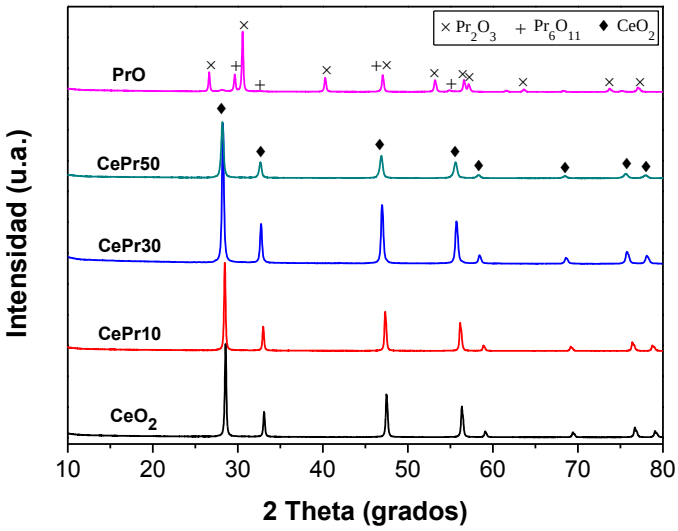


Fig. 3.8. Patrones de DRX de las muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (400ºC, 2 h) tras análisis H_2-TPR

3.1.7. Conclusiones.

Se obtuvieron satisfactoriamente óxidos mixtos de cerio-praseodimio en forma de polvos submicrométricos por primera vez mediante el método de la liofilización.

La fase fluorita se forma calentando el material a temperaturas tan bajas como 400ºC. La introducción de Pr en la ceria previene el crecimiento del tamaño del cristalito. Además, las muestras son estables en cuanto a que mantienen su estructura cristalina y composición básica tanto frente a los tratamientos térmicos realizados como tras someterlos a una reducción con H_2 a altas temperaturas. Además, no hay evidencias de formación de nuevas fases tras los tratamientos térmicos y de reducción mencionados.

Los espectros de impedancia muestran que la adición de Pr (fase CePr30) en la red de la ceria mejora la conductividad del material hasta dos órdenes de magnitud.

Las medidas de H_2-TPR revelan que los materiales de ceria-praseodimio poseen un proceso de reducción de tres etapas. El pico observado a menores temperaturas se atribuye a la reducción de los iones Pr^{4+} superficiales. El segundo pico se atribuye a la reducción de los iones Pr^{4+} másicos. Por último, el pico que aparece a mayor temperatura se atribuye a la reducción de los cationes Ce^{4+} másicos.

Es decir, se ha demostrado que mediante el método de precursor de la liofilización se obtienen materiales policristalinos de composición $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ a temperaturas tan bajas como 400ºC y que presentan alta homogeneidad en su composición, estabilidad química hacia tratamientos térmicos y procesos de reducción con hidrógeno a altas temperaturas y una buena conductividad eléctrica. Estos resultados permiten proponer estos materiales como candidatos adecuados para su posible aplicación en pilas de combustible de óxidos sólidos. Además podrían utilizarse en otras aplicaciones catalíticas que demanden las propiedades que estos materiales ofrecen.

3.2. Materiales basados en ceria con Ni y/o Fe.

3.2.1. Introducción.

Es conocido que los cermets Ni-YSZ para ánodo SOFC poseen excelentes propiedades catalíticas y estabilidad frente a la oxidación de H_2 bajo las condiciones de operación de las SOFCs (Jiang, 2004). Sin embargo, la alta temperatura de operación necesaria produce depósitos de carbono sobre el ánodo degradándolo rápidamente (Zhao, 2008; Gavrielatos, 2008; Mermelstein, 2009). Una posible solución a este problema, es el desarrollo de ánodos basados en ceria que presenten buena conductividad eléctrica a menores temperaturas (Steele, 1999; Huang, 2007; Lv, 2007).

Como se comentó en el capítulo 1, se pueden controlar las propiedades eléctricas de los materiales basados en ceria (por medio de la concentración de vacantes de oxígeno) introduciendo dopantes como Gd^{3+} o Sm^{3+}. De manera similar, dopando con cationes de metales de transición, como por ejemplo Fe^{3+}, la concentración de vacantes podría aumentarse. Además, la reducción Fe^{3+} a Fe^{2+} a bajas presiones parciales de oxígeno puede mejorar la conductividad electrónica actuando así como un par redox adicional aparte del ya existente Ce^{4+}/Ce^{3+} (Zhao, 2013). Investigaciones previas han mostrado que los óxidos mixtos de Ce–Fe poseen alta actividad catalítica para la oxidación de CO e hidrocarburos (Perez-Alonso, 2005; Singh, 2010; Li, 2011). Lv y col. también encontraron que la ceria dopada con Fe es un candidato prometedor como ánodo de pila SOFC operando con metano como combustible (Lv, 2009). Debido a que se espera que las propiedades y aplicaciones de Fe-CeO_2 estén fuertemente influenciadas por la concentración de dopante y su correspondiente química de defectos, es importante estudiar la solubilidad del Fe en CeO_2 (Zhao, 2013). En este sentido, Li y col. (Li, 2001), Singh y col. (Singh, 2008) y Lv y col. (Lv, 2007) han observado un límite de solubilidad relativamente alto del Fe en la CeO_2 utilizando bajas temperaturas de calcinación. Sin embargo, para su aplicación como material de ánodo SOFC donde las condiciones de síntesis suelen ser superiores a 1000ºC, la estabilidad de la fase a altas temperaturas es un factor muy importante (Zhao, 2013).

Por otro lado, la introducción de metales de transición en el níquel para formar aleaciones bimetálicas o trimetálicas ha recibido mucha atención (Ringuede, 2001; Huang, 2007; Lu, 2008; Park, 2009; An, 2011). Entre otros metales de transición, el Fe ha acaparado gran interés debido a su abundancia, bajo coste y su efectividad en la mejora de los ánodos de níquel. Ishihara y col. sugirieron y estudiaron un ánodo bimetálico Ni-Fe para su aplicación

en ITSOFC (Ishihara, 2008). Ding y col. estudiaron la fase YSZ + $Ni_{1-x}Fe_x$ como potencial material de ánodo para SOFCs, llegando a la conclusión de que la mejor composición es YSZ + $Ni_{0,9}Fe_{0,1}$ (Ding, 2009). Además de mejorar la actividad electrocatalítica hacia la oxidación de un combustible, una cantidad adecuada de Fe añadido a un electrodo basado en Ni puede mejorar la resistencia a la coquización cuando se trabaja con hidrocarburos (Wang, 2006; Kan, 2010). Kan y col. observaron el aumento de estabilidad de ánodos Ni-Fe + GDC operando con metano seco como combustible (Kan, 2010). Wang y col. demostraron que la introducción de Fe en los ánodos basados en Ni pueden reducir en gran medida la formación de coque en las pilas SOFC operando con dimetil éter como combustible (Wang, 2006).

Sin embargo, también existen algunas inconsistencias publicadas en la literatura con respecto al efecto de la adición de Fe. Así, por ejemplo, Lu y col. presentan que la introducción de 20-25% Fe en ánodos basados en Ni disminuyen el potencial anódico (Lu, 2007; Lu 2009), mientras que Ishihara y col. presentan justo la conclusión opuesta (Ishihara, 2007). Ellos mismos atribuyen las discrepancias a los diferentes procesos de fabricación de los materiales.

Por otro lado, Fiuza y col. estudiaron la fase Fe-Ni/YSZ - GDC como electrocatalizador para reformado de vapor de etanol. Observaron que, en la adición de Fe, el método de preparación o síntesis también tiene una gran influencia en los resultados de actividad catalítica y resistencia a la formación de coque (Paz-Fiuza, 2010). En esta línea, hay autores que indican que la actuación electroquímica de los ánodos Ni–GDC es fuertemente dependiente de la microestructura y de la distribución de las partículas de Ni sobre el soporte GDC, y que a su vez, esas propiedades están íntimamente relacionadas con el método de síntesis o preparación utilizados para obtener el material (Okawa, 2005; Marrero-Jerez, 2014b).

Por todo lo anteriormente descrito, es necesaria una investigación detallada de los métodos de síntesis para el mejor desarrollo de materiales para pilas SOFCs.

En este apartado se presenta la síntesis por dos métodos diferentes (liofilización y liofilización+impregnación) y la posterior caracterización mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de impedancia compleja (EIS) y reducción de temperatura programada de hidrógeno (H_2-TPR) de la serie de polvos cerámicos Ni/Fe-CeO_2 con el objetivo de estudiar la influencia de la adición de contenidos relativamente bajos (20 mol%) de los elementos metálicos Ni y/o Fe en la estructura y propiedades fisicoquímicas de la ceria.

3.2.2. Síntesis.

Se sintetizaron los polvos policristalinos con composición $Ce_{0,8}X_{0,2}O_{2-\delta}$ (donde X= Ni, Fe) por medio de dos métodos diferentes:

1) Liofilización (en adelante FD).

2) Liofilización + Impregnación (en adelante WI).

En ambos métodos se utilizaron como reactivos de partida $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (99.99%, Aldrich), $Ni(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (99%, Aldrich) y $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (99%, Aldrich). Los cálculos estequiométricos realizados para estos materiales siguen el mismo procedimiento que el que se ha descrito en el apartado 3.1.2. En este caso, se vio tras el análisis TGA que los reactivos tenían la siguiente composición real: $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, $Ni(NO_3)_3{\cdot}7H_2O$ y $Fe(NO_3)_3{\cdot}10H_2O$. Además, se utilizó Ce^{4+}, Ni^{2+} y Fe^{3+} como estados de oxidación más estables.

Para el método FD se siguió el procedimiento indicado en el capítulo 2, sección 2.1.2.5.

Para el método WI se siguió una combinación del método FD ya descrito (solo utilizando $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ como reactivo) junto con una posterior etapa de impregnación. Así, tras obtener el material soporte en forma de polvo (CeO_2), se procedió a añadir al material soporte (CeO_2), las cantidades estequiométricas necesarias de $Ni(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (99%, Aldrich) y/o $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (99%, Aldrich) disueltos en etanol en función del material a obtener. Posteriormente, se secaron las mezclas resultantes en una estufa a 100ºC durante 1 h.

COMPUESTO	Notación	Temperatura de calcinación (ºC)	Tiempo calcinación ((h)
CeO_2	CeO_2	400	2
$Ce_{0,8}Ni_{0,2}O_{2-\delta}$	CeNi20-FD	400	2
$Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	CeFe20-FD	400	2
$Ce_{0,8}Ni_{0,1}Fe_{0,1}O_{2-\delta}$	CeNiFe-FD	400	2
$Ce_{0,8}Ni_{0,2}O_{2-\delta}$	CeNi20-WI	400	2
$Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	CeFe20-WI	400	2
$Ce_{0,8}Ni_{0,2}O_{2-\delta}$	CeNi20-600FD	600	2
$Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	CeFe20-600FD	600	2
$Ce_{0,8}Ni_{0,1}Fe_{0,1}O_{2-\delta}$	CeNiFe-600FD	600	2
$Ce_{0,8}Ni_{0,2}O_{2-\delta}$	CeNi20-600WI	600	2
$Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	CeFe20-600WI	600	2

Tabla 3.6. Composiciones, notación y tratamiento térmico de las muestras sintetizadas por: a) Método de Liofilización (FD) y b) Método de Liofilización + Impregnación (WI).

Finalmente, para obtener las composiciones finales $Ce_{0,8}X_{0,2}O_{2-\delta}$ en ambos casos, los materiales se calcinaron en crisoles de alúmina a 400ºC durante 2 horas para descomponer los nitratos, eliminar cualquier tipo de residuo y, si es posible, obtener la fase deseada. Posteriormente, se calcinaron los materiales a diferentes temperaturas para estudiar la evolución de la formación de las fases cristalinas. Los materiales preparados, su notación y las temperaturas y tiempos de obtención se encuentran en la Tabla 3.6.

Haciendo un estudio similar al realizado en el apartado 3.1.2 se obtienen los siguientes resultados de cálculos estequiométricos y precios de material:

CeFe20:

Elemento	PM (g/mol)	Estequiometría	PM x Estequiom.	Carga	Carga x Estequiom.
Fe	55,845	0,2	11,169	3	0,6
Ce	140,116	0,8	112,0928	4	3,2
O	15,9994	1,9	30,3989	-2	-3,8
		Sumatorio =	153,6607 g/mol	**Sumatorio =**	0

Tabla 3.7. Estequiometría del material CeFe20.

Reactivo	PM (g/mol)	Gramos teóricos	Pureza (%)	Gramos reales
$Fe(NO_3)_3$-$10H_2O$	422,00	0,5493	99,00	0,5548
$Ce(NO_3)_3$-$6H_2O$	434,23	2,2607	99,99	2,2609
EDTA	292,24	1,9018	99,70	1,9075

Tabla 3.8. Cantidad de reactivos necesarios para obtener 1 gramo de CeFe20.

Reactivo	Precio (€/g)	Gramos reales	Coste (€)
$Fe(NO_3)_3$-$9H_2O$	0,111	0,5548	0,06
$Ce(NO_3)_3$-$6H_2O$	3,360	2,2609	7,60
EDTA	0,179	1,9075	0,34
		Coste (€) de 1 g de CeFe20 =	8,00

Tabla 3.9. Coste (sólo en reactivos) de 1 gramo de CeFe20.

CeNi20:

Elemento	PM (g/mol)	Estequiometría	PM x Estequiom.	Carga	Carga x Estequiom.
Ni	58,6934	0,2	11,7387	2	0,4
Ce	140,116	0,8	112,0928	4	3,2
O	15,9994	1,8	28,7989	-2	-3,6
		Sumatorio =	152,6304 g/mol	**Sumatorio =**	0

Tabla 3.10. Estequiometría del material CeNi20.

Reactivo	PM (g/mol)	Gramos teóricos	Pureza (%)	Gramos reales
$Ni(NO_3)_3$-$7H_2O$	308,69	0,4045	99,00	0,4086
$Ce(NO_3)_3$-$6H_2O$	434,23	2,2760	99,99	2,2762
EDTA	292,24	1,9147	99,70	1,9204

Tabla 3.11. Cantidad de reactivos necesarios para obtener 1 gramo de CeNi20.

Reactivo	Precio (€/g)	Gramos reales	Coste (€)
$Ni(NO_3)_3$-$6H_2O$	1,374	0,4086	0,56
$Ce(NO_3)_3$-$6H_2O$	3,360	2,2762	7,64
EDTA	0,179	1,9204	0,34
		Coste (€) de 1 g de CeNi20 =	8,54

Tabla 3.12. Coste (sólo en reactivos) de 1 gramo de CeNi20.

3.2.3. Caracterización estructural (DRX).

Una vez sintetizados los materiales, éstos se estudian por difracción de rayos-X para verificar la formación de la fase deseada y también para ver la influencia de la adición de Fe y/o Ni en la estructura. En la Fig. 3.9 se muestran los patrones de DRX de las muestras $Ce_{0,8}X_{0,2}O_{2-\delta}$ sintetizados por ambos métodos (FD y WI) y calcinados a 400ºC. Los patrones de las muestras CeNi20-FD, CeFe20-FD y CeNiFe-FD muestran en todos los casos una estructura tipo fluorita característica de los materiales basados en ceria (PDF 01-075-0151). Sin embargo, en los patrones de DRX de las muestras sintetizadas por impregnación, CeNi20-WI y CeFe20-WI, se observan dos fases diferentes, la de la ceria (estructura tipo fluorita) (PDF 01-075-0151) y NiO (PDF 00-022-1189) o Fe_2O_3 (PDF 01-084-0306) respectivamente. No obstante, hay que destacar que en ninguna de ellas se detectan fases secundarias indeseables o impurezas con lo cual se puede asegurar que se han obtenido las fases deseadas a una baja temperatura (400ºC).

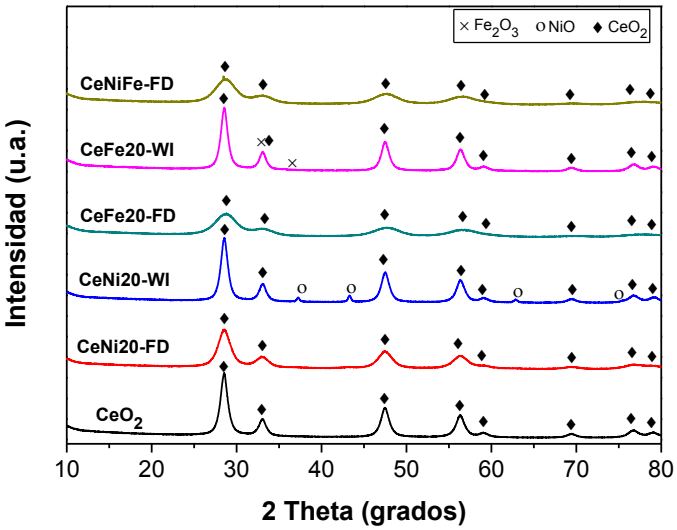


Fig. 3.9. Patrones de DRX de las muestras "$Ce_{0,8}X_{0,2}O_{2-\delta}$" (400ºC, 2 h). a) Método liofilización (FD) y b) método impregnación (WI).

Observando ahora las Fig. 3.10 y Fig. 3.11, cuando aumentamos la temperatura en el tratamiento térmico hasta los 600ºC, se observa la disminución de la anchura de los picos de

Bragg para todas las muestras estudiadas como es de esperar, lo cual es indicativo de que el tamaño de grano ha aumentado.

La Fig. 3.10 muestra los patrones de DRX de las muestras CeNi20 tratadas a 400ºC y 600ºC. Para los materiales sintetizados por el método de impregnación (WI), se observan dos fases diferentes, la de la ceria (estructura tipo fluorita) (PDF 01-075-0151) y NiO (PDF 00-022-1189). Por otro lado, hasta los 600ºC, aparentemente solo existe la estructura de la fase ceria cuando se introduce el Ni mediante la síntesis por liofilización (FD).

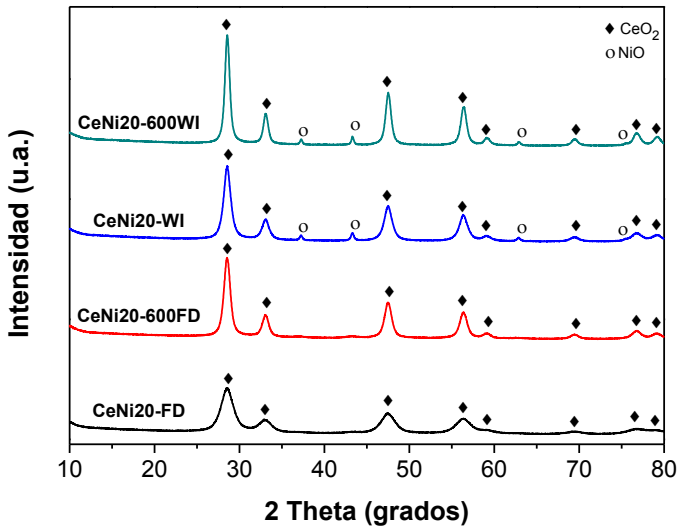


Fig. 3.10. Patrones de DRX de las muestras "$Ce_{0,8}Ni_{0,2}O_2$" calcinadas a 400ºC y 600ºC (2 h). a) Método liofilización (FD) y b) método impregnación (WI).

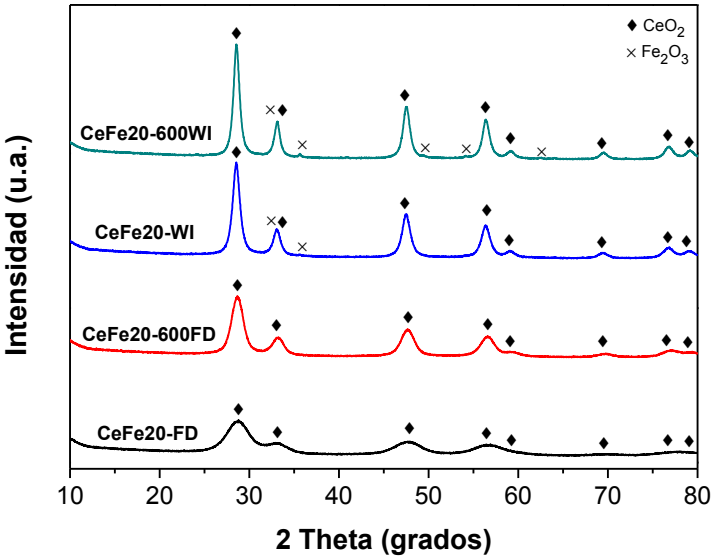


Fig. 3.11. Patrones de DRX de las muestras "$Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_2$" calcinadas a 400ºC y 600ºC (2 h). a) Método liofilización (FD) y b) método impregnación (WI).

Resultados similares se pueden observar para el material CeFe20 en la Fig. 3.11. En este caso, los picos de Bragg adicionales correspondientes a la fase Fe_2O_3 (PDF 01-084-0306) aparecen cuando aumentamos la temperatura de síntesis hasta 600ºC para la muestra CeFe20-600WI pero no para la CeFe20-600FD.

Por lo tanto, se concluye que el método FD es mejor que el WI para conseguir tanto la introducción del Fe en la estructura de la ceria como para dispersar las fases metálicas sobre la superficie del soporte.

3.2.4. Caracterización microestructural (SEM).

En las Fig. 3.12 y 3.13 se muestran micrografías de SEM de tres de las composiciones sintetizadas CeNi20-FD, y CeNiFe-FD (Fig. 3.12) y CeNi20-WI (Fig. 3.13). Como se puede observar, el polvo del cermet es bastante uniforme y se encuentra formando aglomerados en todas ellas (desde unos pocos μm hasta 300 μm (Fig. 3.12). También se observa que esos aglomerados presentan cierta porosidad.

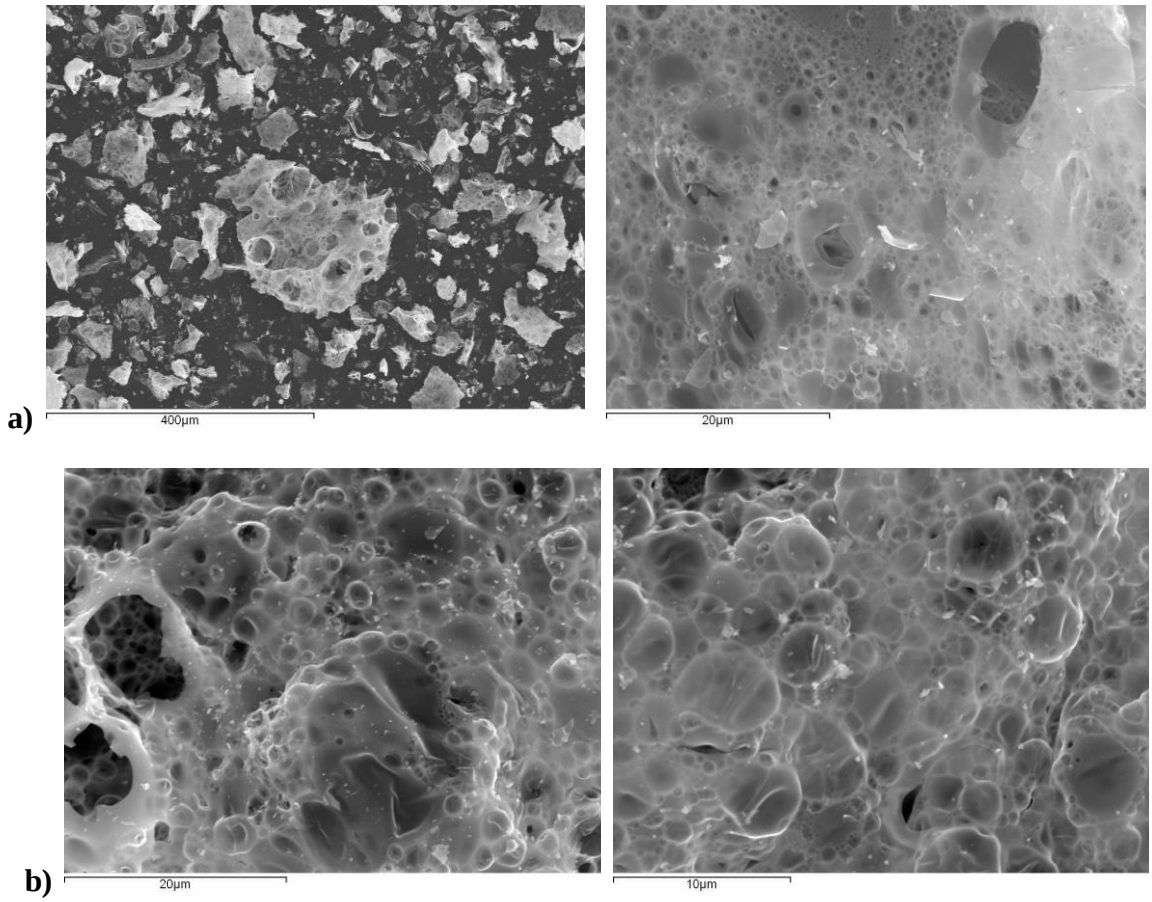


Fig. 3.12. Imágenes SEM de los polvos obtenidos por liofilización a) CeNi20-FD y b) CeNiFe-FD (400ºC, 2 h).

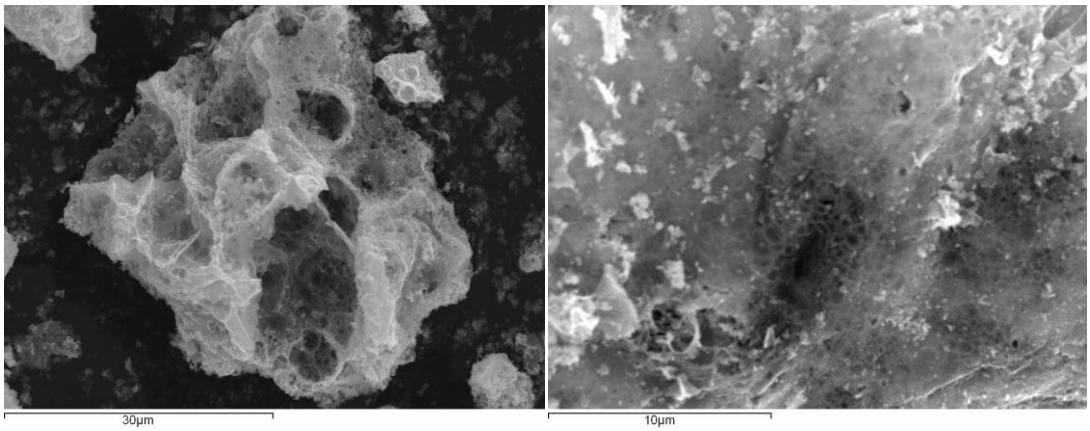


Fig. 3.13. Imágenes SEM de la muestra CeNi20-WI obtenida por liofilización-impregnación (400ºC, 2 h).

3.2.5. Caracterización eléctrica (EIS).

Después de ser calcinados, los polvos fueron prensado uniaxialmente a 100 MPa en pastillas de aproximadamente 1 mm de grosor utilizando un troquel de 10 mm de diámetro. Posteriormente, dichas pastillas se sinterizaron a 1300ºC durante 5 horas (muestra CeNiFe) y 1400ºC durante 5 horas (muestras CeFe20 y CeNi20) para obtener pastillas densas (superior al 90%) que permitan su caracterización electroquímica. La densidad relativa de las pastillas sinterizadas se calcula a partir de la masa, el volumen y la densidad teórica. En este caso, cabe destacar que fue necesaria una temperatura menor (unos 100ºC) para obtener altas densificaciones en las muestras bimetálicas.

La caracterización electroquímica se realiza mediante medidas de espectroscopía de impedancia compleja en el rango 10^{-1}-10^{6} Hz (frecuencia de respuesta del analizador, Solartron 1260), a temperaturas desde 850ºC a 200ºC.

En la Fig. 3.14 se presentan las conductividades totales de los materiales CeFe20-FD, CeNi20-FD y CeNiFe-FD. Podemos observar que cuando se añade un 20 mol% Fe a la ceria se obtiene un aumento de la conductividad total del material en aire con respecto al de la ceria pura. Lv y col. encontraron un comportamiento similar de aumento de la conductividad en condiciones reductoras (H_2) total en al introducir Fe en la ceria (Lv, 2007). Ambos comportamientos pueden ser explicados si asumimos que existe creación de vacantes (conducción iónica) cuando el Fe^{3+} sustituye al Ce^{4+} en la estructura.

En cambio, la muestra con 20 mol% Ni no produce el mismo efecto. Esto se podría explicar asumiendo que el Ni^{2+} no entra en la estructura. De manera similar, se puede observar que la muestra 10mol%Ni-10mol%Fe tampoco consigue generar vacantes y favorecer la conductividad.

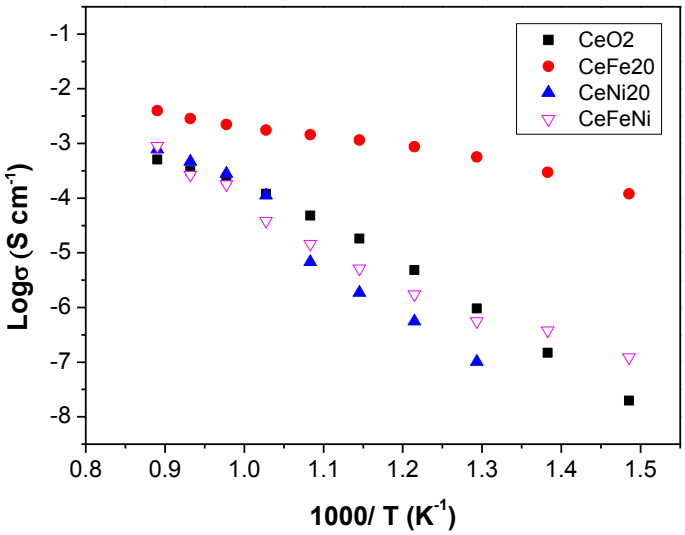


Fig. 3.14. Conductividad total en función de la temperatura de las muestras "$Ce_{0,8}X_{0,2}O_2$-FD"

3.2.6. Caracterización catalítica (REDOX).

El comportamiento reductor de las muestras $Ce_{0,8}X_{0,2}O_{2-\delta}$ (con X=Ni y/o Fe) se analizó mediante H_2-TPR (Fig. 3.15). Como ya hemos visto anteriormente, en la curva H_2-TPR de la muestra de CeO_2 pura se pueden observar dos picos centrados alrededor de 575ºC y 860ºC. Estos picos se asignan a la reducción superficial y másica de los iones Ce^{4+} a Ce^{3+} respectivamente (Shan, 2003; Wandekar, 2006; Muñoz, 2013). Cuando añadimos Ni y/o Fe al CeO_2 se produce un cambio en el comportamiento de reducción en el material. Las curvas de H_2-TPR de estas muestras presentan picos adicionales a los de la ceria pura y se atribuyen a los distintos procesos de reducción de los óxidos metálicos presentes (NiO y/o Fe_2O_3 en nuestro caso).

En primer lugar, analizaremos la muestra a la que hemos añadido Ni. Para este cermet se observan picos anchos o solapados que se asocian a diferentes procesos de reducción. En general, los procesos de reducción asociados a las especies de NiO aparecen a temperaturas entre 250ºC y 400ºC. La forma no simétrica de los picos es indicativa de que al menos dos procesos distintos de reducción se están produciendo (pudiendo existir más de dos). Sin embargo, se encuentra cierta controversia en la bibliografía a la hora de explicar qué procesos de reducción se están produciendo. Hay autores que aseguran que la contribución al proceso que ocurre a menores temperaturas (primer pico u hombro situado a la izquierda) se debe a la reducción de las partículas desde Ni^{3+} a Ni^{2+} y las que ocurren a mayores temperaturas (segundo pico u hombro situado a la derecha) se producen por la reducción de Ni^{2+} a Ni^0 (Hari Prasad, 2011; Solsona, 2012). En cambio, otros autores asignan el primer proceso a la

reducción de partículas de NiO que se encuentran muy dispersas sobre el soporte y que interaccionan débilmente con el mismo y el segundo proceso lo asignan a la reducción de partículas de NiO que se encuentran poco dispersas y que interaccionan fuertemente con el soporte (Wandekar, 2006; Augusto, 2012). En cualquier caso, es posible que el proceso real que ocurre sea la suma de las dos corrientes interpretativas comentadas.

En nuestro caso, vemos que la muestra $Ce_{0,8}Ni_{0,2}O_2$ presenta dos procesos de reducción principales. Un primer pico ancho/solapado entre 150ºC y 550ºC que asignamos a la reducción de especies de NiO y otro centrado alrededor de 850ºC que asignamos a la reducción de las partículas másicas de Ce^{+4}. En el caso de los procesos de reducción de las partículas de NiO, consideramos que primero se reducen las partículas que presentan menos interacción con el soporte (presentando un máximo ≈250ºC) y luego se reducen las partículas que presentan una mayor interacción con el soporte (≈375ºC) (Shan, 2003; Solsona, 2012).

En nuestro caso, también se observa que el método de síntesis afecta en gran medida a la reducibilidad del material. Así, la muestra CeNi20-FD un primer pico más ancho y fino que la muestra CeNi20-WI, lo que significa que con el método WI hay una mayor diversidad de interacciones entre las partículas de NiO y el soporte que se deben a diferentes tamaños o interacciones. Por lo tanto el método WI da lugar a un material menos homogéneo.

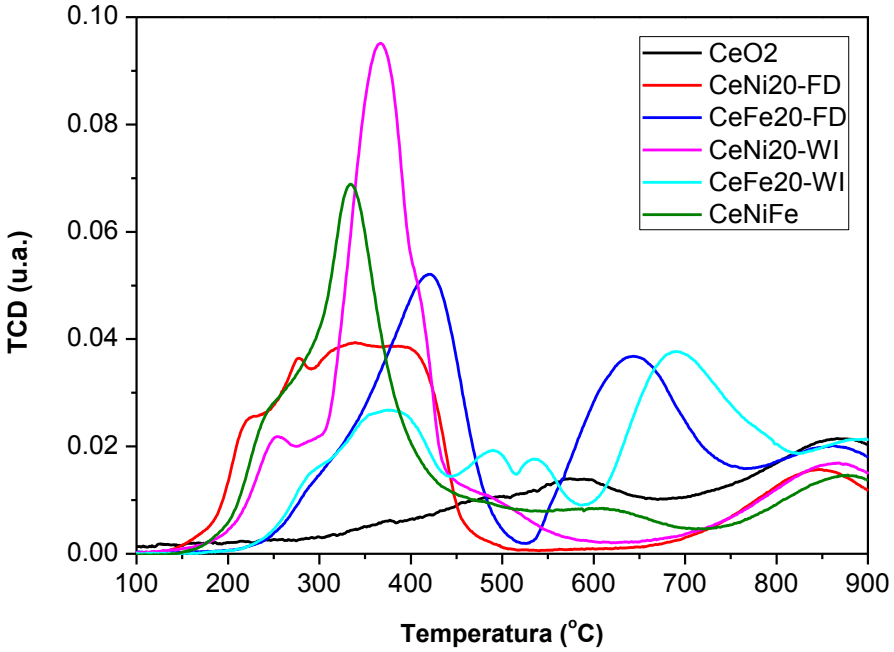


Fig. 3.15. Curvas H_2-TPR de las muestras "$Ce_{0,8}X_{0,2}O_2$" calcinadas a 400ºC durante 2 h

En segundo lugar vamos a analizar las muestras dopadas con Fe. En la Fig. 3.15 se muestra la curva para la fase CeFe20-FD. En ella observamos un primer proceso de reducción centrado alrededor de 400ºC que se corresponde con la reducción del Fe_2O_3 a FeO. El segundo pico, centrado alrededor de 650ºC se asigna a la reducción de las especies Fe^{3+} a Fe^0 probablemente superponiéndose al proceso de reducción del Ce^{4+} superficial. Finalmente, aparece un tercer proceso de reducción (≈860ºC) que asignamos a la reducción másica de las partículas de Ce^{+4}. Estos resultados son similares a los encontrados por otros autores (Paz-Fiuza, 2010; Laguna, 2011). Para el caso de la muestra CeFe20-WI, además del análisis anterior, existen dos picos adicionales comprendidos entre 450ºC y 600ºC. Estos picos se asignan a la reducción de diferentes especies Fe^{3+} a Fe^0. En este caso, también se observa una dependencia de la reducibilidad del material con el método de síntesis empleado.

Finalmente, la muestra CeNiFe-FD presenta un comportamiento intermedio al presentado por las muestras dopadas únicamente con Ni o Fe. La curva de reducción del H_2-TPR muestra tres procesos principales. El primero entre 200ºC y 500ºC se asigna a a la reducción de las diferentes especies de NiO. El segundo pico, mucho menor y centrado alrededor de 600ºC, se corresponde con la reducción de las especies de Fe_2O_3 y el último a 875ºC refleja la reducción de la ceria.

Con el fin de investigar la influencia de la temperatura de calcinación en el comportamiento redox, se trataron térmicamente a diferentes temperaturas las muestras $Ce_{0,8}X_{0,2}O_{2-\delta}$–FD y seguidamente se les realizó un análisis H_2-TPR.

En la Fig. 3.16 se puede observar, para la muestra CeNi20-FD, que al aumentar la temperatura de calcinación, los picos relativos a la reducción de las especies de NiO se desplazan a mayores temperaturas. Dicho comportamiento ha sido también estudiado por Shan y col. (Shan, 2003). Así, en nuestro caso, el proceso de reducción de las especies de NiO está centrado alrededor de 300ºC, 375ºC y 425ºC para las muestras calcinadas a 400ºC, 600ºC y 800ºC respectivamente. Eso indica que, al aumentar la temperatura, existe menor dispersión del metal sobre el soporte por la formación de agregados.

También se puede observar que aunque el inicio de la reducción de las especies de NiO en los tres casos ocurre a la misma temperatura (≈150ºC), las mayoría de las especies de NiO de las muestras calcinadas a 600ºC y 800ºC en realidad empiezan la reducción a mayores temperaturas (250ºC y 325ºC respectivamente).

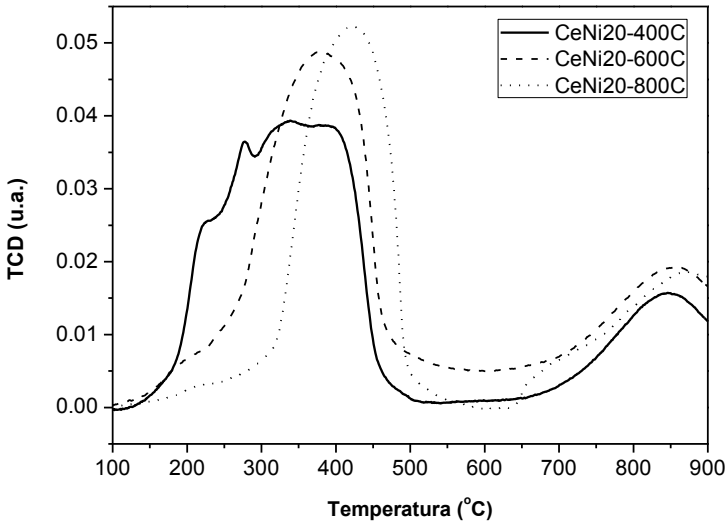


Fig. 3.16. Curvas H_2-TPR de las muestras "$Ce_{0,8}Ni_{0,2}O_2$-FD" calcinadas a 400ºC, 600ºC y 800ºC, 2 h

Además, la completa reducción de estas especies se consigue alrededor de 525ºC, 575ºC y 600ºC para las muestras $Ce_{0,8}Ni_{0,2}O_2$-FD calcinadas a 400ºC, 600ºC y 800ºC respectivamente. Este comportamiento refleja el crecimiento de las partículas NiO en forma de aglomerados sobre la superficie del material cuando se incrementa la temperatura de calcinación (Augusto, 2012). Como consecuencia, controlando las condiciones de sinterización también se puede diseñar un material que opere como catalizador en las condiciones deseadas de temperatura.

También se puede deducir de la Fig. 3.17 que un comportamiento similar al descrito para los materiales con Ni ocurre para la fase CeFe20-FD.

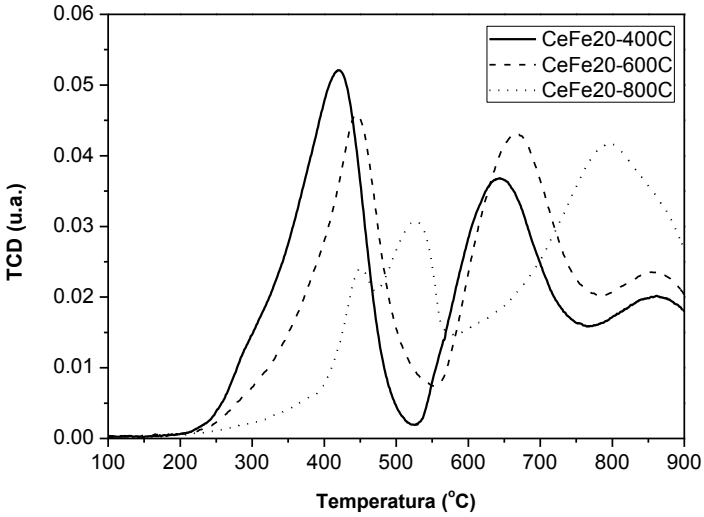


Fig. 3.17. Curvas H_2-TPR de las muestras "$Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_2$-FD" calcinadas a 400ºC, 600ºC y 800ºC, 2 h

En este caso también hay un desplazamiento de los picos (procesos de reducción) tanto asignados a las especies de Fe_2O_3 como de CeO_2 hacia mayores temperaturas al aumentar la temperatura de calcinación. Al aumentar la temperatura, existe menor dispersión del metal sobre el soporte por la formación de agregados y los picos de reducción aparecen a mayores temperaturas. En nuestro caso los procesos de reducción llegan a sus máximos a alrededor de 400ºC, 450ºC y 525ºC para las muestras calcinadas a 400ºC, 600ºC y 800ºC respectivamente.

Análisis estructural tras los análisis H_2-TPR

En la Fig. 3.18 se muestran los patrones de DRX de las muestras $Ce_{0,8}X_{0,2}O_{2-\delta}$ (con X=Ni y/o Fe) tras los análisis H_2-TPR. Como se puede observar, tras el proceso de reducción, todas las muestras muestran los picos de Bragg correspondientes a la estructura fluorita y las fases metálicas correspondientes (Ni y/o Fe). Este hecho indica que los materiales mencionados presentan una buena resistencia estructural y que se produce la reducción completa del material. Al no observarse óxidos metálicos se puede afirmar que, como es de esperar, las muestras se han reducido totalmente durante los TPR. Como se esperaba, los picos de los patrones de DRX tras los H_2-TPR (Fig. 3.18) son más estrechos que los observados antes de los H_2-TPR para todas las muestras (Fig. 3.9, 3.10 y 3.11).

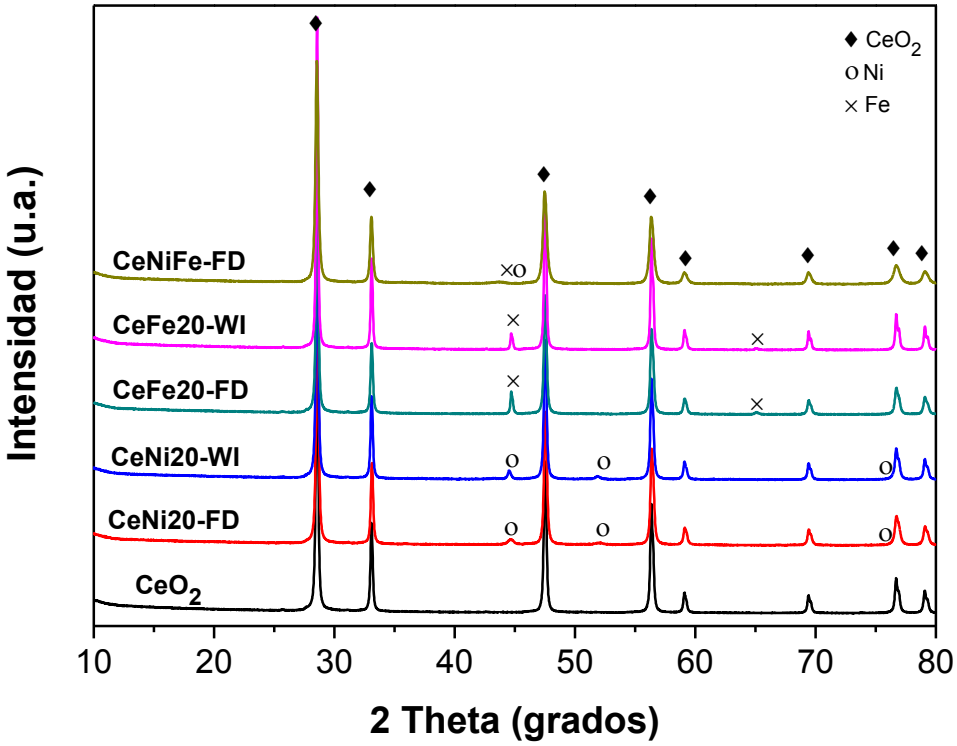


Fig. 3.18. Patrones de DRX de las muestras "$Ce_{0,8}X_{0,2}O_2$" (400ºC, 2 h) tras análisis H_2-TPR

3.2.7. Conclusiones.

Se obtuvieron satisfactoriamente óxidos mixtos de ceria-níquel y ceria-hierro a través de dos métodos de síntesis diferentes; método de liofilización y método mixto liofilización-impregnación. La fase fluorita de la ceria, incluyendo a los cationes de Níquel y Hierro, se forma calentando el material a temperaturas tan bajas como 400ºC. Se observó que las muestras son estables en cuanto a que mantienen su estructura cristalina y composición básica tras someterse a diferentes tratamientos térmicos. Además, se concluye que el método FD es mejor que el WI para conseguir tanto la introducción del Fe en la estructura de la ceria como para dispersar las fases metálicas sobre la superficie del soporte.

Las medidas de H_2-TPR revelan que tanto los materiales de ceria-níquel como los de ceria-hierro poseen un proceso de reducción de dos etapas. El pico observado a menores temperaturas se atribuye a la reducción de las partículas metálicas mientras que el segundo pico se atribuye a la reducción de los cationes Ce^{4+} másicos. Además, se observó que el tratamiento térmico influye directamente en las propiedades de reducibilidad de dichos materiales. También se debe destacar que tras la reducción con H_2, los materiales presentaban níquel o hierro metálico.

El método de síntesis y las temperaturas de calcinación afectan a las propiedades de reducibilidad de los materiales. Así, los materiales obtenidos por liofilización se reducen a menores temperaturas que aquéllos obtenidos por el método mixto liofilización-impregnación. También, se observa que a menores temperaturas de calcinación, menores temperaturas de inicio del proceso de reducción de las partículas metálicas de la muestra.

Los espectros de impedancia muestran que la presencia de 20 mol% de Fe mejora la conductividad de los materiales basados en ceria debido a la substitución de iones Ce^{4+} por Fe^{3+} mientras que la presencia de 20 mol% Ni hace que disminuya la conductividad total.

Es decir, se ha demostrado que el método de síntesis influye en las propiedades de los materiales basados en ceria. Conociendo y controlando la síntesis se pueden lograr variar las propiedades catalíticas y eléctricas de estos materiales pudiendo así obtener materiales óptimos para diferentes aplicaciones, entre ellas como posible material de ánodo para pilas de combustible de óxidos sólidos. Además, podrían utilizarse en otras aplicaciones catalíticas que demanden las propiedades que estos materiales ofrecen.

CAPÍTULO 4

Conclusiones / Conclusions

4. Conclusiones.

Generales

Mediante el trabajo de investigación que se resume en esta memoria se obtuvieron satisfactoriamente óxidos mixtos basados en ceria, en forma de polvos submicrométricos, mediante diferentes métodos de síntesis: liofilización y liofilización-impregnación. Por un lado se obtuvo, por primera vez mediante el método de la liofilización, la serie de óxido mixto cerio-praseodimio $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (con x=0; 0,1; 0,3; 0,5) y el Pr_6O_{11}. Por otro lado, se sintetizaron satisfactoriamente los cermets $Ce_{0,8}X_{0,2}O_{2-\delta}$ (con X=Ni y/o Fe) mediante dos métodos diferentes, liofilización y método mixto liofilización-impregnación.

Se han obtenido los materiales a temperaturas tan bajas como 400ºC. Estos resultados representan una mejora comparando con otros métodos de síntesis utilizados en la fabricación de estos materiales. Como se demuestra en esta memoria (y en trabajos previos del grupo de investigación), el método de liofilización es un método de síntesis muy versátil en la preparación de materiales cerámicos submicrométricos/nanométricos.

El estudio estructural y microestructural realizado mediante DRX y SEM confirmó la pureza de las fases obtenidas en cada caso. Además, las muestras son estables, es decir, mantienen su estructura cristalina y composición básica tanto frente a los tratamientos térmicos como a la reducción con H_2 a altas temperaturas. Además, no hay evidencias de formación de nuevas fases tras los tratamientos térmicos y de reducción mencionados.

Se ha comprobado mediante H_2-TPR que, para los materiales basados en ceria, los iones oxígeno superficiales se eliminan fácilmente durante la reducción en comparación con los oxígenos másicos. Las medidas de H_2-TPR revelaron que los materiales basados en ceria se reducen en dos etapas; el proceso a baja temperatura (~550ºC) es proporcional al área superficial del óxido, mientras que el segundo, a mayor temperatura (~850ºC), se asigna a la reducción de las especies másicas.

La caracterización estructural, microestructural, eléctrica y redox realizada indica que ambas series de materiales $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ y CeO_2-MO (con M= Ni y/o Fe) son posibles candidatos de cátodo y ánodo de pilas de combustible de óxidos sólidos respectivamente. No obstante, para determinar la idoneidad de los materiales, es necesario un estudio más exhaustivo de las propiedades mecánicas y de la reactividad con otros materiales de la pila.

Específicas

$Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$

Para los materiales de la serie $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (con x=0; 0,1; 0,3; 0,5), se llevó a cabo un estudio de la influencia de la incorporación de Pr en distintas proporciones en las propiedades estructurales y electrocatalíticas. En este sentido, la introducción de Pr en la ceria previene el crecimiento del tamaño del cristalito, hecho que beneficia a las propiedades (mecánicas, eléctricas, catalíticas, …) del material. Además, los espectros de impedancia muestran que la adición de Pr en la red de la ceria mejora la conductividad del material hasta dos órdenes de magnitud. Para diferentes contenidos en Pr se observa que, para muestras con bajos contenidos en Pr la conductividad aumenta hasta lograr un máximo cuando x=0,03 como ocurre con otros lantánidos trivalentes como Gd^{3+} o Sm^{3+}. Además, las medidas de H_2-TPR revelan que los materiales de ceria-praseodimio poseen un proceso de reducción de tres etapas. El pico observado a menores temperaturas se atribuye a la reducción de los iones Pr^{4+} superficiales, el segundo se asigna a la reducción de los iones Pr^{4+} másicos mientras que el pico que aparece a mayor temperatura se atribuye a la reducción de los cationes Ce^{4+} másicos.

Es decir, se ha demostrado que mediante el método de precursor de la liofilización se obtienen materiales policristalinos de composición $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ a temperaturas tan bajas como 400ºC y que presentan alta homogeneidad en su composición, estabilidad química hacia procesos de reducción con hidrógeno a altas temperaturas y una buena conductividad eléctrica similar a la presentada por la serie $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ que es la más prometedora entre los materiales basados en ceria ya estudiados en la literatura.

$Ce_{0.8}X_{0.2}O_{2-\delta}$ (con X=Ni y/o Fe)

Se obtuvieron satisfactoriamente óxidos mixtos de CeO_2-NiO y CeO_2-FeO a través de dos métodos de síntesis diferentes; liofilización y método mixto liofilización-impregnación.

Los espectros de impedancia muestran que la presencia de 20 mol% de Fe mejora la conductividad de los materiales basados en ceria debido a la substitución de iones Ce^{4+} por Fe^{3+}. Por otra parte, la presencia de un 20 mol% Ni no es suficiente para mejorar la conductividad electrónica del material.

Las medidas de H_2-TPR revelan que tanto los materiales de CeO_2-NiO como los de CeO_2-FeO poseen un proceso de reducción de dos etapas. El pico observado a menores temperaturas se atribuye a la reducción de las partículas metálicas mientras que el segundo

pico se atribuye a la reducción del material soporte (cationes Ce^{4+} másicos). Asimismo, subdividiendo el proceso de reducción asignado a las partículas metálicas, podemos asignar la primera etapa a la reducción de las partículas metálicas altamente dispersas sobre el soporte y, el segundo, a la reducción de partículas aglomeradas del metal sobre el soporte ceria. Por otro lado se demostró que el método de síntesis y las temperaturas de calcinación afectan a las propiedades de reducibilidad de los materiales. Así, los materiales obtenidos por liofilización se reducen a menores temperaturas que aquéllos obtenidos por el método mixto liofilización-impregnación. También, se observa que a menores temperaturas de calcinación, menores temperaturas de inicio del proceso de reducción de las partículas metálicas de la muestra.

En definitiva, se ha demostrado que el método de síntesis influye en las propiedades estructurales y electrocatalíticas de los materiales basados en ceria. Además, conociendo y controlando la síntesis, se pueden lograr variar las propiedades electrocatalíticas de estos materiales pudiendo así obtener materiales óptimos para diferentes aplicaciones.

Todos estos resultados mencionados permiten proponer los materiales sintetizados y caracterizados para su estudio final (estudios mecánicos, caracterización eléctrica en condiciones reductoras y pruebas en pilas reales) como candidatos adecuados para su aplicación en pilas de combustible de óxidos sólidos. Además, podrían utilizarse en otras aplicaciones catalíticas que demanden las propiedades que estos materiales ofrecen.

4. Conclusions.

General

In this research, a series of submicrometric mixed oxide ceria based ceramic powders were prepared using two different synthesis methods: freeze-drying precursor method and freeze-drying plus wetness impregnation method. The $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ (x = 0, 0.1, 0.3 and 0.5) and Pr_6O_{11} materials were prepared by a freeze-drying synthesis method for the first time. CeO_2-MO (M= Ni and/or Fe) ceramic powders were obtained by a mixture of freeze-drying precursor and wetness impregnation methods.

Crystalline phases after a heat treatment at temperatures as low as 400ºC were obtained for all materials synthesized. This result represents an improvement in comparison to other synthesis methods used to obtain these materials. As is demonstrated in this manuscript (and in previous work carried out by this research group), the freeze-drying method is a versatile method of producing submicrometric ceramic materials.

The high purity of the phases was confirmed using different structural and microstructural studies such as XRD and SEM. The samples were stable to temperature treatments and to reduction processes with H_2. No evidence of segregation of new phases was observed even after being exposed at high reducing conditions.

H_2-TPR tests allowed us to verify that for ceria materials (CeO_2) surface oxygen ions are easily removed during reduction compared to bulk oxygen ions. Thus, H_2-TPR measurements revealed that ceria based materials are reduced in two steps; a low temperature step (~550ºC), which is associated with the surface area of the oxide, and a second step (~850ºC), at higher temperatures, which can be ascribed to the bulk reduction.

The structural, microstructural, electric and redox characterization performed indicates us that both materials series $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ and CeO_2-MO (with M= Ni and/or Fe) are possible candidates for solid oxide fuel cell electrodes. Studies of mechanical properties and reactivity with other materials of the fuel cell are necessary in order to determine if the materials are ideal for a final application in real SOFCs.

Specific

$Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$

A study of the influence of the incorporation of praseodimium in different proportions in the structural and electrocatalitic properties of ceria materials ($Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$) was performed. In this sense, the introduction of Pr into the ceria lattice delays the grain growth of the material. Besides, the study of the electrical properties indicates that the addition of Pr improves the total conductivity of the material. For different Pr contents we observe and increase of the total conductivity up to x=0.03 as occur for other trivalent lanthanides such as Gd^{3+} or Sm^{3+}. Besides, H_2-TPR measurements revealed that ceria-praseodimium materials have a three step reduction process with the low temperature peak related with the reduction of surface Pr^{4+} sites, the second peak related with the reduction of bulk Pr^{4+} sites while the third one, at higher temperatures, to the reduction of bulk Ce^{4+} cations.

In other words, powders of $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ were synthesized by the freeze drying method at so low temperatures like 400ºC. The samples show high homogeneity in its composition, chemical stability towards high temperature H_2 reduction and good electrochemical conductivity similar to the one presented by the series $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ which is the most promising candidate of ceria based materials presented so far in the literature.

$Ce_{0.8}X_{0.2}O_{2-\delta}$ (con X=Ni and/or Fe)

CeO_2-NiO and CeO_2-FeO composites were succesfully achieved by two different synthesis methods: freeze-drying and freeze-drying plus wetness impregnation method.

Impedance spectra show that the presence of 20mol% Fe improves conductivity of ceria materials due to the Ce^{4+}-Fe^{3+} substitution. On the other hand, the amount of Ni used (20%mol), is not enough to improve the electronic conductivity of the material.

For both samples CeO_2-MO (MO = NiO or FeO), H_2-TPR diagrams show two wide peaks corresponding to the following processes: the first peak is ascribed to the reduction of metallic particles (Ni or Fe). The second peak is ascribed to the reduction of bulk Ce^{4+}. Splitting the reduction process ascribed to the reduction of the metallic species, we can ascribe the first step to the reduction of the surface metallic particles (Ni or Fe) highly dispersed over the ceria support, while the second step can be ascribed to the reduction of the metallic agglomerates (Ni or Fe) formed over the ceria support.

Conclusively, we have demonstrated that the synthesis method used to obtain ceria based materials has a big influence in their structural and electrocatalytic properties. In addition, a good knowledge of the synthesis method allows us to control the electrocatalytic properties of these materials obtaining suitable materials of different applications.

All these results allow us to propose the synthesized and characterized materials for their final tests (mechanical studies, electrical characterization in reducing conditions and real fuel cell tests) as possible candidates for solid oxide fuel cell applications. Besides, they could be used in other catalytic properties that require the properties they exhibit.

CAPÍTULO 5

Bibliografía

5. Bibliografía.

A

Abrantes, J.C.C.; Labrincha, J.A.; Frade, J.R.; J. Eur. Ceram. Soc., 20 (**2000**) 1603-1609.

Abrantes, J.C.C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J.R.; Electrochim. Acta, 48 (**2003**) 2761-2766.

Amsif, M.; Marrero-López, D.; Magrasó, A.; Peña-Martínez, J.; Ruiz-Morales, J.C.; Núñez, P.; J. Eur. Ceram. Soc., 29 (**2009**) 131.

Amsif, M.; Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J.C.; Savvin, S.N.; Gabas, M; Núñez, P.; J. Power Sources, 196 (**2011**) 3461-4369.

An, W.; Gatewood, D.; Dunlap, B.; Turner, C.H.; J. Power Sources, 196 (**2011**) 4724-4728.

Aoki, M.; Chiang, Y.M.; Kosacki, I.; Lee, I.J.R.; Tuller, H.; Liu, Y.P.; J. Am. Ceram. Soc., 79 (**1996**) 1169.

Arango-Díaz, A.; Moretti, E.; Talon, A.; Lenarda, M.; Núñez, P.; Marrero-Jerez, J.; Jiménez-Jiménez, J.; Jiménez-López, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Appl. Catal. A General, 477 (**2014**) 54-63.

Araujo, V.D.; Bellido, J.D.A.; Bernardi, M.I.B.; Assaf, J.M.; Assaf, E.M.; Int. J. Hydrogen Energy, 37 (**2012**) 5498-5507.

Aruna, S.T.; Muthuraman, M.; Patil, K.C.; Solid State Ionics, 111 (**1998**) 45–51.

Aruna, S.T.; Ghosh, S.; Patil, K.C.; Int. J. Inorganic Materials, 3 (**2001**) 387-392.

Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R.J.; Irvine, J.T.S.; McEvoy, A.J.; Mogensen, M.; Nature Materials, 3 (**2004**) 17-27.

Atlas, L.M.; J. Phys. Chem. Solids, 29 (**1968**) 91.

Augusto, B.L.; Costa, L.O.O.; Noronha, F.B.; Colman, R.C.; Mattos, L.V.; Int. J. Hydrogen Energy, 37 (**2012**) 12258-12270.

B

Badwal, S.P.S.; Drennan, J.; Solid State Ionics, 40 (**1990**) 869.

Badwal, S.P.S.; Rajendran, S.; Solid State Ionics, 70 (**1994**) 83.

Badwal, S.P.S.; Solid State Ionics, 76 (**1995**) 67.

Bharali, P.; Saikia, P.; Katta, L.; Reddy, B.M.; J. Ind. Eng. Chem., 19 (**2013**) 327-336.

Baker, E.H.; Iqbal, M.; Knox, B.E.; J. Mater. Sci., 12 (**1977**) 305.

Baur, E.; Preis, H.; Z. Electrochem., 43 (**1937**) 727.

Bauerle, J.E.; J. Phys. Cem. Solids, 30 (**1969**) 2657.

Beekmans, N. M.; Heyne, L.; Electrochim. Acta, 21 (**1976**) 303.

Bernal, S.; Blanco, G.; Cauqui, M.A.; Martin, A.; Pintado, J.M.; Galtayries, A.; Sporken, R.; Surface Interface Analysis, 30 (**2000**) 85.

Bevan, D.J.M.; Summerville, E.; Gschneider, K.A.; Eyring, L.; (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry on Rare Earth's, Vol.4, Amsterdam (**1979**).

Blumenthal, R.N.; Panlener, R.J.; J. Phys. Chem. Solids, 31 (**1970**) 1190.

Blumenthal, R.N.; Hofmaier, R.L.; J. Electrochem. Soc., 121 (**1974**) 126.

Botas, J.A.; Calles, J.A.; Dufour, J.; San Miguel G.; Acta científica y tecnológica, 10 (**2006**) 21.

Brinker, C.; "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Process", (**1990**).

Butler, V.; Catlow, C.R.A.; Fender, B.E.F.; Harding, J.H.; Solid State Ionics, 8 (**1983**) 109.

C

Cales, B.; Baumard, J.F.; J. Electrochem. Soc., 131 (**1984**) 2407.

Canales-Vázquez, J.; Ruiz-Morales, J.C.; Irvine, J.T.S.; Zhou, W.; J. Electrochem. Soc., 152 (**2005**) A1458.

Catlow, C.R.A.; Solid State Ionics, 8 (**1983**) 89.

Chatzichristodoulou, C.; Blennow, P.T.; Søgaard, M.; Hendriksen, P.V.; Mogensen, M.B.; Chapter 12 "Ceria and its use in Solid Oxide Cells and Oxygen Membranes in Catalysis by Ceria and Related Materials", second ed., A. Trovarelli (Ed.),(**2013**), 623.

Chen, X.J.; Khor, K.A.; Chan, S.H.; Yu, L.G.; Mater Sci Eng A, A335 (**2002**) 246-252.

Chockalingam, R.; Chockalingam, S.; Amarakoon, V.R.W.; J. Power Sources, 196 (**2011**) 1808–1817.

Chockalingam, R.; Kumar Ganguli, A.; Basu, S.; J. Power Sources, 250 (**2014**) 80-89.

Christie, G.M.; van Berkel, F.P.F.; Solid State Ionics, 83 (**1996**) 17-27.

D

Das, M.; Mishra, D.; Dhak, P.; Gupta, S.; Maiti, T.K.; Basak A.; Small, 5 (**2009**) 2883-2893.

Datta, P.; Majewski, P.; Aldinger, F.; Materials Charact., 60 (**2009**) 138-143.

Ding, C.; Sato, K.; Mizusaki, J.; Hashida, T.; Ceramics Int., 38 (**2012**) 85–92.

Ding, J.; Liu, J.; Guo, W.M.; J. Alloys Compd., 480 (**2009**) 286-290.

Dubois, B.; Ruffier, R.; Odier, P.J.: J. Am. Ceram. Soc., 72 (**1989**) 713.

E

Ebelmen, M.C.R.; Ann. Chimie Phys., 16 (**1846**) 129.

Ebelmen, M.C.R.; Acad. Sci., 25 (**1847**) 854.

Eguchi, K.; Setoguchi, T.; Inoue T.; Arai H.; Solid State Ionics, 52 (**1992**) 165.

El-Himri, A.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Martín, I.R.; Lavín V.; Rodríguez, V.D.; J. Solid State Chem., 177 (11) (**2004**) 4213-4220.

F

Faber, J.; Seitz, M.A.; Mueller, M.H.; J. Phys. Chem. Solids, 37 (**1975**) 903.

Faber, J.; Geoffroy, C.; Roux, A.; Sylvestre, A.; Abelard, P.; Appl. Phys. A, 49 (**1989**) 225.

Fernández-González, R.; Julián-López, B.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; J. Mat. Chem., 21 (**2011**) 497-504.

Fernández-González, R.; Tesis Doctoral "Synthesis, assembling and validation of solid oxide fuel cell units", (**2015**).

Fleig, J.; Maier, J.; J. Electrochem. Soc., 145 (**1998**) 2081.

Fleig, J.; Maier, J.; J. Eur. Ceram. Soc., 19 (**1999**) 693.

Fleig, J.; Solid State Ionics, 131 (**2000**) 117.

Fleig, J.; Solid State Ionics, 150 (**2002**) 181.

Fornasiero, P.; Di Monte, R.; Ranga Rao, G.; Kašpar, J.; Meriani, S.; Trovarelli. A.; Graziani, M.; J. Catal., 151 (**1995**) 168.

Fuentes, R.O.; Baker, R.T.; J. Power Sources, 186 (**2009**) 268–277.

Fukui, T.; Ohara, S.; Naito, M.; Nogi K.; J. Eur. Ceram. Soc., 23 (**2003**) 2963–2967.

G

Gao, Z.; Huang, J.; Mao, Z.; Wang, C.; Liu, Z.; Int. J. Hydrogen Energy, 35 (**2010**) 731-737.

Gavrielatos, I.; Drakopoulos, V.; Neophytides, S.G.; Journal of Catalysis, 259 (**2008**) 75-84.

Gellings, P.J.; Bouwmeester, H.J.M.; Handbook of Solid State Ionics Electrochemistry, CRC Press, Boca Raton, (**1997**).

Gerhardt-Anderson R.; Nowick, A.S.; Solid State Ionics, 5 (**1981**) 547.

Gorte, R.J.; Vohs, J.M.; Current Opinion in Colloid and Interface Science, 14 (**2009**) 236.

Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R.; Lacorre, P.; Chem. Mater., 12 (**2000**) 2575-2580.

Graham, T. J.; Chem. Soc., 17 (**1864**) 318.

Grove, W.R.; Philos. Mag., 14 (**1939**) 127.

Guo, X.; Maier, J.; J. Electrochem. Soc., 148 (3) (**2001**) E121.

Guo, X.; Sigle, W.; Maier, J.; J. Am. Ceram. Soc., 86 (**2003**) 77–87.

Guo, X.; Waser, R.; Progress in Materials Science, 51 (**2006**) 151–210.

H

Han, J.; Kim, H.-J.; Yoon, S.; Lee, H.; J. Molecular Catal. A: Chemical, 335 (**2011**) 82-88.

Hari Prasad, D.; Ji, H.-I.; Kim, H.-R.; Son, J.-W.; Kim, B.-K.; Lee, H.-W.; Lee, J.-H.; Appl. Catal. B: Environ., 101 (**2011**) 531-539.

Hartridge, A.; Ghanashyam, Krishna, M.; Bhattacharyta, A.K.; Mater. Sci. Eng. B, 57 (**1999**) 173.

He, H.; Dai, H.X.; Wong, K.W.; Au, C.T.; Appl. Catal. A: Gen., 251 (**2003**) 61.

Hirschenhofer, J.H.; Stauffer, D.B.; Engleman, R.R.; and Klett, M.G.; "Fuel Cell Handbook". EG&G Technical Services, Inc. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory. 7th Ed. Chapter 1 (**2004**).

Hong, S.J.; Mehta, K.; Virkar, A.V.; J. Electrochem. Soc., 145 (**1998**) 638.

Hornés, A.; Gamarra, D.; Munuera, G.; Conesa, J.C.; Martínez-Arias, A.; J. Power Sources, 169 (**2007**) 9-16.

Hornés, A.; Gamarra, D.; Munuera, G.; Fuerte, A.; Valenzuela, R.X.; Escudero, M.J.; Daza, L.; Conesa, J.C.; Bera, P.; Martínez-Arias, A.; J. Power Sources, 192 (**2009**) 70-77.

Huang, B.; Wang, S.R.; Liu, R.Z.; Wen, T.L.; J. Power Sources, 167 (**2007**) 288-294.

Huang, T.-J.; Lin, H.-J.; Yu, T.-C.; Catal. Lett., 105 (**2005**) 239-247.

Hughes, A.E.; Sexton, B.A.; J. Mater. Sci., 24 (**1989**) 1057.

Huijsmans, J.P.P.; Current Opinion in Solid State & Materials Science, 5 (**2001**) 317.

I

Ibusuki, Y.; Kunigo, H.; Hirata, Y.; Sameshima, S.; Matsunaga, N.; J. Eur. Ceram. Soc., 31 (**2011**) 2663-2669.

Im, J.-M.; You, H.-J.; Yoon, Y.-S.; Shin, D.-W.; Ceramics Int., 34 (**2008**) 877-881.

Inaba, H.; Tagawa H.; Solid State Ionics, 83 (**1996**) 1.

Ioffe, A.I.; Inozemtsev, M.V.; Lipilin, A.S.; Perfilev, M.V.; Karpachov, S.V.; Phys. Status Solidi A, 30 (**1975**) 87.

Irvine, J.T.S.; Sinclair D.C.; West, A.R.; Adv. Mater., 2 (**1990**) 132.

Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y.; J. Am. Chem. Soc., 116 (**1994**) 3801.

Ishihara, T.; Shibayama, T; Ishikawa, S.; Hosoi, K.; Nishiguchi, H. and Takita Y. J.; Eur. Ceram. Soc., 24 (**2004**) 1329.

Ishihara, T.; Shinagawa, M.; Kawakami, A.; Matsumoto, H.; Materials Science Forum, 539-543 (**2007**) 1350-1355.

Ishihara, T.; Yan, J.; Enoki, M.; Okada, S.; Matsumoto, H.; J. Fuel Cell Sci. Tech., 5 (**2008**) 31205-31211.

Iwahara, H.; Uchida, H.; Ono, K.; Ogaki, K.; J. Electrochem. Soc., 135 (**1988**) 529.

J

Jiang, S.P.; Chan, S.H.; Journal of Materials Science, 39 (**2004**) 4405-4439.

Johnson, D.; ZView, Inc., Southern Pines, NC, (**2002**).

Jones, J.A.; Blue, G.D.; Journal of Spacecraft, 25 (**1988**) 202.

K

Kan, H.; Lee, H.; Cat. Communication, 12 (**2010**) 36-39.

Kang, B.; Ceder, G.; Nature, 458 (**2009**) 190-193.

Kang, Z.C.; Eyring, L.; J. Solid State Chem., 155 **(2000**) 129.

Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Hickey, N.; Catal. Today, 77 (**2003**) 419.

Katahira, K.; Kohchi, Y.; Shimura, T.; Iwahara, H.; Solid State Ionics, 138 (**2000**) 91.

Kilner, J.A.; Steele, B.C.H.; in "Nonstoichiometric Oxides", Sorensen, O.T.; Editor, Academic Press, New York (**1981**) 233.

Kilner, J.A.; Brook, R.J.; Solid State Ionics, 6 (**1982**) 237.

Kilner, J.; Solid State Ionics, 8 (**1983**) 201.

Kilner, J.; Solid State Ionics, 129 (**2000**) 13.

Kim, D.-J.; J. Am. Ceram. Soc., 72 (**1989**) 1415.

Kim, H.N.; Park, H.J.; Choi, G.M.; J. Electroceram., 17 (**2006**) 793-798.

Klein, L. C. "Sol-Gel Technology", Eds. Noyes Pub. New Jersey, (**1988**).

Kleinlogel, C.; Gaukler, L.J. in: "SOFC VI, The Electrochemical Society", Pennington, Singhal, S.C.; Dokiya, M. (Eds.), (**1999**) 99-19, 225.

Kleinlogel, C.; Gauckler, L.J.; Solid State Ionics, 135 (**2000**) 567.

Kobayashi, T.; Wang, S.; Dokiya, M.; Tagawa, H.; Hashimoto, T.; Solid State Ionics, 126 (**1999**) 349.

Kröger, F.A.; Vink, H.J.; Solid State Phys., 3 (**1956**) 307.

Kröger, F.A.; Vink, H.J.; J. Phys. Chem. Solids, 5 (**1958**) 208-223.

L

Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Nature, 404 (**2000**) 856-858.

Laguna, O.H.; Centeno, M.A.; Boutonnet, M.; Odriozola, J.A.; Appl. Catal. B: Environ., 106 (**2011**) 621-629.

Larramendi, I.; Ortiz-Vitoriano, N.; Acebedo, B.; Jimenez-Aberasturi, D.; Gil -Muro, I.; Arango, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Ruiz-Larramendi, J.; Rojo, T.; Int. J. Hydrogen Energy, 36 (**2011**) 10981-10990.

Larrondo, S.; Vidal, M.A.; Irigoyen, B.; Craievich, A.F.; Lamas, D.G.; Fábregas, I.O.; Lascalea, G.E.; Walsoe de Reca, N.E.; Amadeo, N.; Catal. Today, 107-108 (**2005**) 53-59.

Lee, Y.; Joo, J.-H.; Choi, G.-M.; Solid State Ionics, 181 (**2010**) 1702-1706.

Lessing, A.; Am. Soc. Ceram. Bull., 68(5) (**1989**) 1002.

Lewis, G.S.; Atkinson, A.; Steele, B.C.H.; in "Proceeding of the 4th European SOFC Forum", vol.2, Ed. U. Bossel, Oberrohrdorf, Switserland, (**2000**) 773.

Li, G.S.; Smith, R.L.; Inomata, H.; Journal of the American Chemical Society, 123 (**2001**) 11091-11092.

Li, K.Z.; Wang, H.; Wei, Y.G.; Yan, D.X.; Int. J. Hydrogen Energy, 36 (**2011**) 3471-3482.

Li, Y.; Xie, Y.S.; Gong, J.H.; Chen, Y.F.; Zhang, Z.T.; Material Science and Engineering B, 86 (**2001**) 119–122.

Liu, J.; Madsen, B.D.; Ji, Z.; Barnett, S.A.; Electrochem. Solid-State Lett., 5(6) (**2002**) A122.

Livage, J.; Sanchez, C.; Henry, M.; Doueuff, S.; Solid State Ionics, 32 (**1989**) 633.

Logan, A.D.; Shelef, M.J.; Mater. Res., 9 (**1994**) 468.

Lu, X.C.; Zhu, J.H.; J. Power Sources, 165 (**2007**) 678-684.

Lu, X.C.; Zhu, J.H.; Bi, Z.H.; Solid State Ionics, 180 (**2009**) 265-270.

Lu, Z.G.; Zhu, J.H.; Bi, Z.H.; Lu, X.C.; J. Power Sources, 180 (**2008**) 172-175.

Luo, M.F.; Yan, Z.L.; Jin, L.Y.; J. Molecular Catal. A: Chem., 260 (**2006**) 157-162.

Lv, H.; Tu, H.Y.; Zhao, B.Y.; Wu, Y.J.; Hu, K.A.; Solid State Ionics, 177 (**2007**) 3467-3472.

Lv, H.; Yang, D.J.; Pan X.M.; et al., Materials Research Bulletin, 44 (**2009**) 1244–1248.

M

MacDonald, J.R.; Phys. Rev., 92 (**1953**) 4.

MacDonald, J.R.; "Impedance Spectroscopy", Ed. J. Wiley and sons, New York (**1987**).

Maier, J.; Prog. Solid State Chem., 23 (**1995**) 171.

Malavasi, L.; Fisher, C.A.J.; Islam, M.S.; Chem. Soc. Rev., 39 (**2010**) 4370-4387.

Maricle, D.L.; Swarr, T.E.; Karavolis, S.; Solid State Ionics, 52 (**1992**) 173.

Marinsek, M.; Zupan, K.; Macek, J.; J. Power Sources, 86 (**2000**) 383–389.

Marrero-Jerez, J.; Tesis Doctoral "Materiales basados en óxido de cerio. Aplicación en pilas de combustible de óxidos sólidos y en catálisis", (**2013**).

Marrero-Jerez, J.; Larrondo, S.; Rodríguez-Castellón, E.; Núñez P.; Ceramics Int., 40 (**2014a**) 6807-6814.

Marrero-Jerez, J.; Chinarro, E.; Moreno, B.; Colomer, M.T.; Jurado, J.R.; Núñez, P.; Ceramics Int., 40 (**2014b**) 3469-3475.

Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J.C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Abrantes, J.C.C.; Frade, J.R.; J. Solid State Electrochem., 8(9) (**2004**) 638-643.

Marrero-Lopez, D.; Canales-Vázquez, J.; Ruiz-Morales, J.C.; Irvine, J.T.S.; Núñez, P.; Solid State Ionics, 176 (**2005**) 1807.

Marrero-López, D.; Peña-Martínez, J.; Pérez-Coll, D.; Núñez P.; J. Alloys Compd., 422 (**2006**) 249-257.

Marrero-López, D.; Martín-Sedeño, M.C.; Peña-Martínez, J.; Ruiz-Morales, J.C.; Núñez, P.; Ramos-Barrado J.R.; J. Am. Ceram. Soc., 94 (**2011**) 1031-1039.

Martin, M.C.; Mecartney, M.L.; Solid State Ionics, 161 (**2003**) 67.

Masui, T.; Ozaki, T.; Machida, K.; Adachi, G.; J. Alloys Compd., 49 (**2000**) 303–304.

Matovic, B.; Boskovic, S.; Logar, M.; Radovic, M.; Dohcevic-Mitrovic, Z.; Popovic, Z.V.; Aldinger, F.; J. Alloys Compd., 505 (**2010**) 235-238.

McEvoy, A.J.; Solid State Ionics, 132 (**2000**) 159-165.

Mecartney, M.L.; J. Am. Ceram. Soc., 70 (**1987**) 54.

Mermelstein, J.; Millan, M.; Brandon, N.P.; Chemical Engineering Science, 64 (**2009**) 492-500.

Minervini, L.; Zacate, M.O.; Grimes, R.W.; Solid State Ionics, 116 (**1999**) 339.

Minh, N.Q.; Takahashi, T.; Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, Amsterdam, (**1995**).

Mogensen, M.; Lindengaard, T.; Hansen, U.R.; Mogensen, G.; J. Electrochem. Soc., 141 (**1994**) 2122.

Mogensen, M.; Sammes, N.M.; Tompsett, G.A.; Solid State Ionics, 129 (**2000**) 63.

Moretti, E.; Storaro, L.; Talon, A.; Lenarda, M.; Riello, P.; Frattini, R.; Martínez-Yuso, M.V.; Jiménez-López, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Ternero, F.; Caballero, A.; Holgado, J.P.; Appl. Catal. B: Environ., 102 (**2011**) 627-637.

Mori, M.; Abe, T.; Itoh, H.; Yamamoto, O.; Takeda, Y.; Kawahara, T.; Solid State Ionics, 74 (**1994**) 157-164.

Moulson, A. J.; Herbert, J. M. "Electroceramic: Materials, Properties and Applications", London, (**1989**).

Mulhaupt, J.T.; Waldwick, N.J.; U.S. Patent 3 980 763, (**1976**).

Muñoz, M.; Moreno, S.; Molina, R.; Cat. Today, 213 (**2013**) 33-41.

N

Nagarajan, V.S.; Rao, K.J.; J. Solid State Chem., 94 (**1991**) 149.

Naik, I.K.; Tien, T.Y.; J. Phys. Chem. Solids, 39 (**1978**) 311.

Narula, C.K.; Allison, J.E.; Bauer, D.R.; Gandhi, H.S.; Chem. Mat., 8 (**1996**) 984.

Narula, C.K.; Haack, L.P.; Chun, W.; Jen, H.-W.; Graham, G.W.; Journal of Physical Chemistry B, 103 (**1999a**) 3634.

Narula, C.K.; Allard, L.F.; Graham, G.W.; J. Mater. Chem., 9(5) (**1999b**) 1155.

Nauer, M.; Fticos, Ch.; Steele, B.C.H.; J. Eur. Ceram. Soc., 14 (**1994**) 493-499.

Navarro, L.; Marques, F.; Frade, J.R.; J. Electrochem. Soc., 144 (1) (**1997**) 267.

Nernst, W.; Z. Elektrochem., 6 (**1899**) 41.

Nicholas, J.D.; DeJonghe, L.C.; Solid State Ionics, 178 (**2007**) 1187-1194.

Norby, T.; Solid State Ionics, 125 (**1999**) 1-11.

O

Obara, S.; Int. J. Hydrogen Energy, 35 (**2010**) 757-767.

Okawa, Y.; Hirata, Y.; J. Eur. Ceram. Soc., 25 (**2005**) 473-480.

Otake, T.; Yugami, H.; Yashiro, K.; Nigara, Y.; Kawada, T.; Mizusaki, J.; Solid State Ionics, 161 (**2003**) 181.

P

Panhans, M.A.; Blumenthal, R.N.; Solid State Ionics, 60 (**1993**) 279.

Park, H.C.; Virkar, A.V.; J. Power Sources, 186 (**2009**) 133-137.

Parres-Esclapez, S.; Illán-Gómez, M.J.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Bueno-López, A.; Int. J. Greenhouse gas control, 11 (**2012**) 251-261.

Paz-Fiuza, R.; da Silva, M.; Soares-Boaventura, J.; Int. J. Hydrogen Energy, 35 (**2010**) 11216-11228.

Pechini, M.P.; US. Patent 330697, (**1967**).

Perez-Alonso, F.J.; Granados, M.L.; Ojeda, M.; Terreros, P.; Rojas, S.; Herranz, T.; Fierro, J.L.G.; Gracia, M.; Gancedo, J.R.; Chemistry of Materials, 17 (**2005**) 2329-2339.

Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J.R.; Abrantes, J.C.C.; Electrochim. Acta, 48 (**2003**) 1551-1557.

Pérez-Coll, D.; Marrero-López, D.; Núñez, P.; Abrantes, J.C.C.; Frade J.R.; J. Solid State Electrochem., 8(9) (**2004**) 644-649.

Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Abrantes, J.C.C.; Frade, J.R.; Fagg, D.P.; Kharton, V.V.; Frade, J.R.; Solid State Ionics, 176 (**2005**) 2799-2805.

Pérez-Coll, D.; Ruiz-Morales, J.C.; Marrero-López, D.; Núñez, P.; Frade, J.R.; J. Alloys Compd., 467 (**2009**) 533-538.

Perrichon, V.; Laachir, A.; Bergeret, G.; Frety. R.; Tournayan, L.; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90 (**1994**) 773.

Pickup, D.M.; Mountjou, G.; Wallidge, W.G.; Anderson, R.; Cole, J.; Newport, J.R.; Smith, E.M.J.; Mater. Chem., 9(6) (**1999**) 1299.

Poggio, E.; Jobbagy, M.; Moreno, M.; Laborde, M.; Mariño, F.; Baronetti, G.; Int. J. Hydrogen Energy, 36 (**2011**) 15899-16905.

R

Rao, C.N.R.; Gopalakrishnan, "New Directions in Solid State Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge (U.K.) (**1986**).

Rao, G.R.; Mishra, B.G.; Bull. Catal. Soc. India, 2 (**2003**) 122-134.

Ran, R.; Weng, D.; Wu, X.; Fan, J.; Wang, L.; Wu, X.; J. Rare Earths, 29 (**2011**) 1053-1059.

Reddy, B.M.; Bharali, P.; Saikia, P.; Khan, A.; Loridant, S.; Muhler, M.; Grünert, W.; J. Phys. Chem. C, 111 (**2007**) 1878.

Reiche, M.A.; Maciejewski, M.; Baiker, A.; Catal. Today, 56 (**2000**) 347–355.

Rico-Pérez, V.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Bueno-López, A.; Appl. Cat. A: Gen., 472 (**2014**) 134-142.

Rifkin, J.; "The Hydrogen Economy: The Creation of the Worldwide Energy Web and the Redistribution of Power on Earth", Jeremy P. Tarcher Inc., (**2002**).

Ringuede, A.; Labrincha, J.A.; Frade, J.R.; Solid State Ionics, 141–142 (**2001**) 549–557.

Rodríguez-Carvajal J.; FullProf 2004, version 3.00, Laboratoire Léon Brillouin, CEA-Saclay, France, (**2005**).

Roisnel, T.; Rodríguez-Carvajal, J.; WinPLOTR, Laboratoire Léon Brillouin-LCSI, France, (**2005**).

Roy, D.M.; Am. Ceram. Soc., 39 (**1956**) 145.

Ruiz-Morales, J.C.; "CDTv3: Programa Informático para el control de hornos combinado con el Solartrón 1260", Universidad de La Laguna, Tenerife (**2001**).

Ruiz-Morales, J.C.; Canales-Vazquez, J.; Savaniu, C.; Marrero-López, D.; Zhou, W.; Irvine, J.T.S.; Nature, 439(7076) (**2006**) 568.

Ruiz-Morales, J.C.; Canales, J.; Marrero, D.; Peña, J.; Pérez, D.; Núñez, P, ; Savaniu, C.; Rodríguez, C.; Dorta V.; and Ballesteros. B.; "Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)", Centro de la cultura popular canaria (**2008**).

S

Schenetter, F.J.; Monforte, F.R.; Rhodes, W.W.; Sci. Ceram., 4 (**1968**) p. 49.

Schneider, D.; Godickemeier, M.; Gauckler, L.J.; J. Electroceram., 1 (**1997**) 165.

Segal, D.; "Chemical Synthesis of Advances Ceramic Materials", Cambridge University Press, Cambridge, (**1991**).

Shan, W.; Luo, M.; Ying, P.; Shen, W.; Li, C.; Appl. Catal. A: Gen., 246 (**2003**) 1-9.

Shao, Z.; Haile, S.M.; Nature, 431(7005) (**2004**) 170.

Shao, Z.; Zhou, W.; Zhu, Z.; Prog. Mat. Sci., 57 (**2012**) 804-874.

Sinev, M.Y.; Graham, G.M.; Haack, L.P.; Shelef, M.; J. Mater. Res., 11 (**1960**).

Singh, P.; Hegde, M.S.; J. Solid State Chem., 181 **(2008**) 3248-3256.

Singh, P.; Hegde, M.S.; Dalton Transactions, 39 (**2010**) 10768-10780.

Singhal, S.C.; Solid State Ionics, 135 (**2000**) 305-313.

Singhal, S.C.; Solid State Ionics, 152 (**2002**) 405-410.

Singhal, S.C.; Kendall, K.; "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental, Design and Applications", Elsevier, Oxford (**2004**).

Smart, L.; Moore, E. "Solid State Chemistry: An introduction", Taylor and Francis, 3rd Edition, (**2005**).

Solsona, B.; Concepción, P.; Hernández, S.; Demicol, B.; López-Nieto, J.M.; Catal. Today, 180 (**2012**) 51–58.

Steele, B.C.H.; Floyd, J.M.; Proc. Br. Ceram. Soc., 19 (**1971**) 55.

Steele, B.C.H.; Nature, 400 (**1999**) 619.

Steele, B.C.H.; Solid State Ionics, 129 (**2000**) 95-110.

Stefanik, T.S.; Tuller, H.L.; J. Electroceram., 13 (**2004**) 799-803.

Sun, C.; Stimming, U.; J. Power Sources, 171 (**2007**) 247-260.

T

Takasu, Y.; Sugino, T.; Matsuda, Y.; J. Appl. Electrochem., 14 (**1984**) 79-81.

Tao, S.; Irvine, J.T.S.; Nat. Mater., 2 (**2003**) 320-323.

Tarancón, A.; Energies, 2 (**2009**) 1130-1150.

Trovarelli, A.; Catalysis Reviews: Science and Engineering, 38 (**1996**) 439.

Tsuchiya, M.; Lai, B.K.; Ramanathan, S.; Nature Nanotechnology, 6 (**2011**) 282.

Tuller, H.L.; Nowick, A.S.; J. Phys. Chem. Solids, 38 (**1977**) 859.

Tuller, H.L.; Nowick, A.S.; J. Electrochem. Soc., 126 (**1979**) 209.

Tuller, H.L.; in "Non-Stoichiometric Oxides", O. Sorensen Ed., Academic Press, New York (**1981**) 271.

V

Van Dijk, T.; Burggraaf, A.J.; Phys. Status Solidi A, 63 (**1981**) 229.

Van Handel, G.J.; Blumenthal, R.N., J. Electrochem. Soc., 121 (**1974**) 1198.

Venancio, S.A.; de Miranda, P.E.V.; Ceramics Int., 37 (**2011**) 3139–3152.

Verkerk, M.J.; Middelhuis, B.J.; Burggraaf, A.J.; Solid State Ionics, 6 (**1982**) 159.

Vinokurov, I.V.; Ioffe, V.A.; Soviet. Phys. Solid State, USSR 11 (**1969**) 207.

Vinokurov, I.V.; Neorgan. Mater., 6 (**1970**) 31.

W

Wandekar, R.V.; Ali, M.; Wani, B.N.; Bharadwaj S.R.; Mat. Chem. Phys., 99 (**2006**) 289-294.

Wang, D.Y.; Nowick, A.S.; Solid State Ionics, 5 (**1981a**) 551.

Wang, D.Y.; Park, D.S.; Griffith J.; Nowick, A.S.; Solid State Ionics, 2 (**1981b**) 95.

Wang, S.-P.; Zheng, X.-C.; Wang, X.-Y.; Wang, S.-R.; Zhang, S.-M.; Yu, L.-H.; Catal. Lett. Vol. 105, Nos. 3-4, (**2005**) 163-168.

Wang, S.R.; Inaba, H.; Tagawa, H.; Hashimoto, T.; J. Electrochem. Soc., 144 (**1997**) 4076.

Wang, S.R.; Inaba, H.; Tagawa, H.; Dokiya, M.; Hashimoto, T.; Solid State Ionics, 107 (**1998**) 73.

Wang, S.Z.; Gao, J.; Electrochemical Solid State Letter, 9 (**2006**) A395-A8.

Waser, R.; Hagenbeck, R.; Acta Mater., 48 (**2000**) 797.

West, A.R.; "Solid State Chemistry and its applications", Wiley, Chichester (U.K.) (**1984**).

Winter, C.J.; Int. J. Hydrogen Energy, 37 (**2012**) 16759-16763.

Wu, Y.; Su, C.; Wang, W.; Wang, H.; Shao, Z.; Int. J. Hydrogen Energy, 37 (**2012**) 9287-9297.

X

Xiao, G.; Li, S.; Li, H.; Chen, L.; Microporous and Mesoporous Materials, 120 (**2009**) 426.

Y

Yamamoto, O.; Electrochim. Acta, 45 (**2000**) 2423.

Yan, D.; Liu, X.; Bai, X.; Pei, L.; Zheng, M.; Zhu, C.; Wang, D.; Su, W.; J. Power Sources, 195 (**2010**) 6486-6490.

Z

Zachau-Christiansen B.; Jacobsen, T.; Skaarup, S.; Solid State Ionics, 86 (**1996**) 725.

Zegers P.; J. Power Sources, 154 (**2006**) 497-502.

Zhang, S.M.; Huang, W.P.; Qiu, X.H.; Li, B.Q.; Zheng, X.C.; Wu, S.H.; Catal. Lett., 80 (**2002**) 41.

Zhang, T.; Hing, P.; Huang, H.; Kilner, J.; J. Eur. Cer. Soc., 22 (**2002a**) 27.

Zhang, T.S.; Ma, J.; Kong, L.B.; Zeng, Z.Q.; Hing, P.; Kilner, J.A.; Mat. Sci. Eng. B, 103 (**2003**) 177.

Zhang, T.S.; Ma, J.; Kong, L.B.; Chan, S.H.; Hing, P.; Kilner, J.A.; Solid State Ionics, 167 (**2004a**) 203.

Zhang, T.S.; Ma, J.; Leng, Y.J.; Chan, S.H.; Hing, P.; Kilner, J.A.; Solid State Ionics, 168 (**2004b**) 187.

Zhang, T.S.; Ma, J.; Chan, S.H.; Kilner, J.A.; Solid State Ionics, 176 (**2005**) 377.

Zhao, L.; Bishop, S.R.; Hyodo, J.; Ishihara, T.; Sasaki, K.; Electrochemical Society Transactions, 50 (40) (**2013**) 53-58.

Zhao, X.Y.; Yao, Q.; Li, S.Q.; Cai, N.S.; J. Power Sources, 185 (**2008**) 104-111.

Zhu, W.Z.; Deevi, S.C.; Mat. Sci. Eng. A, 362 (**2003**) 228-239.