# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA LaSrCrFeO SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS DE CERIO DOPADOS CON ELEMENTOS DE TRANSICIÓN INTERNA

**JAIRO ALBERTO GÓMEZ CUASPUD**
**CÓDIGO: 197988**

**Trabajo de grado presentado para optar al título de: DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICA**

**DIRIGIDO POR:**
**JESÚS SIGIFREDO VALENCIA RÍOS**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**
**FACULTAD DE CIENCIAS**
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**
**Bogotá, 2010**

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA LaSrCrFeO SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS DE CERIO DOPADOS CON ELEMENTOS DE TRANSICIÓN INTERNA

**JAIRO ALBERTO GÓMEZ CUASPUD**
**CÓDIGO: 197988**

**Trabajo de grado presentado para optar al título de: DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICA**

**DIRIGIDO POR:**
**JESÚS SIGIFREDO VALENCIA RÍOS**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**
**FACULTAD DE CIENCIAS**
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**
**Bogotá, 2010**

**CONTENIDO**


| | Pág. |
|---|---|
| **ABREVIATURAS** | **VII** |
| **INTRODUCCIÓN** | **21** |
| **CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO..……** | **24** |
| **1.1 PILAS DE COMBUSTIBLE……..** | **24** |
| 1.1.1 Conceptos básicos……... | 24 |
| 1.1.2 Pasado, presente y futuro…… | 26 |
| 1.1.3 Pilas de combustible de óxido sólido SOFC…….. | 33 |
| 1.1.3.1 Cátodo SOFC……... | 34 |
| 1.1.3.2 Electrolito SOFC……. | 35 |
| 1.1.3.3 Ánodo SOFC……... | 36 |
| 1.1.4 Aspectos termodinámicos y fisicoquímicos de una pila tipo SOFC…… | 37 |
| 1.1.5 Escogencia de materiales anódicos para pilas de combustible de óxido sólido……. | 44 |
| 1.1.6 Ánodos SOFC para la oxidación directa de hidrocarburos……...…… | 45 |
| 1.1.7 Reformado interno directo de metano en una pila SOFC……... | 46 |
| 1.1.8 Mecanismos propuestos para la reacción de reformado con vapor de agua.…… | 49 |
| **1.2 ÁNODOS PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (ESTADO DEL ARTE) ……..** | **55** |
| 1.2.1 Cermets de Cu/Ce-YSZ.……..……... | 56 |
| 1.2.2 Pirocloros…… | 57 |
| 1.2.3 Perovskitas…….. | 58 |
| 1.2.4 Fluoritas……..…… | 59 |
| 1.2.5 Compósitos……. | 61 |
| **1.3 CARACTERÍSTICAS DE CONDUCCIÓN EN MATERIALES ANÓDICOS PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO……..** | **62** |
| 1.3.1 Conductores eléctricos…… | 62 |
| 1.3.2 Conductores iónicos……... | 63 |
| 1.3.3 Conductores mixtos…… | 65 |
| **1.4 BIBLIOGRAFÍA……..…….……..** | **67** |
| **CAPITULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL……..** | **89** |

**2.1 MÉTODO DE SÍNTESIS……..……. 89**
2.1.1 Polimerización-combustión.....…… 89
2.1.2 Reactivos de partida……... 89
2.1.3 Preparación de los sólidos..…… 91
**2.2 PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES…… 95**
2.2.1 Tratamientos térmicos.……... 95
2.2.2 Molienda y tamizado…….……. 95
**2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN…….. 95**
**2.4 TRATAMIENTO DE DATOS……... 99**
**2.5 ENSAYOS CATALÍTICOS……... 101**
**2.6 BIBLIOGRAFÍA……. 104**
**RESULTADOS**
**CAPÍTULO 3: Cromoferrita de lantano y estroncio, $La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{1-x}Fe_xO_3$…..…….. 108**
**3.1 SÍNTESIS VÍA POLIMERIZACIÓN-COMBUSTIÓN…..…… 108**
3.1.1 Espectroscopía infrarroja de precursores (FT-IR).…….…… 111
3.1.2 Análisis térmico de precursores (ATG-ATD).....…….……. 115
3.1.3 Análisis estructural y de fases (DRX)…… 118
3.1.4 Análisis por microscopía de barrido (MEB)……... 125
3.1.5 Análisis por microscopía de transmisión (MET)……... 128
3.1.6 Análisis de composición elemental (FRX).……...……. 131
3.1.7 Análisis de reducción a temperatura programada (RTP-$H_2$)….……. 132
3.1.8 Análisis mediante espectroscopía de impedancias (EI)…….. 135
**3.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS…….. 141**
**3.3 CONCLUSIONES……... 144**
**3.4 BIBLIOGRAFÍA……. 148**
**CAPÍTULO 4: Óxidos de cerio modificados con tierras raras, $Ce_{1-x}Ln_xO_2$…..…….. 152**
**4.1 SÍNTESIS VÍA COMBUSTIÓN AUTOSOSTENIDA…… 152**
4.1.1 Espectroscopía infrarroja de precursores (FT-IR).…….…… 156
4.1.2 Análisis térmico de precursores (ATG-ATD).....…….……. 158
4.1.3 Análisis estructural y de fases (DRX)…… 163
4.1.4 Análisis por microscopía de barrido (MEB)……... 166

4.1.5 Análisis por microscopía de transmisión (MET)……... 169
4.1.6 Análisis de composición elemental (FRX)……..……. 172
4.1.7 Análisis de reducción a temperatura programada (RTP-$H_2$)…….……. 173
4.1.8 Análisis mediante espectroscopía de impedancias (EI)…….. 176
**4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS..…… 181**
**4.3 CONCLUSIONES……... 185**
**4.4 BIBLIOGRAFÍA……. 189**
**CAPÍTULO 5: PREPARACIÓN DE MEZCLAS SÓLIDAS Y EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA……. 194**
**5.1 PREPARACIÓN DE MEZCLAS SÓLIDAS MEDIANTE ULTRASONIDO…….. 194**
5.1.1 Difracción de rayos X……...……. 194
5.1.2 Análisis microestructural……...…… 195
5.1.3 Análisis elemental……... 197
5.1.4 Análisis de reducción a temperatura programada……..……. 197
**5.2 REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA……..…… 199**
5.2.1 Estructuración y calibración del equipo……. 199
5.2.2 Difracción de rayos X……...…….. 206
5.2.3 Análisis microestructural…….……... 208
**5.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS……..…… 212**
**5.4 CONCLUSIONES……... 214**
**5.5 BIBLIOGRAFÍA……. 218**
**CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES…….. 225**
**ANEXO I: LISTA DE PARTICIPACIÓN EN EVENTOS Y PUBLICACIONES…… 232**

*"A DIOS… infinitas gracias!!!*

*A mi Madre y Alejandra, las luces más brillantes en la noche más oscura!*

*Al profesor Jesús Sigifredo Valencia Ríos, por brindarme esta oportunidad y apoyo incondicional.*

*Al profesor Juan Bautista Carda (Universitat Jaume I, España), su invaluable ayuda.*

*A mis amigos de siempre y a todos aquellos que durante este tiempo tuve la fortuna de conocer.*

*A todos los compañeros del Grupo AFES, sus sugerencias y constante apoyo.*

*Al Laboratorio de Catálisis Heterogénea, al Departamento de Química, y a la Universidad Nacional de Colombia…MIL GRACIAS!!!"*

*Jairo Gómez.*

## LISTA DE FIGURAS


**Pág.**

**Figura 1.** Esquema general de funcionamiento de una pila de combustible. **24**

**Figura 2.** Primer experimento de Grove en el desarrollo teórico y práctico de las pilas de combustible. **26**

**Figura 3**. Fuentes de energía primarias, convertidores de energía y potenciales aplicaciones en sistemas que usan hidrógeno como combustible. **29**

**Figura 4.** Posibles combustibles y aplicaciones en tecnologías relacionadas con pilas de combustible. **29**

**Figura 5.** Estructura de una pila de combustible de óxido sólido. **37**

**Figura 6.** Establecimiento de un sistema cerrado para el análisis termodinámico de una pila de combustible de óxido sólido. **38**

**Figura 7.** Potencial teórico de circuito abierto como función de la conversión en la oxidación total de hidrógeno, metano y *n*-butano a 973 *K*. **43**

**Figura 8.** Comparación entre ánodos para pilas de combustible de óxido sólido **a.** con fases conductoras simples y **b.** fases conductoras mixtas. **45**

**Figura 9.** Fotografías de una **a.** cermet de Ni-YSZ después de un calentamiento con $H_2$ a 800 ºC y **b.** después de calentar en una atmósfera de 100% de $CH_4$ a 800 ºC **c.** cermet de Cu-YSZ después de un calentamiento con $H_2$ a 800 ºC y **d.** después de calentar en una atmósfera de 100% de $CH_4$ a 800 ºC durante 1,5 horas. **56**

**Figura 10.** Estructura cristalina tipo fluorita del óxido de cerio. **60**

**Figura 11.** Propiedades electroquímicas del óxido de cerio dopado con gadolinio. **a.** Límite de dominio electroquímico en el cual la conductividad iónica es igual a la conductividad electrónica; **b.** Potencial de circuito abierto para hidrógeno (3% $H_2$), la línea marcada indica el valor esperado para un electrolito con 10% de conductividad eléctrica y las curvas roja y azul valores obtenidos experimentalmente. **61**

**Figura 12.** Sistema de reflujo empleado para la síntesis en medio acuoso de los materiales LaSrCrFeO y $Ce_{1-x}Ln_xO_2$. **92**

**Figura 13.** Diagrama de flujo del método de polimerización-combustión con ácido cítrico para la síntesis de los óxidos de LaSrCrFeO y $Ce_{1-x}Ln_xO_2$. **94**

**Figura 14.** Diagrama de flujo para la obtención del compósito LaSrCrFe-$Ce_{1-x}Ln_xO_2$ y **100**

métodos de caracterización antes y después de la prueba catalítica.

**Figura 15. a.** Esquema del montaje para la reacción de reformado de metano con vapor. (1) y (2) gases de reacción ($CH_4$:Ar = 10:90 y Ar 99,9%); (3) y (4) controladores de flujo másico; (5) mezclador; (6) saturador; (7) termostato; (8) reactor de cuarzo en "U"; (9) horno tubular; (10) y (11) termocuplas interna y externa; (12) controlador de temperatura; (13) cromatógrafo de gases y (14) sistema de recolección de datos. **102**

**Figura 16.** Diagramas de equilibrio para los iones $La^{3+}$ y $Sr^{2+}$ en función del pH, obtenidos mediante el programa Hydra-Medusa. **109**

**Figura 17.** Diagrama de distribución de especies para los cationes $Cr^{3+}$ y $Fe^{3+}$ en función del pH, como especies citrato, hidroxilo y compuestos solubles tipo óxido, obtenidos por el programa Hydra-Medusa. **111**

**Figura 18.** Espectros infrarrojos de los precursores LSC0, LSCF2, LSCF4, LSCF6, LSCF8 y LSF en pastilla de KBr obtenidos a 25 ºC, con sus principales bandas de absorción. **113**

**Figura 19.** Espectro infrarrojo de un patrón de ácido cítrico en pastilla de KBr obtenido a 25 ºC, con sus principales bandas de absorción. **114**

**Figura 20.** Esquemas de las potenciales reacciones de descomposición térmica de los precursores de citrato en función de la temperatura. **116**

**Figura 21.** Curvas de análisis termogravimétrico (ATG/ATD) de la muestra representativa de LSCF8. **117**

**Figura 22.** Celdas unitarias de los sistemas $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$ y $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, calculadas mediante el programa DiamondV3.1 **120**

**Figura 23.** Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, obtenidas por el método de polimerización-combustión con presencia de cromato de estroncio $SrCrO_4$. **121**

**Figura 24.** Perfiles de los espectros de difracción de rayos X para la muestra LSC0, obtenidos a diferentes temperaturas a partir de un patrón a 25 ºC y los posteriores entre 700 ºC y 1500 ºC cada 100 ºC. **122**

**Figura 25.** Evolución de la presencia del cromato de estroncio como segunda fase en las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, sintetizadas en función de la concentración de cromo. **124**

**Figura 26.** Comparación entre espectros de LSCF8 y LSF obtenidos por polimerización- **125**

combustión y el correspondiente perfil obtenido mediante refinamiento Rietveld.

**Figura 27.** Micrografías electrónicas de barrido para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, (x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 y 0,5). **126**

**Figura 28.** Micrografías electrónicas de barrido para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, (x = 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 y 1,0). **127**

**Figura 29.** Distancias interplanares y ancho de límite de grano para la muestra de $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$. **129**

**Figura 30.** Micrografías electrónicas de transmisión para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ **130**

**Figura 31.** Distribución de tamaño de partículas determinada a partir de datos de microscopía electrónica de transmisión para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$. **131**

**Figura 32.** Perfiles de RTP-$H_2$ para las perovskitas de la serie $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$. **133**

**Figura 33.** Perfiles suavizados y señales restauradas de RTP-$H_2$ para las perovskitas LSCF8 y LSF que indican diferentes especies reducidas en cada caso. **134**

**Figura 34.** Gráficas de impedancia tipo Nyquist, que representan el comportamiento eléctrico del sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ a 25 ºC con su respectivo circuito equivalente, valores de frecuencia y constante de tiempo $\omega\tau$. **136**

**Figura 35.** Gráfica de impedancia tipo Nyquist, que representa el comportamiento eléctrico del sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ a 450 ºC con su respectivo circuito equivalente. **139**

**Figura 36.** Gráfica de conductividad en función del inverso de la temperatura estimada a partir de los resultados observados por espectroscopía de impedancias a 25 y 450 ºC para la muestra LSF. **140**

**Figura 37.** Diagrama de equilibrio para el catión cerio en función del pH, obtenido mediante el programa Hydra-Medusa. **153**

**Figura 38.** Diagrama de distribución de especies para el catión neodimio a diferentes concentraciones en función del pH, como especie citrato, hidroxilo y compuestos solubles tipo óxido, obtenidos por el programa Hydra-Medusa. **154**

**Figura 39.** Diagrama de distribución de especies para los cationes Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho en función del pH, como especies citrato, hidroxilo y compuestos solubles tipo óxido, obtenidos por el programa Hydra-Medusa. **156**

**Figura 40.** Espectro infrarrojo característico del precursor de $Ce_{0,95}Ln_{0,05}O_2$ en pastilla de **158**

KBr obtenido a 25 ºC, con sus principales bandas de absorción.

**Figura 41.** Curva de análisis termogravimétrico (ATG-ATD) para el compuesto de referencia de $CeO_2$ obtenido por el método de polimerización-combustión. **160**

**Figura 42.** Curvas de análisis termogravimétrico (ATG-ATD) de la muestra representativa $Ce_{1-x}Nd_xO_2$ (x = 5, 10 y 15 mol %). **161**

**Figura 43.** Curvas de análisis termogravimétrico (ATG-ATD) de las muestras de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ (x = 5 mol % y Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho). **162**

**Figura 44.** Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras de $Ce_{1-x}Nd_xO_2$ (x = 5, 10 y 15 mol %). **163**

**Figura 45.** Comparación entre los difractogramas de $CeO_2$, NDC15 y patrón de difracción obtenido por refinamiento Rietveld para el $CeO_2$.. **164**

**Figura 46.** Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, (x = 5 mol % y Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho). **165**

**Figura 47.** Micrografías electrónicas de barrido para las muestras de $Ce_{1-x}Nd_xO_2$, (x = 5, 10 y 15 mol %). **167**

**Figura 48.** Micrografías electrónicas de barrido para las muestras de $Ce_{0,95}Ln_{0,05}O_2$, (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho). **168**

**Figura 49.** Distancias interplanares y ancho de límite de grano para la muestra de $CeO_2$ y $Ce_{1-x}Nd_xO_2$, (x = 5, 10 y 15 mol %). **170**

**Figura 50.** Micrografías electrónicas de transmisión para las muestras de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, (x = 5, 10 y 15 mol %). **171**

**Figura 51.** Distribución de tamaño de partícula determinada a partir de datos de microscopía electrónica de transmisión para las muestras de $Ce_{1-x}Nd_xO_2$. **172**

**Figura 52.** Perfiles de RTP-$H_2$ para las fluoritas de la serie $Ce_{1-x}Nd_xO_2$, (x = 0, 5, 10 y 15 mol %). **174**

**Figura 53.** Perfiles suavizados y señales restauradas de RTP-$H_2$ para las fluoritas de $Ce_{0,95}Ln_{0,05}O_2$, (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho). **175**

**Figura 54.** Gráficas de impedancia tipo Nyquist que representan el comportamiento eléctrico del sistema de $Ce_{0,95}Ln_{0,05}O_2$, (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), con su respectivo circuito equivalente, valores de frecuencia y constantes de tiempo $\omega\tau$. **177**

**Figura 55.** Energía de activación para la promoción de portadores de carga en óxido de **180**

cerio modificado con elementos de tierras raras. Δ valores calculados, ▲ valores experimentales, ■ valores predichos por el programa VASP.

**Figura 56.** Patrón de difracción de rayos X en polvo del compósito de LSF-GDC5, obtenido después de una calcinación a 900 ºC por 10 horas. **195**

**Figura 57.** Micrografías electrónicas de barrido para el compósito de LSF-GDC5, obtenido después de una calcinación a 900 ºC por 10 horas. **196**

**Figura 58.** Micrografías electrónicas de transmisión para el compósito de LSF-GDC5, obtenido después de una calcinación a 900 ºC por 10 horas. **197**

**Figura 59.** Perfil de RTP-$H_2$, para la muestra de LSF-GDC5, con sus principales señales de reducción suavizadas y restauradas obtenidas por el programa SigmaPlot. **198**

**Figura 60.** Equipo de reformado de metano con vapor, construido para probar la actividad catalítica del compósito de LSF-GDC5. **200**

**Figura 61.** Curva de conversión de metano en función de la temperatura de reacción, obtenida por reformado con vapor usando el compósito de LSF-GDC5. **202**

**Figura 62.** Curva de conversión de metano en función de la temperatura de reacción obtenida por reformado con vapor usando el compósito de LSC-NDC15. **205**

**Figura 63.** Patrones de difracción del compósito LSF-GDC5, después de 10 y 20 horas de reformado a 700 ºC respectivamente. **207**

**Figura 64.** Micrografías electrónicas de barrido y transmisión para el compósito de LSF-GDC5, obtenidas después de la prueba catalítica de reformado de metano por 20 horas. **209**

## LISTA DE TABLAS


**Pág.**

**Tabla 1.** Tipos de pilas de combustible, clasificadas en función de la naturaleza de su electrolito, aplicabilidad, densidad de poder, disponibilidad comercial, eficiencia, temperatura de operación y naturaleza del electrocatalizador. **28**

**Tabla 2.** Almacenamiento a gran escala de hidrógeno mediante la implementación de diferentes tecnologías. **31**

**Tabla 3.** Capacidad de almacenamiento a gran escala y calor de formación de diferentes materiales usados como hidruros para la obtención de hidrógeno. **32**

**Tabla 4.** Potenciales estándar de oxidación de combustibles para pilas tipo SOFC. **43**

**Tabla 5.** Diferentes métodos para la producción de hidrógeno. **47**

**Tabla 6.** Diferentes tipos de procesos catalíticos y reacciones usadas para la producción del gas de síntesis. **48**

**Tabla 7.** Mecanismos de reacción establecidos para el reformado de metano con vapor de agua según Temkin. **50**

**Tabla 8.** Mecanismo de reacción establecido para el reformado de metano con vapor de agua según Froment y Xu. **52**

**Tabla 9.** Mecanismos de reacción aceptados y establecidos para el reformado de metano con vapor de agua según Aparicio. **55**

**Tabla 10.** Composiciones trabajadas en la síntesis del sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, con las correspondientes concentraciones molares de los cationes componentes en disolución acuosa, pH del medio de reacción y volumen final de la mezcla. **92**

**Tabla 11.** Composiciones trabajadas en la síntesis del sistema $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, con las correspondientes concentraciones molares de los cationes componentes en disolución acuosa, pH del medio de reacción y volumen final de la mezcla. **93**

**Tabla 12.** Correspondencia de cada uno de los símbolos utilizados en las ecuaciones 48, 49, 50, 51 y 52. **103**

**Tabla 13.** Posición de las bandas de absorción infrarroja en los precursores de LSC0, LSCF2, LSCF4, LSCF6, LSCF8 y LSF obtenidas mediante el programa OMNIC32 y comparadas con la base de datos SDBS. **115**

**Tabla 14.** Factores de tolerancia e índices de inestabilidad global para la serie **118**

$La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ calculados mediante el programa SPuDS.

**Tabla 15.** Cambios de entalpía y entropía estándar para la generación de defectos, con respecto a investigaciones relacionadas con la síntesis de $La_{0,80}Sr_{0,20}CrO_{3-\delta}$. **123**

**Tabla 16.** Comparación entre valores de composición propuesta y obtenidos para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, derivados del análisis mediante microsonda EDS y fluorescencia de rayos X. **131**

**Tabla 17.** Comparación entre valores de frecuencia, resistencia, capacitancia y conductividad obtenidos a 25 ºC para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, derivados del análisis mediante el programa Zplot®. **136**

**Tabla 18.** Comparación entre valores de frecuencia, resistencia, capacitancia y conductividad obtenidos a 450 ºC para la muestra de $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, derivados del análisis mediante el programa Zplot®. **140**

**Tabla 19.** Valores de temperatura y conductividad obtenidos para la muestra de $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, derivados del análisis mediante el programa Zplot®. **141**

**Tabla 20.** Posición de las bandas de absorción en el precursor de $Ce_{0,95}Nd_{0,05}O_2$ obtenido mediante el programa OMNIC32 y comparadas con la base de datos SDBS. **158**

**Tabla 21.** Comparación entre valores de composición propuesta y obtenidos para las muestras de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, derivados del análisis mediante microsonda EDS y fluorescencia de rayos X. **173**

**Tabla 22.** Comparación entre valores de frecuencia, resistencia, capacitancia y conductividad obtenidos a 25 ºC para las muestras de $Ce_{0,95}Ln_{0,05}O_2$, (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), derivados del análisis mediante el programa Zplot®. **178**

**Tabla 23.** Comparación entre valores de composición nominal y obtenida para la muestra de LSF-GDC5, derivados del análisis mediante microsonda EDS y fluorescencia de rayos X. **197**

**Tabla 24.** Condiciones instrumentales óptimas utilizadas para la cuantificación simultánea de $H_2$ y CO por cromatografía gas-sólido, producidos durante el proceso de reformado con vapor utilizando el compósito de LSF-GDC5. **201**

## ABREVIATURAS

**CERMETS:** Cerámicas modificadas con una pequeña cantidad de un metal pulverizado.

**CMR:** Reformado combinado de metano.

**DMFC:** Pila de combustible de metanol directo.

**DMR:** Reformado de metano en seco.

**HTS:** Reacción de cambio a alta temperatura.

**LTS:** Reacción de cambio a baja temperatura.

**MCFC:** Pila de combustible de carbonato fundido.

**MIEC:** Conductores mixtos iónico-electrónicos.

**MPOX:** Reacción de oxidación parcial de metano.

**Ni-YSZ:** Óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio y modificado con níquel.

**PAFC:** Pila de combustible de ácido fosfórico.

**PEMFC:** pila de combustible de intercambio protónico.

**PSA:** Reacción de adsorción por balance de presión.

**RWGS:** Reacción reversa de cambio de vapor de agua.

**SDBS:** Base de datos espectral para compuestos orgánicos.

**SMR:** Reformado con vapor de agua.

**SOFC:** pila de combustible de óxido sólido.

**SPuDS:** Programa de diagnóstico y predicción de estructuras.

**TPB:** Límite trifásico

**WGS:** Reacción de cambio de vapor de agua.

**YSZ:** Óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio.

**RESUMEN**

En este trabajo se verifica que el método de polimerización combustión con ácido cítrico es eficaz para la preparación de óxidos policatiónicos basados en el sistema $La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, en la vía de obtener sólidos con estructura tipo perovskita, cristalizados en el sistema cúbico y ortorrómbico, orientados preferencialmente en el plano cristalino (011) con tamaños nanométricos (< 41 nm). En este contexto, es claro que el ácido cítrico promueve la formación de compuestos de coordinación, que no solo evitan la presencia de especies insolubles sino que además, crea las condiciones propicias para la obtención de materiales nanocristalinos con una distribución heterogénea de grano y textura rugosa. Los análisis estructurales y morfológicos, confirman la obtención preferencial de una fase cristalina tipo perovskita, claramente definida, con presencia de pequeñas cantidades de cromato de estroncio en las composiciones más ricas en cromo, debido a las propiedades de volatilidad y de difusión asociadas a este elemento. Los análisis de reducción a temperatura programada en presencia de hidrógeno y los de tipo eléctrico por espectroscopia de impedancias, demuestran que los sólidos ricos en hierro (concentraciones ≥ 80 mol %), poseen un mayor grado de resistencia a la reducción, así como un alto nivel de conductividad; lo cual, permite establecer que el óxido de estequiometría $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (LSF) es el más promisorio para su aplicabilidad como material anódico en pilas de combustible de óxido sólido. Si bien los análisis de espectroscopía de impedancias a alta temperatura para el sólido LSF, no se pudieron realizar bajo las condiciones establecidas para el funcionamiento de un dispositivo de óxido sólido, los resultados a 450 ºC y la tendencia del perfil de conductividad eléctrica de este material, permiten considerar un comportamiento conductor similar al que destaca en el estado del arte para este tipo de cerámicos anódicos.

En otro sentido, también se prueba que el método de polimerización combustión con ácido cítrico es una técnica versátil para la preparación de óxidos policatiónicos basados en el sistema $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ (con $x$ = 5, 10 y 15 y Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), con estructura definida tipo fluorita, cristalizados en el sistema cúbico y orientados en el plano cristalino (111). El método de síntesis por formación de compuestos de coordinación tipo citrato, permite la obtención de sólidos nanométricos (40 nm) con área superficial apreciable, situación que se cree, mejora la homogeneidad microcristalina de las cerámicas ya que se traduce en una mejora sustancial de las

propiedades eléctricas de los materiales. A los niveles de lantánidos adicionados (5, 10 y 15 mol %), los análisis estructurales confirman la persistencia de una fase cristalina tipo fluorita, grupo espacial *Fm–3m* (225), sistema cristalino cúbico, parámetros de celda *a* = 5,4124 Å, densidad calculada de 7,209 g $mL^{-1}$ y un volumen de celda de 158,55 $Å^3$; en la cual, el efecto del catión de tierras raras, revela pequeñas variaciones asociadas a distorsiones de la celda unitaria por efecto de la contracción lantánida. Los estudios de reducción a temperatura programada en atmósfera de hidrógeno, demostraron que los sólidos con un mayor grado de modificación, se reducen a temperaturas considerablemente bajas, lo cual está asociado con la disminución en la estabilidad que puede introducir el catión lantánido en la estructura huésped de $CeO_2$. Las evaluaciones mediante espectroscopía de impedancias, demuestran que los sólidos tienen alta homogeneidad microestructural, situación que se manifiesta en la magnitud de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente; a partir de la cual, es posible establecer diferencias mínimas, pero reproducibles, entre los materiales modificados a lo largo de la serie lantánida utilizada. A partir de dichos resultados se postula que el sistema $Ce_{0,95}Gd_{0,05}O_2$ (GDC5) es la fluorita más promisoria como componente anódico para una celda de combustible de óxido sólido.

La mezcla mecánica preparada a manera de compósito de los óxidos cerámicos $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (LFS) y $Ce_{0,95}Gd_{0,05}O_2$ (GDC5), se analizó mediante diferentes técnicas (DRX, MEB, MET, FRX y RTP-$H_2$), antes de la realización de las pruebas catalíticas permitiendo comprobar que no es evidente la formación de fases terciarias, incluso después del tratamiento de sinterización a 900 ºC en atmosfera de aire; de igual forma, la caracterización microestructural, demostró que el compósito está conformado por agregados altamente dispersos, a partir de los cuales no es posible establecer la formación de segregados de la fase fluorita o perovskita, con una homogeneidad composicional óptima y distribuciones de tamaño a nivel nanométrico (≈ 38 nm). Los estudios de reducción a temperatura programada en presencia de hidrógeno, confirman que el compósito se reduce en diferentes etapas, asociadas con la naturaleza misma de los materiales componentes (LSF y GDC5). La reacción de reformado de metano con vapor de agua sobre el sistema LSC-NDC15, mostró una conversión total media de metano del 15,64 ± 1,29%, en correspondencia con rendimientos del 14,98 ± 1,75% a $H_2$ y del 15,04 ± 0,89% hacia CO. Como era de esperarse, esta mezcla resultó sensiblemente menos activa para el reformado de metano con vapor de agua que el sólido LSF-GDC5, lo que significa que el efecto del hierro en la fase

perovskita y la naturaleza de la fluorita utilizada de GDC5 en función de su contenido, juegan un papel decisivo en el comportamiento catalítico y desde luego, en el funcionamiento de estas fases, adicionalmente permitió comprobar que la metodología aquí propuesta para la identificación de eventuales materiales para componentes anódicos en pilas de combustible fue exitosa.

Finalmente, aunque la cinética de desactivación de los catalizadores de LSF-GDC5 y LSF-NDC15, parece depender ampliamente de la temperatura, el tiempo de exposición y la naturaleza del ambiente reductor entre otros factores, los severos cambios en la actividad catalítica mostrados por los sólidos después de 700 ºC, estarían relacionados con los efectos causados por la reacción de RGWS, la cual es medianamente exotérmica y puede ocurrir rápidamente en presencia de catalizadores de hierro a temperaturas superiores a los 400 ºC, siendo claro que bajo las condiciones de reformado planteadas en el presente trabajo, la desactivación puede darse por el efecto sinérgico existente entre la sinterización del material a temperaturas superiores a los 700 ºC, así como por la promoción de la reacción de RWGS, favorecida a su vez por la exposición del catalizador a elevadas cantidades de CO, que conduce al incremento en la formación de depósitos de carbono y a una consecuente pérdida de actividad, situación que plantearía la posible aplicación del compósito de LSF-GDC5 en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia.

## ABSTRACT

In this work, we verifies that the combustion method with citric acid polymerization is effective for the preparation of polycationic oxides in the system $La_{0.80}Sr_{0.20}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, on the way to get solids with perovskite structure, crystallized in the cubic system and orthorhombic preferentially oriented in the crystal plane (011) with nanometric sizes (< 41 nm). In this context, it is clear that citric acid promoted the formation of coordination compounds, which not only prevent the presence of insoluble species but also creates the conditions for obtaining nanocrystalline materials with a heterogeneous distribution of grain and rough texture. The structural and morphological analysis, confirms the preferential formation of a perovskite crystalline phase,

clearly defined, with presence of small amounts of strontium chromate in the chrome-rich compositions, due to the properties and distribution of volatility associated with this element. The analysis of temperature programmed reducibility in the presence of hydrogen and electric-type impedance spectroscopy show that iron-rich solids (concentrations ≥ 80 mol %), have a greater resistance to reduction, and a high level of conductivity which allows the establishment of the oxides of stoichiometry $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF8) and $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ (LSF) are most promising for applicability as anodic materials in solid oxide fuel cells. While the analysis of impedance spectroscopy at high temperature for the solid LSF, could not be done under the conditions for the operation of a solid oxide device, the results at 450 ºC and the tendency of the profile of electrical conductivity of this material allow us to consider a behavior like that outlined in the state of the art for this type of ceramic anode.

In another sense, also proves that the polymerization-combustion method with citric acid is a versatile technique for the preparation of polycationic oxides based in the system $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ (x = 5, 10 and 15 and Ln = Nd, Sm, Eu , Gd, Dy and Ho), with fluorite type structure, crystallized in the cubic system and oriented in the crystal plane (111). The synthesis method for formation of such coordination compounds citrate, allows to get nanometric solids (40 nm), with significant surface areas, a situation that is believed to improve the homogeneity of the ceramic and microcrystalline characteristics resulting in a substantial improvement of the electrical properties of material. The added lanthanide levels (5, 10 and 15 mol %), confirmed the persistence of a fluorite type crystal phase, space group *Fm-3m* (225), cubic crystal system, cell parameters *a* = 5.4124 Å, calculated density 7.209 g mL-1 and cell volume 158.55 $A^3$, where the effect of rare earth cation, shows small variations associated with distortions of the unit cell for lanthanide contraction effect. The analysis of temperature programmed reducibility in hydrogen atmosphere, showed that the solids with a higher degree of modification are reduced considerably at low temperatures, which is related to the decrease in the stability that can introduce the lanthanide cation in the host structure of $CeO_2$. Evaluations by impedance spectroscopy show that the solids have high micro structural homogeneity, situation that is manifested in the magnitude of the electrical conductivity at room temperature, from which it is possible to differentiate minimal but reproducible conductivities between modified materials along the lanthanide series used. From

the results it is postulated that the system $Ce_{0.95}Gd_{0.05}O_2$ (GDC5) is the most promising component for a solid oxide fuel cell anode.

The mechanical mixture prepared by ultrasound to form the ceramic composite from $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (LFS) and $Ce_{0,95}Gd_{0,05}O_2$ (GDC5) oxides, was analyzed using different techniques (XRD, SEM, TEM, XRF and TPR-H2), allowing verify that it is not clear the formation of tertiary phase, even after sintering at 900 ºC, and likewise, the micro structural characterization showed that the composite is formed by aggregates highly dispersed, from which it is not possible to establish the formation of fluorite or perovskite phase aggregates, showing an optimum compositional homogeneity and size distributions at nanometric scale (≈ 38 nm). Studies of temperature programmed reduction in the presence of hydrogen, confirm that the composite is reduced in stages, associated with the nature of the component materials (LSF and GDC5). The reforming reaction of methane with steam on the LSC-NDC15 system, showed an average total methane conversion of 15.64 ± 1.29%, corresponding to 14.98 ± 1.75% to $H_2$ and of 15.04 ± 0.89% to CO. As expected, this mixture was considerably less active for methane steam reforming that the solid LSF-GDC5, which means that the effect of iron in the perovskite phase and the nature of the used GDC5 fluorite, play a decisive role in the catalytic performance of these phases, further revealed that the methodology proposed here for identifying potential anodic materials for components in fuel cells was successful.

Finally, although the kinetics of catalyst deactivation of LSF-GDC5 y LSF-NDC15 composites seems to depend largely on the temperature, exposure time and the nature of the reducing environment among other factors, the severe changes in catalytic activity exhibited by solids after 700 ºC, would be related to the effects caused by the RGWS reaction, which is mildly exothermic and can occur rapidly in the presence of iron catalysts at temperatures above 400 ºC, being clear that under the work conditions used in this study, the deactivation may occur by the synergistic effect between the sintering process at temperatures above 700 ºC, as well as promoting of the RWGS reaction, helped in turn by exposure of the catalyst to high amounts CO, which leads to increased formation of carbon deposits and a consequent loss of activity, a situation that would raise the possible application of composite LSF-GDC5 for intermediate temperature solid oxide fuel cells.

# INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

Durante esta última década ha surgido un creciente interés por las pilas de combustible, sumamente importantes para la producción de energía en varios sectores críticos y sensibles en una economía mundial basada en el consumo de combustibles fósiles [1-3]. Este tipo de dispositivos, similares a una pila electroquímica, están diseñados para alimentación continua de combustible, producen electricidad a partir de una fuente de hidrógeno y de oxígeno generando rendimientos considerables debido a que no están limitados por el ciclo de Carnot [4-6]. A pesar de ello, la dificultad y el costo de su producción radica en la obtención de combustibles de alta densidad energética, bajo costo y disponibilidad, al igual que en el desarrollo de nuevos componentes electródicos que permitan mejorar su vida útil [7-12]. En este sentido, aunque se han puesto en marcha diversas técnicas para la producción de hidrógeno, las más viables, simples y económicas están relacionadas con el reformado de hidrocarburos livianos [13-17] y con la electrólisis del agua [18]; de las cuales, las más ventajosas son aquellas relacionadas con el reformado, debido a que puede alcanzar rendimientos superiores al 70% y no necesita la adecuación de complejas infraestructuras, uso de costosos catalizadores, ni exhaustivos tratamientos asociados a dispositivos de electrólisis y a pilas de combustible de baja temperatura.

Bajo este panorama, las pilas de combustible de óxido sólido “SOFC”, ofrecen una enorme posibilidad para la obtención y distribución de energía en un amplio campo de operación, por lo cual se han sugerido e implementado varias mejoras en cuanto al empleo de diferentes tipos de materiales como perovskitas [19-22], fluoritas [23], pirocloros [24-26] y algunos compósitos [27, 28] que permitan mejorar sus condiciones de funcionamiento, principalmente en el campo de los ánodos. Aunque los principales avances se han orientado desde hace más de cuarenta años al desarrollo de electrodos de óxido de circonio estabilizados con óxido de itrio y modificaciones del mismo usando níquel como dopante, desventajas como la baja tolerancia a los sulfuros, niveles de sinterabilidad considerables y la alta tendencia a la deposición de carbón, provocan desequilibrios que incrementan la resistencia al flujo de corriente y disminuyen el rendimiento general de la pila [32-41]. Esta situación, refleja que se necesitan nuevos y mejorados materiales anódicos, que no solo cumplan todas las condiciones establecidas para este componente, sino que permitan disminuir las temperaturas de operación en función de acortar los tiempos de inducción,

incrementar la vida media de los electrodos y favorecer los procesos de reformado interno directo.

Entre los materiales más promisorios para la síntesis de componentes anódicos se encuentran algunos óxidos policatiónicos con estructura tipo perovskita, basados en el sistema $La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{1-x}A_xO_3$ (A = metales de transición, típicamente Fe, Mn y Co), así como algunos conductores iónicos basados en óxidos de cerio modificados con cationes lantánidos $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ (x = 5, 10 y 15 mol %), cuyas estequiometrias han provisto altos niveles de confiabilidad, estabilidad, conducción en atmósferas oxidantes y reductoras a elevadas temperaturas y en amplios intervalos de presiones parciales de oxígeno ($P_{O2}$), así como buenas propiedades catalíticas en el reformado de metano [42-54]. En concordancia con lo anterior este trabajo propone la síntesis, caracterización y evaluación catalítica del sistema $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Fe_yO$ (x = 0 - 0,20; y = 0 - 1,0) - $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho; x = 5, 10 y 15 mol %), que ofrezca la posibilidad de generar buenos niveles de conducción y disminuya la formación de depósitos carbonosos. Para tal propósito, la ruta de síntesis por polimerización combustión permitirá un adecuado control en la composición, la morfología y el tamaño de partícula, facilitando la modulación en la concentración final de las cerámicas.

# CAPÍTULO 1

## CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

### 1.1 PILAS DE COMBUSTIBLE

**1.1.1 Conceptos básicos.** El principio de operación de una pila de combustible, se fundamenta principalmente en sus tres componentes electródicos: El cátodo, el ánodo y el electrolito [55-59].

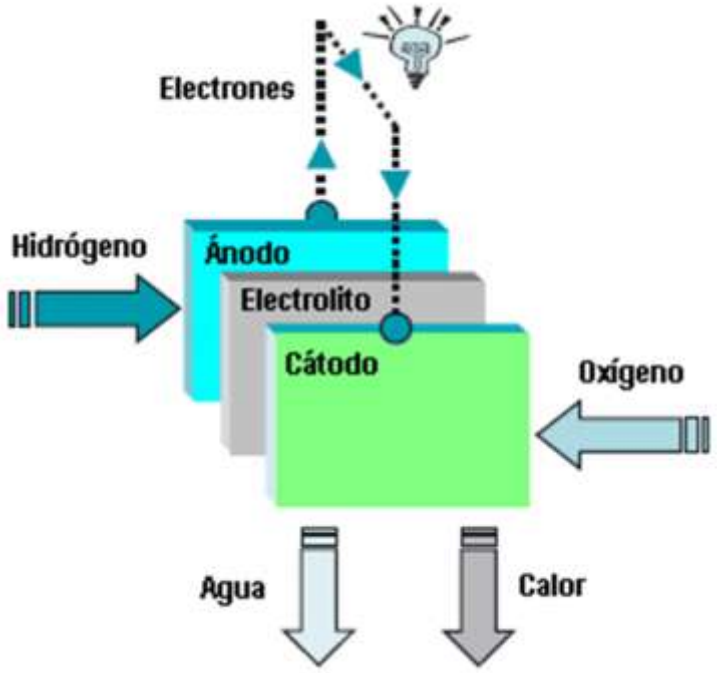



**Figura 1.** Esquema general de funcionamiento de una pila de combustible (Tomado de: Hydrogen & fuel cells. OECD/IEA, 2004).

El primero de estos, denominado electrodo de aire debe estar en capacidad de ser electrónicamente conductor, poseer una excelente estabilidad química y dimensional entre componentes bajo atmósferas oxidantes y condiciones reductoras. Puede estar dopado con metales nobles como platino (Pt), que le permite iniciar y favorecer la reacción de reducción del oxígeno, mostrada en la ecuación (1) [60, 61]:

$$\frac{1}{2} O_{2\,(g)} + 2e_{\,(cátodo)} \rightarrow O^{2-}_{\,(electrolito)} \qquad (1)$$

Dado que esta etapa se produce en el límite de contacto entre el gas, el cátodo y el electrolito, o también denominado límite trifásico (Triphasic Boundary), abreviadamente “TPB”, el cátodo

debe poseer un adecuado nivel de porosidad que favorezca el acceso de aire u oxígeno a la interfase de contacto sin altos niveles de tortuosidad [62], en orden a mejorar esta reacción se han investigado varios compuestos químicos electrónicamente conductores, modificados con elementos de transición que sean capaces de disociar moléculas de oxígeno y al mismo tiempo tener altos niveles de conductividad.

El segundo componente denominado electrolito, es un cuerpo de alta densidad en orden a separar el aire y los compartimientos donde se encuentra el combustible, debe poseer alta estabilidad en atmósferas oxidantes y reductoras, tener alta conductividad iónica y una reducida conductividad electrónica que favorece una fácil migración de las especies formadas, en respuesta a la diferencia de potencial químico y en función de las presiones parciales de oxígeno que experimentan los electrodos; así, el máximo trabajo que puede obtenerse entre el cátodo y el ánodo, a través del electrolito, está dado por la ecuación de Nernst [63]:

$$E = \left[\frac{RT}{2F}\right] \ln\left[\frac{P(O_2 ánodo)^{1/2}}{P(O_2 cátodo)^{1/2}}\right] \qquad (2)$$

A diferencia de lo que ocurre con el electrolito y el cátodo, los ánodos propician la oxidación del combustible según se muestra en la ecuación (3), deben poseer una estructura porosa para facilitar el acceso del combustible y permeabilidad a diferentes especies gaseosas así como una alta conductividad.

$$H_{2(g)} + O^{2-}_{(electrolito)} \rightarrow H_2O_{(g)} + 2e_{(ánodo)} \qquad (3)$$

Dependiendo del tipo de pila de combustible, de la composición y de la estequiometria del ánodo, este debe ser capaz de operar con hidrógeno o hidrocarburos livianos; por tales definiciones, debe poseer una alta capacidad electrocatalítica para sostener una densidad de corriente con bajas pérdidas de potencial, sin embargo, su comportamiento no debe extenderse a la promoción de reacciones no buscadas [64-67].

**1.1.2 Pasado, presente y futuro.** En 1839, el inglés William Grove [68-71], hizo público un experimento que demostraba la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre el hidrógeno y el oxígeno [72], uniendo en serie cuatro pilas, cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo de hidrógeno y de oxígeno, comprobando que la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la de reducción del oxígeno en el positivo, generaba una corriente eléctrica. Los primeros prototipos de laboratorio conocidos como "batería de gas" y hoy denominados "pila de combustible" se desarrollaron entre 1839 y 1845; cuyos principios básicos del funcionamiento los descubrió un poco antes el profesor suizo Christian Friedrich Schöenbein en 1838, y fueron publicados en la edición de enero de 1839 del Philosophical Magazine [73-77].

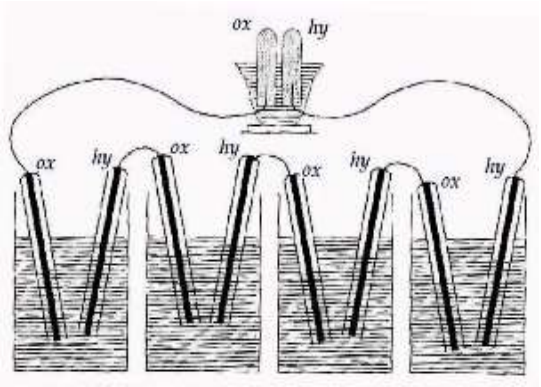



**Figura 2.** Primer experimento de Grove en el desarrollo teórico y práctico de las pilas de combustible. (Tomado de: Fuel cell technology handbook. Gregor Hoogers. 2003).

El experimento de Grove, demostró la esencia y el camino entre la energía química de un combustible y la corriente eléctrica, evitando procesos intermedios de combustión que limitan drásticamente la eficiencia sin que ningún proceso lo pueda corregir [78-83]. El dispositivo se fundamentaba en una pila individual, formada por dos electrodos separados por un electrolito que permite el paso de iones pero no de electrones ni gases [84]. En el electrodo negativo (ÁNODO), tiene lugar la oxidación del combustible (normalmente $H_2$, metano u otros) y en el positivo (CÁTODO), la reducción del oxígeno; de esta forma los iones generados en el proceso ($H^+$ en este caso), migran a través del electrolito mientras que los electrones circulan a través del circuito externo como lo indican las semirreacciones mostradas en la ecuación (4).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ánodo | $2H_2$ | $\rightarrow$ | $4H^+ + 4e$ | |
| Cátodo | $O_2 + 4H^+ + 4e$ | $\rightarrow$ | $2H_2O$ | |
| Reacción total | $2H_2 + O_2$ | $\rightarrow$ | $2H_2O$ | (4) |

Fue hasta 1959, cuando el ingeniero británico Francis Thomas Bacon desarrolló con éxito una pila de combustible de 5 kilovatios [85-87], que comenzó la exploración de nuevos modelos para distintas aplicaciones, hasta que en la década de 1960, un equipo encabezado por Harry Ihrig construyó un tractor impulsado por una pila de combustible de 15 kilovatios para Allis & Chalmers [88]. Posteriormente, Bacon y sus colegas, mostraron una unidad capaz de accionar una máquina de soldadura, hecho que condujo en la década de los años 1960 a que fuesen utilizadas en programas espaciales para proveer de electricidad y agua potable a los astronautas de las misiones Apollo [89]; a pesar de ello, en el mercado común los materiales utilizados para la construcción de estas pilas eran extremadamente costosos, requiriendo hidrógeno y oxígeno muy puros [90], elevadas temperaturas y largos periodos de inducción que fueron un problema en la mayoría de casos.

A pesar de su éxito en programas del espacio, los sistemas con pilas de combustible estaban limitados a usos especiales donde su alto costo se podía tolerar [91-95] y no fue hasta finales de la década de 1980 y principios de 1990, que las pilas de combustible se convirtieron en una opción más amplia, debido a innovaciones como el uso de menores cantidades de platino y electrodos de película fina que redujeron su costo, haciendo que el desarrollo de estos sistemas fuese más o menos realista [96] y posibilitando el surgimiento de diferentes dispositivos clasificados principalmente en función de la naturaleza del material electrolítico, aplicación inmediata, eficiencia y temperatura de operación según lo indica la Tabla 1.

**Tabla 1.** Tipos de pilas de combustible, clasificadas en función de la naturaleza de su electrolito, aplicabilidad, densidad de poder, disponibilidad comercial, eficiencia, temperatura de operación y naturaleza del electrocatalizador.

* Corresponde con eficiencias generadas cuando se aprovecha el calor generado en el dispositivo.

| Tipo de pila | Electrolito | Aplicación inmediata | (MW) | Disponible | Eficiencia | Temperatura operación/ Electrocatalizador |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PEMFC | Nafion® | Transporte y aplicaciones móviles | Hasta 0,25 | 1997 | > 40% (>70%)* | 80 ºC/Pt |
| DMFC | Nafion® | Aplicaciones móviles | 5 | 1997 | > 40% (> 65%)* | 70 ºC/Pt – $PtO_2$ |
| PAFC | Ácido fosfórico | Cogeneración y transporte | 10 | 1996 | 40% (80%)* | 200 ºC/Pt |
| MCFC | Carbonato fundido | Cogeneración y centrales de potencia | 100 | 1997 | 45% (70%)* | 650 ºC/Ni |
| SOFC | Óxido sólido (YSZ) | Cogeneración y unidades auxiliares de poder | 50 | 2000 | 50% (80%)* | 800–1000 ºC/ Ni-YSZ |

En la actualidad y teniendo en cuenta la enorme demanda energética que se abastece mediante la utilización de combustibles fósiles, la investigación en el campo de las pilas de combustible ha posibilitado el desarrollo de sistemas eficientes que soportan el surgimiento de potenciales mercados y aplicaciones relacionadas con la tecnología del hidrógeno como se indica en las Figuras 3 y 4.

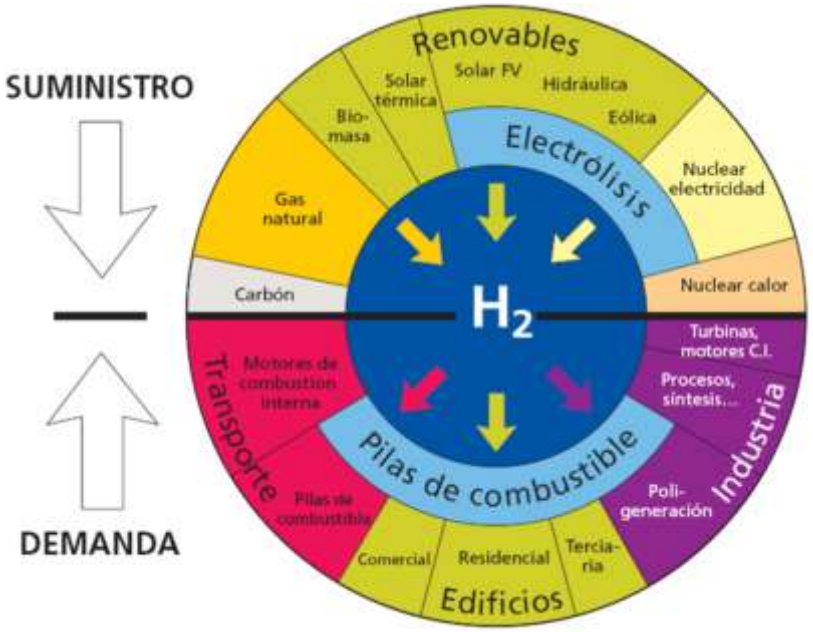



**Figura 3.** Fuentes de energía primarias, convertidores de energía y potenciales aplicaciones en sistemas que usan hidrógeno como combustible. (Tomado de: La energía del hidrógeno y las pilas de combustible, una visión para nuestro futuro. Comisión Europea. 2003).

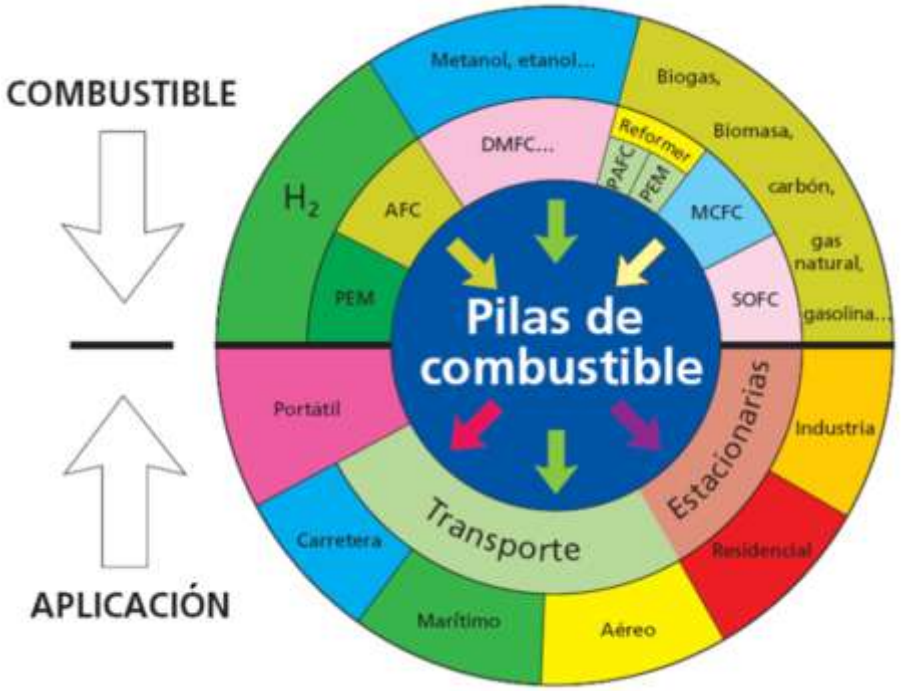



**Figura 4.** Posibles combustibles y aplicaciones en tecnologías relacionadas con pilas de combustible. (Tomado de: La energía del hidrógeno y las pilas de combustible, una visión para nuestro futuro. Comisión Europea. 2003).

De igual forma, la conformación de coaliciones entre países interesados en esta tecnología, ha recibido un importante estímulo en lo referente a la aprobación de programas decenales de gobierno, que han facilitado la implementación y el desarrollo de la infraestructura necesaria para la generación y distribución de hidrógeno; lo cual, en principio permitirá la creación de 750000 nuevos puestos de trabajo en las industrias automotrices hasta el año 2030, para esto se cuenta con una financiación pública de US$ 5500 millones, de los cuales ya se han desembolsado US$ 1700 millones, con el fin de desarrollar en los próximos cinco años la primera serie de 2000 automóviles impulsados con hidrógeno. Por otra parte, Japón también aborda agresivamente la investigación en este campo, mediante el diseño y la comercialización de diferentes tipos de pilas de combustible, dicho trabajo ha sido ampliamente gestionado por la Asociación Japonesa de Vehículos Eléctricos, que ha implementado seis estaciones de abastecimiento de hidrógeno en Tokio y Yokohama, así como la puesta en circulación de 50000 vehículos que funcionan con hidrógeno trabajando actualmente para la creación de 5 millones de automóviles proyectados para el 2020 con autonomías superiores a los 500 km. A pesar de esto y teniendo en cuenta los significativos avances en los últimos 5 años, los prototipos diseñados, aún son demasiado pesados debido a la naturaleza del tanque de almacenamiento de hidrógeno, incrementando los problemas relacionados con la seguridad del dispositivo y su costo hasta en un 30% en comparación con vehículos similares impulsados con gasolina o diesel; para resolver este inconveniente, se han propuesto algunas alternativas que permitirían una distribución y comercialización efectiva del hidrógeno, entre las cuales se encuentran:

1. La adaptación de la tecnología de la cual se dispone para el manejo, distribución y comercialización del gas natural; la cual, con algunos cambios y ajustes en parámetros como el diámetro, el nivel de presión, aislamiento y las distancias entre estaciones de compresión, podrían asegurar una distribución eficaz cuando se requiere alta eficiencia en el transporte a largas distancias; tiene la ventaja de ser económicamente asequible, no necesita altos costos de mantenimiento, cuanta con una facilidad de diseño y fácil adaptabilidad. Sin embargo, desventajas relacionadas con las caídas de presión y fugas energéticas, pueden disminuirse siempre y cuando el periodo de uso de las mismas sea corto.

2. Por otra parte, se encuentran los sistemas de almacenamiento de hidrógeno a temperaturas extremadamente bajas, lo cual aplicaría tanto para su transporte y distribución. De esta forma, se han implementado sistemas a presión construidos en una gran variedad de tamaños, desde frascos de laboratorio de un litro hasta recipientes de 3 millones de litros para aplicaciones aeroespaciales, cuyo funcionamiento varía y depende principalmente del tipo de aislamiento empleado, del tamaño y forma del depósito y del soporte estructural del mismo como se indica en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Almacenamiento a gran escala de hidrógeno mediante la implementación de diferentes tecnologías.

| **Almacenamiento superficial** | **Almacenamiento subterráneo** |
|---|---|
| **Pared simple** | |
| Aislados externamente (paredes rígidas) | Congelado en el suelo o en cavernas |
| Aislados internamente | Reforzado con hormigón pretensado |
| **Doble pared (ambas rígidas)** | |
| Aislamiento con perlita | No aplica |
| Aislamiento con esferas huecas de perlita | No aplica |
| Aislamiento con vacio entre capas múltiples | No aplica |
| **Doble pared (una pared flexible)** | |
| Aislamiento con esferas huecas de vidrio | No aplica |

3. Como se ha introducido en los anteriores puntos, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido necesita de altas presiones en los depósitos de confinamiento, mientras que el almacenamiento líquido necesita de depósitos criogénicos. Ambos sistemas presentan dificultades, ya que el almacenamiento gaseoso es muy voluminoso y el almacenamiento líquido es poco práctico; en esta coyuntura aparece el almacenaje por hidruros metálicos que soslaya algunos de los anteriores inconvenientes. Estos pueden dividirse en tres categorías generales en función del tipo de enlace: Iónicos, metálicos y covalentes, de los cuales se pueden identificar a su vez distintos grupos denominados como AB, $AB_5$ y $A_2B$. Cada grupo tiene características especiales, los AB son los de menor costo, los $A_2B$ son más ligeros y los $AB_5$ muestran poca histéresis, elevada tolerancia a las impurezas y fácil hidrogenación; además, tanto los AB como los $AB_5$

tienen presiones de equilibrio de unos pocos bares hasta temperaturas cercanas a los 100 ºC. El almacenamiento se produce mediante la adsorción específica del hidrógeno sobre la superficie metálica, aumentando la presión hasta que el material pueda considerarse cargado. A pesar de esta ventaja, que supone la eliminación de las tecnologías relacionadas con el manejo de tanques de almacenamiento, los metales sufren un rápido deterioro, debido a la velocidad en el proceso de carga y descarga del hidrógeno, que depende del coeficiente de transmisión de calor en el lecho metálico y de las presiones y temperaturas de almacenamiento asociadas a los procesos de hidrogenación, causando un cambio en volumen que disminuye el tamaño de grano del lecho metálico.

**Tabla 3.** Capacidad de almacenamiento a gran escala y calor de formación de diferentes materiales usados como hidruros metálicos para la obtención de hidrógeno.

| **Materiales para el almacenamiento de hidrógeno** | | |
|---|---|---|
| **Material** | **Capacidad de almacenamiento (%)** | ***Calor* de formación (*kJ/mol*)** |
| Fe Ti H | 0,096 | 54,39 |
| La Ni H | 0,089 | 30,96 |
| Mg Ni H | 0,081 | 28,03 |
| Metal líquido | 0,070 | --- |

**4.** A diferencia del aprovechamiento directo del hidrógeno, también se encuentran las tecnologías relacionadas con el empleo de materiales basados en óxidos policatiónicos tipo perovskita, fluorita, pirocloro o compósitos multicomponentes de níquel, aluminio, cerio, hierro y manganeso entre otros, que permiten hacer uso de procesos como el reformado, exponiendo por lo general gas natural de alto contenido en metano, con vapor de agua o monóxido de carbono a alta temperatura y presión para obtener hidrógeno y otros gases de reacción. Si el proceso se realiza con vapor de agua, se pueden alcanzar rendimientos superiores al 65%, este puede llevarse a cabo mediante dos reacciones principales; la primera es la reacción de “Water Gas Shift” (WGS) entre el agua y el metano que se describe por la reacción 5 y tiene lugar entre 700 y 900 °C a una presión de 25 bares, obteniéndose un gas rico en hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono, de los cuales, este último se elimina por medio de las reacciones de cambio de alta a baja temperatura (High Temperature y Low Temperature Shift) entre 400 y 200 °C

respectivamente, produciéndose una mezcla gaseosa de $H_2$, $CO_2$, $H_2O$ y un poco de CO y $CH_4$:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad (5)$$

Después de la anterior reacción se realiza una etapa de purificación mediante el proceso Pressure Swing Adsorption (PSA), que permite obtener hidrógeno al 99,99%.

Con esto, es indudable que una aplicación masiva de esta tecnología dependerá en gran medida del mayor o menor desarrollo que experimenten las pilas de combustible; aunque se necesitan resolver serios inconvenientes derivados del manejo, distribución y comercialización del hidrógeno como combustible, es claro que sin una política que aborde este mercado, el empleo de estas tecnologías no se convertirá en una opción real que disminuya los costos de transporte y efectos nocivos sobre el medio ambiente, al menos en un futuro cercano.

**1.1.3 Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC).** Las SOFC, se consideran dispositivos que surgieron en forma paralela a las pilas de carbonato fundido como resultado de experimentos en electrolitos sólidos (óxidos), derivados de circonio, itrio, cerio, lantano y wolframio [140]. A pesar de que las primeras composiciones con estos elementos no fueron eléctricamente conductoras como se esperaba, se conocieron reacciones no reportadas entre los electrolitos y varios gases, incluyendo el monóxido de carbono, lo que permitió evaluar el comportamiento de estos materiales en condiciones reales de funcionamiento [97].

En la década de 1940, algunos investigadores adicionaron monazita ($LaCrO_4$) a una mezcla de carbonato de sodio, trióxido de wolframio y vidrio de soda, con el propósito de incrementar la conductividad y la fuerza mecánica de esta clase de materiales, logrando resultados sorprendentes [98-100]. Hacia la década de 1950, las investigaciones en la tecnología de los óxidos sólidos, aceleraron el conocimiento en esta área, haciendo que el Instituto Técnico Central de Hague (Noruega), algunas compañías de carbón en Pennsylvania y la empresa General Electric posibilitaran una discusión en cuanto a la alta resistividad eléctrica de los ánodos y otros problemas relacionados con dichos componentes. Como consecuencia de esto, la promesa de una

pila de combustible de alta temperatura que pudiera usar un electrolito sólido estable, continuó siendo un tema de estudio hasta que investigadores de Siemmens Westinghouse encontraron un dispositivo que empleaba óxidos de circonio y calcio el cual proporcionaba varias ventajas operativas y económicas con respecto a otro tipo de diseños [101-103], permitiendo proponer y establecer algunos mecanismos de operación en el uso de diferentes tipos de combustibles. En términos generales, y en base a este tipo de trabajos, se establecieron una serie de requisitos comunes a todos los componentes que permiten el adecuado funcionamiento de la pila, entre los cuales se encuentran:

1. Los componentes (ánodo, electrolito, cátodo e interconectores) no deben reaccionar entre sí, con el fin de evitar la formación de fases secundarias no conductoras.

2. Es preferible el empleo de componentes económicamente ventajosos y procesables de cara a su producción a gran escala.

3. Los materiales deben poseer coeficientes de expansión térmica semejantes, para minimizar la formación de fracturas o separación de componentes por fatiga mecánica.

**1.1.3.1 Cátodo SOFC.** Es un cuerpo cerámico poroso que permite el acceso de aire u oxígeno, en el cual se favorece un proceso de reducción para generar iones $O^{2-}$, por lo general está fabricado de un conductor iónico que ayuda a mejorar el área de reacción entre el gas, el electrolito y el cátodo (Figura 5). Entre los materiales más promisorios para la fabricación de este tipo de electrodos, se encuentran algunos conductores tipo-***p*** con estructura perovskita, como las manganitas de lantano y estroncio que presentan elevada conductividad (200 S $cm^{-1}$ a 1000 ºC) y facilitan la llegada de los electrones a los sitios de reacción donde se reduce el oxígeno, además de permitir el flujo de iones hacia la interfase cátodo-electrolito. Sin embargo, inconvenientes como las elevadas resistencias de polarización a bajas temperaturas junto con las incompatibilidades registradas con el electrolito de YSZ, han impulsado la búsqueda de nuevas composiciones basadas en cobaltitas de lantano y estroncio que posibiliten su empleo en dispositivos operados por debajo de los 600 ºC.

**1.1.3.2 Electrolito SOFC.** Es un cuerpo cerámico altamente denso que evita el contacto entre los gases de reacción (Figura 5), puede conservar sus propiedades sobre un amplio intervalo de presiones parciales de oxígeno, que varían desde 1 atm en el cátodo hasta $1x10^{-20}$ atm en el ánodo; debe poseer un adecuado coeficiente de difusión de los iones oxígeno al tiempo que evite el paso de electrones a través del circuito interno para disminuir las pérdidas de voltaje. Entre los materiales más comúnmente usados para la fabricación de este componente, se encuentran algunos óxidos tipo fluorita dopados o modificados con elementos aliovalentes ($Y^{3+}$, $Sc^{3+}$, $Ca^{2+}$), que mejoran el transporte de especies iónicas, entre estos tenemos: El óxido de circonio $ZrO_2$ y el óxido de cerio $CeO_2$, que al poseer una gran estabilidad pueden conservar la estructura cristalina, aún bajo condiciones de modificación superiores al 50 mol %; si bien es cierto, estos materiales se han constituido desde hace más de cuarenta años como los únicos capaces de trabajar a elevadas temperaturas por largos periodos de funcionamiento; estas condiciones, han impuesto serias restricciones a los demás componentes de la pila, impidiendo, por ejemplo el empleo de aleaciones más económicas como materiales interconectores. En vista de lo anterior, en la ultima década, se han publicado una serie de trabajos relacionados con la investigación de nuevos materiales tipo perovskita derivados del galato de lantano ($La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$), que han mostrado niveles de conductividad superiores al YSZ a temperaturas intermedias. De igual forma, composiciones basadas en ceratos de bario $BaCeO_3$ y circonatos de bario $BaZrO_3$, han provisto resultados satisfactorios, disminuyendo los problemas relacionados con la dilución del combustible a pesar de la baja resistencia a la carbonatación, esto puede mejorarse mediante el empleo de técnicas de síntesis, que permitan optimizar la microestructura de los sólidos para la obtención de partículas de morfología especifica. Así mismo, se ha encontrado que compuestos derivados de la familia BIMEVOX, basados en óxidos de bismuto y con estructura tipo aurivillius ($Bi_2V_{0,86}Ni_{0,14}O_{5,29}$) y los de tipo LAMOX ($La_2Mo_2O_9$), presentan sorprendentes valores de conductividad iónica en amplios intervalos de temperatura; desafortunadamente en ambos casos, la baja estabilidad en condiciones reductoras es una enorme limitante que ha posibilitado la incursión en el uso de materiales alternativos con estructura tipo brownmillerita ($A_2B_2O_5$), apatita ($La_{9,33+x}A_{0,67-x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$) y cuspidina ($La_4(Ga_{2-x}Ge_xO_{7+½x})O_2$).

**1.1.3.3 Ánodo SOFC.** Es responsable de la oxidación electroquímica del combustible (Figura. 5) y debe tener una alta conductividad en el intervalo de temperaturas y presiones parciales de oxígeno usuales para el funcionamiento de la pila que le permite extender el TPB mas allá de la interfase electrodo-electrolito, lo cual se traduce en una mayor superficie activa para la oxidación del combustible y por tanto en una mayor eficiencia. Desde el punto de vista de la microestructura, el material debe ser lo suficientemente poroso para permitir el transporte en fase gaseosa de las moléculas de combustible a los sitios de reacción, existiendo un intervalo ideal en el cual se considera se puede alcanzar la máxima eficiencia; así, materiales con una baja porosidad pueden estar limitados por algunas consideraciones en el transporte de masa, mientras que materiales con una alta porosidad pueden generar bajas resistencias mecánicas; desde este punto de vista, el diseño de la microestructura puede llegar a ser decisivo.

Entre los materiales más comunes que cumplan los requisitos anteriormente descritos, se encuentran algunos compósitos obtenidos de la mezcla de dos ó más sustancias con propiedades mejoradas a nivel catalítico y conductor; sin embargo, los mayores inconvenientes están relacionados con la potencial formación de depósitos de carbono cuando se trabaja con hidrocarburos, lo cual puede provocar la fractura de la pila tras pocas horas de funcionamiento. Una posible solución a este problema, es trabajar a bajas temperaturas y con un mayor grado de humedad; a pesar de ello, los niveles de conductividad y rendimiento pueden descender significativamente debido a efectos de sinterización bajo las condiciones de operación, efecto que se hace mas evidente en la medida que se incrementa la temperatura de trabajo y el tiempo de operación. Otra importante alternativa, la constituye el empleo de óxidos mixtos tipo perovskita ($(LaSr)(CrMn)O_3$), propuestos por Scott Barnett y John Irvine para diferentes relaciones Cr/Mn, con resultados comparables a los cermets de Ni-YSZ en pilas alimentadas con hidrógeno así como en nuevos materiales derivados de la familia de ($Sr_2MgMoO_{6-\delta}$), que presentan alta conductividad, estabilidad, resistencia al azufre y rendimientos apreciables [104-111].

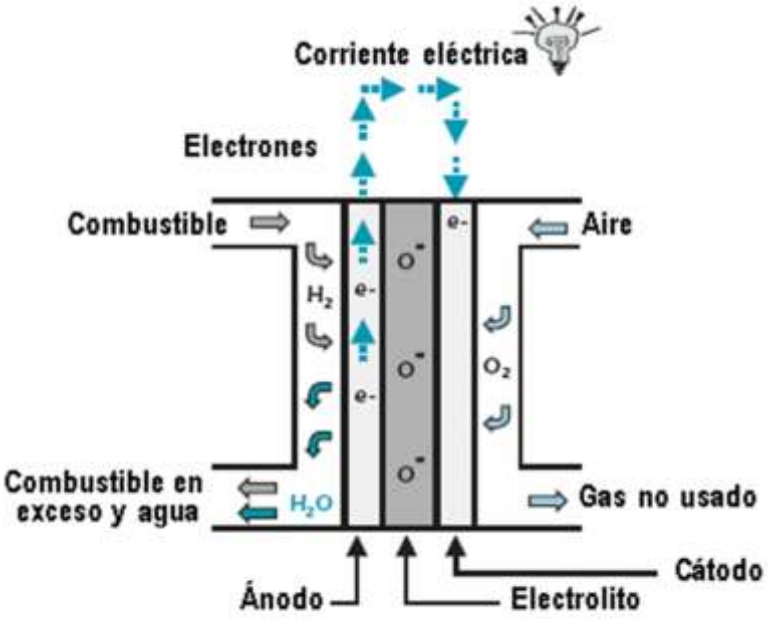



**Figura 5.** Estructura de una pila de combustible de óxido sólido. (Tomado de: Hydrogen & fuel cells. OECD/IEA. 2004).

**1.1.4 Aspectos termodinámicos y fisicoquímicos de una pila tipo SOFC.** El trabajo eléctrico $W_e$, que puede llegar a generar una pila de combustible, se puede estudiar a partir del análisis termodinámico de un sistema cerrado o abierto dependiendo de las condiciones de funcionamiento de la misma; de esta forma, si se considera la pila de la Figura 6, se puede suponer que la transferencia de calor hacia ó desde la pila, es el resultado de un proceso isotérmico; que además del trabajo eléctrico, puede establecer un trabajo de expansión en la cantidad $PdV$, ya que el sistema se mantiene a presión constante.

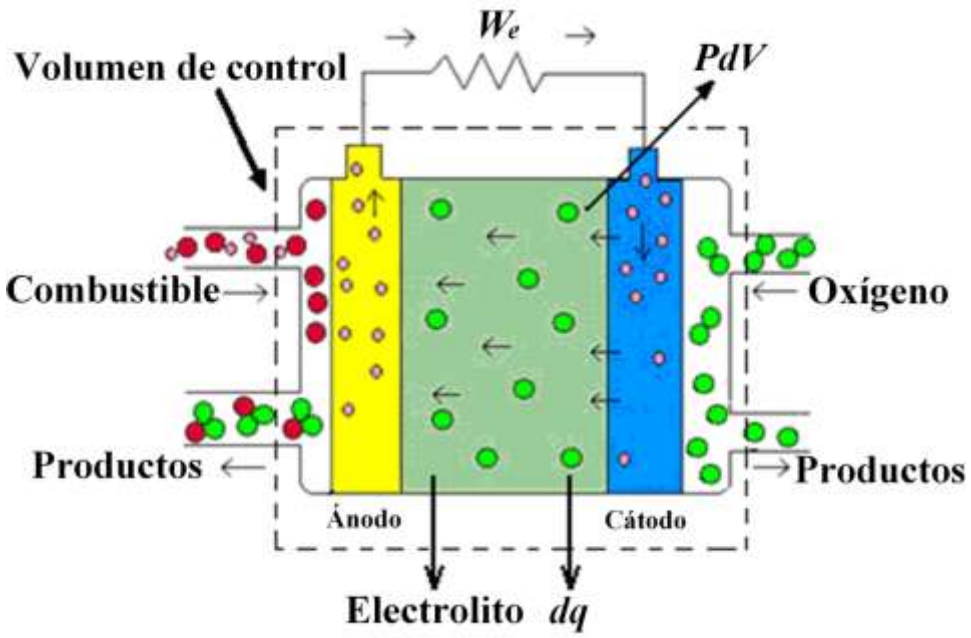



**Figura 6.** Establecimiento de un sistema cerrado para el análisis termodinámico de una pila de combustible. (Tomado de: Las pilas de combustible, una alternativa eco-eficiente en la generación de energía eléctrica. Daniel Fernández Rojel. 2002).

El balance de energía para el volumen de control que rodea la pila de combustible indica que:

$$dq + dw_e + pdV = dU \qquad (6)$$

O bien,

$$dw_e = dU - pdV - dq \qquad (7)$$

$$dw_e = dH - dq \qquad (8)$$

Donde:

***dq***: Transferencia de calor

***dU***: Energía interna

***dH***: Entalpía

Para una masa unitaria que pase a través del volumen de control ***dq = TdS*** (donde ***T*** es la temperatura absoluta y ***dS*** la variación en entropía), sustituyendo ***dq*** en el balance de energía por esta última expresión, se encuentra que:

$$dw_e = dH - TdS \qquad (9)$$

En condiciones isotérmicas,

$$dG = dH - TdS \qquad (10)$$

Por tanto,

$$dw_e = dG \qquad (11)$$

Así, la producción de trabajo eléctrico de una pila, en condiciones isotérmicas e internamente reversibles, se mide por el cambio de la función de Gibbs, de tal forma que la eficiencia de conversión ideal o efectiva se puede definir mediante la siguiente consideración:

$$\varepsilon = \frac{dG}{dH} = 1 - \frac{TdS}{dH} \qquad (12)$$

Donde ***dG*** es la producción máxima de trabajo útil y la energía que entra, es la entalpía de reacción ***dH*** liberada por la reacción química, ambas cantidades normalmente tienen valores negativos. Para un sistema de gases que reaccionan durante condiciones ideales en la pila, puede establecerse el valor para ***dH*** como:

$$dH = \sum_{productos} v_i (\Delta H^o_{f\,298} + H_T - H_{298}) - \sum_{reactivos} v_i (\Delta H^o_{f\,298} + H_T - H_{298}) \qquad (13)$$

Y el valor para ***dS***:

$$dS = \sum_{productos} v_i (\Delta S^o_{iT} - R \ln P_i) - \sum_{reactivos} v_i (\Delta S^o_{iT} - R \ln P_i) \qquad (14)$$

Donde el subíndice "*T*" representa en este caso, la misma temperatura para reactivos y productos, ya que el proceso es isotérmico; $\Delta H^o_f$ corresponde a la entalpía de formación; $v_i$ corresponde al coeficiente estequiométrico de la reacción total, mientras $\Delta S^\circ_i$ representa la entropía absoluta. Para las reacciones que ocurren a la temperatura de referencia estándar de 298,15 *K*, la ecuación para la entalpía de reacción se reduce a:

$$dH = \sum (v_i \Delta H_f)_{productos} - \sum (v_i \Delta H_f)_{reactivos} \qquad (15)$$

Donde el índice "***i***" de la sumatoria, corresponde a los diferentes productos y reactantes de la reacción total. Una ecuación similar es válida para la función de Gibbs:

$$dG = \sum (v_i \Delta G_f)_{productos} - \sum (v_i \Delta G_f)_{reactivos} \qquad (16)$$

Además de la eficiencia ideal de una pila de combustible, otra cantidad importante es el voltaje ideal en circuito abierto que genera la pila (OCV); para calcularlo, debe tenerse en cuenta que el trabajo eléctrico es el producto de la cantidad de carga ($Q_e$) que pasa por la pila por mol de combustible, y el potencial ideal ($V_i$) que desarrolla la pila. Cuando se conecta una carga a los dos polos o terminales se produce una corriente que puede calcularse mediante la ley de Ohm. Los voltajes teóricos que producen las reacciones de estas pilas normalmente se hallan entre 1,0 y 1,3 volts (de corriente directa, DC). Por tanto, tenemos que:

$$w_e = -Q_e V_i \qquad (17)$$

El signo negativo, indica que el trabajo eléctrico lo hace el sistema sobre los alrededores, mientras que la cantidad de carga $Q_e$ es igual al número de moles de electrones ($N_e$) producidos por la reacción de la pila por mol de combustible, multiplicado por el número de Culombios por mol de electrones, *F* (*F*: Constante de Faraday). Por tanto,

$$Q_e = N_e F \qquad (18)$$

Por tanto,

$$w_e = -N_e F V_i = dG \qquad (19)$$

O bien,

$$V_i = -\frac{dG}{N_e F} \qquad (20)$$

La cantidad ***dG*** es negativa en las reacciones de las pilas de combustible, por lo que el voltaje ideal $\boldsymbol{V_i}$ tiene un valor positivo. Si se tiene en cuenta el valor de la constante de Faraday en sus respectivas unidades la ecuación (20) puede convertirse en:

$$V_i = -\frac{dG}{96487 N_e} \qquad (21)$$

Donde ***dG*** se expresa en k*J* kg$^{-1}$mol$^{-1}$ y $\boldsymbol{V_i}$ en voltios. El valor de $\boldsymbol{N_e}$ se puede determinar conociendo las reacciones que ocurren en cada uno de los electrodos y el número de moles de electrones $\boldsymbol{N_e}$ que se producen durante la reacción. Dependiendo del combustible y de las moles que se empleen se puede establecer el número de electrones generados en la reacción, lo cual determinará el nivel de energía eléctrica disponible. Este voltaje, está relacionado con la energía eléctrica que puede ser determinada mediante la diferencia entre la energía de Gibbs del cátodo y ánodo, proporcionando el voltaje de equilibrio de la pila (*E*), mediante la ecuación de Nernst. Esta relación no es más que el cambio en unidades eléctricas de la energía de Gibbs en función de la presión parcial de oxígeno tanto en el cátodo como en el ánodo.

$$E = \left[\frac{RT}{2F}\right] \ln\left[\frac{P(O_2 ánodo)^{1/2}}{P(O_2 cátodo)^{1/2}}\right] \qquad (22)$$

Si el combustible para la alimentación del ánodo no está conformado por mezclas, la presión de oxígeno se asume como fija en el equilibrio, de tal forma que si se utiliza hidrógeno como combustible se tiene:

$$P(O_2\,ánodo)^{1/2} = e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)}\left[\frac{P(H_2O\ ánodo)}{P(H_2\,cátodo)}\right] \qquad (23)$$

Y la ecuación (20) se convierte en:

$$E = \left[\frac{RT}{2F}\right]\ln\left[\frac{P(H_2\,ánodo)^{1/2}\,P(O_2\,cátodo)^{1/2}}{P(H_2O\ ánodo)^{1/2}}\right] \qquad (24)$$

Aquí, se han sustituido los valores estándar de $E°$, para la oxidación de hidrógeno por $-2F\Delta G$, donde $\Delta G$, es el cambio en la energía de Gibbs para la reacción bajo condiciones estándar. Similares relaciones pueden ser determinadas en el equilibrio para otros combustibles; por ejemplo, para hidrocarburos tipo alcano $C_nH_{2n+2}$, la relación análoga entre las presiones parciales y el equilibrio de potencial de la pila puede ser escrita como [112-115]:

$$E = \left[\frac{RT}{2(3n+1)F}\right]\ln\left[\frac{P(C_nH_{2n+2}\,ánodo)P(O_2\,cátodo)^{(3n+1)/2}}{P(H_2O\ ánodo)^{n+1}\,P(CO_2\,ánodo)^{n}}\right] \qquad (25)$$

A las temperaturas de interés de operación de las SOFC, los potenciales de oxidación estándar tanto para el hidrógeno, hidrocarburos y monóxido de carbono son similares, como se muestra en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Potenciales estándar de oxidación de combustibles para pilas tipo SOFC. (Tomado de: Steven McIntosh and Raymond J. Gorte. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. 2003).

| **Combustible** | **E°, 973 *K* (voltios)** | **E°, 1073 *K* (voltios)** |
|---|---|---|
| Hidrógeno | 1,01 | 0,98 |
| Monóxido de carbono | 0,99 | 0,98 |
| Metano | 1,05 | 1,04 |
| *n*-butano | 1,13 | 1,12 |
| Tolueno | 1,13 | 1,12 |
| *n*-decano | 1,14 | 1,13 |

Es claro, que los valores de potencial estándar para el hidrógeno son más dependientes de la temperatura que los potenciales de los hidrocarburos, la ventaja termodinámica para estos últimos se hace más evidente a temperaturas más elevadas. Sin embargo, los potenciales estándar son solo una de las condiciones para los hidrocarburos, asumiendo reacciones de oxidación directa, hasta la producción de dióxido de carbono y agua sin productos intermedios [116, 117].

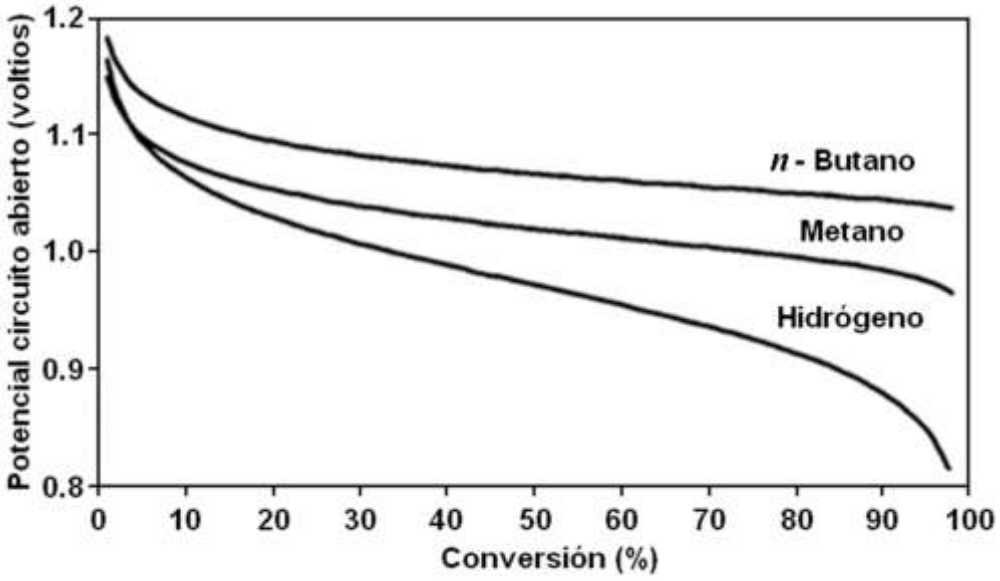



**Figura 7.** Potencial teórico de circuito abierto como función de la conversión en la oxidación total de hidrógeno, metano y *n*-butano a 973 *K* (Tomado de: Steven McIntosh and Raymond J. Gorte. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. 2003).

El efecto de la conversión en el potencial de equilibrio, es ampliamente pronunciado para el caso del hidrógeno, el cual decae alrededor del 15% entre un 10 y 80% de conversión, como se muestra en la Figura 7; sin embargo, para combustibles tipo hidrocarburo el efecto de la conversión es mucho menor, con un descenso de tan solo un 1% en el mismo intervalo que en el caso del hidrógeno; con lo cual, se hace indiscutible que estos últimos actúan como un amortiguador para prevenir cambios en las presiones parciales de oxígeno. Este efecto, incrementa con el tamaño del hidrocarburo, sin embargo cadenas carbonadas de más de cuatro átomos de carbono, generan altos niveles de $CO_2$, reflejando que su empleo desde el punto de vista ambiental no es benéfico; a pesar de ello, es innegable un mayor grado de eficiencia termodinámica cuando se emplean hidrocarburos de bajo peso molecular como propano o metano [118-126].

**1.1.5 Escogencia de materiales anódicos para pilas de combustible de óxido sólido.** Establecidos los exigentes requerimientos en cuanto a aspectos estructurales, electrocatalíticos, de conducción y estabilidad para materiales usados como ánodos en pilas de combustible de óxido sólido, solo unas pocas composiciones han ofrecido resultados satisfactorios para este tipo de aplicaciones. Aunque muchos metales de transición y metales nobles se han probado desde hace mucho tiempo, dificultades tales como poca durabilidad, tendencia a formar depósitos de carbono, formación de intermediarios inertes, elevados costos, bajos niveles de porosidad y altos coeficientes de expansión térmica entre otros, han hecho que la investigación en este campo se enfoque hacia el empleo de óxidos cerámicos y cermets, en cuyo campo el material más comúnmente usado ha sido la cerámica de níquel y óxido de circonio e itrio Ni-YSZ. Sin embargo, los conocidos problemas de este material hacia la formación de depósitos de carbono, inestabilidad redox, tendencia a la sinterización y alta sensibilidad al envenenamiento con sulfuros entre otros, se han corregido mediante el desarrollo de nuevos materiales y técnicas de síntesis. Esta búsqueda, ha encontrado en los óxidos policatiónicos tipo perovskita como la cromita de lantano ($La_{1-x}A_xCr_{1-y}B_yO_3$) y la aluminita de lantano ($LaAlO_3$), modificadas con estroncio y manganeso, así como en algunos materiales derivados del óxido de cerio ($Ce_{1-x}Ln_xO_2$), dopado con tierras raras y en las cerámicas de óxido de circonio e itrio modificadas con cobre y cerio (Cu-YSZ y Ce-YSZ), resultados satisfactorios en la disminución de las temperaturas de operación, alta refractariedad a la deposición de carbono y hasta un 20% más

durabilidad y eficiencia en los procesos catalíticos [127-129]; ahora, si bien se encuentran en etapas previas de análisis, se han convertido en importantes directrices que han sido y se convertirán en piezas fundamentales hacia la obtención de tecnologías más eficientes.

**1.1.6 Ánodos SOFC para la oxidación directa de hidrocarburos.** Son un nuevo descubrimiento derivado del desarrollo e investigación en catalizadores heterogéneos y en materiales para aplicaciones en pilas de combustible de óxido sólido, los cuales han sido estudiados con detalle [130], y como se muestra en la Figura 8, están conformados por una simple matriz porosa de un compuesto con dos fases conductoras, una iónica y una electrónica denominados "mixed ionic and electronic conductors", abreviadamente "MIEC", termodinámicamente estables, en los cuales el hidrógeno puede ser oxidado y los iones y cargas formados durante la oxidación pueden difundirse entre los límites del TPB, que a su vez debe ser lo suficientemente activo en todo el volumen del sólido para promover las reacciones, tanto desde el punto de vista del aprovechamiento del combustible, como del funcionamiento mismo de la pila [131-134]. Esta situación pone de manifiesto que las propiedades y composición de este tipo de materiales, así como su microestructura están íntimamente relacionadas con el desempeño y estabilidad de la pila bajo condiciones normales de funcionamiento [135-140], lo cual ha guiado desde hace ya algunas décadas el diseño y la construcción de nuevos materiales anódicos.

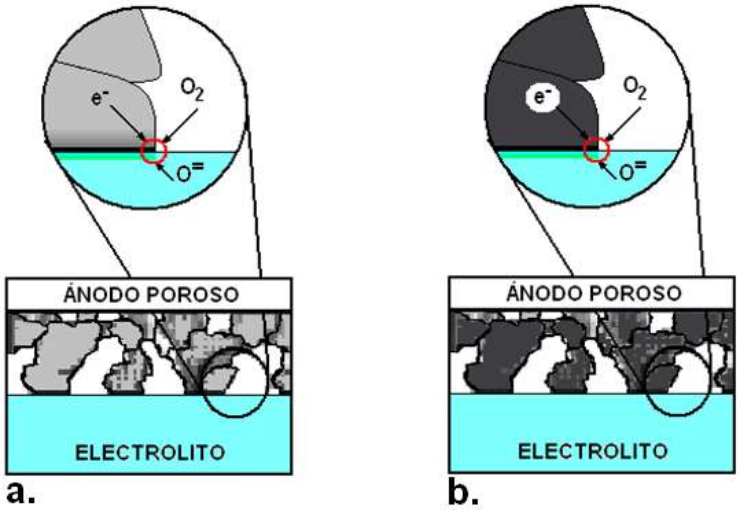



**Figura 8.** Comparación entre ánodos para pilas de combustible de óxido sólido **a.** con fases conductoras simples y **b.** fases conductoras mixtas. (Tomado de: Stuart B. Adler. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. 2004).

En el intento de desarrollar un conocimiento más profundo de la física y la química que gobiernan las reacciones en el TPB, aún se mantienen grandes interrogantes acerca de los procesos específicos que ocurren en esta interfase y la forma en que estos dependen de las propiedades de los materiales y de su microestructura. Por tal motivo, desde mediados de la década de 1960, varios investigadores reconocen las limitaciones del concepto de TPB y han propuesto fragmentar las reacciones en etapas individuales, que permitan un significativo entendimiento de los procesos de difusión molecular y de la forma en que estos pueden llegar a limitar el funcionamiento del electrodo [141]. En este sentido y teniendo en cuenta la naturaleza del combustible a utilizar, se han hecho una serie de aportes que han disminuido las pérdidas irreversibles en cuanto a densidad de poder [142-149] y la mejora en el uso eficiente del combustible mediante el empleo de diferentes tipos de materiales; entre ellos, algunos metales y aleaciones del grupo VIII de la tabla periódica, han demostrado una apreciable actividad hacia el reformado con vapor en la siguiente secuencia: Ru > Rh = Ni > Ir > Pt > Pd > Cu. De igual forma, la síntesis y caracterización de nuevos materiales modificados como la cromita de lantano y estroncio ($La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}M_xO_3$ donde M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru) [150-158], dan como resultado una alta efectividad en el reformado interno directo de hidrocarburos debido a su buena estabilidad y a la posibilidad que ofrece para la fácil introducción, vía dopaje o modificación, de metales de transición en los sitios A y B de la estructura [159-168].

**1.1.7 Reformado interno de metano con vapor en una pila SOFC.** Si bien es cierto, que la naturaleza del material juega un papel crucial en la pila de combustible, el método mediante el cual se logre proveer de combustible al dispositivo también cobra importancia en la medida en que existen diferentes procesos y materias primas a partir de las cuales se puede obtener el carburante, tal como se indica en la Tabla 5. Entre los diferentes métodos para la obtención de hidrógeno, los más desarrollados y eficientes en la actualidad corresponden con los derivados de los métodos térmicos en los cuales se han llegado a obtener rendimientos que pueden alcanzar hasta un 80%; mientras, que en procesos alternos como los métodos biológicos y electrolíticos tan solo se han obtenido producciones cercanas al 20 y 0,5% respectivamente [169].

**Tabla 5.** Diferentes métodos para la producción de hidrógeno.

| Método | Proceso | Materia prima |
|---|---|---|
| Térmico | * Reformado<br>* Hidrólisis termoquímica<br>* Gasificación<br>* Pirólisis | * Gas natural<br>* Agua<br>* Carbón, biomasa<br>* Biomasa, metano |
| Electrolítico | * Electrólisis<br>* Fotoelectrólisis | * Agua<br>* Agua |
| Biológico | * Fotobiológico<br>* Digestión anaerobia<br>* Fermentación | * Agua y algas<br>* Biomasa<br>* Biomasa |

Esta situación, posibilitó el surgimiento de metodologías altamente eficientes y rentables para la obtención de hidrógeno y gas de síntesis, no solo para fines investigativos sino para usos industriales como son: El reformado con vapor de agua (SMR), la oxidación parcial de metano (MPOX), el reformado con dióxido de carbono (COMR), el reformado en seco (DMR), el reformado combinado (MMR) y otros procesos industriales ya conocidos como los procesos CALCOR, SPARG y MIDREX, entre otros; de los cuales, el reformado con vapor permite la obtención de mayores relaciones $H_2$/CO, lo que supone a la vez la obtención de una mayor proporción de moles de hidrógeno por mol de metano, consolidando a este proceso como "ideal" para aplicaciones en pilas de combustible de óxido sólido, como se muestra en la Tabla 6. Si bien es cierto, el catalizador para el reformado con vapor ha sido el níquel por su bajo costo y alta actividad catalítica, desventajas como la formación de depósitos de carbono, aún bajo condiciones desfavorables [170-173], han permitido la adaptación y mejoramiento de diferentes materiales que promueven procesos de oxidación interna directa; esto supondría un ahorro en cuanto al uso de reformadores externos y purificadores, lo que ha constituido uno de los tópicos más importantes de investigación en este campo en los últimos 10 años.

**Tabla 6.** Diferentes tipos de procesos catalíticos y reacciones usadas para la producción del gas de síntesis.

| **Proceso** | **Reacción** | $\Delta H^o_{298}$ **(k*J* mol$^{-1}$)** | **$H_2$/CO** | **Aplicaciones** |
|---|---|---|---|---|
| Reformado con $CO_2$ | $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ | + 1033,4 | 1:1 | Producción de alcoholes, policarbonatos y formaldehído |
| Oxidación parcial | $CH_4 + 0{,}5\ CO_2 \rightarrow CO + 2H_2$ | - 150,62 | 1:2 | Síntesis de metanol, síntesis Fischer-Tropsch |
| Reformado con vapor | $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ | + 861,90 | 1:3 | Producción de hidrógeno |
| **Otros:** Gasificación del carbón, oxidación no catalítica, reformado con plasma $H_2/CO < 2$ | | | | |

El reformado consiste en exponer al gas natural rico en metano, con vapor de agua a alta temperatura y presión (25 bares) para obtener hidrógeno, dióxido de carbono, y dependiendo del compuesto reformado, también monóxido de carbono. En términos generales, este proceso tiene una eficiencia superior al 65% y puede desarrollarse mediante dos reacciones reversibles; en la primera, ocurre el reformado propiamente dicho mediante la reacción de "water gas shift" (WGS) entre el agua y el metano. Esta etapa, altamente endotérmica, ocurre entre 700 y 950 ºC dependiendo de la naturaleza del electrocatalizador empleado, produciendo una mezcla primaria de monóxido de carbono e hidrógeno que se describe mediante la siguiente reacción.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad (\Delta H_{298} = +\ 206\ kJ\ mol^{-1}) \qquad (26)$$

En la segunda reacción, ocurre un evento ligeramente exotérmico por el cambio de vapor de agua ó WGS, en el cual el monóxido de carbono formado en la primera etapa, reacciona con el vapor de agua sobre la superficie del catalizador, para generar hidrógeno y dióxido de carbono. Este paso ocurre en dos estadios; el primero de ellos consiste en una reacción de cambio a alta temperatura (HTS) a 350 ºC y el segundo en una reacción de cambio a baja temperatura (LTS) entre 190 y 210 ºC. Esta reacción se desplaza hacia los reactivos en la medida en que se incrementa la temperatura, debido al principio de *Le Chatelier*. Bajo condiciones en las cuales haya procesos de combustión ricos en combustible, la reacción de vapor de agua en el estado de equilibrio se usa a menudo para proveer estimados de concentraciones molares de constituyentes de gases de combustión, situación que puede describirse mediante la siguiente reacción.

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad (\Delta H_{298} = -42{,}0\ kJ\ mol^{-1}) \qquad (27)$$

Después de esta última etapa, en la cual el gas de hidrógeno ya puede ser usado por la pila de combustible, se puede realizar una purificación mediante el proceso "pressure swing adsorption" (PSA), con el fin de obtener hidrógeno puro, cuyo contenido energético es mayor que el del gas natural del cual precede. Esta transformación se puede describir mediante la siguiente reacción:

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \qquad (\Delta H_{298} = 165\ kJ\ mol^{-1}) \qquad (28)$$

**1.1.8 Mecanismos propuestos para la reacción de reformado con vapor.** Aunque existen varios estudios reportados en la literatura sobre los mecanismos de activación del metano y el vapor de agua sobre la base de algunos datos experimentales, es claro que esto no hubiera sido posible sin los avances en el mecanismo propuesto por Temkin y colaboradores [174], según los cuales se ha logrado establecer algunos pasos cinéticos y de reacción, bajo diferentes condiciones de temperatura sobre catalizadores de níquel, usados en pilas de combustible de óxido sólido como se indica en la Tabla 7.

**Nomenclatura:**

$\boldsymbol{k_{+i}}$, $\boldsymbol{k_{-i}}$: Constante de velocidad de las reacciones elementales de cada etapa de reacción ***i*** en la dirección reactivos a productos y viceversa.

$\boldsymbol{K_i}$: Constante de equilibrio de la etapa de reacción ***i***.

$k_{+i}^0, k_{-i}^0, k_i^0$ : Factores pre-exponenciales.

$\boldsymbol{P_i}$: Presión parcial del iésimo reactivo (bares).

$\boldsymbol{r^{(i)}}$: Velocidad de reacción de la etapa *i* (mol g(cat)$^{-1}$ h$^{-1}$).

$\boldsymbol{r_i}$: Velocidad de reacción de las especies *i* (mol g(cat)$^{-1}$ h$^{-1}$).

***T***: Temperatura (*K*).

***Z***: Sitios de adsorción libres en la superficie del níquel.

***ZA***: Especies A quimisorbidas.

**[*ZA*]**: Cubrimiento superficial por las especies A.

≡: Símbolo de cuasi etapa de equilibrio.

⇄: Símbolo de etapa de reacción o paso reversible.

**Tabla 7.** Mecanismos de reacción establecidos para el reformado de metano con vapor de agua según Temkin.

| **Reacción** | **$N^{[I]}$** | **$N^{[II]}$** |
|---|---|---|
| 1. $CH_4 + Z \leftrightarrows ZCH_2 + H_2$ | 1 | 0 |
| 2. $ZCH_2 + H_2O \leftrightarrows ZCHOH + H_2$ | 1 | 0 |
| 3. $ZCHOH \leftrightarrows ZCO + H_2$ | 1 | 0 |
| 4. $ZCO \leftrightarrows Z + CO$ | 1 | 0 |
| 5. $Z + H_2O \leftrightarrows ZO + H_2$ | 0 | 1 |
| 6. $ZO + CO \leftrightarrows Z + CO_2$ | 0 | 1 |
| $N^{[I]}$: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ | | |
| $N^{[II]}$: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ | | |

Bajo estas consideraciones, y suponiendo que el cubrimiento superficial por las especies $CH_2$, CHOH, y CO sea mucho más baja que la unidad, la ecuación cinética para la velocidad de consumo de metano mediante la ruta $N^{[I]}$, puede ser descrita mediante la ecuación (29); la cual es efectiva en la descripción de diferentes datos experimentales en los cuales el uso de expresiones teóricas para factores pre-exponenciales de velocidad, constantes de equilibrio y valores para el término $\boldsymbol{l_1}P_{H2O}$ son menores a la unidad.

$$r = \frac{k_1 P_{CH_4}(1 - x_{(1)})}{\left[1 + l_1 P_{H_2O} + l_2\left(\frac{P^2{}_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) + l_3\left(\frac{P^3{}_{H_2}}{P_{H_2O}}\right)\right]\left[1 + k_5\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)\right]} \quad (29)$$

Así, si la reacción procede vía adsorción disociativa, el metano se adsorberá sobre la superficie del níquel liberando moléculas de hidrógeno en la fase gaseosa, lo que incrementa la presión parcial y permitirá que las especies superficiales de $ZCH_2$, reaccionen más fácilmente con las moléculas de agua; en consecuencia, la adsorción de metano se vuelve esencialmente irreversible y la velocidad de reacción de consumo de metano puede ser descrita por la ecuación (30), demostrando como en la reacción (29), el sistema se encuentra en equilibrio:

$$r = k_1 P_{CH_4} (1 - x_{(1)}) \quad (30)$$

Donde,

$$x_{(1)} = \left( \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{k_1 P_{CH_4} P_{H_2O}} \right) \quad (31)$$

Los valores de $l_2$ y $l_3$ en la ecuación (30) decrecen con el incremento en la temperatura, de tal forma que la acción retardante del hidrógeno y la acción acelerada del agua se hacen insignificantes a 600 ºC y desaparecen completamente a temperaturas cercanas a los 700 ºC. A temperaturas por debajo de 600 ºC es necesario el uso de la ecuación (29), aunque debe mencionarse que para estos casos y condiciones, la ecuación (30) se ajusta mejor. Acorde con este mecanismo, la razón de la desviación de la ecuación (30), está relacionada con el incremento constante en la presión parcial de hidrógeno en la reacción (29), lo cual se traduce en un incremento en la velocidad de reacción en la dirección opuesta debido al principio de *Le Chatelier*, por lo que la adsorción de metano se hace reversible. En este caso, el incremento en la presión parcial de vapor de agua conduce a un descenso en el cubrimiento superficial de las especies $ZCH_2$ sobre el níquel y en el descenso en la velocidad de desorción de metano. En concordancia con lo anterior, el mecanismo propuesto por Temkin, bajo condiciones experimentales, predice como, el cubrimiento superficial con todas las especies adsorbidas es mucho más pequeño que la unidad, cuya ventaja se fundamenta en la posibilidad de aplicar el mecanismo con sus respectivas correcciones a sistemas que operan con mezclas de componentes de reacción.

Según el modelo de Froment y Xu, que corresponde con publicaciones más recientes, el modelo de Temkin, requiere un mayor grado de ajuste. Por esta razón, es conveniente aceptar que la formación de dióxido de carbono, puede darse, mediante la interacción entre los átomos de oxígeno adsorbidos en la superficie del níquel y las moléculas de monóxido de carbono adsorbidas posteriormente, por efecto de la colisión en la fase gaseosa. Adicionalmente, es probable que los átomos de hidrógeno adsorbidos también participen en las etapas de reacción; por lo tanto, una modificación del mecanismo es necesaria con el fin de describir los datos

cinéticos a elevadas presiones; para este fin, el reformado de metano con vapor ha sido estudiado bajo condiciones de sistema de flujo a 550 ºC y presiones de mezcla de reacción total entre 3 y 15 bares. Los experimentos demuestran de manera similar a los resultados de Temkin, que la velocidad de consumo de metano desciende con el incremento en la presión parcial de hidrógeno y vapor, así como por el orden de la velocidad de consumo con respecto al metano. Los datos obtenidos fueron descritos sobre las bases del siguiente mecanismo:

**Tabla 8.** Mecanismo de reacción establecido para el reformado de metano con vapor de agua según Froment y Xu [175].

| **Reacción** | **$N^{[I]}$** | **$N^{[II]}$** | **$N^{[III]}$** |
|---|---|---|---|
| 1. $H_2O + Z \equiv ZO + H_2$ | 1 | 1 | 2 |
| 2. $CH_4 + Z \equiv ZCH_4$ | 1 | 0 | 1 |
| 3. $ZCH_4 + Z \equiv ZCH_3 + ZH$ | 1 | 0 | 1 |
| 4. $ZCH_3 + Z \equiv ZCH_2 + ZH$ | 1 | 0 | 1 |
| 5. $ZCH_2 + ZO \equiv ZCH_2O + Z$ | 1 | 0 | 1 |
| 6. $ZCH_2O + Z \equiv ZCHO + ZH$ | 1 | 0 | 1 |
| 7. $ZCHO + Z \leftrightarrows ZCO + ZH$ | 1 | 0 | 0 |
| 8. $ZCO + Z \leftrightarrows ZCO_2 + Z$ | 0 | 1 | 0 |
| 9. $ZCHO + ZO \leftrightarrows ZCO_2 + ZH$ | 0 | 0 | 1 |
| 10. $ZCO \equiv CO + Z$ | 0 | 1 | 0 |
| 11. $ZCO_2 \equiv CO_2 + Z$ | 0 | 1 | 1 |
| 12. $2ZH \equiv ZH_2 + Z$ | 2 | 0 | 2 |
| 13. $ZH_2 \equiv H_2 + Z$ | 2 | 0 | 2 |
| $N^{[I]}$: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ | | | |
| $N^{[II]}$: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ | | | |
| $N^{[III]}$: $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ | | | |

En este modelo, cada ruta comprende una simple etapa lenta y dos etapas que se realizan bajo condiciones de cuasi equilibrio. Bajo la presunción de una uniformidad superficial, las siguientes expresiones pueden ser derivadas de cada etapa de reacción:

$$r^{(I)} = \frac{k_1 P_{CH_4} P_{H_2O} [Z]^2}{P_{H_2}^{5/2}} (1 - X_{(I)}) \qquad (32)$$

$$r^{(II)} = \frac{k_2 P_{CO} P_{H_2O} [Z]^2}{P_{H_2}} (1 - X_{(II)}) \qquad (33)$$

$$r^{(III)} = \frac{k_1 P_{CH_4} P_{H_2O}^2 [Z]^2}{P_{H_2}^{7/2}} (1 - X_{(III)}) \qquad (34)$$

Donde,

$$X_{(I)} = \left( \frac{1}{K_{(I)}} \right) \left( \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}} \right) \qquad (35)$$

La anterior ecuación, muestra el grado de aproximación al equilibrio de la reacción, acorde al mecanismo N[I], para $X_{(II)}$ y $X_{(III)}$, se espera un comportamiento similar. La velocidad de consumo de metano es por tanto:

$$-r_{CH_4} = r^{(I)} + r^{(III)} \qquad (36)$$

Así, se asume que la superficie está cubierta principalmente por átomos de oxígeno adsorbidos, al igual que por moléculas de monóxido de carbono, hidrógeno y metano, la cual esta dada por la siguiente ecuación:

$$[Z] = \frac{1}{1 + K_{H_2O} \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4}} \qquad (37)$$

En la cual es indudable que el valor teórico del factor pre-exponencial $K_{H2O}^{0}$, es derivado de la teoría de velocidad de reacción absoluta (0,162 $T^{-1/2}$), siendo ocho ordenes de magnitud más alto

que el obtenido por Khomenko y Apelbaum [176], lo que significa que la dependencia experimental de la velocidad de reacción sobre la presión parcial de vapor, no puede ser explicada por un alto cubrimiento superficial de átomos de oxígeno [177], ya que la superficie cubierta por moléculas adsorbidas de metano seria también considerable, lo cual es improbable sin que ocurra algún proceso disociativo.

En la actualidad, las investigaciones realizadas por Aparicio, encaminadas a dilucidar las diversas reacciones superficiales elementales en el reformado de metano con vapor sobre la superficie del níquel [178], mediante métodos de marcación isotópica con metano deuterado ($CD_4$) e hidrógeno, han encontrando que la adsorción de metano está acompañada por la correspondiente disociación de especies $CH_3$ y la adsorción de un átomo de hidrógeno. En dicho proceso, algunos átomos de hidrógeno adicionales sobre la superficie pueden separarse y desorberse molecularmente a partir de distintos fragmentos de metano. Las anteriores reacciones son de naturaleza reversible y por tanto el $CD_4$, puede intercambiar deuterio con el hidrógeno molecular presente en la fase gaseosa, resultando en la formación de moléculas que contienen $CD_{4-x}H_x$, $0 < x < 4$; así, las energías de activación y los factores pre-exponenciales para algunas etapas elementales de reacción de la separación de átomos de hidrógeno a partir de metano y sus fragmentos, han sido completamente identificadas y aceptadas como se indica en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Mecanismos de reacción aceptados y establecidos para el reformado de metano con vapor de agua según Aparicio [179].

| **Reacciones** |
|---|
| 1. $CH_4 + Z \rightleftarrows ZCH_3 + ZH$ |
| 2. $ZCH_3 + Z \rightleftarrows ZCH_2 + ZH$ |
| 3. $ZCH_2 + Z \rightleftarrows ZCH + ZH$ |
| 4. $ZCH + Z \rightleftarrows ZC + ZH$ |
| 5. $H_2O + Z \rightleftarrows ZH_2O$ |
| 6. $ZH_2O + Z \rightleftarrows ZOH + ZH$ |
| 7. $ZC + ZOH \rightleftarrows ZZCHO$ |
| 8. $CO_2 + 2Z \rightleftarrows ZZCO_2$ |
| 9. $ZZCO_2 + ZH \rightleftarrows ZZCOOH + Z$ |
| 10. $ZZCOOH + ZH + 2Z \rightleftarrows ZZCHO + ZOH + 2Z$ |
| 11. $ZZCHO + 3Z \rightleftarrows ZZCO + ZH + 2Z$ |
| 12. $ZZCO \rightleftarrows CO + 2Z$ |
| 13. $2ZH \rightleftarrows H_2 + 2Z$ |

## 1.2 ÁNODOS PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (ESTADO DEL ARTE)

La tendencia de los ánodos a catalizar la formación de carbón, ha sido mejorada mediante el uso de combustibles con elevadas proporciones de vapor de agua, al igual que el uso de técnicas menos convencionales aportadas por Atkinson y Barnett [180], quienes han demostrado que la oxidación directa de metano es una opción posible en una angosta región de temperaturas de operación, donde la formación de carbono no es favorable, desafortunadamente no existe una ventana de estabilidad termodinámica a temperaturas prácticas que permitan hacer uso de hidrocarburos diferentes al metano. Una segunda aproximación a la oxidación directa de hidrocarburos sin la formación de depósitos de carbón, involucra la selección de un material anódico, que no catalice la formación de carbón y que permita mantener la reacción cercana al equilibrio, lo cual en cierta forma se ha logrado mediante la investigación en el campo de las cermets y de los óxidos policatiónicos obtenidos por rutas de química suave, en los cuales las propiedades texturales y morfológicas, ayudan a mejorar la reacción en el TPB.

**1.2.1 Cermets de Cu/Ce-YSZ.** Steele [181], ha examinado materiales electrónicamente conductores similares al Ni-YSZ, en donde se ha reemplazado el material electrocatalizador de níquel por cobre y cerio, materiales que han resultado ser altamente refractarios hacia la formación de carbono y han mostrado una excelente actividad hacia procesos de oxidación directa de metano, bajo similares condiciones de funcionamiento como se indica en la Figura 9; en la cual es indiscutible, que las cermets de cobre y cerio tratadas bajo las mismas condiciones que las de níquel, permanecen sin sufrir modificación alguna. Obviamente la formación de este tipo de depósitos de carbono se hace más clara en la medida que se empleen hidrocarburos con un mayor contenido de carbono en su estructura. [182-185].

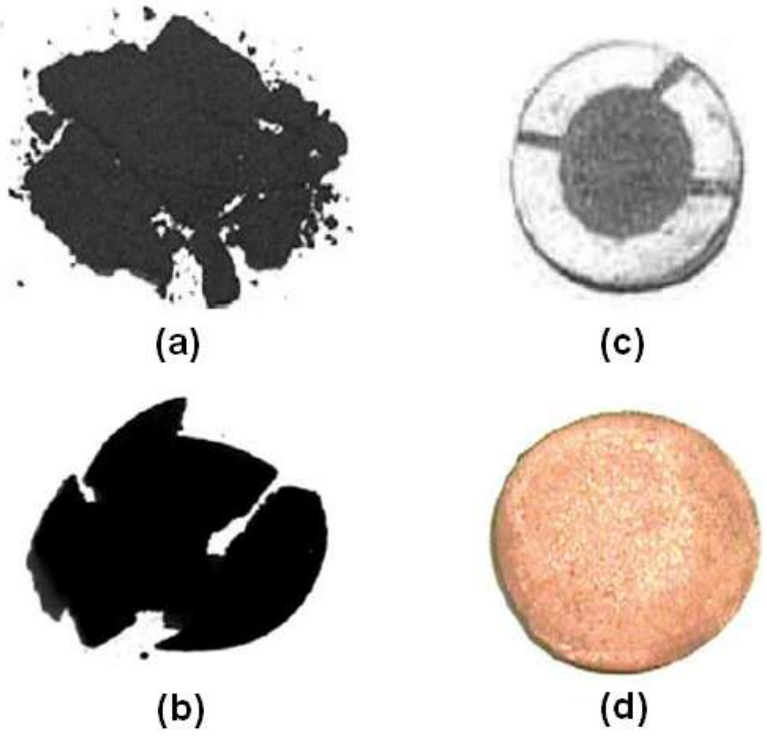



**Figura 9**. Fotografías de una **a.** Cermet de Ni-YSZ después de un calentamiento con $H_2$ a 800 ºC y **b.** Después de calentar en una atmósfera de 100% de $CH_4$ a 800 ºC **c.** Cermet de Cu-YSZ después de un calentamiento con $H_2$ a 800 ºC y **d.** Después de calentar en una atmósfera de 100% de $CH_4$ a 800 ºC durante 1,5 horas.

Entre los métodos que permiten estabilizar este tipo de materiales, se encuentran aquellos en los cuales se logra la introducción de formadores de poro en la cerámica de YSZ y el procesamiento de un compósito de NiO-YSZ depositado sobre el electrolito de YSZ en el cual el Ni puede ser lixiviado del YSZ usando ácido nítrico caliente, formando en ambos casos una capa porosa de YSZ sobre la cual el cobre y otros componentes catalíticos pueden ser adicionados mediante métodos de impregnación de sales acuosas, que después de un tratamiento a 500 ºC se descomponen para ser reducidas en la manera convencional [186].

**1.2.2 Pirocloros.** La estructura cristalina más general describe a este tipo de materiales con una composición de tipo $A_2B_2O_6$ y $A_2B_2O_7$, donde A y B son generalmente especies de tierras raras o especies de metales de transición, la estructura pirocloro es una superestructura derivada de la

fluorita simple ($AO_2$ = $A_4O_8$), donde los cationes A y B están ordenados en el plano (110). Ya que la estructura pirocloro es muy variada, puede exhibir una serie de propiedades físicas que van desde aislantes eléctricos ($La_2Zr_2O_7$), conductores iónicos ($Gd_{1,9}Ca_{0,1}Ti_2O_{6,9}$), conductores metálicos ($Bi_2Ru_2O_7$), conductores mixtos, hasta materiales superconductores ($Cd_2Re_2O_7$); lo que ha hecho que sean aplicables en pilas de combustible de óxido sólido. En este sentido, y teniendo en cuenta algunas de las desventajas de los materiales usados como ánodos, con respecto a su baja conductividad iónica y reducida estabilidad, se ha propuesto disminuir la energía de activación relacionada con la promoción de los portadores de carga en los fenómenos de conducción iónica, a través de la modificación de los efectos cooperativos asociados a la dinámica del ión oxígeno; de esta forma, entre los materiales más prominentes, se encuentran aquellos derivados de la estructura $A_2B_2O_7$ con composición $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$, que ha permitido incrementar sustancialmente la concentración de vacantes móviles de oxígeno, debido a la sustitución de circonio por titanio, mostrando elevados niveles de conducción en comparación con cualquier material tipo pirocloro. De esta forma, para sustituciones menores a 1,8 se han encontrado conductividades comparables al estado del arte para el YSZ, según lo reporta Moreno y Santamaría [187]. Por este motivo, en la actualidad este tipo de materiales se conocen como conductores iónicos de alta velocidad (FIC), y si bien ya se han aplicado con ciertas ventajas en pilas SOFC, persisten algunos problemas relacionados con inestabilidades estructurales, que bajo determinadas presiones parciales de oxígeno, conducen a la formación de especies electrocatalíticamente inactivas y resistentes al flujo de corriente, lo cual ha mantenido a este tipo de materiales, como eventuales candidatos para sustituir componentes electródicos en pilas SOFC.

**1.2.3 Perovskitas.** Los óxidos mixtos de metales de transición, se investigaron originalmente debido a su buena conductividad eléctrica y como una alternativa de bajo costo con respecto al platino [188], hasta que se comenzó a experimentar con nuevos materiales de estructura cristalina específica, como en el caso de las perovskitas. Este tipo de sólidos, constituyen una rica fuente para la obtención de materiales con buenas propiedades catalíticas y de conducción, debido a la factibilidad de realizar diversas sustituciones en su estructura, combinando variados óxidos precursores así como múltiples estados de oxidación ([1 + 5], [2 + 4], [3 + 3]), que ofrece la posibilidad de obtener óxidos más complejos como en el caso de las perovskitas dobles. Sin

embargo existe una limitante geométrica establecida a través del cálculo del factor de tolerancia de Goldschmith ($\tau$), según el cual, se puede determinar la naturaleza de los elementos que hacen parte de la estructura en función de los radios iónicos efectivos de los cationes A y B (**$r_A$** y **$r_B$**) y del radio del oxígeno (**$r_o$**) respectivamente. Si bien la estructura perovskita se forma idealmente, en intervalos de $\tau$ comprendidos entre 0,8 y 1,0 es muy raro que la relación se cumpla exactamente, por lo que pueden existir divergencias de esta forma ideal.

$$\tau = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}\,(r_B + r_o)} \qquad (38)$$

Estos materiales han proporcionado sorprendentes resultados en el reformado de metano y combustión de monóxido de carbono, entre los cuales los más destacados han sido las composiciones basadas en los sistemas $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $LaCoO_3$ y $LaNiO_3$; a pesar de ello, los continuos problemas asociados con la baja estabilidad termoquímica, inestabilidad fisicoquímica, tendencia a la deposición de carbono y alta sensibilidad a la presencia de sulfuros [189-191], han promovido la investigación en nuevas composiciones. Dicha situación, se ha corregido mediante la incorporación de cationes polivalentes en las posiciones A y B de la cromita de lantano $LaCrO_3$, lo que ha permitido mejorar hasta en dos órdenes de magnitud su conductividad [192], así como su actividad catalítica y conductividad iónica [193-197]; estos avances, se han logrado principalmente en composiciones basadas en el sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}M_xO_3$ [198] (donde M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, entre otros); reportadas por Sfeir [199, 200], quien ha introducido hasta un 10 mol % de elementos de transición. De acuerdo con esta información, en la actualidad se han estudiado plenamente y con buenos resultados tanto el sistema $La_{0,2}Sr_{0,8}Cr_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ [201] como el $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,95}Ru_{0,05}O_3$ [202], a pesar de su baja estabilidad en atmósferas reductoras a elevadas temperaturas, así como composiciones basadas en el sistema $La_{0,7}Sr_{0,3}Cr_{0,8}Ti_{0,2}O_3$ [203] y $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,97}V_{0,03}O_{3-\delta}$ [204, 205], que han mostrado ser efectivas en procesos de reformado; sin embargo, han inducido pérdidas por resistencia óhmica de 40 y 2,1 $\Omega\ cm^{-2}$ en atmósferas de hidrógeno húmedo a 850 ºC.

Por otra parte, los óxidos policatiónicos basados en el sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_3$, han obtenido condiciones de funcionamiento comparables con el estado del arte para ánodos cerámicos de Ni-YSZ, lo que ha conllevado al establecimiento de una amplia gama de familias, que ofrecen la posibilidad de ser resistivas a la deposición de carbono y permitir operar en un amplio espectro de combustibles. Para este fin, se han diseñado metodologías para obtener este tipo de materiales mediante métodos de ruta húmeda, que suponen un mayor grado de homogeneidad y uso de menores tiempos y temperaturas de calcinación, como son la síntesis por sol-gel [206-210], la síntesis por coprecipitación [211-220], la síntesis por combustión [221, 222], la síntesis por el método de Pechini [223-225] y la síntesis mediante técnicas de polimerización con ácidos carboxílicos, que involucran la formación de especies intermedias de coordinación entre iones metálicos y diversos ácidos carboxílicos [226-252].

**1.2.4 Fluoritas.** Este tipo de materiales, considerados como típicos conductores iónicos, presentan una alta estabilidad en función de su empaquetamiento atómico y la probabilidad hacia la incorporación de dopantes lantánidos que mejoran sus características catalíticas y de conducción; encontrándose que la conductividad incrementa de forma proporcional con respecto a la concentración de dopante por encima de un valor máximo y decrece rápidamente a lo largo de la serie de tierras raras desde el iterbio hasta el lantano [253-255], siendo el samario y el gadolinio, los elementos que proporcionan los máximos niveles de conductividad en concentraciones de 10 al 20 mol % [256, 257]. Esta fuerte dependencia, puede explicarse en términos de las pequeñas distorsiones generadas por el modificante, junto con aquellas que produce la variación en la energía potencial, donde bajo condiciones reductoras el óxido de cerio $CeO_2$, se convierte en un conductor tipo-***n***, propiedad que incrementa con la presión parcial de oxígeno.

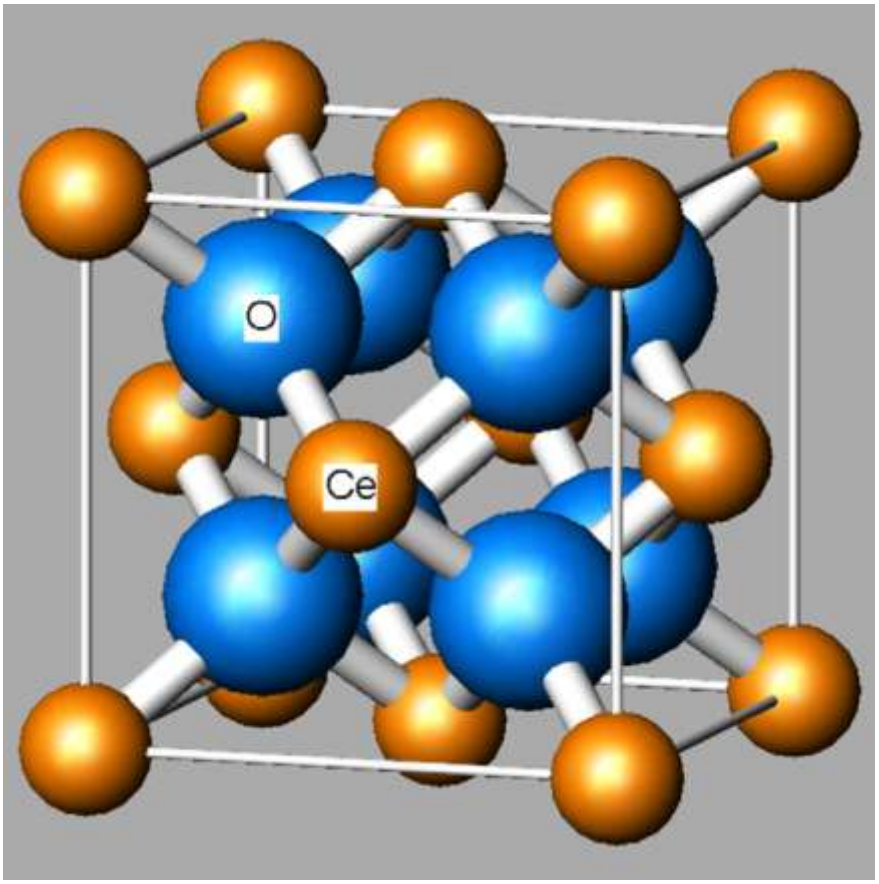



**Figura 10.** Estructura cristalina tipo fluorita del óxido de cerio. (Tomado de: Sossina M. Haile. Fuel cell materials and components. 2003).

Como un análisis de relevancia, Steele [258] ha propuesto que el dominio del límite electrolítico y la presión parcial de oxígeno a la cual las conductividades electrónicas y iónicas son iguales, puede ser estimada como se muestra en la Figura 11 para óxidos de cerio modificados con 10 y 20% de gadolinio, esperándose buenos resultados en dispositivos operados por debajo de los 700 °C, aunque con algunas pérdidas de voltaje. Los potenciales de circuito abierto reportados para estas composiciones (Figura. 10 b), son menores a lo esperado y se representan como el múltiplo del número de transferencia iónica [261] y del potencial de Nernst, las razones de esta diferencia no son enteramente obvias, ya que se deben a los sobrepotenciales del electrodo y enfatizan la importancia de desarrollar electrodos compatibles [262]. Un aporte adicional está relacionado con los fenómenos de expansión térmica y de estabilidad bajo condiciones reductoras y de estrés interno [263], etapa en la cual la significancia de esta situación está aún en etapas tempranas de desarrollo e implementación.

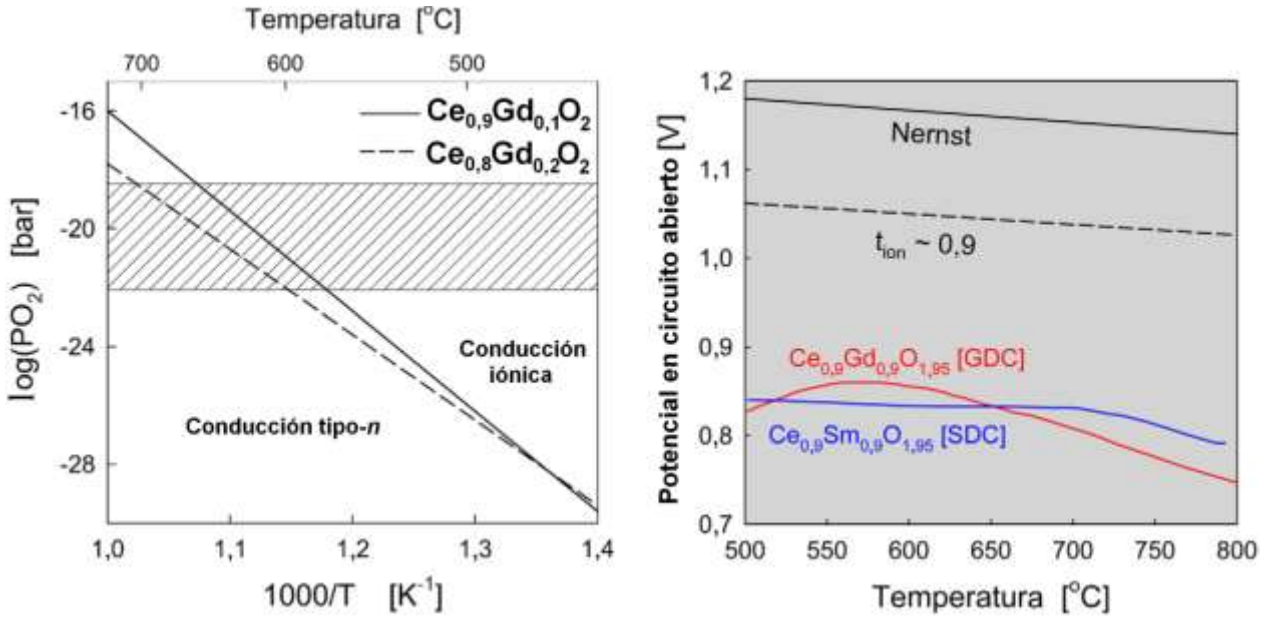



**Figura 11.** Propiedades electroquímicas del óxido de cerio dopado con gadolinio [259]. **a.** Límite de dominio electroquímico en el cual la conductividad iónica es igual a la conductividad electrónica [260]; **b.** Potencial de circuito abierto para hidrógeno (3% $H_2$), la línea marcada indica el valor esperado para un electrolito con 10% de conductividad eléctrica y las curvas roja y azul valores obtenidos experimentalmente. (Tomado de: Sossina M. Haile. Fuel cell materials and components. 2003).

**1.2.5 Compósitos.** En los últimos años los esfuerzos para mejorar el rendimiento de las SOFC, han adoptado muchos enfoques desarrollando investigaciones en la síntesis de materiales con una alta conductividad y espesores de sólo unas pocas micras. Este importante esfuerzo ha posibilitado el desarrollo de electrodos de alto rendimiento que no solo han mantenido su estructura porosa, sino que han sido altamente resistentes a la fractura o agrietamiento; en este caso, los compósitos derivados del óxido de cerio modificados con elementos de transición interna y de perovskitas tipo cromita de lantano, se han constituido como los mejores candidatos para la fabricación de este tipo de componentes [264]. Por lo tanto en este trabajo, se explora la posibilidad en la síntesis y caracterización de un ánodo compuesto, conformado por óxidos de cerio modificados con tierras raras ($Ce_{1-x}Ln_xO_2$) y por una cromoferrita de lantano y estroncio ($LaSrCrFeO_3$) que aporte los niveles de conductividad necesarios con miras a su aplicabilidad en una pila de combustible de óxido sólido.

## 1.3 CARACTERÍSTICAS DE CONDUCCIÓN EN MATERIALES ANÓDICOS PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

**1.3.1 Conductores eléctricos.** La separación e identificación de etapas de reacción, con el fin de abordar los fenómenos de conductividad, permiten estudiar de forma detallada los complejos procesos que se desarrollan al interior de los materiales anódicos. En el caso de la conductividad electrónica, se puede decir que este fenómeno se basa en la fuerte dependencia que existe entre los defectos que pueda presentar el material y entre las propiedades termodinámicas de los mismos; por tanto, algunas investigaciones muestran [265, 266], claras evidencias teóricas y experimentales del importante rol de los límites de grano como una función que depende de la microestructura cerámica del material. Un ejemplo que ilustra esta influencia en la conductividad electrónica, es el caso de las cerámicas de cerio dopadas con gadolinio y praseodimio [267-269], en las cuales técnicas como la microscopía electrónica, combinada con el análisis de energía dispersiva EDS, demuestran el enriquecimiento de los límites de grano mediante la adición de dopantes de tierras raras en la estructura del óxido de cerio; dicha tendencia, incrementa con el nivel de adición de dopante, generando una conductividad predominante tipo-***p***, debido al incremento de portadores de carga libres en forma de cargas positivas o huecos [270]. Otro aspecto importante esta relacionado con los coeficientes de difusión de oxígeno, en cuyo sentido la velocidad de intercambio de este en el electrolito cerámico, depende de la concentración de áreas TPB y de la cantidad de dopante o modificante presente, de tal forma que a menores cantidades de dopante, se espera un descenso en el tamaño de grano que conduce a una drástica disminución en la polarización de resistencia, fenómeno asociado al enriquecimiento de los límites de grano [271-273].

Así, la conductividad electrónica puede expresarse como:

$$\sigma_1 = nqv_e \qquad (39)$$

Cuya dependencia de la presión parcial de oxígeno está dada por la ecuación (40). Donde el exponente 1/m, es igual a 0,25, siempre y cuando el número de vacancias en el material pueda ser

asumido como una constante. Si el número de vacancias de oxígeno introducido por la reducción del sistema, incrementa a muy bajas presiones parciales de oxígeno, 1/m puede aproximarse a 1/m, mientras que por asociación de electrones libres con vacancias de oxígeno, el exponente 1/m puede aumentar hasta por encima de 0,5.

$$\sigma_e \propto p_{O_2}^{\frac{1}{m}} \qquad (40)$$

**1.3.2 Conductores iónicos.** Poseen una gran utilidad, debido al uso en la fabricación de sensores de oxígeno, electrodos cerámicos y sistemas para el almacenamiento de energía entre otros, se caracterizan por tener una alta movilidad de especies químicas cargadas y la concentración de defectos dependientes de la temperatura. Actualmente se ha llegado a la conclusión, que la energía de activación para iniciar los diferentes fenómenos asociados a la conductividad iónica, están fuertemente ligados a la temperatura y al tamaño promedio de los cristalitos en el sólido; por lo general, si el material posee tamaños inferiores al de las fronteras de grano, se produce un importante aumento en los límites de grano con una disminución proporcional de la temperatura, asociada a la promoción de la conductividad, caso en el cual se hace relevante el desarrollo de tecnologías apropiadas de procesamiento, que disminuyan las energías de activación necesarias, hacia la promoción y movimiento de las especies cargadas. Ahora, si bien es cierto, la mayoría de conductores iónicos están basados en la tecnología derivada de los óxidos de cerio, existen varias clases de conductores definidos en términos de la especie móvil predominante (catión o anión) y de la naturaleza de la conducción (dependiendo de la concentración de defectos), entre los cuales se encuentran:

**1.3.2.1 Conductores que dependen del tipo de ión conductor.** En esta clasificación entran dos tipos básicos de conductores, los catiónicos en los cuales los transportadores de carga corresponden con iones del tipo $Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Ag^+$, $Cu^+$, $Tl^+$, $Pb^{2+}$, $H^+$, $H_3O^+$, o $NH_4^+$ y los aniónicos, cuya especie móvil corresponde con iones del tipo $F^-$ o $O^{2-}$.

**1.3.2.2 Conductores que dependen de las fases presentes.** A este grupo pertenecen los conductores cristalinos de fase simple, de fase mixta (compósitos) y mixtos de fase simple

amorfa. Las dos últimas clases generalmente se ubican más allá del alcance de las bases de datos de la ICDD. Sin embargo, algunos electrolitos compuestos, a menudo exhiben patrones de difracción tan simples como el resultado de la superposición de las correspondientes fases simples. La estabilización de fases de este tipo de conductores, es comúnmente observada en compósitos de $AgI-Al_2O_3$ y $CsHSO_4-SiO_2$.

**1.3.2.3. Conductores que dependen de la estructura.** A este grupo pertenecen básicamente dos subgrupos de materiales, aquellos denominados de conectividad reticular rígida, que a su vez pueden ser sólidos con redes tridimensionales, bidimensionales y unidimensionales, así, como algunos grupos aislados y conductores de conectividad que presentan sendas de conducción. A este grupo pertenecen materiales como el $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (Nasicon), $(Na_2O)_{1+x}(Al_2O_3)_{11}$ y β-alúmina entre otros.

Finalmente, en términos generales y más allá de cualquier clasificación, la conductividad iónica es una función que depende de la movilidad de especies cargadas y esta puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_1 = N\,2q\,\bar{v}_i \qquad (41)$$

Donde $\sigma_1$ denota la conductividad iónica, ($2q$) la carga de una vacancia de oxígeno, $N$ su concentración y $v_i$ la movilidad iónica; esta ecuación, puede ser modificada en términos de la siguiente expresión:

$$v_i = \frac{B}{T} e^{\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)} \qquad (42)$$

Donde $k$ representa la constante de Boltzman y $\Delta H_m$ es la entalpía de migración de una vacancia de oxígeno, el factor pre-exponencial $B$, contiene factores geométricos y las frecuencias de intento de salto. A partir de estas dos ecuaciones, la conductividad iónica puede ser expresada como:

$$\sigma_1 = 2q\left(\frac{BN}{T}\right)e^{\left(-\frac{E_A}{kT}\right)} \qquad (43)$$

Donde $\boldsymbol{E_A}$ representa la energía de activación de la conductividad iónica, que contiene a su vez la entalpía de migración y términos adicionales relacionados con la asociación de vacancias de oxígeno con cationes dopantes, la cual, se debe a la atracción Culómbica de los cationes dopantes y de las vacancias de oxígeno y puede darse entre cationes de oxígeno con cationes divalentes tales como $Sr^{2+}$, cuya energía de activación está dada por:

$$E_A = \frac{\Delta H_m + \Delta H_{AI}}{2} \qquad (44)$$

Por asociación con cationes trivalentes, la energía de asociación puede ser expresada por la ecuación (45), donde $\boldsymbol{\Delta H_{A1}}$ y $\boldsymbol{\Delta H_{A2}}$ son las entalpías de asociación para asociados divalentes y trivalentes respectivamente [274].

$$E_A = \Delta H_m + \Delta H_{A2} \qquad (46)$$

En estos términos, usualmente dos tipos de conductividad iónica pueden ser caracterizadas; así, en el intervalo de baja temperatura (< 1200 *K*), casi todas las vacancias de oxígeno están asociadas y la energía de activación para la conductividad iónica puede ser del orden de 0,8 a 0,9 eV. A temperaturas por encima de los 1200 *K*, los transportadores de carga no se asocian y la energía de activación puede llegar a ser del orden de 0,6 a 0,7 eV [275].

**1.3.3 Conductores mixtos.** Los conductores MIEC, son materiales que conducen tanto iones como cargas eléctricas, este tipo de definición puede ser extendida a materiales con la capacidad de transportar materia (iones) y cargas eléctricas (electrones); normalmente pueden tolerar cambios en composición de hasta un orden de magnitud, sin embargo esta condición no se limita

únicamente a sólidos de naturaleza iónica, sino que también puede ser aplicada a polímeros y cierto tipo de materiales vítreos. Aunque existen diferentes estudios desarrollados por Wagner [276, 277], sobre características específicas y aplicaciones [278-285], estos pueden ser usados para una variedad de procesos de elevado interés tecnológico, que relacionan la separación de oxígeno, reformado de hidrocarburos con vapor y oxidación parcial de gas natural para la obtención de gas de síntesis; sin embargo, el desarrollo de este tipo de materiales representa algunas dificultades relacionadas con el manejo de las conductividades parciales, que limitan su masiva aplicabilidad tecnológica.

Con respeto a las aplicaciones en la fabricación de materiales para componentes anódicos, se ha buscado desde hace varios años un equilibrio entre un adecuado nivel de conductividad mixta y una microestructura, que promueva la formación de considerables áreas TPB; para cumplir este propósito, la investigación se ha dirigido hacia la optimización de nuevas rutas y técnicas de procesamiento que aporten una buena estabilidad termodinámica y fisicoquímica. En este sentido, el presente trabajo, está encaminado hacia la obtención de composiciones basadas en la cromoferrita de lantano y estroncio (LaSrCrFeO), y de la estructura del óxido de cerio ($Ce_{1-x}Ln_xO_2$), modificadas con elementos de transición y tierras raras, en la vía de formular un potencial componente anódico para pilas de combustible de óxido sólido operadas con metano.

## 1.4 BIBLIOGRAFÍA

[1] Weil, K. S. The state of the art in sealing, technology for solid oxide fuel cells. JOM Overview, Fuel Cells.

[2] Chum, H. L.; Overend, R. P. Biomass and renewable fuels. Fuel Process. Technol. 2001. **71**: 187-190.

[3] Chan, S. H.; Ding, O. L. Simulation of a solid oxide fuel cell power system fed by methane. Int. J. Hydrogen. Energ. 2005. 30 (2): 167-179.

[4] Mukerjee, S.; Grieve, M. J.; Haltiner, K.; Faville, M.; Noetzel, J.; Keegan, K.; Schumann, D.; Armstrong, D.; England, D.; Haller, J.; De Minco, C. Electrochem. Soc. Proc. SOFC VII. 2001. 173: 16-20.

[5] Gorte, R. J.; Vohs, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. J. Catal. 2003. 216 (1-2): 477-486.

[6] Minh, N.; Takahashi, T. Science and technology of ceramic fuel cells. Elsevier Science, Amsterdam. 1995. pp. 75.

[7] Singhal, S. C. Recent progress in tubular solid oxide fuel cell technology. Electrochem. Soc. Proc. SOFC VII. 2001. 166: 1-16.

[8] Hoogers, G. Fuel cell technology handbook. New York, Washington. 2003. pp. 10-120

[9] Nernst, W. Z. Über den mechanismus der elektrischen stromleitung im nernststift. Elektrochem. 1899. 6: 41-50.

[10] Dokiya, M. SOFC system and technology. Solid State Ionics. 2002. 152-153: 383-392.

[11] Peters, R.; Dahl, R.; Kluttgen, U.; Palm, C.; Stolten, D. Internal reforming of methane in solid oxide fuel cell systems. J. Power Sources. 2002. 106: 238-244.

[12] Kyoto Protocol of the United Nations. Framework Convention on Climate Change. Report document. 1997.

[13] Gorte, R. J.; Vohs, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. J. Power Sources. 2002. 106 (1): 10-16.

[14] Gorte, R. J.; Vohs, J. M.; McIntosh, S. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC. Solid State Ionics. 2004. 175 (1-4): 1-6.

[15] Agranat, B. D.; Leibush, A. G.; Semenov, V. P. Kinetics of steam methane conversion on a nickel foil surface at an elevated pressure. Kinet. Katal. 1976. 17 (5): 1241-1250.

[16] Peters, R.; Dahl, R.; Klüttgen, U.; Palm, C.; Stölten, D. Internal reforming of methane in solid oxide fuel cell systems. J. Power Sources. 2002. 106: 238-250.

[17] Bhatta, K. S. M.; Dixon, G. M. Catalytic steam reforming of n-butane at high pressure. Faraday Soc. 1967. 63: 2217-2223.

[18] Steinfeld, A. Solar thermochemical production of hydrogen review. Sol. Energy. 2005. 78 (5): 603-615.

[19] Balachandran, U.; Dusek, J. T.; Sweeney, S. M.; Poeppel, R. B.; Mieville, R. L.; Maiya, P. S.; Kleefisch, M. S.; Pei, S.; Kobylinski, T. P.; Udovich, C. A. J. Am. Ceram. Soc. Bull. 1995. 74: 71-80.

[20] Kilner, J. A.; Brook, R. J. A study of oxygen ion conductivity in doped non stoichiometric oxides. Solid State Ionics. 1982. 6: 237-240.

[21] Petric, A.; Huang, P. Oxygen conductivity of Nd(Sr/Ca)Ga(Mg)$O_3$ perovskites. Solid State Ionics. 1996. 92: 113-118.

[22] George, W. L.; Grace, R. E. Formation of point defects in calcium titanate. J. Chem. Solids. 1969. 30: 881-892.

[23] McIntosh, S.; Gorte, R. J. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. Chem. Rev. 2004. 104: 4845-4865.

[24] Van Dijk, T.; Devries, K. J.; Burggraaf, A. J. Phys. Status Solidi A. 1980. 58: 115-117

[25] Kramer, S. A.; Tuller, H. L. Oxygen transport in pyrochlores doped for SOFC. Solid State Ionics. 1994. 72: 59-63.

[26] Kramer, S. A.; Tuller, H. L. A novel titanate based oxygen ion conductor: $Gd_2Ti_2O_7$. Solid State Ionics. 1995. 82: 15-19.

[27] He, H.; Huang, Y.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Characterization of YSZ–YST composites for SOFC anodes. Solid State Ionics. 2004. 175: 171–176

[28] Suzuki, T.; Awano, M.; Jasinski, P.; Petrovsky, V.; Anderson, H. U. Composite (La, Sr)$MnO_3$-YSZ cathode for SOFC. Solid State Ionics. 2006. 177: 2071 – 2074

[29] Boer de, Baukje; SOFC anode: hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/zirconia electrodes. Ph. D. Thesis, Universiteit Twente, Enschede, 1998, p. 20-65.

[30] McIntosh, S.; Gorte, R. J. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. Chem. Rev. 2004. 104: 4845-4865.

[31] Lu, C.; Worrell, W. L.; Wang, C.; Park, S.; Kim, H.; Vohs, J. M. Gorte R. J. Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels. Solid State Ionics. 2002. 152-153: 393-397

[32] Spacil H. S. U.S. Patent 3,558,360, 1970.

[33] Jiang, S. P.; Chan, S. H. Ni/YSZ cermet anodes for SOFC. Mater. Sci. Technol. 2004. 20: 1109-1112.

[34] Jiang, S. P.; Chan, S. H. Performance of GDC impregnated Ni anodes of SOFC. J. Mater. Sci. 2004. 39: 4405-4410.

[35] Farrauto, R. J.; Bartholomew, C. H. Fundamentals of industrial catalytic processes. London, Black Academic and Professional. 1997. pp. 349.

[36] Marina, O. A.; Bagger, C.; Primdahl, S.; Mogensen, M. A solid oxide fuel cell with a gadolina-doped ceria anode: Preparation and performance. Solid State Ionics. 1999. 123: 199-205.

[37] Jiang, S. P.; Chan, S. H. Performance of GDC impregnated Ni anodes of SOFC. J. Mater. Sci. 2004. 39: 4405-4410.

[38] Li, C. L.; Novaro, O.; Muñoz, E.; Boldú, J. L.; Bokhimi, X.; Wang, J. A.; López, T.; Gómez R. Appl. Catal. A: Gen. 2000. 199: 211-215.

[39] Singhal, S. C.; Kendall, K. High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications. New York. Elsevier. 2003. pp. 347-351.

[40] Badwal, S. P. S. Stability of solid oxide fuel cell components. Solid State Ionics. 2003. 160: 213-216.

[41] Koh, J. H.; Yoo, Y. S.; Park, J. W.; Lim, H. C. Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel. Solid State Ionics. 2002. 149: 157-160.

[42] Yokokawa, H.; Sakai, N.; Kawada, T.; Dokiya, M. Solid State Ionics. 1992. 52: 43-46.

[43] Xu, S. J.; Thomson, W. J. Stability of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ perovskite membranes in reducing and nonreducing environments. Ind. Eng. Chem. Res. 1998. 37: 1290-1295.

[44] Lee, K. T.; Manthiram, A. Intergrowth oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. Chem. Mater. 2006. 180 (6): 1621-1626.

[45] Sfeir, J.; Buffat, P. A.; Möckli, P.; Xanthopoulos, N.; Vásquez, R.; Mathieu, H. J.; Van Herle, J.; Thampi, K. R. Lanthanum chromite based catalysts for oxidation of methane directly on SOFC anode. J. Catal. 2001. 202: 229-244.

[46] Rostrup-Nielsen, J. R. En: Catalysis Science and Technology. Berlín: Springer-Verlag. 1997. pp. 15-39.

[47] Dicks, A. L. Advances in catalyst for internal reforming in high temperature fuel cells. J. Power Sources. 1998. 71: 111-122.

[48] Meusinger, J.; Riensche, E. Reforming of natural gas in solid oxide fuel cells systems. J. Power Sources. 1998. 71: 315-320.

[49] Mizusaki, J. Nonstoichiometry, diffusion and electrical properties of perovskite type oxide electrode materials. Solid State Ionics. 1992. 52: 79-84.

[50] Van Hassel, B. A.; Kawada, T.; Sakai, N.; Yokokawa, H.; Dokiya, M.; Bouwmeester, H. J. M. Oxygen permeation modeling of perovskites. Solid State Ionics. 1993. 66: 295-300.

[51] Baker, B. S. Operational characteristics of high temperature fuel cells. Hydrocarbon fuel cell technology. New York. Academic Press. 1965. pp. 293-307.

[52] Tao, S.; Irvine, J. T. S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. Nat. Mater. 2003. 2: 320-322.

[53] Alifanti, M.; Auer, R.; Kirchnerova, J.; Thyrion, F.; Grange, P.; Delmon, B. Methane and propane combustion over lanthanum transition metal perovskites: Role of oxygen mobility. Appl. Catal. 2004. 41: 71-74.

[54] Marina, O. A.; Canfield, N. L.; Stevenson, J. W. Thermal electrical and electrocatalytical properties of lanthanum doped strontium titanate. Solid State Ionics. 2002. 149: 21-25.

[55] Minh, N. Q. Ceramic fuel cells and solid oxide fuel cells: Technology status. J. Am. Ceram. Soc. 1993. 76 (3): 564-565.

[56] Steele, B. C. H.; Heinzel, A. Materials for fuel cell technologies. Nature. 2000. 414: 345-347.

[57] Yamamoto, O. Solid oxide fuel cells: Fundamental aspects and prospects. Electrochim. Acta. 2000. 45: 2423-2426.

[58] Carrette, L. Fuel cells fundamentals and application. Fuel Cells. 2001. 1: 5-38.

[59] Minh, N. Q. Ceramic fuel cells. J. Am. Ceram. Soc. 1993. 76: 563-588.

[60] Gorte, R. J.; Vohs J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. J. Catal. 2003. 216 (1-2): 477-486.

[61] Haile, S. M. Fuel cell materials and components. Acta Mater. 2003. 51: 5981-6000.

[62] Zhu, W.; Deevi, S. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. Mater. Sci. Eng. A. 2003. 362: 228-239.

[63] Gorte, R. J.; Vohs, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. J. Catal. 2003. 216 (1-2): 477-486.

[64] Leng, Y. J.; Chan, S. H.; Khor, K. A.; Jiang, S. P.; Cheng, P. Effect of characteristics of $Y_2O_3/ZrO_2$ powders on fabrication of anode supported solid oxide fuel cells. J. Power Sources. 2003. 117: 26-34.

[65] Matsushima, T; Ohrui, H.; Hirai, T. Effects of sinterability of YSZ powder and NiO content on characteristics of Ni-YSZ cermets. Solid State Ionics. 1998. 111: 315-321.

[66] Bockris, J. O. M.; Srinivasan, S. Fuel cells: Their electrochemistry. New York. McGraw-Hill. 1969. pp. 115-128

[67] Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R. J.; Irvine, J. T. S.; McEvoy, A. J.; Mogensen, M. B.; Singhal, S.; Vohs, J. M. Advanced anodes for high temperature fuel cells. Nat. Mater. 2004. 3:17-27.

[68] Grove, W. R. Voltaic series and the combination of gases by platinum. Philos. Mag. 1839. 14 (3): 127-130.

[69] Grove, W. R. Gaseous voltaic battery. Philos. Mag. 1842. 21 (3): 417-420.

[70] Grove, W. R. Experiments on the gas voltaic battery, with a view of ascertaining the rationale of its action and on its application to eudiometry. Proceedings of the Royal Society of London. 1843. 4: 463-465.

[71] Grove, W. R. Gas voltaic battery: Voltaic action of phosphorus, sulphur, and hydrocarbons. Proceedings of the Royal Society of London. 1845. 5: 557-558.

[72] Carrette, L.; Friedrich, K. A. Fuel cells: Principles, types, fuels and applications. Chem. Phys. Chem. 2000. 1: 162-93.

[73] Schöenbein, C. F. On the theory of the gaseous voltaic battery. Philos. Mag. 1843. 22 (3): 165-166.

[74] Hoogers, G. Fuel cell technology handbook. New York. 2003. pp. 50-250.

[75] Schöenbein, C. F. Mutual voltaic relations of certain peroxides, platina, and inactive iron. Philos. Mag. 1838. 12: 225-229.

[76] Schöenbein, C. F. Voltaic polarization of certain solid and fluid substances. Philos. Mag. 1839. 14: 43-45.

[77] Schöenbein, C. F. Theory of the gaseous voltaic battery. Philos. Mag. 1843. 22 (3): 165-166.

[78] Hoogers, G. Fuel cell technology handbook. New York. 2003. pp. 50-250.

[79] Haber, F.; Bruner L. Das kohlenelement, eine knallgaskette, zeitschrift für elektrochemie. 1904. 10: 697-713.

[80] Baur, E.; Brunner, R. Über das verhalten von sauerstoff elektroden in carbonatschmelzen, zeitschrift für elektrochemie. 1935. 41: 794-796.

[81] Ostwald, W. Die wissenschaftliche elektrochemie der gegenwart und die technische der zukunft, zeitschrift für elektrotechnik und elektrochemie. 1894. 4: 122-125.

[82] Jacques, W. W. Electricity direct from coal. Harper's New Monthly Magazine. 1896. 94: 144-150.

[83] Haile, S. M. Fuel Cell Materials and Components. Acta Mater. 2003. 51: 5981-6000.

[84] Haile, S. M. Fuel Cell Materials and Components. Acta Mater. 2003. 51: 5981-6000.

[85] Bacon, F. T. Research into the properties of the hydrogen oxygen fuel cell. BEAMA J. 1954. 61: 6-12.

[86] Bacon, F. T. Fuel cells: Past, present and future. Electrochim. Acta. 1969. 14: 569-585.

[87] Bacon, F. T. The fuel cell: Some thoughts and recollections. J. Electrochem. Soc. 1979. 126: 7C-17C.

[88] Wynveen, R. A.; Kirkland, T. G. The use of a porous electrolyte vehicle in fuel cells. Proceedings of the 16th annual power sources conference. 1962. pp. 24-28.

[89] Ferguson, R. B. Apollo fuel cell power system. Proceedings of the 23rd annual power sources conference. 1969. pp. 11-13.

[90] Bacon, F. T. Fuel cells: Past, present and future. Electrochim. Acta. 1969. 14: 569-585.

[91] Warshay, M.; Prokopius, P. R. The fuel cell in space: Yesterday, today, and tomorrow. J. Power Sources. 1990. 29: 102-150.

[92] Morrill, C. C. Apollo fuel cell system. Proceedings of the 19th annual power sources conference. 1965. pp. 38-41.

[93] Warshay, M.: Prokopius, P. R. The fuel cell in space: Yesterday, today, and tomorrow. J. Power Sources. 1990. 29: 193-200.

[94] Cohen, R. Gemini fuel cell system. Proceedings of the 20th annual power sources conference. 1966. pp. 21-24.

[95] Oster, E. A. Ion exchange membrane fuel cells. Proceedings of the 16th annual power sources conference. 1962. pp. 22-24.

[96] Hoogers, G. Fuel cell technology handbook. New York. 2003. pp. 50-250.

[97] Hoogers, G. Fuel cell technology handbook. New York. 2003. pp. 50-250.

[98] Ketelaar, J. A. History in fuel cell systems. New York. Plenum Press. 1993. pp. 19-35.

[99] Hoogers, G. Fuel cell technology handbook. New York. 2003. pp. 50-250.

[100] Baur, E. P. Über brennstoff-ketten mit festleitern (fuel cells with solid conductors. Elektrochem. 1937. 43: 727-732.

[101] Weissbart, J.; Ruka, R. A solid electrolyte fuel cell. J. Electrochemical Society. 1962. 109: 723-726.

[102] Stöver, D. Solid oxide fuel cells VII. Proceedings of the seventh international symposium, yokokawa. Pennington. The Electrochemical Society. 2001. pp. 38-41.

[103] Siemens Westinghouse. Press Release. 2000.

[104] George, R. A. Status of tubular SOFC field unit demonstrations. J. Power Sources. 2000. 86: 134-139.

[105] Singhal, S. C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile and military applications. Solid State Ionics. 2002. 152-153.

[106] Gorte, R. J.; Vohs, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. J. Catal. 2003. 216 (1-2): 477-486.

[107] Hendriksen, P. V.; Singhal, S. C.; Tagawa, H. SOFC V. Electrochem. Soc. 1997. 97: 1319-1321.

[108] Schuler, A.; Schild, J.; Batawi, E.; Ruegge, A.; Tamas, M.; Doerk, T.; Raak, H.; Doggwiler, B. The sulzer hexis SOFC series product: A technology challenge, in the fuel cell world. European fuel cell forum. 2002.

[109] Prabhakar, S.; Richland, W. A. Solid oxide fuel cells: Technology status. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2004. 1 (1): 5-15.

[110] Diethelm, R.; Batawi, E.; Honegger, K.; Mc Evoy, A. Proceedings of the 4th European international solid oxide fuel cell symposium. 2000. pp. 183-200.

[111] Ghosh, D.; Pastula, M.; Boersma, R.; Prediger, D.; Perry, M.; Horvath, A. Proceedings of the 2000 fuel cell seminar. Portland, OR. USA. 2000. pp. 511-514.

[112] Dicks, A. L.; Pointon, K. D.; Siddle, A. Intrinsic reaction kinetics of methane steam reforming on a nickel/zirconia anode. J. Power Sources. 2000. 86: 523-530.

[113] Bieberle, A. The electrochemistry of solid oxide fuel cell anodes: Experiments, modeling and simulations. Ph. D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 2000, p. 45-63.

[114] Bockris, J. O. M.; Reddy, A. K. N. Modern electrochemistry: An introduction to an interdisciplinary area. New York. Plenum publishing corporation. 1977. pp. 61-112.

[115] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications. New York. John Wiley & Sons. 2001. pp. 150-215.

[116] Maru, H. C.; Baker, B. S. Prog. Batteries & Solar Cells. 1984. 5: 264-266.

[117] Hibino, T.; Hashimoto, A.; Inoue, A.; Tokuno, J.; Yoshida, S.; Sano, A. A low operating temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures. Mater. Sci. 2000. 288: 2031-2033.

[118] Hide, H. Natural gas reformed fuel cell power generation systems - a comparison of three system efficiencies. Proceedings of the 24th intersociety energy conversion engineering conference. Washington, D.C. 1989.

[119] Gorte, R. J.; Vohs, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. J. Catal. 2003. 216 (1-2): 477-486.

[120] Kim, H.; Park, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Direct oxidation of liquid fuels in a solid oxide fuel cell. J. Electrochem. Soc. 2001. 148: A443-A446.

[121] Bridger, G. W. The steam reforming of hydrocarbons. London. The Chemical Society: Burlington House. 1980. pp. 75.

[122] Ross, J. R. H.; Steel, M. C. F. Mechanism of the steam reforming of methane over a coprecipitated nickel-alumina catalyst. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1973. 69: 10-21.

[123] Lu, C.; Worrell, W. L.; Wang, C.; Park, S.; Kim, H,; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels. Solid State Ionics. 2002. 393: 152-153.

[124] Liu, J.; Barnett, S. A. Operation of anode supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas. Solid State Ionics. 2003. 158: 11-15.

[125] Koh, J. H.; Yoo, Y. S.; Park, J. W.; Lim, H. C. Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel. Solid State Ionics. 2002. 149: 157-159.

[126] Wang, J. B.; Jang, J. C.; Huang, T. J. Study of Ni-samaria doped ceria anode for direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells. Power Sources. 2003. 122: 122-125.

[127] Gorte, R. J.; Vohs, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. J. Catal. 2003. 216 (1-2): 477-486.

[128] Plint, S. M.; Connor, P. A.; Tao, S.; Irvine, J. T. S. Electronic transport in the novel SOFC anode material $La_{1-x}Sr_xCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3\pm\delta}$. J. Solid State Ionics. 2006. 177: 2005-2008.

[129] Minh, N. Q. Ceramic fuel cells. J. Am. Ceram. Soc. 1993. 76: 563.

[130] Minh, N. Q.; Takahashi, T. Science and technology of ceramic fuel cells. Elsevier. 1995. 1: 165.

[131] Wang, X.; Nakagawa, N.; Kato, K. Anodic polarization related to the ionic conductivity of zirconia at Ni-zirconia/zirconia electrodes. J. Electrochem. Soc. 2001. 148: A565-A568.

[132] Horita, T.; Yamaji, K.; Sakai, N.; Xiong, Y.; Kato, T.; Yokokawa, H.; Kawada, T. Comparison of catalytic activity for $CH_4$ decomposition at the metal-oxide interfaces. J. Power Sources. 2002. 106: 224.

[133] Koide, H.; Someya, Y.; Yoshida, T.; Maruyama, T. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. Solid State Ionics. 2000. 132: 253.

[134] Horita, T.; Yamaji, K.; Ishikawa, M.; Sakai, N.; Yokokawa, H.; Kawada, T.; Kato, T. J. Active sites imaging for oxygen reduction at the $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_{3-x}$/YSZ. Electrochem. Soc. 1998. 145: 3196.

[135] Inoue, T.; Eguchi, K.; Setoguchi, Y.; Arai, H. Cathode and anode materials and the reaction kinetics for the solid oxide fuel cell. Solid State Ionics. 1990. 407: 40-41.

[136] Primdahl, S.; Mogensen, M. Durability and thermal cycling of Ni/YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells. J. Appl. Electrochem. Soc. 2000. 144: 3409.

[137] Wilkenhoner, R.; Kloidt, T.; Mallener, W.; Singhal, S. C.; Tagawa, H.; Lehnert, W. Proceedings of the fifth international symposium on solid oxide fuel cells SOFC-V. Aachen, Germany. 1997. pp. 851.

[138] Kamata, H.; Hosaka, A.; Mizusaki, J.; Tagawa, H. High temperature electrocatalytic properties of the SOFC air electrode $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$/YSZ. Solid State Ionics. 1998. 106: 237.

[139] Mizusaki, J.; Tagawa, H.; Saito, T.; Narita, H. Proceedings of the 14th rim international symposium on materials science: High temperature electrochemical behavior of fast ion and mixed conductors. Roskilde. Denmark. National Laboratory. 1993. pp. 343.

[140] Chebotin, V. N.; Perfiliev, M. V. Electrochemistry of solid electrolytes. Khimiya. 1977. 1: 312.

[141] Adler, S. B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. Chem. Rev. 2004. 104: 4791-4843.

[142] Kim, T.; Liu, G.; Boaro, M.; Lee, S. I.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J.; Al-Madhi, O. H.; Dabbousi, B. O. A study of carbon formation and prevention in hydrocarbon-fueled SOFC. J. Power Sources. 2006. 155: 231-238.

[143] Toebes, M. L.; Bitter, J. H.; Van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon. Catal. Today. 2002. 76: 33.

[144] Baker, R. T. K.; Harris, P. S.; Henderson, J., Thomas, R. B. Formation of carbonaceous deposits from the reaction of methane over nickel. Carbon. 1975. 13: 17.

[145] Baker, R. T. K.; Gadsby, G. R.; Terry, S. Formation of carbon filaments from catalysed decomposition of hydrocarbons. Carbon. 1975. 13: 245.

[146] Bartholomew, C. H. Carbon deposition in steam reforming and methanation. Catal. Rev. Sci. Eng. 1982. 24: 67.

[147] Baker, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. Carbon. 1989. 27: 315.

[148] Steele, B. C. H. Survey of materials selection for ceramic fuel cells: Cathodes and anodes. Solid State Ionics. 1996. 1223: 86-88.

[149] Koh, J. H.; Yoo, Y. S.; Park, J. W.; Lim, H. C. Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel. Solid State Ionics. 2002. 149: 157.

[150] Sinfelt, J. H.; Carter, J. L.; Yates, D. J. C. Catalytic hydrogenolysis and dehydrogenation over copper-nickel alloys. J. Catal. 1972. 24: 283.

[151] Park, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Anodes for the direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. Nature. 2000. 404: 265.

[152] Gorte, R. J.; Park, S.; Vohs, J. M.; Wang, C. Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. Adv. Mater. 2000. 12: 1465.

[153] Gorte, R. J.; Vohs, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. J. Catal. 2003. 216 (1-2): 477-486.

[154] Marina, O. A.; Canfield, N. L.; Stevenson, J. W. Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum doped strontium titanate. Solid State Ionics. 2002. 149: 21-28.

[155] Park, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Anodes for the direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. Nature. 2000. 404: 265-267.

[156] Gorte, R. J.; Park, S.; Vohs, J. M.; Wang, C. Anodes for the direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. Adv. Mater. 2000. 12: 1465-1467.

[157] Craciun, R.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M.; Wang, C.; Worrell, W. L. Novel method for preparing anode cermets for solid oxide fuel cells. J. Electrochem. Soc. 1999. 146: 4019-4023.

[158] McIntosh, S; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Impedance spectroscopy for the characterization of Cu-Ceria-YSZ anodes for SOFCs. Electrochim. Acta. 2002. 47: 3815-3817.

[159] Tao, S. J. Buffat, P. A.; Möckli, P.; Xanthopoulos, N.; Vasquez, R.; Mathieu, H. J.; Van Herle, J.; Thampi, K. R. Lanthanum chromite based catalysts for oxidation of methane directly on SOFC anodes. J. Catal. 2001. 202: 229-244.

[160] Thomas, J.; Thomas, W. Principles and practice of heterogeneous catalysis. New York. VCH. 1997. pp. 55-63.

[161] Park, Y. M.; Choi, G. M. Microstructure and electrical properties of YSZ-NiO composites. Solid State Ionics. 1999. 120: 265-274.

[162] Mogensen, M.; Kindl, B.; Malmgren-Hansen, B. Program and abstracts of fuel cell seminar. Washington, D. C. 1990. p. 195.

[163] Belyaev, V. D.; Politova, T. I.; Marina, O. A.; Sobyanin, V. A. Internal steam reforming of methane over Ni-based electrode in solid oxide fuel cells. Appl. Catal. A. 1995. 133: 47-57.

[164] Stermer, A. O.; Holtappels, P.; Tu, H. Y. Proceedings of the fifth european solid oxide fuel cell forum. Lucerne, Switzerland. 2002. pp. 343-345.

[165] Tao, S.; Irvine, J. T. S. A redox stable, efficient anode for solid oxide fuel cells. Nat. Mater. 2003. 2: 320-323.

[166] Tao, S.; Irvine, J. T. S. Catalytic properties of the perovskite oxide $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ in relation to its potential as a solid oxide fuel cell anode material. Chem. Mater. 2004. 16 (21): 4116-4121.

[167] Parsons, I. Fuel cell handbook, EG & G Services. U.S. Department of Energy. 2000.

[168] Vulliet, J.; Morel, B.; Laurencin, J.; Gauthier, G.; Bianchi, L.; Giraud, S.; Henry, J. Y.; Lefebvre, J.; Singhal, S. C.; Dokiya, M. SOFC-VIII. The Electrochem. Soc. 2003. p. 803.

[169] Ni, M.; Leung, M. K.; Leung, D. Y.; Sumathy, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using $TiO_2$ for hydrogen production. Renew. Energ. Rev. 2007. 11 (3): 401-425.

[170] Ni, M.; Leung, M. K.; Leung, D. Y.; Sumathy, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using $TiO_2$ for hydrogen production. Renew. Energ. Rev. 2007. 11 (3): 401-425.

[171] Sasaki, K.; Teraoka, Y. Equilibria in fuel cell gases-equilibrium compositions and reforming conditions. J. Electrochem. Soc. 2003. 150: A878-A884.

[172] Wang, X.; Gorte, R. J. Fabrication of microreactors using tape casting. Catal. Lett. 2001. 73: 15-17.

[173] Parsons, I. Fuel cell handbook, EG & G Services. U.S. Department of Energy. 2000.

[174] Khomenko, A. A.; Apelbaum, L. O.; Shub, F. S.; Yu S.; Snagovsky, M. I. Temkin Kinetika i Kataliz. 1971. 12: 423-431.

[175] Xu, J.; Froment, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. AIChE Journal. 1989. 35: 88-96.

[176] Khomenko, A. A.; Apelbaum, L. O.; Shub, F. S.; Yu S.; Snagovsky, M. I. Temkin, Kinetikai Kataliz. 1971. 12: 423-431.

[177] Xu, J.; Froment, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. AIChE Journal. 1989. 35: 88-96.

[178] Aparicio, L. M. Transient isotopic studies and microkinetic modeling of methane reforming over nickel catalysts. J. Catal. 1997. 165: 262-274.

[179] Aparicio, L. M. Transient isotopic studies and microkinetic modeling of methane reforming over nickel catalysts. J. Catal. 1997. 165: 262-274.

[180] Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R. J.; Irvine, J. T. S.; McEvoy, A. J.; Mogensen, M. B.; Singhal, S.; Vohs, J. M. Advanced anodes for high temperature fuel cells. Nat. Mater. 2004. 3 (1): 17-27.

[181] Steele, B. C. H.; Kelly, I.; Middleton, H.; Rudkin, R. Oxidation of methane in solid state electrochemical reactors. Solid State Ionics. 1988. 28: 1547-1552.

[182] Park, S.; Craciun, R.; Vohs, J. M. Gorte, R. J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell I methane oxidation. J. Electrochem. Soc. 1999. 146: 3603-3605.

[183] Park, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. J. Nature. 2000. 404: 265-267.

[184] Kim, H.; Park, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Direct oxidation of liquid fuels in a solid oxide fuel cell. J. Electrochem. Soc. 2001. 148: A693-A695.

[185] Trovarelli, A. Catalytic properties of ceria and $CeO_2$ containing materials. Catal. Rev. Sci. Eng. 1996. 38: 439-520.

[186] Virkar, A. V.; Chen, J.; Tanner, C. W.; Kim, J. W. The role of electrode microsctructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics. 2000. 131(1-2): 189-198.

[187] Moreno, K. J.; Mendoza-Suárez, G.; Fuentes, A. F.; García-Barriocanal, J.; León, C.; Santamaria, J. Cooperative oxygen ion dynamics in $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$. J. Phys. Rev. B. 2005. 71: 132301-4.

[188] Williams, M. C.; Strakey, J. P.; Surdoval, W. A. U.S. department of energy's solid oxide fuel cells: Technical advances. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2005. 2 (4): 295-300.

[189] Yokokawa, H.; Sakai, N.; Kawada, T.; Dokiya, M. Thermodynamic stabilities of perovskite oxides for electrodes and other electrochemical materials. Solid State Ionics. 1992. 52: 43-56.

[190] Huang, K.; Hou, P. G.; Goodenough, J. B. Characterization of iron based alloy interconnects for reduced temperature solid oxide fuel cells. Solid State Ionics. 2000. 129: 237-250.

[191] Mori, M.; Hier, Y. Thermal expansion behavior of titanium doped $La(Sr)CrO_3$ solid oxide fuel cell interconnects. J. Am. Ceram. Soc. 2001. 84: 2573-2578.

[192] Mori, M.; Hier, Y. Thermal expansion behavior of titanium doped $La(Sr)CrO_3$ solid oxide fuel cell interconnects. J. Am. Ceram. Soc. 2001. 84: 2573-2578.

[193] Park, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. Nature. 2000. 404: 265-267.

[194] Sauvet, A. L.; Fouletier, J.; Gaillard, F.; Primet, M. Surface properties and physicochemical characterizations of a new type of anode material $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3-\delta}$, for a solid oxide fuel cell under methane at intermediate temperature. J. Catal. 2002. 209: 25-27.

[195] Sauvet, A. L.; Irvine, J. T. S. Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterization of $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$. Solid State Ionics. 2004. 167: 1-8.

[196] Tao, S. W.; Irvine, J. T. S. Synthesis and characterization of $(La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ a redox stable, efficient perovskite anode for SOFCs. Chem. Mater. 2004. 16: 4116-4118.

[197] Vulliet, J.; Morel, B.; Laurencin, J.; Gauthier, G.; Bianchi, L.; Giraud, S.; Henry, J. Y.; Lefebvre, F.; Singhal, S. C.; Dokiya, M. SOFC-VIII. J. Electrochem. Soc. 2003. pp. 803.

[198] Tao, S.; Irvine, J. T. S. A redox stable, efficient anode for solid oxide fuel cells. Nat. Mater. 2003. 2: 320-323.

[199] Sfeir, J.; Buffat, P. A.; Möckli, P.; Xanthopoulos, N.; Vasquez, R.; Mathieu, H. J.; Van herle, J.; Thampi, K. R. Lanthanum chromite based catalysts for oxidation of methane directly on SOFC anodes. J. Catal. 2001. 202: 229-244.

[200] Sfeir, J. $LaCrO_3$ based anodes, stability considerations. J. Power Sources. 2003. 118: 276-285.

[201] Ramos, T.; Atkinson, A.; Ramanarayanan, T. A.; Worrell, W. L.; Mogensen, M. Ionic and mixed conducting ceramics IV. J. Electrochem. Soc. 2001.

[202] Sauvet, A. L.; Fouletier, J. Catalytic properties of new anode materials for solid oxide fuel cells operated under methane at intermediary temperature. J. Power Sources. 2001. 101: 259-266.

[203] Pudmich, G.; Boukamp, B. A.; Gonzalez-Cuenca, M.; Jungen, W.; Zipprich, W.; Tietz, F. Chromite titanate based perovskites for application as anodes in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics. 2000. 135: 433-435.

[204] Primdahl, S.; Hansen, J. R.; Grahl-Madsen, L.; Larsen, P. H. Sr doped LaCrO anode for solid oxide fuel cells. J. Electrochem. Soc. 2001. 148: A74-A81.

[205] Vernoux, P.; Guillodo, M.; Fouletier, J.; Hammou, A. Alternative anode materials for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics. 2000. 135: 425-431.

[206] Mao, Y.; Banerjee, S.; Wong, S. S. Large scale synthesis of single crystalline perovskite nanostructures. J. Am. Chem. Soc. 2003. 125 (51): 15718–15719.

[207] Gopalakrishnan, J. Chimie douce approaches to the synthesis of metastable oxide materials. Chem. Mater. 2001. 7 (7): 1265 –1275.

[208] Lu, Z.; Lindner, E.; Mayer, H. A. Applications of sol-gel processed interphase catalysts. Chem. Rev. 2002. 102: 3543-3578.

[209] Veith, M.; Mathur, S.; Lecerf, N.; Huch, V.; Decker, T. Sol-gel synthesis of nanoscaled $BaTiO_3$, $BaZrO_3$ and $BaTi_{0:5}Zr_{0:5}O_3$ oxides via single source alkoxide precursors and semialkoxide routes. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2000. 15: 145-158.

[210] Lu, Q.; Chen, D.; Jiao, X. Preparation and characterization of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (x = 0.1, 0.2) fibers by sol-gel process using catechol complexed titanium isopropoxide. J. Alloy. Comp. 2003. 358: 76-81.

[211] Navale, S. C.; Gaikwad, A. B.; Ravi, V. Synthesis of $MgNb_2O_6$ by coprecipitation. Mater. Res. Bull. 2006. 41: 1353-1356.

[212] Vadivel, M. A. Samuel, V.; Navale, S. C.; Ravi, V. Phase evolution of $NiTiO_3$ prepared by coprecipitation method. Mater. Lett. 2006. 60: 1791-1792.

[213] Xu, G.; Zhao, G.; Ren, Z.; Shen, G.; Han, G. PVA assisted synthesis of nanosized perovskite PZT powder by a two stage precipitation route. Mater. Lett. 2006. 60: 685-688.

[214] Deshpande, V. V.; Patil, M. M.; Ravi, V. A coprecipitation technique to prepare $Mg_4Nb_2O_9$ powders. Ceram. Int. 2006. 32: 353-355.

[215] Zhang, F.; Karaki, T.; Adachi, M. Synthesis of nanosized $(Pb,Sr)TiO_3$ perovskite powders by coprecipitation processing. Powder Technol. 2005. 159: 13-16.

[216] Yasukawa, M.; Ioroi, A.; Ikeuchi, K.; Kono, T. Thermoelectric properties of La-doped $SrPbO_3$ ceramics prepared by coprecipitation method. Mater. Lett. 2004. 58: 3536-3539.

[217] Gang, X.; Gaorong, H. The low temperature synthesis and characterization of $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$ powder by hydroxide coprecipitation in aqueous medium. Mater. Res. Bull. 2004. 39: 1909-1915.

[218] Xiang, P. H.; Zhong, N.; Dong, X. L.; Liang, R. H.; Yang, H.; Feng, C. D. Fabrication and dielectric properties of lanthanum modified lead zirconate titanate using coprecipitation powder coating. Mater. Lett. 2004. 58: 2675-2678.

[219] Drozd, V. A.; Gabovich, A. M.; Pekala, M.; Nedilko, S. A.; Gierlowski, P. Oxalate coprecipitation synthesis and transport properties of polycrystalline $Sr_{1-x}La_xPbO_{3-\delta}$ solid solutions. J. Alloy. Comp. 2004. 367: 246-250.

[220] Kao, C. F.; Jeng, C. L. Preparation and characterization of lanthanum nickel strontium oxides by combined coprecipitation and molten salt reactions. Ceram. Int. 2000. 26: 237-243.

[221] Patil, K. C.; Aruna, S. T.; Mimani, T. Combustion synthesis: An update. Current Opinion Solid State Mater. Sci. 2002. 6: 507-512.

[222] Patil, K. C.; Aruna, S. T.; Ekambaram, S. Combustion synthesis. Current Opinion Solid State Mater. Sci. 1997. 2: 158-165.

[223] Vadivel, M. A.; Navale, S. C.; Ravi, V. Preparation of nanocrystalline ferroelectric $BaBi_4Ti_4O_{15}$ by pechini method. Mater. Lett. 2006. 60: 1023-1025.

[224] Majid, A.; Tunney, J.; Argue, S.; Wang, D.; Post, M.; Margeson, J. Preparation of $SrFeO_{2.85}$ perovskite using a citric acid assisted pechini type method. J. Alloy. Comp. 2005. 398: 48-54.

[225] Lemos, F. C. D.; Melo, D. M. A.; Da Silva, J. E. C. Up conversion luminescence in $Er^{3+}/Yb^{3+}$ codoped $PbTiO_3$ perovskite obtained via pechini method. Mater. Res. Bull. 2005. 40: 187-192.

[226] Yang, Z.; Huang, Y.; Dong, B.; Li, H. L. Controlled synthesis of highly ordered $LaFeO_3$ nanowires using a citrate based sol-gel route. Mater. Res. Bull. 2006. 41: 274-281.

[227] Hong, N. T.; Calderón-Moreno, J. M.; Popa, M.; Crespo, D.; Hong, L. V.; Phuc, N. X. $LaNiO_3$ nanopowder prepared by an amorphous citrate route. J. Eur. Ceram. Soc. 2006. 26: 403-407.

[228] Nelis, D.; Calderón-Moreno, J. M.; Popa, M.; Van-Bael, M. K.; Mullens, J.; Van Poucke, L. C. Formation and micro-raman spectroscopic study of aurivilius and fluorite type $SrBi_2Nb_2O_9$ nanocrystallites obtained using an amorphous citrate route. J. Eur. Ceram. Soc. 2006. 26: 409-415.

[229] Weber, I. T.; Garel, M.; Bouquet, V.; Rousseau, A.; Viry, M. G.; Longo, E.; Perrin, A. Preparation of $KNbO_3$ thin films onto alumina substrates by polymeric precursor method. Thin Solid Films. 2005. 493: 139-145.

[230] Yang, W. D.; Chang, Y. H.; Huang, S. H. Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ materials via polymerizable complex process. J. Eur. Ceram. Soc. 2005. 25 : 3611-3618.

[231] Simoes, A. Z.; Ramirez, M. A.; Riccardi, C. S.; Ries, A.; Longo, E.; Varela, J. A. Influence of temperature on the dielectric and ferroelectric properties of bismuth titanate thin films obtained by the polymeric precursor method. Mater. Chem. Phys. 2005. 92: 373-378.

[232] Xu, Y.; Lu, P.; Huang, G.; Zeng, C. Synthesis of $LaMg_{1/2}Ti_{1/2}O_3$ via citric acid precursor. Mater. Chem. Phys. 2005. 92: 220-224.

[233] Gaikwad, S. P.; Pasricha, R.; Ravi, V. Preparation of nanocrystalline ferroelectric $CaBi_2Ta_2O_9$ by citrate gel method. Mater. Sci. Eng. B. 2005. 117: 159-161.

[234] Nelis, D.; Mondelaers, D.; Vanhoyland, G.; Hardy, A.; Van Werde, K.; Van den Rul, H.; Van Bael, M. K.; Mullens, J.; Van Poucke, L. C.; D'Haen, J. Synthesis of strontium bismuth niobate ($SrBi_2Nb_2O_9$) using an aqueous acetate citrate precursor gel: Thermal decomposition and phase formation. Thermochim. Acta. 2005. 426: 39-48.

[235] Dhage, R.; Khollam, Y. B.; Dhespande, S. B.; Potdar, H. S.; Ravi, V. Synthesis of bismuth titanate by citrate method. Mater. Res. Bull. 2004. 39: 1993-1998.

[236] Xu, Y.; Huang, G.; Long, H. Synthesis of lanthanum aluminate via the ethylene diamine tetra acetic acid gel route. Ceram. Int. 2003. 29: 837-840.

[237] Popa, M.; Frantti, J.; Kakihana, M. Characterization of $LaMeO_3$ (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method. Solid State Ionics. 2002. 154-155: 135-141.

[238] Fernández, J. D. G.; Araujo-Melo, D. M.; Zinner, L. B.; Salustiano, C. M.; Silva, Z. R.; Alves-Junior, C.; Da Costa, J. A. P.; Longo, E. Synthesis and characterization of neodymium nickelate powder produced from polymeric precursors. J. Alloy. Comp. 2002. 344: 157-160.

[239] González, A.; Martínez-Tamayo, E.; Beltrán-Porter, A.; Cortés-Corberán, V. Synthesis of high surface area perovskite catalysts by non-conventional routes. Catal. Today. 1997. 33: 361-369.

[240] Yang, W. D.; Huang, S. H.; Chang, Y. H. Microstructure, magnetoresistance and electrical properties of $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ films synthesized from citric acid and ethylene glycol. Thin Solid Films. 2005. 478: 42-48.

[241] Hirota, K.; Kunifusa, Y.; Yoshinaka, M.; Yamaguchi, O. Formation, sintering and electrical conductivity of $(Nd_{1-x}Ca_x)CrO_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) using citric acid as a gelling agent. Mater. Res. Bull. 2002. 37 (14): 2335-2344.

[242] Taguchi, H.; Ichiro, S.; Ura, M.; Nagao, M. Synthesis of $LaMnO_{3+\delta}$ by firing gels using citric acid. J. Solid State Chem. 1997. 129: 60-65.

[243] Zhou, L.; Huang, G.; Chen, X.; Xu, J.; Gong, S. Synthesis of $LaAlO_3$ via ethylene diamine tetra acetic acid precursor. Mater. Chem. Phys. 2004. 84: 33-36.

[244] Xu, Y.; Huang, G.; Long, H. Synthesis of lanthanum aluminate via the ethylene diamine tetra acetic acid gel route. Ceram. Int. 2003. 29: 837-840.

[245] Merino, N. A.; Barbero, B. P.; Ruíz, P.; Cadús, L. E. Synthesis, characterization, catalytic activity and structural stability of $LaCo_{1-y}Fe_yO_{3\pm\lambda}$ perovskite catalysts for combustion of ethanol and propane. J. Catal. 2006. 240: 245-257.

[246] Sinquin, G.; Petit, C.; Hindermann, J. P.; Kiennemann, A. Study of the formation of $LaMO_3$ (M = Co, Mn) perovskites by propionates precursors: Application to the catalytic destruction of chlorinated VOCs. Catal. Today. 2001. 70: 183-196.

[247] Xue, L.; Li, Q.; Zhang, Y.; Liu, R.; Zhen, X. Synthesis, sintering and characterization of PLZST perovskite prepared by a lactate precursor route. J. Eur. Ceram. Soc. 2006. 26: 323-329.

[248] Majid, A.; Tunney, J.; Argue, S.; Wang, D.; Post, M.; Margeson, J. Preparation of $SrFeO_{2.85}$ perovskite using a citric acid assisted pechini type method. J. Alloy. Comp. 2005. 398: 48-54.

[249] Takamura, H.; Enomoto, K.; Kamegawa, A.; Okada, M. Electrical conductivity of layered compounds in $SrO_2$-$La_2O_3$-$TiO_2$ systems prepared by the pechini process. Solid State Ionics. 2002. 154-155: 581-588.

[250] Kakihana, M.; Arima, M.; Yoshimura, M.; Ikeda, N.; Sugitani, Y. Synthesis of high surface area $LaMnO_{3+\delta}$ by a polymerizable complex method. J. Alloy. Comp. 1999. 283: 102-105.

[251] García-Jaca, J.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. Preparation of bismuth mixed oxides by thermal decomposition of metallorganic precursors. Mater. Res. Bull. 1998. 33 (6): 877-886.

[252] Shao, Z. P.; Yang, W. S.; Cong, Y.; Dong, H.; Tong, J. H.; Xiong, G. X. Investigation of the permeation behavior and stability of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x}$ perovskites. J. Membrane. Sci. 2000. 172: 177-179.

[253] Wang, D. Y.; Park, D. S.; Griffith, J.; Nowick, A. S. Oxygen ion conductivity and defect interactions in yttria doped ceria. Solid State Ionics. 1981. 2: 95-98.

[254] Sammes, N. M.; Tompsett, G. A.; Nafe, H.; Aldinger, F. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity. J. Eur. Ceram. Soc. 1999. 19: 1801-1803.

[255] Shuk, P.; Weimhofer, H. D.; Gush, U.; Gopel, W.; Greenblatt, M. Oxide ion conducting solid electrolytes based on $Bi_2O_3$. Solid State Ionics. 1996. 89: 179-196.

[256] Eguchi, K.; Setoguchi, T.; Inoue, T.; Arai, H. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. Solid State Ionics. 1992. 52: 165-172.

[257] Steele, B. C. H. Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{1-y/2}$ electrolyte for IT-SOFC operation at 500 ºC. Solid State Ionics. 2000. 129: 95-98.

[258] Steele, B. C. H. Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{1-y/2}$ electrolyte for IT-SOFC operation at 500 ºC. Solid State Ionics. 2000. 129: 95-98.

[259] Wachsman, E. D. A higher conductivity $Bi_2O_3$ based electrolyte. Solid State Ionics. 2002. 152-153: 657-660.

[260] Steele, B. C. H. Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{1-y/2}$ electrolyte for IT-SOFC Operation at 500 ºC. Solid State Ionics. 2000. 129: 95-98.

[261] Milliken, C.; Guruswamy, S. Properties and performance of cation doped ceria electrolyte material in solid oxide fuel cell application. J. Am. Ceram. Soc. 2002. 85: 2479-2481.

[262] Brown, M. S.; Sammes, N. M.; Mogensen, M. Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells SOFC-V. Aachen, Germany. 1997.

[263] Atkinson, A.; Ramos, T. M. Chemically induced stresses in ceramic. oxygen ion conducting membranes. Solid State Ionics. 2000. 129: 259-261.

[264] Haldane, M.; Etsell, T. Fabrication of composite SOFC anodes. J. Mater. Sci. Eng. B. 2005. 121: 120-125.

[265] Kharton, V. V.; Naumovich, E. N.; Vecher, A. A. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. I. $ZrO_2$ based ceramic materials. J Solid State Electrochem. 1999. 3: 61-81.

[266] Tuller, H. L.; Nowick, A. S. Doped ceria as a solid oxide electrolyte. J. Electrochem. Soc. 1975. 122: 255-259.

[267] Luebke, S.; Wiemhoefer, H. D. Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping. Solid State Ionics. 1999. 117: 229-243.

[268] Kharton, V. V.; Viskup, A. P.; Figueiredo, F. M.; Naumovich, E. N.; Yaremchenko, A. A.; Marques, F. M. B. Electron hole conduction in Pr-doped $Ce(Gd)O_{2-\delta}$ by faradaic efficiency and emf measurements. Electrochim Acta. 2001. 46: 2879-2889.

[269] Kharton, V. V.; Viskup, A. P.; Figueiredo, F. M.; Naumovich, E. N.; Shaulo, A. L.; Marques, F. M. B. Electrochemical properties of Pr-doped $Ce(Gd)O_{2-\delta}$. Mater, Lett. 2002. 53: 160-164.

[270] Kharton, V. V.; Marques, F. M. B. Mixed ionic electronic conductors: Effects of ceramic microstructure on transport properties. J. Solid State Mater. Sci. 2002. 6: 261-269.

[271] Tuller, H. L. Ionic conduction in nanocrystalline materials. Solid State Ionics. 2000. 131: 143-157.

[272] Kosacki, I.; Anderson, H. U. Microstructure property relationships in nanocrystalline oxide thin films. Ionics. 2000. 6: 294-311.

[273] Tschope, A.; Sommer, E.; Birringer, R. Grain size dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide. I. Experiments. Solid State Ionics. 2001. 139: 255-265.

[274] Boukamp, B. A. Equivalent circuit, report. University of Twente. Enschede. 1989.

[275] Kilner, J. A.; Steele, B. C. H. Nonstoichiometric oxides. New York D. C. Academic Press. 1981. pp. 233-235.

[276] Wagner, C. Proc. Int. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinetics, (CITCE). Butterworth, London. 1957. 7: 361-364.

[277] Wagner, C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals. Prog. Solid State Ch. 1975. 10: 3-16.

[278] Riess, I.; Gellings, P. J.; Bouwmeester, H. J. M. CRC Handbook of solid state electrochemistry. CRC Press. 1997. p. 223-268.

[279] Wagner, C. Proc. Int. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinetics, (CITCE). Butterworth, London. 1957. 7: 361-364.

[280] Wagner, C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals. Prog. Solid State Ch. 1975. 10: 3-16.

[281] Heyne, L.; Geller, S. Solid electrolytes. Springer, Berlín. 1977. pp. 169-221.

[282] Schmalzried, H. Solid state reactions. Press. Oxford. 1973. 34: 1093-1108.

[283] Riess, I.; Tannhauser, D. S.; Takahashi, T. High conductivity solid ionic conductors. World Scientific, Singapore. 1989. pp. 478-512.

[284] Maier, J. Z. Evaluation of electrochemical methods in solid state research and their generalization for defects with variable charges. Phys. Chem. 1984. 140: 191-194.

[285] Maier, J. Z. Conductivity enhancement in fluorides by grain boundary activation. Solid State Phenomena. 1994. 39-40: 235-238.

[286] Tsai, T.; Barnett, S. A. Oxygen transfer processes in (La,Sr)$MnO_3$/$Y_2O_3$ stabilized $ZrO_2$ cathodes: An impedance spectroscopy study. J. Electrochem. Soc. 1998. 145: 1696-1699.

[287] Dong, W. S.; Roh, H. S.; Jun, K. W.; Park, S. E.; Oh, Y. S. Methane reforming over Ni/Ce-$ZrO_2$ catalysts: Effect of nickel content. Appl. Catal. 2002. A226: 63-72.

[288] Bunluesin, T.; Gorte, R. J.; Graham, G. W. Studies of the water gas shift reaction on ceria supported Pt, Pd, and Rh: Implicatións for oxygen storage properties. Appl. Catal. B. Environ. 1998. 15: 107-114.

[289] Sharma, S.; Hilaire, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J.; Jen, H. W. Evidence for oxidation of ceria by $CO_2$. J. Catal. 2000. 190: 199-204.

[290] Ramirez-Cabrera, E.; Atkinson, A.; Chadwick, D. The influence of point defects on the resistance of ceria to carbon deposition in hydrocarbon catalysis. Solid State Ionics. 2000. 136: 825-831.

[291] Marina, O. A.; Mogensen, M. High temperature conversion of methane on a composite gadolinia doped ceria gold electrode. Appl. Catal. 1999. 189: 117-126.

[292] Trovarelli, A. Catalytic Properties of ceria and $CeO_2$ containing materials. Catal. Rev. Sci. Eng. 1996. 38: 439-441.

[293] Zhou, Y. C.; Rahaman, M. N. Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine $CeO_2$ powders. J. Mater. Res. 1993. 8: 1680-1683.

[294] Huang, W.; Shuk, P.; Greenblatt, M. Hydrothermal synthesis and properties of terbium or praseodymium doped $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ solid solutions. Solid State Ionics. 1998. 53: 113-115.

[295] Kilner, J. A.; Steele, B. C. H.; Sorensen, O. T. Nonstoichiometric oxides. New York. Academic Press. 1981. pp. 233-269.

[296] Lu, X.; Faguy, P. W.; Liu, M. Solid state ionic devices III. The Electrochemical Society Proceedings Series. Pennington, NJ. Academic Press. 2003. pp. 340.

[297] Ishihara, H; Matsuda, H.; Takita, Y. Doped $LaGaO_3$ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. J. Am. Chem. Soc. 1994. 116: 3801-3805.

[298] Feng, M.; Goodenough, J. B. A superior oxide-ion electrolyte. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1994. T31: 663-665.

[299] Huang, K. Q.; Tichy, R.; Goodenough, J. B. Superior perovskite oxide ion conductor; strontium and magnesium doped $LaGaO_3$. J. Am. Ceram. Soc. 1998. 81: 2565-2568.

[300] Perry, E. M.; Sever, M. J.; Barnett, S. A. Electrochemical performance of $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ composite cathodes. Solid State Ionics. 2002. 148: 27-31.

[301] Kharton, V. V.; Tsipis, E. V.; Marozau, I. P.; Viskup, A. P.; Frade, J. R.; Irvine, J. T. S. Mixed conductivity and electrochemical behavior of $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$. Solid State Ionics. 2007. 178: 101-113.

[302] Gorte, R. J.; Park, S.; Vohs, J. M.; Wang, C. Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. Adv. Mater. 2000. 12: 1465-1468.

[303] Park, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. Nature. 2000. 404: 265-269.

[304] McIntosh, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Impedance spectroscopy for the characterization of Cu-ceria-YSZ anodes for SOFC. Electrochim. Acta. 2002. 47: 3815-3820.

[305] Putna, E. S.; Stubenrauch, J.; Vohs, J. M.; Gorte, R. Ceria based anodes for the direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells. Langmuir. 1995. 11: 4832-4840.

[306] McIntosh, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Impedance spectroscopy for the characterization of Cu-ceria-YSZ anodes for SOFC. J. Electrochem. Soc. 2003. 150: A1305-A1309.

# CAPÍTULO 2

## CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 MÉTODO DE SÍNTESIS

La necesidad de desarrollar nuevos y/o mejores materiales para aplicaciones como electrodos en pilas de combustible de óxido sólido, plantea la búsqueda de nuevos métodos que permitan reacciones químicas eficientes entre los precursores a diferencia de lo que ocurre con los métodos convencionales de síntesis. En este sentido, la proyección del presente capítulo, está orientada a describir la fundamentación de la principal ruta de síntesis utilizada, así como la naturaleza de los reactivos de partida, preparación de los sólidos, procesamiento de los materiales y las técnicas de caracterización utilizadas [1-12].

**2.1.1 Polimerización-combustión.** Permite obtener polvos cerámicos altamente homogéneos y de elevada reactividad involucrando el desarrollo de una etapa de combustión a baja temperatura que hace uso de la energía calórica liberada por la reacción de oxidación reducción entre las especies citrato y nitrato (Ecuación 46), para generar los respectivos polvos o agregados cerámicos [13-15]. Esta técnica a diferencia de métodos como el hidrotérmico, plasma, láser o deposición química en fase de vapor, presenta ventajas con respecto al control estequiométrico y en la producción de partículas submicrométricas altamente activas en cortos periodos de tiempo.

$$(NO_3)^- + C_6H_{18}O_7 \rightarrow CO_2 + N_2 + H_2O + \text{Óxidos} \qquad (46)$$

**2.1.2 Reactivos de partida.** Para la síntesis de los óxidos tipo perovskita, se utilizaron los correspondientes nitratos de los cationes en disolución: $La(NO_3)_3$ $3H_2O$ 99,9%, $Sr(NO_3)_2$ 99,8%, $Cr(NO_3)_3$ $9H_2O$ 99,9%, $Fe(NO_3)_3$ $9H_2O$ 99,9%, y ácido cítrico monohidratado 99,99%, todos de la casa Merck, que se disolvieron en agua desionizada (Milli-Q system: resistivity 18,2 MΩ cm, TOC < 10 mg $L^{-1}$), ajustándolos a una concentración final de 1,0 M. Las concentraciones de las disoluciones se determinaron según los siguientes protocolos [16]:

El título de la disolución de lantano, se comprobó mediante valoración con EDTA disódico en presencia de naranja de xilenol como indicador, para lo cual se tomaron 5,00 mL de la disolución

inicial y se llevaron a un balón aforado de 100 mL, para obtener una disolución de concentración 0,05 M, de la cual, se tomaron 5,00 mL y se diluyeron con agua hasta unos 100 mL. El pH de esta muestra se ajustó con acetato sódico hasta un pH de 6,0 y se agregó 50 mg del indicador de naranja de xilenol, valorándose con una disolución de EDTA 0,1 M Merck hasta la aparición de una coloración amarilla limpia. Esta determinación se realizó 20 veces con el fin de asegurar la adecuada concentración del catión lantánido.

La determinación del catión estroncio, se realizó de igual forma que en el caso anterior, tomando 5,00 mL de la disolución de estroncio y llevándolos a un balón aforado de 100 mL, para obtener una concentración 0,05 M, de la cual, se tomaron 10 mL y se mezclaron con 10 mL de etanol absoluto, 10 mL de una disolución concentrada de amoníaco y 0,5 mL de púrpura de ftaleína. El sistema se valoró con EDTA 0,1 M, hasta viraje pronunciado de violeta a verde y la determinación se realizó 20 veces.

La estandarización del catión cromo, se realizó mediante absorción atómica en un equipo F-AAS Analytik Jena novAA 350; los análisis se desarrollaron en 10 muestras y los resultados promedio sirvieron para confirmar el título de la disolución; de igual forma, el catión hierro fue cuantificado con esta técnica siguiendo el mismo protocolo establecido para el catión cromo.

Para la síntesis de los diferentes óxidos de cerio, se utilizó el correspondiente nitrato de cerio $Ce(NO_3)_3$ $6H_2O$ 99,9% Merck, el cual se disolvió en agua desionizada (Milli-Q system: resistivity 18,2 MΩ cm, TOC < 10 mg $L^{-1}$), ajustándolo a una concentración final de 1,0 M, mientras que los nitratos de las tierras raras fueron obtenidos por tratamiento de los respectivos óxidos $Ln_2O_3$ 99,9% Metall Rare Earth Limited, con ácido nítrico 68%, en caliente, para llevarlos a una concentración 0,125 M. La concentración de la disolución del catión cerio, se comprobó mediante repetidas valoraciones (20 veces) con EDTA disódico, para este propósito, se tomaron 5,00 mL de la disolución patrón y se diluyeron con agua desionizada hasta un volumen de 250 mL en un balón aforado, para obtener una disolución 0,02 M; a partir de la cual se tomó una alícuota de 5,00 mL y se le agregaron 5,00 mL de ácido sulfuroso, la mezcla se calentó en baño maría hasta la decoloración del ácido sulfuroso presente. Luego, se agregaron 5,00 mL de EDTA 0,1 M, se neutralizó con una disolución amoniacal y finalmente se incorporaron 0,5 mL del

indicador 1-(2-piridil-azo)-2-naftol (PAN). El exceso de EDTA, se valoró con una disolución 0,1 M de sulfato de zinc hasta viraje de rojo a violeta.

Para la determinación de las concentraciones de los cationes lantánidos, se utilizó el protocolo de determinación gravimétrica, precipitando los respectivos nitratos formados en forma de óxidos hidratados ($R_2O_3$). De esta forma, se tomaron en todos los casos alícuotas de 5,00 mL de cada disolución, las cuales se acidificaron con ácido nítrico concentrado para favorecer la presencia mayoritaria de los cationes en estado de oxidación 3+, y se procedió a adicionar bajo calentamiento continuo a baño maría 5,0 mL de una disolución de amoníaco, formando un precipitado ligeramente denso que se lavó en repetidas ocasiones con nitrato de amonio, para estabilizar el hidróxido formado; posteriormente, el sólido se filtró a través de un papel cuantitativo libre de cenizas con un espesor de 0,195 mm y un diámetro de poro de 20 a 25 μm, el cual, una vez terminada la etapa de filtración se secó y se calcinó a 900 ºC en un crisol de platino por un periodo de 2 horas hasta peso constante. Cada catión se evaluó por separado realizando un total de cinco determinaciones por cada uno.

**2.1.3 Preparación de los sólidos.** Con el fin de evaluar la mejor composición que será objeto de estudio en la prueba catalítica final, se sintetizaron 11 muestras de cromoferrita de lantano y estroncio, variando sistemáticamente las proporciones de los cationes cromo y hierro en la posición B de la estructura en valores de 10 mol %, evolucionando desde la cromita de lantano y estroncio ($La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$) hasta la respectiva ferrita de lantano y estroncio ($La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$). Para este propósito, se utilizaron las disoluciones de nitratos, previamente valoradas de los cationes $La^{3+}$, $Sr^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Fe^{3+}$ y ácido cítrico, que se dosificaron en reactores de vidrio dotados con agitación magnética (150 rpm), control de temperatura y se pusieron en reflujo a 80 ºC, durante dos horas (Figura 12). El orden de adición de los cationes, se estableció de acuerdo a las correspondientes constantes de hidrólisis con el fin de asegurar una disolución completa de todas las especies, asegurando un contenido total de 0,01 moles de iones metálicos en todos los casos conforme a los protocolos establecidos por Gómez y Valencia [17, 18]. Al cabo de 10 minutos, se adicionó la disolución de ácido cítrico 2,0 M en una proporción molar 1,5:1 con relación al contenido total de iones metálicos, estableciendo un pH inicial de 1,50, dando continuidad al reflujo por 30 minutos más, después de lo cual se fijó el pH del medio en 3,0 mediante una

disolución concentrada de amoníaco. De esta forma, la concentración final de cada catión en el medio de reacción acuoso se estableció de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 10.

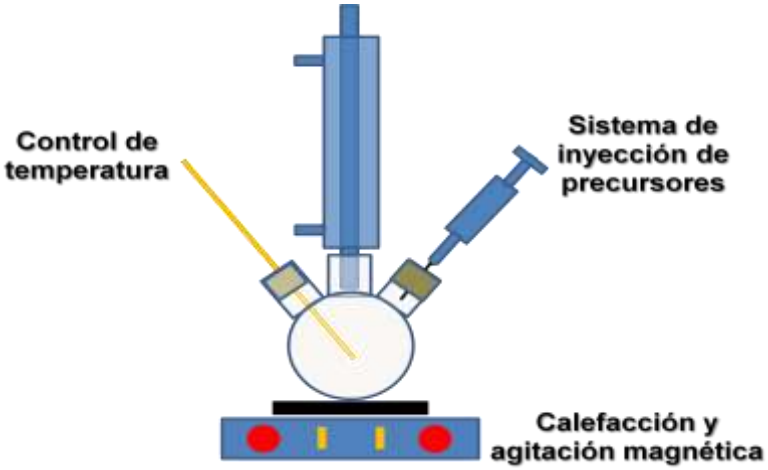



**Figura 12.** Sistema de reflujo empleado para la síntesis de los materiales LaSrCrFeO y $Ce_{1-x}Ln_xO_2$.

**Tabla 10.** Composiciones trabajadas en la síntesis del sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, con las correspondientes concentraciones molares de los cationes componentes en disolución acuosa, pH del medio de reacción y volumen final de la mezcla.

| **Muestra** | **Composición** | **[$La^{3+}$] (M)** | **[$Sr^{2+}$] (M)** | **[$Cr^{3+}$] (M)** | **[$Fe^{3+}$] (M)** | **pH** | **Vol. final (mL)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LSC0 | $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$ | 0,200 | 0,050 | 0,250 | 0,000 | 3,00 | 20,0 |
| LSCF1 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ | 0,200 | 0,050 | 0,225 | 0,025 | 3,00 | 20,0 |
| LSCF2 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ | 0,200 | 0,050 | 0,200 | 0,050 | 3,00 | 20,0 |
| LSCF3 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ | 0,200 | 0,050 | 0,175 | 0,075 | 3,00 | 20,0 |
| LSCF4 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ | 0,200 | 0,050 | 0,150 | 0,100 | 3,00 | 20,0 |
| LSCF5 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_3$ | 0,200 | 0,050 | 0,125 | 0,125 | 3,00 | 20,0 |
| LSCF6 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,4}Fe_{0,6}O_3$ | 0,200 | 0,050 | 0,100 | 0,150 | 3,00 | 20,0 |
| LSCF7 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ | 0,200 | 0,050 | 0,075 | 0,175 | 3,00 | 20,0 |
| LSCF8 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ | 0,200 | 0,050 | 0,050 | 0,200 | 3,00 | 20,0 |
| LSCF9 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,1}Fe_{0,9}O_3$ | 0,200 | 0,050 | 0,025 | 0,225 | 3,00 | 20,0 |
| LSF | $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ | 0,200 | 0,050 | 0,000 | 0,250 | 3,00 | 20,0 |

Para la síntesis de las correspondientes fluoritas de cerio modificadas con lantánidos, se utilizaron las disoluciones de los respectivos nitratos de cerio $Ce^{3+}$ y de los lantánidos $Ln^{3+}$, previamente

valoradas, junto con ácido cítrico; cada sistema, se sintetizó dosificando los correspondientes nitratos en reactores de vidrio dotados con agitación magnética (150 rpm), control de temperatura y reflujo a 80 ºC durante dos horas (Figura 12). El orden de adición de los cationes, se estableció de acuerdo a las correspondientes constantes de hidrólisis con el fin de asegurar una disolución completa de todas las especies, asegurando un contenido total de 0,01 moles de iones metálicos en todos los casos. De esta forma, la concentración final de cada catión en el medio de reacción acuoso se estableció de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 11, donde se indican un total de diecinueve muestras, incluyendo una composición referencia de óxido de cerio sin adición de lantánido.

**Tabla 11.** Composiciones trabajadas en la síntesis del sistema $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, con las correspondientes concentraciones molares de los cationes componentes en disolución acuosa, pH del medio de reacción y volumen final de la mezcla.

| Muestra | Composición | $[Ce^{3+}]$ M | $[Ln^{3+}]$ M | pH | Vol. final (mL) |
|---|---|---|---|---|---|
| CeO0 | $CeO_2$ | 0,601 | -- | 4,00 | 24,95 |
| NDC5 | $Ce_{0,95}Nd_{0,05}O_2$ | 0,450 | 0,023 | 4,00 | 27,94 |
| NDC10 | $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_2$ | 0,367 | 0,040 | 4,00 | 32,61 |
| NDC15 | $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_2$ | 0,303 | 0,053 | 4,00 | 37,28 |
| SDC5 | $Ce_{0,95}Sm_{0,05}O_2$ | 0,450 | 0,023 | 4,00 | 27,94 |
| SDC10 | $Ce_{0,90}Sm_{0,10}O_2$ | 0,367 | 0,040 | 4,00 | 32,61 |
| SDC15 | $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_2$ | 0,303 | 0,053 | 4,00 | 37,28 |
| EDC5 | $Ce_{0,95}Eu_{0,05}O_2$ | 0,450 | 0,023 | 4,00 | 27,94 |
| EDC10 | $Ce_{0,90}Eu_{0,10}O_2$ | 0,367 | 0,040 | 4,00 | 32,61 |
| EDC15 | $Ce_{0,85}Eu_{0,15}O_2$ | 0,303 | 0,053 | 4,00 | 37,28 |
| GDC5 | $Ce_{0,95}Gd_{0,05}O_2$ | 0,450 | 0,023 | 4,00 | 27,94 |
| GDC10 | $Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_2$ | 0,367 | 0,040 | 4,00 | 32,61 |
| GDC15 | $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_2$ | 0,303 | 0,053 | 4,00 | 37,28 |
| DDC5 | $Ce_{0,95}Dy_{0,05}O_2$ | 0,450 | 0,023 | 4,00 | 27,94 |
| DDC10 | $Ce_{0,90}Dy_{0,10}O_2$ | 0,367 | 0,040 | 4,00 | 32,61 |
| DDC15 | $Ce_{0,85}Dy_{0,15}O_2$ | 0,303 | 0,053 | 4,00 | 37,28 |
| HDC5 | $Ce_{0,95}Ho_{0,05}O_2$ | 0,450 | 0,023 | 4,00 | 27,94 |
| HDC10 | $Ce_{0,90}Ho_{0,10}O_2$ | 0,367 | 0,040 | 4,00 | 32,61 |
| HDC15 | $Ce_{0,85}Ho_{0,15}O_2$ | 0,303 | 0,053 | 4,00 | 37,28 |

Una vez dosificados cada uno de los cationes tanto en el sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ como en el $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, se procedió a ajustar el pH del medio de reacción en ambos casos, mediante la

adición lenta y controlada de una disolución concentrada de amoníaco, para promover la formación preferente de los compuestos de coordinación tipo citrato y evitar potenciales reacciones de hidrólisis ó precipitación. En cada caso, el ajuste del pH se realizó conforme el modelamiento en medio acuoso, realizado mediante el programa Hydra-Medusa. Luego de este ajuste, cada sistema permaneció en reflujo por un periodo de 2 horas, al cabo del cual cada uno de los soles resultantes se calentó a 120 ºC durante 24 horas, para obtener los correspondientes precursores sólidos, a manera de espumas, que sirvieron de base para la primera etapa de caracterización según lo indica el siguiente diagrama:

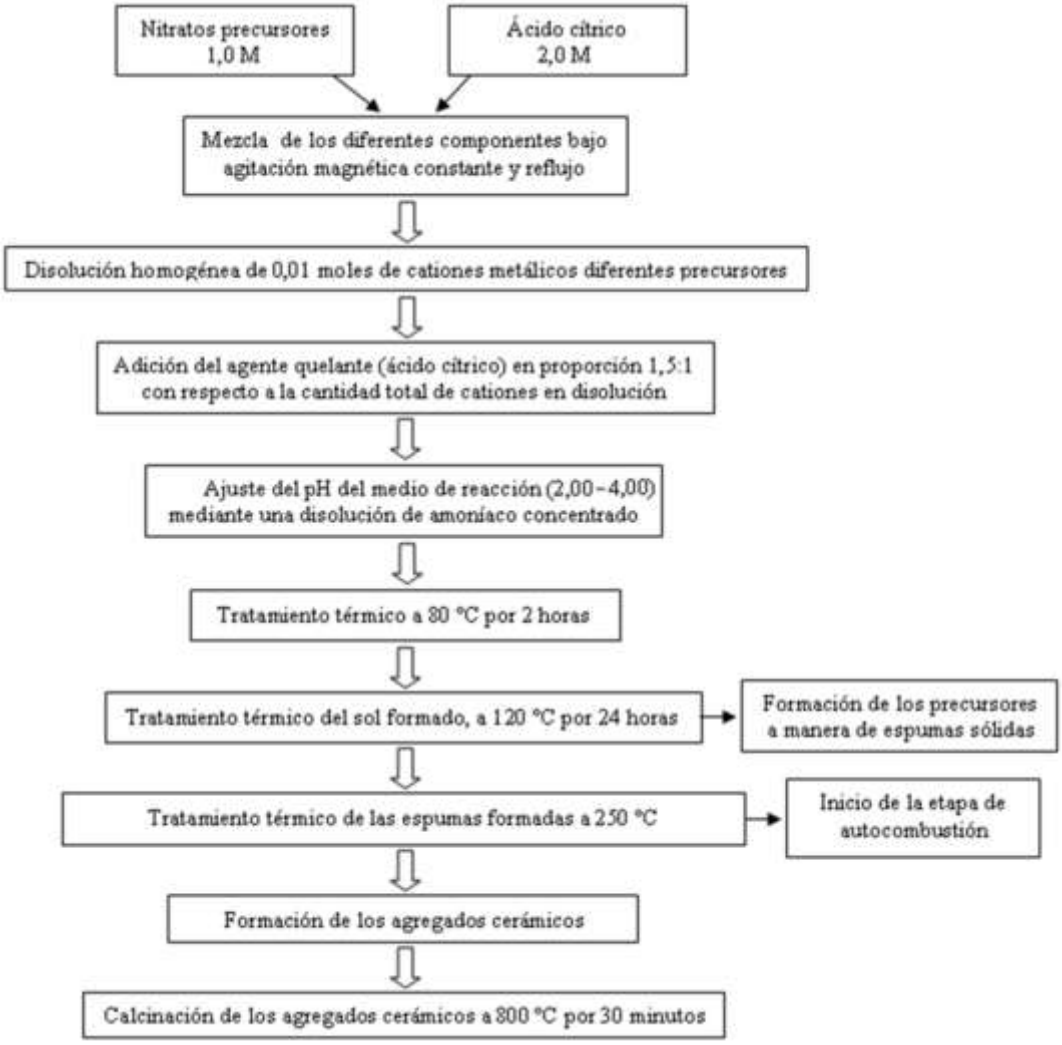



**Figura 13.** Diagrama de flujo del método de polimerización-combustión con ácido cítrico para la síntesis de los óxidos de LaSrCrFeO y $Ce_{1-x}Ln_xO_2$.

## 2.2 PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES

Los precursores sólidos obtenidos a manera de espuma, fueron tratados en diferentes etapas térmicas que aseguraron la consolidación de las fases cristalinas buscadas. Dichos tratamientos se aplicaron a todos los materiales por igual con el fin de mantener la homogeneidad en cada uno de ellos.

**2.2.1 Tratamientos térmicos.** Los precursores (tipo perovskita y tipo fluorita), obtenidos en la etapa inicial del proceso de síntesis, fueron tratados a 250 °C por un periodo de 10 minutos hasta el inicio del proceso de autocombustión. En dicha etapa, la temperatura de la reacción, fue seguida mediante la incorporación de una termocupla que registró temperaturas máximas de 850 ºC en el caso de los precursores tipo perovskita y de 930 ºC para los precursores tipo fluorita; esto permitió la obtención de un conglomerado de polvos cerámicos de color verde oscuro en las muestras ricas en cromo y color marrón en las composiciones ricas en hierro. Por el contrario los polvos cerámicos obtenidos por autocombustión de los precursores tipo fluorita, mostraron una coloración amarilla clara, que no cambió en ninguno de los precursores obtenidos. Una vez finalizada esta etapa, se obtuvieron polvos cerámicos con presencia de pequeñas cantidades de carbón, estos se molturaron y colocaron en crisoles de alúmina a 800 ºC, durante 30 min, para eliminar los residuos carbonosos remanentes de la etapa de combustión y finalmente cada uno de los sólidos se tamizó a malla 100 U.S. estándar.

**2.2.2 Molienda y tamizado.** Una vez obtenidos los respectivos sólidos cerámicos, estos se molturaron en medio no acuoso, usando acetona como medio dispersante en un mortero de ágata, hasta la obtención de una pasta homogénea, la cual se trató en una estufa a 50 ºC con el fin de eliminar el solvente. El material resultante de esta etapa, se tamizó a malla 200 U.S. estándar y los sólidos se guardaron en un desecador con humedad controlada (20%).

## 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los materiales sintetizados en la presente investigación fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas analíticas:

**Espectroscopía infrarroja FT-IR.** La espectroscopía infrarroja es ampliamente usada en investigación y en la industria como una confiable herramienta para realizar mediciones de control de calidad y análisis dinámicos en una amplia variedad de muestras principalmente de carácter orgánico. De esta forma, para el análisis de los precursores obtenidos en el presente trabajo, se empleó un equipo *Perkin-Elmer* FTIR-1000, para confirmar la presencia y formación de especies tipo citrato [19]. Para este propósito, las muestras se prepararon molturando 10,0 mg de cada precursor con bromuro de potasio purificado KBr Merck 99,99%, conformando una mezcla sólida homogénea al 1%, que se dispuso en un pastillador de acero y se comprimió a 1 Ton de presión por 30 segundos para obtener una delgada pastilla (0,5 mm) translucida que permitió realizar la medición. Los resultados obtenidos, fueron analizados mediante la comparación entre los espectros de absorbancia obtenidos y los reportados en las bases de datos del programa OMNIC32® y SDBS (Spectral database for organic compounds).

**Análisis térmico diferencial (ATD) y térmico gravimétrico (ATG).** La medida de la relación de cambio de peso y cambio de calor en función de la temperatura (ATG-ATD), se realizó en un equipo simultáneo TG-STDA Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600, bajo condiciones de flujo de aire a 50 mL $min^{-1}$, en crisoles de platino, con una velocidad de calentamiento de 5 ºC $min^{-1}$, en el intervalo de 25 hasta 1000 ºC, lo cual permitió evaluar las temperaturas óptimas para la consolidación de las fases cristalinas buscadas [20, 21].

**Difracción de rayos X en polvo (DRX).** La formación de las fases, la pureza y la morfología de los diferentes sólidos se determinó por difracción de rayos X, en un equipo PANalytical X'pert PRO-MPD, dotado con un detector Ultra fast X'Celerator en disposición Bragg-Brentano, usando la radiación Cu $K_\alpha$ ($\lambda$ = 1,54186 Å) entre 10 y 90°, con pasos de 0,02° e irradiaciones de 40,80 segundos por paso. Las medidas se desarrollaron con un voltaje de 40 kV y una corriente de 20 mA. La posterior búsqueda realizada por el programa X'Pert® High-Score en las bases de datos de la ICCD sin suavizado de los datos, con el fin de evitar la pérdida de señales de baja intensidad permitió realizar el refinamiento, la indexación y la simulación de las estructuras a través de los programas Cellref3.0® y Rietveld® respectivamente, estableciendo la efectividad en la conformación de las fases cristalinas. La estimación del tamaño del cristalito se hizo

utilizando las señales de difracción de mayor intensidad, mediante la ecuación de Debye-Scherrer tomando el valor de ancho medio de pico ajustado mediante una función lorentziana y empleando una constante de 0,89 como referencia [22].

**Microscopía electrónica de barrido (MEB).** El microscopio electrónico de barrido emplea dos tipos de electrones: secundarios y retrodispersados; los primeros, sirven para obtener una imagen de la apariencia tridimensional de la muestra, mientras que los segundos revelan las diferencias en la composición química. El análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), se realizó a través de un microscopio LEO 440 (Leica-Zeis), dotado con un cañón de electrones y un espectrómetro que mide la dispersión de energías de rayos X, ubicado en los Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I. Las imágenes se obtuvieron con una distancia del foco de 10 a 25 mm, un voltaje de aceleración de 20 kV y una intensidad de sonda de 100-200 pA, tiempo de medida de 100 segundos y velocidad de recuento de 1,2 *k*cps. Las muestras se colocaron sobre un adhesivo de grafito adherido a un porta-objetos de aluminio y se sombrearon con platino para obtener un mejor contraste en las imágenes.

**Microscopía electrónica de transmisión (MET).** El análisis microscópico de transmisión, se realizó en un equipo JEOL 2100 dotado con un cañón termoiónico de $LaB_6$ operado con un voltaje de aceleración de 200 kV, dotado con un sistema CCD de adquisición de imágenes, perteneciente a los Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I. Para el análisis de las muestras, estas se molturaron hasta la obtención de finos polvos, que se tamizaron a malla 200 U.S. estándar y se dispersaron en un tubo de ensayo con 5,0 mL de acetona; cada tubo, se colocó en ultrasonido por un periodo de 30 min, al cabo de los cuales se tomó una alícuota de 1,0 mL de la parte superior de cada tubo y se diluyó nuevamente hasta 5,0 mL con acetona, dejando nuevamente en ultrasonido por un periodo de 5 min más; finalmente, a cada rejilla de cobre se le adicionó una gota de cada tubo y se dejó secar a 45 ºC por una hora.

**Fluorescencia de rayos X (FRX).** La fluorescencia de rayos X, es un técnica espectrométrica, que permite conocer la composición química de una muestra, analizando la emisión de rayos X de los diferentes elementos presentes en ella. Este análisis se desarrolló en un espectrómetro

secuencial de rayos X por dispersión de longitudes de onda S4 Pioneer Bruker, perteneciente a los Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I.

**Reducción a temperatura programada (RTP-$H_2$).** Esta es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de $H_2$ sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas. En el presente trabajo el instrumento utilizado para llevar a cabo estos experimentos, fue un equipo Chembet 300 (Quantachrome) dotado con un detector de conductividad térmica (TCD). Para este fin, se colocaron 50,0 mg de cada muestra en un tubo de cuarzo en "U" y se desgasificaron a 400 ºC durante 1 hora con un flujo de argón, manteniendo constante esta temperatura durante 30 min. Luego, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se estabilizaron en un flujo de argón e hidrógeno (99,998% de pureza, 90/10 relación volumétrica). La temperatura y las señales del detector de conductividad térmica fueron continuamente registradas durante el calentamiento a 5 ºC $min^{-1}$, desde 25 hasta 1000 ºC, para obtener los correspondientes perfiles, que fueron analizados mediante el programa SigmaPlot10.0®.

**Espectroscopía de impedancias (EI).** En orden a determinar la microestructura eléctrica de los materiales, se obtuvieron datos de frecuencia variable, mediante la caracterización por espectroscopía de impedancias en un analizador Agilent 4294A, en el rango de frecuencias de 40 Hz a 13 MHz, con una amplitud AC de 0,1 voltios, a temperatura ambiente con el fin de realizar un tamizaje de las muestras más representativas. Para obtener la medición de frecuencia fija en el rango seleccionado, se utilizó un analizador LCR QuadTech 1920, obteniendo resultados a manera de gráficas de impedancia tipo Nyquist. Para esto, se prepararon pastillas de 0,0600 g del sólido finamente molido, utilizando una presión isostática (al vacío) de 1,0 Ton, en un pastillador Perkin-Elmer®, por un periodo de 60 segundos. Las pastillas así obtenidas se pulieron con ayuda de papel abrasivo SiC 400, con el fin de proporcionar una superficie homogénea para el proceso de electrodación; ajustando, el espesor de la pastilla a 0,500 mm. Las caras de la pastilla se recubrieron con ayuda de una tinta de platino (Engelhart Clal product: Ink Platinum 6082), la cual se depositó mediante tratamiento térmico por 1 hora a 900 ºC empleando una rampa de calentamiento de 5 ºC $min^{-1}$, para proporcionar una superficie adecuada de contacto; finalmente,

los datos derivados de este análisis, se corrigieron por la geometría global de las pastillas y de la celda de referencia conforme lo reportado por West y colaboradores [23-26].

## 2.4 TRATAMIENTO DE DATOS

Con el propósito de realizar una selección adecuada de los sólidos más promisorios para una potencial aplicabilidad de los materiales sintetizados, se efectuaron diferentes etapas de caracterización, que permitieron seleccionar de forma sistemática, aquellos materiales que desde el punto de vista de una técnica en particular contribuyeran a los resultados buscados en la presente investigación; de esta forma, se propuso realizar tres etapas de selección que comprenden las siguientes técnicas analíticas:

1. Caracterización de los precursores y materiales obtenidos mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR), análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD), difracción de rayos X en polvo (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS). Los materiales que desde el punto de vista de la composición, comportamiento térmico y estructura cristalina, fueron los más convenientes para cumplir con los objetivos propuestos, se seleccionaron para proseguir a una etapa de caracterización más exigente.

2. La posterior caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), fluorescencia de rayos X (FRX) y análisis de reducción con hidrógeno (RTP-$H_2$), permitió seleccionar aquellos materiales que fueron los más destacados.

3. La etapa final comprendió la evaluación de la microestructura eléctrica del material, mediante la espectroscopía de impedancias (EI), permitiendo identificar el mejor material tanto en la serie de las perovskitas, como en la serie de las fluoritas, que ofreciera los mejores niveles de conductividad. Dicho proceso de selección determinó los materiales del compósito que fue objeto de la prueba catalítica final; para cumplir este objetivo, se realizó una mezcla mecánica de los dos materiales en proporción másica 1:1, mediante

ultrasonido, en medio no acuoso de *n*-pentano, para favorecer la adecuada dispersión de los sólidos de LaSrCrFeO y $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, según lo indica el diagrama de la Figura 14.

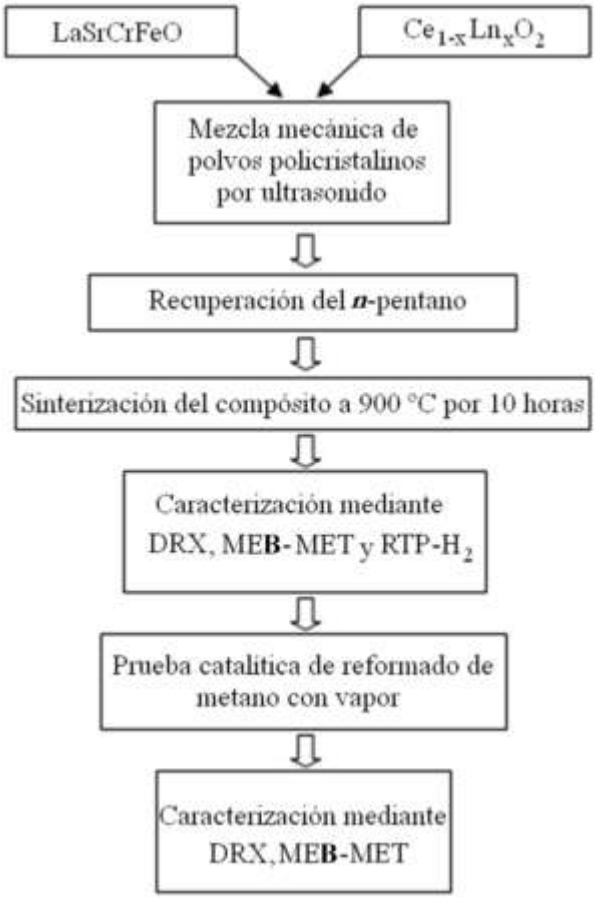



**Figura 14.** Diagrama de flujo para la obtención del compósito LaSrCrFe-$Ce_{1-x}Ln_xO_2$ y métodos de caracterización antes y después de la prueba catalítica.

La eliminación del *n*-pentano utilizado en la mezcla mecánica, se realizó mediante tratamiento térmico del sólido a 50 ºC, mientras la caracterización del mismo, se hizo mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), análisis de reducción (RTP-$H_2$), microscopía electrónica de barrido y de transmisión (MEB-MET). La prueba de reformado de metano con vapor, se efectuó en un reactor de cuarzo acondicionado para este fin, después de la cual el sólido se caracterizó nuevamente para comprobar la potencial formación de especies carbonáceas y verificar la estabilidad estructural del sistema después de 10 y 20 horas de funcionamiento, mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

## 2.5 ENSAYOS CATALÍTICOS

Para este propósito, se diseñó un equipo que permite incorporar vapor de agua a presión constante (187,54 mmHg), mediante un saturador en fase gaseosa y el uso de un gas de arrastre (Ar 99,9%) que se modulaba utilizando un controlador de flujo másico Brooks 5850E. El vapor generado en el saturador a 65 ºC, fue conducido mediante una tubería en acero, dotada con un sistema de calefacción a 70 ºC, hacia un mezclador de 25,0 mL de capacidad, donde se une con la línea el flujo de la mezcla de metano-argón AGA-FANO ($CH_4$:Ar 10:90 v/v) también dosificada mediante un controlador de flujo másico Brooks 5850E. La mezcla de reacción se inyectó a un reactor de cuarzo en forma de "U" (6 mm de diámetro interno), dispuesto en forma vertical dentro de un horno tubular. El catalizador se apoyó en un lecho inerte de carburo de silicio, que permitió el establecimiento de un flujo turbulento pero controlado de los gases de purga y reacción. Para todas las pruebas, se utilizaron 100 mg de catalizador en forma no reducida; mientras tanto, la temperatura se controló por medio de dos termocuplas ubicadas en la parte media del horno y una interna al nivel del lecho catalítico. La limpieza del sistema, se hizo elevando la temperatura desde 100 hasta 900 ºC y utilizando una rampa de calentamiento de 5 ºC $min^{-1}$, permaneciendo bajo estas condiciones durante 2 horas; después de las cuales el sistema se enfrió hasta temperatura ambiente y se purgó con un flujo de argón durante 1 hora, verificando periódicamente que en el cromatógrafo no existiera la presencia de señales asociadas con posibles interferencias. Posteriormente, se inyectó la mezcla de reacción ($CH_4/H_2O/Ar$ = 8:24:68 mL $min^{-1}$), acondicionada para un flujo total de 65 mL $min^{-1}$ y se elevó la temperatura desde 100 hasta 900 ºC, registrando los datos de conversión de metano, en cada punto un total de 10 veces, a la presión atmosférica local.

Luego de la reacción, el catalizador fue removido y guardado para las posteriores pruebas de caracterización; los productos de reacción, se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 5890 series II, dotado con un detector TCD y una columna empacada HAYESEP Q de 5,5 metros de longitud. Para la inyección de los productos al cromatógrafo de gases, se utilizó un juego de válvulas de 6 vías con un "bucle" de 500 μL de volumen, los productos obtenidos ($H_2$, CO, $CO_2$, $CH_4$), se cuantificaron por comparación, con una mezcla certificada *Linde* de $H_2$, $CH_4$, CO y

$CO_2$, al igual que con la respectiva curva de calibración. En la Figura 15, se muestra el esquema del montaje usado para la reacción del reformado de metano con vapor.

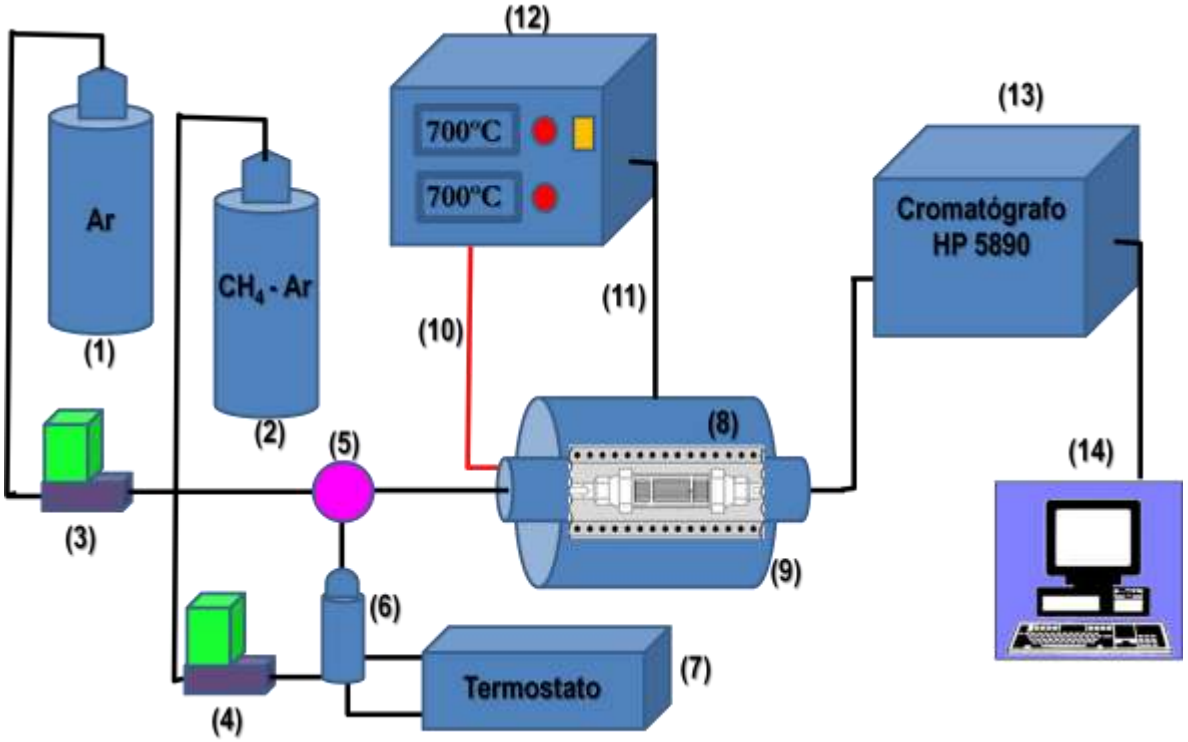



**Figura 15. a.** Esquema del montaje para la reacción de reformado de metano con vapor. (1) y (2) gases de reacción ($CH_4$:Ar = 10:90 y Ar 99,9%); (3) y (4) controladores de flujo másico; (5) mezclador; (6) saturador; (7) termostato; (8) reactor de cuarzo en "U"; (9) horno tubular; (10) y (11) termocuplas interna y externa respectivamente; (12) controlador de temperatura; (13) cromatógrafo de gases y (14) sistema de recolección de datos.

Las expresiones de reactividad catalítica, en términos de la conversión de metano (*X*), al igual que las selectividades (*S*) hacia el $H_2$, CO y la relación de gas de síntesis obtenida fueron derivadas mediante el uso de las siguientes expresiones [27]:

$$X_{CH_4} = \frac{n_{i,\,CH_4} - n_{D,\,CH_4}}{n_{i,\,CH_4}} \times 100 \qquad (47)$$

$$S_{CO} = \frac{n_{D,\,CO}}{\Delta n_{CH_4}} \times 100 \qquad (48)$$

$$S_{H_2} = \frac{n_{D,\,H_2}}{3 \times \Delta n_{CH_4}} \times 100 \qquad (49)$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{n_{D,\,H_2}}{n_{D,\,CO}} \qquad (50)$$

Donde, la respectiva correspondencia de cada uno de los símbolos utilizados se encuentra especificada en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Correspondencia de cada uno de los símbolos utilizados en las ecuaciones 48, 49, 50, 51 y 52.

| | |
|---|---|
| $X_{CH4}$ | Conversión de $CH_4$ |
| $S_{CO}$, $S_{H2}$ | Selectividad hacia el CO y $H_2$ |
| $H_2/CO$ | Relación de gas de síntesis obtenida |
| $n_{i,\,CH4}$ | Moles iniciales de metano |
| $n_{D,\,CH4}$; $n_{D,\,CO}$; $n_{D,\,H2}$ | Moles de metano, monóxido e hidrógeno detectadas a la salida reactor |
| $\Delta n_{CH4} = n_{i,\,CH4} - n_{D,\,CH4}$ | Moles de metano que reaccionaron = moles iniciales – moles a la salida |
| $A_R$ | Área del pico del compuesto ***i*** en la calibración |
| $A_C$ | Área del pico del compuesto ***i*** después de la reacción |
| $n_C$ | Moles del compuesto ***i*** en la calibración |
| $n_{\boldsymbol{i}}$ | Moles del compuesto ***i*** en cualquier instante t |

Finalmente, las ecuaciones descritas, están en términos del número de moles de cada constituyente de la mezcla gaseosa después de la reacción [24-28]. Así, el número de moles para un constituyente ***i*** en cualquier instante de tiempo puede expresarse como:

$$n_i = \frac{A_R}{A_C} \times n_c \qquad (51)$$

## 2.6 BIBLIOGRAFÍA


[1] Priyatham, T.; Bauri, R. Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni-YSZ cermet anode for SOFC. Mater. Charact. 2010. 61: 54-58.

[2] Raj, E: S.; Irvine, J. T. S. Synthesis and characterization of $(Pr_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ as anode for SOFC´s. Solid State Ionics. 2010. 180: 1683-1689.

[3] Lee, J. J.; Moon, H.; Park, H. G.; Yoon, D. I.; Hyun, S. H. Applications of nano-composite materials for improving the performance of anode supported electrolytes of SOFC´s. Int. J. Hydrogen. Energ. 2010. 35: 738-744.

[4] Kao, W. X.; Lee, M. C.; Lin, T. N.; Wang, C. H.; Chang, Y. C. Fabrication and characterization of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ gadolinia doped ceria cathode for an anode supported solid oxide fuel cell. J. Power Sources. 2010. 195: 2220-2223.

[5] Knapp, M. C.; Woodward, P. M. A site cation ordering in AA'BB'$O_6$ perovskites. J. Solid State Chem. 2006. 179: 1076-1085.

[6] Takahashi, J.; Fujii, T.; Shimada, S.; Kodaira, K. Changes in ordered structure and dielectric properties with the A site and B site cation ratios of complex perovskites $(Sr_{1-x}Ba_x)(Sr_{0.33+y}Ta_{0.67-y})O_{3-\delta}$. J. Eur. Ceram. Soc. 1999. 19: 1089-1093.

[7] Robert, R.; Logvinovich, D.; Aguirre, M. H.; Ebbinghaus, S. G.; Bocher, L.; Tomes, P.; Weidenkaff, A. Crystal structure, morphology and physical properties of $LaCo_{1-x}Ti_xO_{3\pm\delta}$ perovskites prepared by a citric acid assisted soft chemistry synthesis. Acta Mater. 2010. 58: 680-691.

[8] Berger, D.; Matei, C.; Voicu, G.; Bobaru, A. Synthesis of $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) nanopowders by alanine combustion technique. J. Eur. Ceram. Soc. 2010. 30: 617-622.

[9] Bartonickova, E.; Wiik, K.; Maca, K.; Lein, H. L.; Rudberg, E. A. Synthesis and oxygen transport properties of $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ (x = 0.2, 0.4) intended for syngas production. J. Eur. Ceram. Soc. 2010. 30: 605-611.

[10] Tlili, M. T.; Bejar, M.; Dhahri, E.; Sajieddine, M.; Hlil, E. K. Fe doping effect on physical properties in $La_{0.70}(Ca,Sr)_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ compounds. J. Mag. Magnetic Mater. In press.

[11] Zhang, N.; Sun, K.; Jia, D.; Zhou, D. Electrochemical properties of $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ based composite cathode for intermediate temperature SOFC. Rare Metals. 2006. 25 (6): 390-392.

[12] Bayraktar, D.; Clemens, F.; Diethelm, S.; Graule, T.; Van herle, J.; Holtappels, P. Production and properties of substituted $LaFeO_3$ perovskite tubular membranes for partial oxidation of methane to syngas. J. Eur. Ceram. Soc. 2007. 27: 2455-2461.

[13] Deganello, F.; Marci, G.; Deganello, G. Citrate nitrate autocombustion synthesis of perovskite type nanopowders : A systematic approach. J. Eur. Ceram. Soc. 2009. 29 (3): 439-450.

[14] Valdés-Solís, T.; Marbán, G.; Fuertes, A. B. Preparation of nanosized perovskites and spinels through a silica xerogel template route. Chem. Mater. 2005. 17 (8): 1919-1922.

[15] Chakrabarti, N.; Maiti, H. S. Chemical synthesis of PZT powder by autocombustion of citrate nitrate gel. Mater. Lett. 1997. 30 (2-3): 169-173.

[16] Ni, Y.; Peng, Z. Determination of mixed metal ions by complexometric titration and nonlinear partial least squares calibration. Anal. Chim. Acta. 1995. 304: 217-222.

[17] Gómez-Cuaspud, J. A.; Valencia-Ríos, J. S. Síntesis de óxidos tipo perovskita mediante polimerización con ácido cítrico y propiónico. Rev. Col. Quim. 2009. 38 (2): 289-302.

[18] Gómez-Cuaspud, J. A.; Valencia-Ríos, J. S. Evaluación catalítica de óxidos policatiónicos tipo perovskita obtenidos por polimerización con ácido cítrico. Rev. Col. Quim. 2009. 38 (2): 303-319.

[19] Yu, H. F.; Wang, J.; Wang, S. S.; Kuo, Y. M. Thermochemical behavior of metallic citrate precursors for the production of pure $LaAlO_3$. J. Phys. Chem. Solid. 2009. 70 (1): 218-223.

[20] Sukumar, R.; Liwu, W.; Wolfgang, S.; Fritz, A. Synthesis of YAG phase by a citrate nitrate combustion technique. Mater. Lett. 1999. 39 (3): 138-141.

[21] Varma, H. K.; Kumar, K. P.; Warrier K. G.; Damodaran, A. D. Thermal decomposition of citrate precursor for 1-2-3 high $T_c$ superconductor. J. Mater. Sci. Lett. 1989. 8 (11): 1313-1316.

[22] Hall, B. D.; Zanchet, D.; Ugarte, D. Estimating nanoparticle size from diffraction measurements. J. Appl. Cryst. 2000. 33: 1335-1341.

[23] Beltrán, H.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Sinclair, D. C.; West, A. R. Insulating properties of lanthanum doped $BaTiO_3$ ceramics prepared by low temperature synthesis. J. Am. Ceram. Soc. 2004. 87 (11): 2132-2134.

[24] Beltrán, H.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Carda, J. B.; Coats, A.; West, A. R. Sol-gel synthesis and characterization of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) ferroelectric perovskite. Chem. Mater. 2000. 12: 400-405.

[25] Beltrán, H.; Gómez, B.; Masó, N.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; West, A. R. Electrical properties of ferroelectric $BaTi_2O_5$ and dielectric $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ ceramics. J. Appl. Phys. 2005. 97: 084104.

[26] Beltrán, H.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Sinclair, D. C.; West, A. R. Oxygen loss, semiconductivity, and positive temperature coefficient of resistance behaviour in undoped cation stoichiometric $BaTiO_3$ ceramics. J. Appl. Phys. 2005. 98: 094102.

[27] Madon, R. J.; Boudart, M. Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1982. 21: 438-440.

[28] Aparicio, L. M. Transient isotopic studies and microkinetic modeling of methane reforming over nickel catalysts. J. Catal. 1997. 165: 262-274.

# CAPÍTULO 3

## CAPÍTULO 3: Cromoferrita de lantano y estroncio $La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{1-x}Fe_xO_3$.

### 3.1 SÍNTESIS VÍA POLIMERIZACIÓN-COMBUSTIÓN

En la parte inicial del proceso de síntesis, la preparación y la naturaleza de los precursores del sistema $La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ está sujeta a la presencia en el medio de reacción de distintas especies cuya existencia predomina y evoluciona en función del pH, de la concentración de ligandos y de la fuerza iónica, entre otras; en este sentido, el modelamiento de las potenciales reacciones que pueden tomar lugar bajo este tipo de condiciones, cobra una importancia inusitada debido a que evita la formación de especies insolubles o no deseadas, que modifican la homogeneidad del medio y por tanto la composición del producto final. Dicho modelamiento, se realizó mediante el empleo del programa Hydra-Medusa [1], permitiendo evaluar el comportamiento de cada uno de los cationes componentes; inicialmente, en el caso del lantano, se encontró que a pH < 3,0 este catión existe preferentemente en forma de especies $La^{3+}$ y $LaOH^{2+}$, al tiempo que el complejo sólido $La(OH)_{2(c)}$ precipita a pH > 9,0 mientras la formación del respectivo compuesto de coordinación de La(Cit), se establece en un intervalo de pH considerablemente amplio entre 2,5 y 9,0 situación consistente con algunas investigaciones en las cuales se ha demostrado que el catión $La^{3+}$ forma compuestos poliméricos de coordinación con estructura $[La(Cit)(H_2O)_n]$, los cuales son térmicamente estables por encima de los 158 °C y cristalizan en el grupo espacial monoclínico *C2/c* con $a$ = 16,765(3) Å, $b$ = 8,822(2) Å, $c$ = 14,048(3) Å y β = 120,64(3)°. Esta estructura consiste de cadenas de cationes $La^{3+}$ enlazados por grupos O−C−O con aniones citrato que conforman una estructura pilarizada en la cual el ligando citrato está embebido entre seis enlaces La-O en una estructura tridimensional compacta lo cual ha sido ampliamente demostrado por análisis elemental, FT-IR, ATG-ATD, y difracción de rayos X [2].

De igual forma el catión estroncio existe en las formas $Sr^{2+}$ y $SrOH^+$ en un amplio intervalo de pH, sin embargo comienza a precipitar como especie $Sr(OH)_2$ a pH > 8,0 como se muestra en la Figura 15, y aunque en la actualidad se conocen diferentes conformaciones poliméricas tipo Sr(Hcit); $Sr(H_2Cit)^+$ y SrCit que son estables en intervalos de pH que dependen de factores como el pH y la relación $Sr^{2+}$:citrato, la estructura cristalina más estable ha sido estudiada y clarificada

por Zacharias y Glusker [3], según los cuales el catión $Sr^{2+}$ puede coordinarse con ocho átomos de oxígeno y dos especies citrato, conformando un compuesto de coordinación tridentado tipo $[Sr_3(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].5H_2O$, en el que los grupos citrato pueden encontrarse ubicados de forma asimétrica en una conformación extendida favorecida cuando se emplean cationes divalentes.

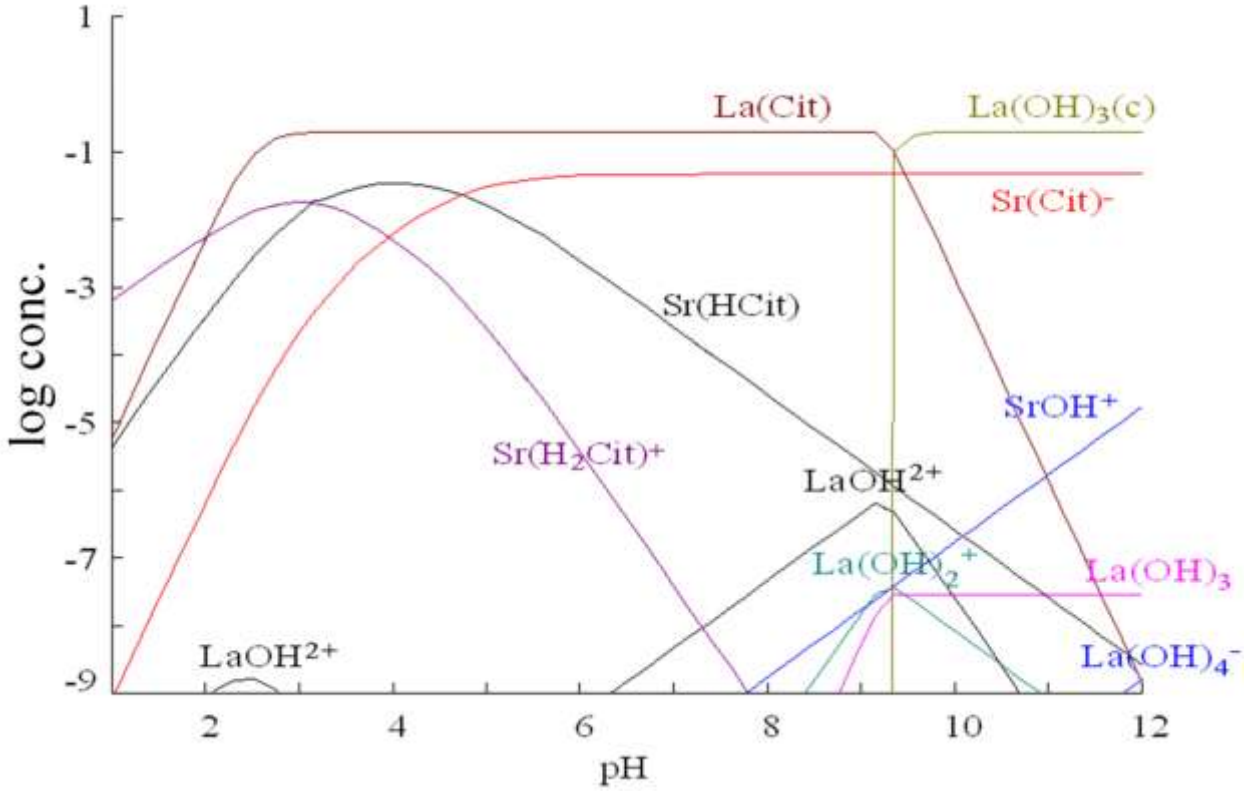



**Figura 16.** Diagramas de equilibrio para los iones $La^{3+}$ y $Sr^{2+}$ en función del pH, obtenidos mediante el programa Hydra-Medusa.

Para el caso del cromo, la situación es más compleja, ya que este no forma quelatos tipo citrato bajo las condiciones de concentración y temperatura aquí establecidas, permaneciendo en forma de especies insolubles $Cr_2O_{3(c)}$ y $Cr(OH)_3$, las cuales persisten en la mayor parte de la escala de pH; a pesar de esto, reportes recientes [4] han logrado establecer que bajo determinadas condiciones, el catión $Cr^{3+}$ puede interactuar con ligandos del ácido cítrico en medios amoniacales, produciendo sistemas binarios de tipo $(NH_4)_4[Cr(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)].3H_2O$, que cristalizan en un grupo espacial monoclínico *I2/a*, con parámetros de celda *a* = 19,260(10) Å, *b* = 10,006(6) Å, *c* = 23,400(10) Å, β = 100,73º y V = 4431 $Å^3$, los cuales han sido ampliamente

caracterizados por análisis elemental, FT-IR, ATG-ATD y susceptibilidad magnética, sugiriendo la presencia de un número de especies entre las cuales el compuesto mononuclear octaédrico $[Cr(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{4-}$ puede favorecerse alrededor de pH 4,0 confirmando que bajo las condiciones trabajadas en el presente trabajo es posible obtener un compuesto de coordinación de estas características, donde los dos ligandos citrato poseen diferentes estados de desprotonación que se relacionan con la esfera de coordinación del $Cr^{3+}$, revelando que el pH es un parámetro crucial en la formación de estos compuestos. Similarmente, el modelamiento propuesto permitió identificar que a pH < 3,0 se presenta una fuerte tendencia a la hidrólisis, formando especies solubles $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^{+}$, $Cr_2(OH)_2^{4+}$ y $Cr_3(OH)_4^{5+}$; destacándose la potencial presencia de precipitados en forma de complejos sólidos de $Cr_2O_{3(c)}$ a pH > 5,0.

En el caso del hierro, se verifica la presencia de una variedad de especies, que pueden formarse en diferentes disposiciones y encontrarse en equilibrio una con otra, dependiendo de la relación molar hierro:citrato que se trabaje y de las condiciones de pH, lo cual establece la ruta de cristalización preferente tomada por el compuesto. Al respecto, los estudios cinéticos han provisto información relacionada con este efecto de especiación entre compuestos de citrato de hierro mononucleares y polinucleares, determinando que las especies más estables corresponden con las de tipo $[Fe(C_6H_5O_7)\ (OH)_2\ ]^{2-}$ y $[Fe_2(C_6H_5O_7)_2(OH)_2\ ]^{2-}$ las cuales tienden a prevalecer entre $2{,}00 \leq pH \leq 6{,}00$; conforme se demuestra en algunas investigaciones [5, 6], según las cuales la mayor solubilidad de los citratos de hierro se alcanza a un pH de 4,0 en el cual, los compuestos de coordinación se encuentran en equilibrio con las especies hidróxido y óxido de hierro (III). Por fuera de este intervalo, es claro que la concentración y la solubilidad disminuye significativamente, por tanto el pH del medio de reacción trabajado favoreció un mayor grado de homogeneidad, así como, promovió la presencia mayoritaria de dichas especies no solo en el caso del hierro, sino en general de los cuatro cationes utilizados.

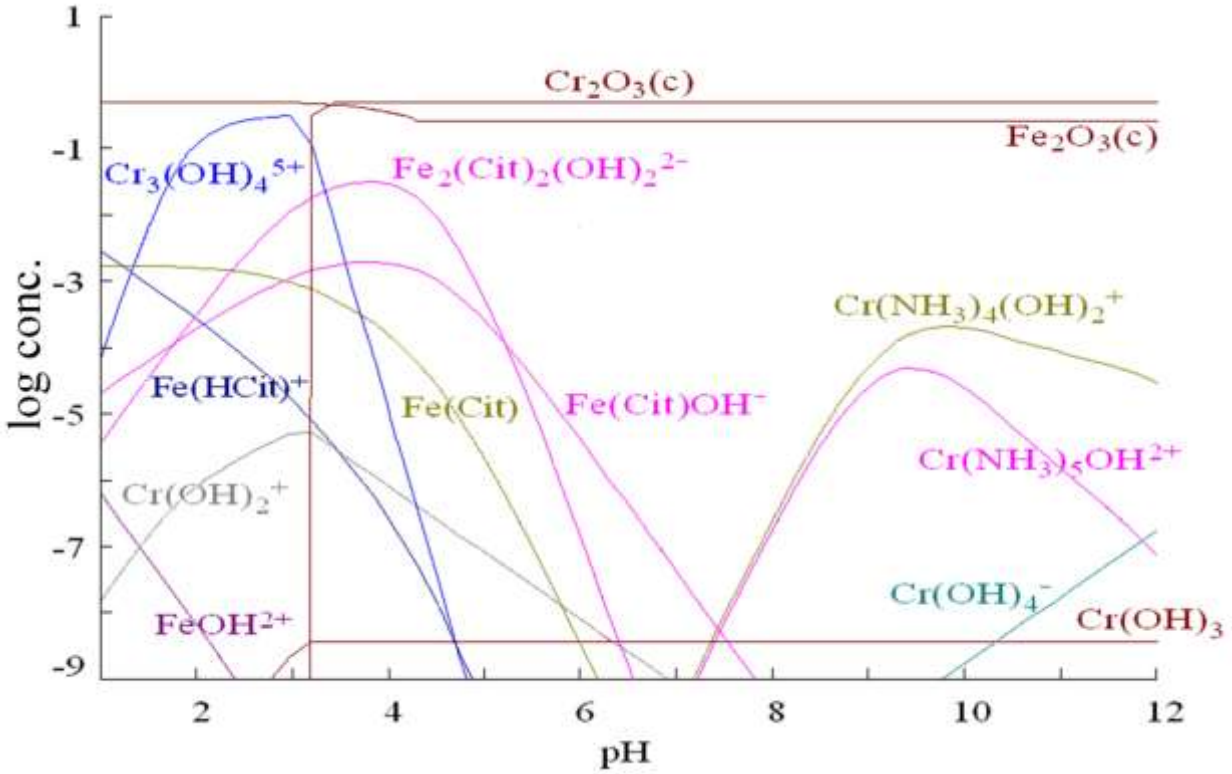



**Figura 17.** Diagrama de distribución de especies para los cationes $Cr^{3+}$ y $Fe^{3+}$ en función del pH, como especies citrato, hidroxilo y compuestos solubles tipo óxido, obtenidos por el programa Hydra-Medusa.

Una vez reguladas las mejores condiciones de síntesis, la disolución obtenida se sometió a los diferentes tratamientos térmicos, que dieron origen a los precursores a manera de espumas sólidas, las cuales sirvieron para la realización de las posteriores técnicas de caracterización.

**3.1.1 Espectroscopía infrarroja de precursores (FT-IR).** Permitió determinar mediante la comparación entre los espectros de absorbancia obtenidos y los reportados en las bases de datos del programa OMNIC32® y SDBS (Spectral database for organic compounds), la formación de especies tipo citrato. En la Figura 18, se muestran los diferentes espectros de los sistemas más representativos de la serie sintetizada, junto con sus correspondientes bandas de absorción, que indican una alta homogeneidad composicional entre los diferentes precursores. Las bandas ubicadas a 3791 y 3413 $cm^{-1}$, pueden asociarse a modos vibracionales de tensión del enlace O-H en dímeros de grupos hidroxilos enlazados intermolecularmente, las cuales pueden desplazarse ligeramente por el efecto de la adición de $NH_4OH$ al medio de reacción [7]. En esta misma región

a 3163 $cm^{-1}$, es evidente una banda asociada al modo de tensión del enlace O-H en dímeros de ácidos carboxílicos enlazados por puentes de hidrogeno, que contiene información del enlace N-H en modo de tensión. Las bandas ubicadas hacia 2340 y 2360 $cm^{-1}$, principalmente visibles en las muestras LSCF2, LSCF4 y LSCF6, corresponden con modos de tensión asociados a la presencia de $CO_2$, ocluido entre los poros del material en el proceso de formación de los precursores, mientras la banda ubicada hacia 1855 $cm^{-1}$, puede identificarse con vibraciones secundarias y de tensión del enlace C=O.

La banda a 1729 $cm^{-1}$, corresponde con el modo de tensión del enlace C=O en dímeros de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, aumenta su intensidad de forma proporcional a la concentración de hierro en el material, lo que se relaciona con el aumento del pH del sistema durante la consolidación del precursor. Por otro lado, la señal ubicada a 1591 $cm^{-1}$, puede asociarse al modo de tensión asimétrico del COO- de un compuesto de coordinación unidentado [7], que eventualmente puede desplazarse hacia bajos números de onda que también están relacionados con el mismo modo vibracional, pero en un compuesto de coordinación bidentado tipo puente [7]. La banda a 1385 $cm^{-1}$, puede corresponder con el modo de tensión simétrico del $COO^-$ asociado a compuestos de coordinación bidentados; de igual forma, puede contener información relacionada con el grupo funcional $NH_4^+$. Otra banda que va incrementando al descender la cantidad de cromo en los precursores, es la ubicada a 1231 $cm^{-1}$, y que corresponde al modo de tensión del enlace C-O, relacionada con ésteres del ácido acético ($CH_3COOR$), que pueden formarse en el proceso de secado de los soles de ácido cítrico. Las señales correspondientes con la banda a 1078 y 896 $cm^{-1}$, corresponden con el modo de tensión del enlace C-O, asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados, así como a flexiones fuera del plano del enlace C-H, las cuales están presentes en todos los precursores y que pueden contener información sobre el $NH_4OH$ adicionado en el proceso de ajuste del pH del medio de reacción. Las bandas ubicadas a bajo número de onda a 843, 667 y 410 $cm^{-1}$, corresponden con el enlace de los diferentes cationes metálicos de $La^{3+}$, $Sr^{2+}$, $Cr^{3+}$ y $Fe^{3+}$ con grupos OH y átomos de oxígeno, cuyos modos vibracionales υ(O-M-O) pueden verse fortalecidos en función del pH, además de sufrir ligeros desplazamientos hacia longitudes de onda mas bajas. Esta situación, confirma que el pH del medio escogido para la síntesis de la cromoferrita de lantano y estroncio, favorece la obtención de especies diméricas de ácidos carboxílicos, así como el establecimiento preferente de

compuestos de coordinación bidentados por parte del grupo $COO^-$ y el fortalecimiento de los enlaces M-O.

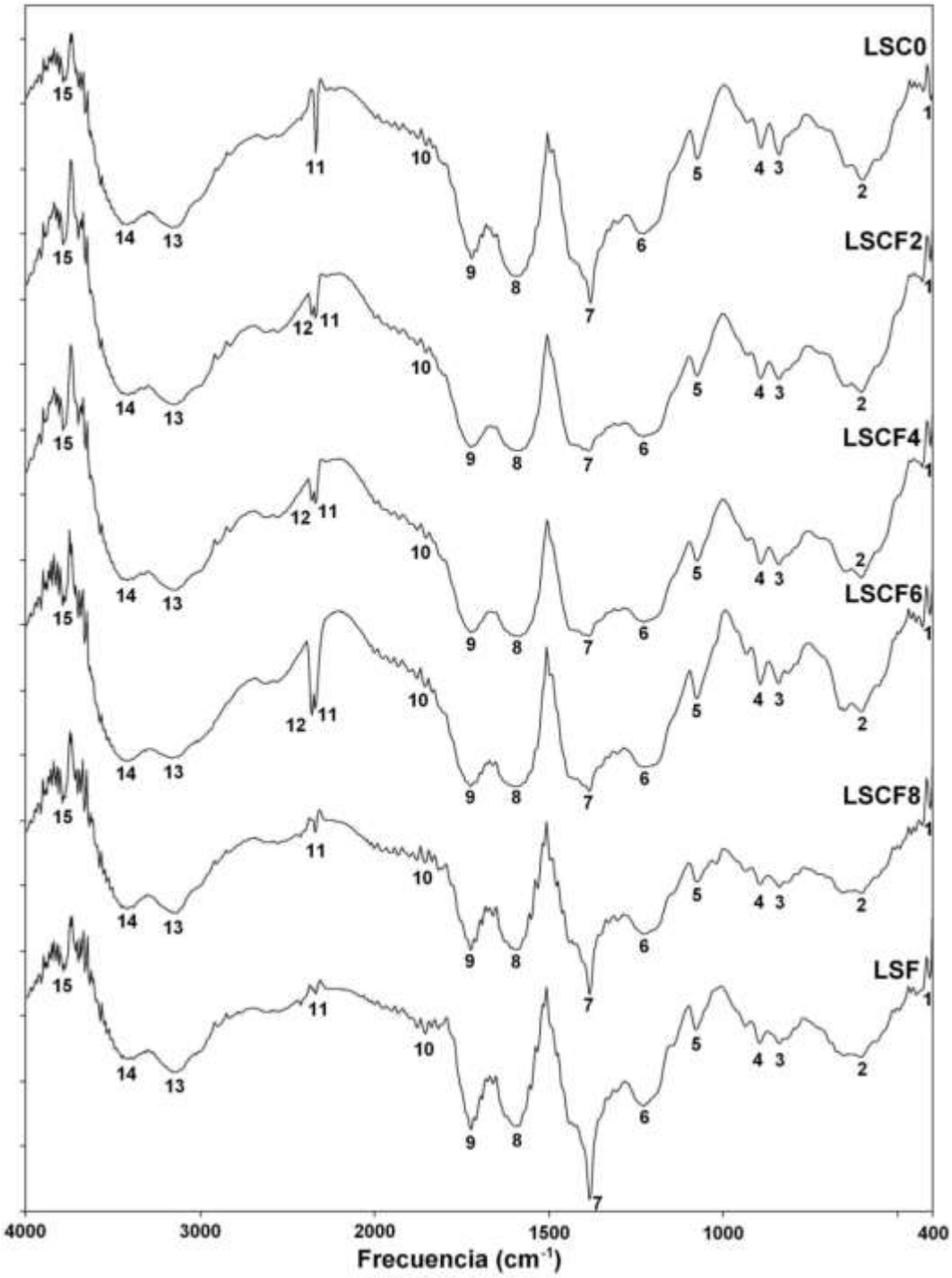



**Figura 18.** Espectros infrarrojos de los precursores LSC0, LSCF2, LSCF4, LSCF6, LSCF8 y LSF en pastilla de KBr obtenidos a 25 ºC, con sus principales bandas de absorción.

Por otro lado, la formación de un éster durante la obtención de los correspondientes precursores puede favorecerse, si se considera que la señal ubicada a 1729 $cm^{-1}$, puede corresponder al modo de tensión del enlace C=O de esteres no saturados α, β. La frecuencia del modo vibracional de tensión del enlace C-O-C del éster ocurre en el intervalo de 1300 a 1100 $cm^{-1}$, por lo que la banda ubicada a 1231 $cm^{-1}$, podría contener información de este grupo funcional. Además, los ésteres no saturados α, β poseen un banda debida a la vibración asimétrica del C=O entre 695 y 600 $cm^{-1}$, que en los precursores estaría contenida en la banda ancha alrededor de 607 $cm^{-1}$, junto con la banda a 896 $cm^{-1}$ que puede contener información del grupo CO-O del éster. Finalmente a manera de referencia, se muestra el espectro del ácido cítrico puro de la Figura 19, cuyos resultados de comparación, con la biblioteca espectral de referencia, demuestran la presencia de un componente, cuyos coeficientes de correlación son muy similares a los mostrados por cada precursor.

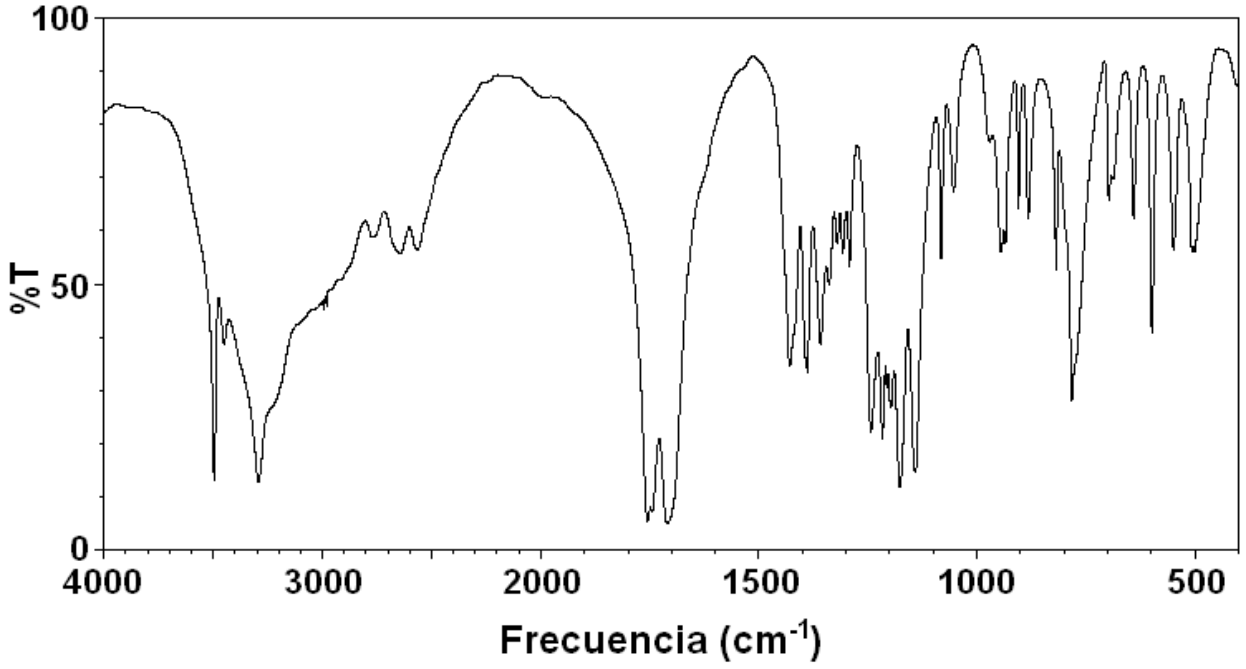



**Figura 19.** Espectro infrarrojo de un patrón de ácido cítrico en pastilla de KBr obtenido a 25 ºC, con sus principales bandas de absorción.

Comparando la posición de las bandas de absorción observadas en el espectro del ácido cítrico con la tabla de bandas esperadas, se puede realizar la asignación y comprobar algunos grupos moleculares en común presentes en los precursores obtenidos.

**Tabla 13.** Posición de las bandas de absorción infrarroja en los precursores de LSC0, LSCF2, LSCF4, LSCF6, LSCF8 y LSF obtenidas mediante el programa OMNIC32 y comparadas con la base de datos SDBS.

| Banda | Frecuencia ($cm^{-1}$) | Enlace | Tipo de vibración |
|---|---|---|---|
| 1 | 410 | M-O | Flexión (*m*) |
| 2 | 607 | M-O | Tensión (antisimétrica *m*) |
| 3 | 843 | M-O | Tensión (simétrica *m*) |
| 4 | 896 | C-O | Tensión (simétrica *m*) |
| 5 | 1078 | C-O, C-H | Tensión (*f*) |
| 6 | 1231 | C-O | Tensión (*f*) |
| 7 | 1385 | $COO^-$ | Deformación (*m*) |
| 8 | 1591 | $COO^-$ | Deformación (υ) |
| 9 | 1729 | C=O | Tensión (*f*) |
| 10 | 1855 | C=O | Vibraciones secundarias, tensión (*f*, 2 bandas) |
| 11 | 2340 | O=C=O | Tensión (*m*) |
| 12 | 2360 | O=C=O | Tensión (*m*) |
| 13 | 3163 | N-H O-H | Tensión (*m*) |
| 14 | 3413 | O-H | Tensión (*f*, ancha) |
| 15 | 3791 | O-H | Tensión (*f*, ancha) |

En función de las principales bandas de absorción identificadas, fue clara la presencia de especies tipo citrato, confirmadas por la separación de la banda del grupo carboxílico libre (~ 1730 $cm^{-1}$) en dos bandas características, llamadas $\upsilon_{OCOasym}$ (~1590 $cm^{-1}$) y $\upsilon_{OCOsym}$ (~1380 - 1400 $cm^{-1}$), y por el cambio de la banda asignada a $\upsilon_{(C\text{-}OH)}$ a frecuencias más bajas (~1100 → 1080 - 1070 $cm^{-1}$) [7, 8].

**3.1.2 Análisis térmico de precursores (ATG-ATD).** El análisis térmico realizado entre 25 y 1000 ºC, de los precursores obtenidos en forma de espumas sólidas, permitió determinar un comportamiento estándar que se mantuvo como una constante en todos los precursores analizados. Con esto, se detectaron ligeros incrementos de la entalpía, asociada a la evaporación del agua retenida por adsorción física; igualmente, algunas de las composiciones obtenidas por esta vía e investigadas por resonancia magnética nuclear, demuestran la presencia de ligandos de grupos OH, cuya primera etapa de desprotonación ocurre entre 50 y 140 ºC (zona I); lo anterior

tiene lugar en dos etapas, que sugieren diferencias en el modo de enlace de las moléculas de agua presentes y puede terminar entre 150 y 200 ºC (zona II) según lo indica la Figura 20.

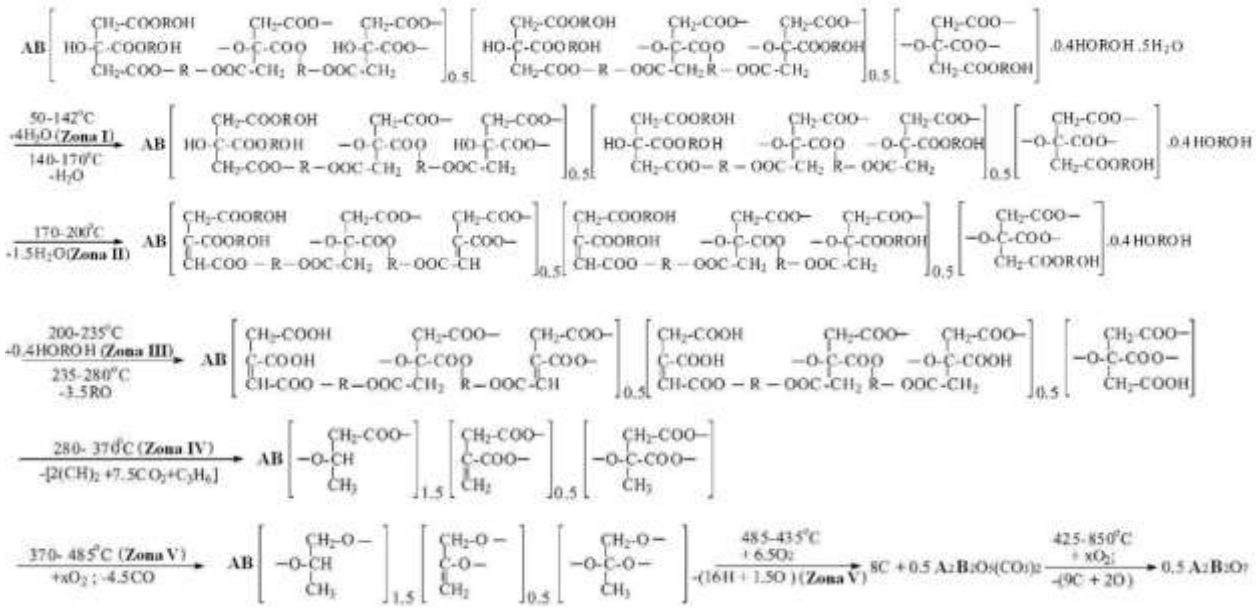


**Figura 20.** Esquemas de las potenciales reacciones de descomposición térmica de los precursores de citrato en función de la temperatura. (Tomado de: Todorovsky, D. S.; Getsova, M. M.; Vasileva, M. A. Thermal decomposition of lanthanum titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium. 2002)

La deshidratación continúa, hasta una etapa donde la eliminación de agua intramolecular se da a temperaturas cercanas a los 210 ºC; adicionalmente en el caso de precursores tipo citrato, se inicia la formación de enlaces dobles C=C, con una transformación parcial del citrato a aconitato y al mismo tiempo la formación de especies amoniacales comienza a mostrarse entre 200 y 235 ºC (zona III), junto con la eliminación de especies radicales tipo R-O, acompañada de un evento endotérmico enmascarado, que puede prolongarse hasta los 280 ºC. Luego, los sistemas evolucionan a un máximo, relacionado con la eliminación de materia orgánica entre 280 y 335 ºC (zona IV), posteriormente los sólidos se estabilizan, con pérdidas de peso superiores al 80%. En este punto, cuando la mayoría de la materia orgánica se ha destruido y la eliminación de los carbonatos orgánicos formados durante el proceso se ha completado, inicia la consolidación de la fase cristalina. La naturaleza de los compuestos que persisten en esta etapa, se han discutido en la literatura [9, 10] y de acuerdo con diferentes reportes y evidencias, se admite la formación de

especies relacionadas con carbonatos, oxocarbonatos metálicos y otros óxidos intermedios formados en el proceso (zona V); inclusive, se sabe que estas sustancias, amorfas ó cristalinas pueden existir desde los 550 °C hasta los 850 ºC. En este sentido, en algunas investigaciones en las cuales se han comparado diferentes curvas de ATG, entre precursores preparados mediante rutas de química húmeda, se ha demostrado que las pérdidas finales de peso para composiciones similares, pueden darse alrededor de los 800 ºC, y corresponde con una señal endotérmica seguida por una de tipo exotérmica que incluso mediante curvas de ATD en nitrógeno, han mostrado un comportamiento similar, asociado a las pérdidas de peso por presencia de carbonatos inorgánicos [11, 12].

Las ligeras variaciones de masa que aparecen en las zonas IV y V a 488 y 626 ºC, respectivamente, corresponden a fenómenos de descomposición de especies secundarias y a procesos de reorganización (Figura 21). En consecuencia, los análisis permitieron localizar una temperatura ideal de tratamiento térmico, que no solo favoreció la obtención de los diferentes sistemas de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, sino que además evitó la eventual volatilización de especies de cromo.

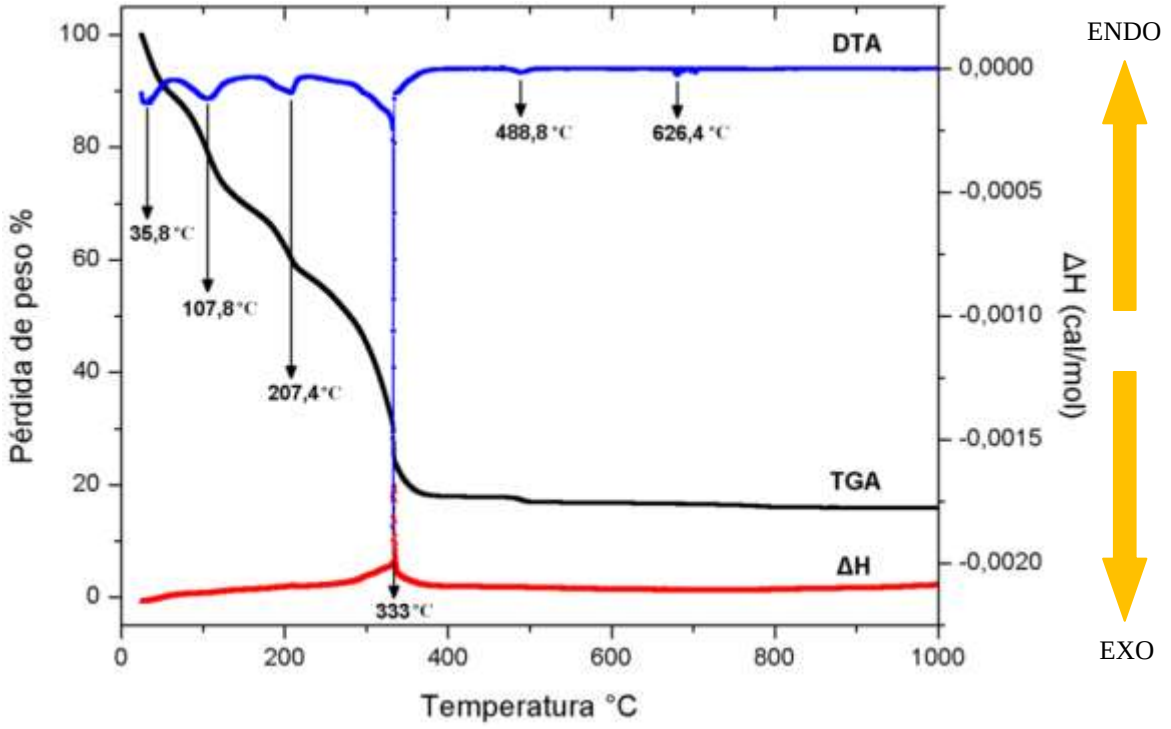



**Figura 21.** Curva de análisis térmico (ATG-ATD) de la muestra representativa de LSF.

**3.1.3 Análisis estructural y de fases (DRX).** El posterior análisis mediante difracción de rayos X, indica que los sólidos de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, tienen una distribución homogénea y un tamaño de cristalito muy fino, que corresponde con el método de síntesis propuesto, con una orientación cristalina preferencial en el plano (011), tal como se ilustra en la Figura 22. La estimación del tamaño del cristalito se hizo utilizando las señales de difracción de mayor intensidad, mediante la ecuación de Debye-Scherrer tomando el valor de ancho medio de pico (β), ajustado a una función lorentziana y empleando una constante de 0,89 como referencia, dando como resultado un tamaño de cristalito promedio de 39,0 nm en todas las composiciones. El factor de tolerancia estructural de las composiciones estudiadas, se determinó mediante el programa SPuDS (Structure prediction diagnostic software) [13], sugiriendo la estabilización de estructuras tipo perovskita, con diferentes parámetros de celda y sistemas cristalinos que se modifican conforme aumenta la sustitución de cromo por hierro; esta situación, altera la estabilidad de la estructura produciendo un cambio en el sistema cristalino, que evoluciona desde una configuración cúbica a una de tipo ortorrómbica, según lo indican los correspondientes parámetros de celda y sistema cristalino mostrados en la Tabla 14.

**Tabla 14.** Factores de tolerancia e índices de inestabilidad global para la serie $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ calculados mediante el programa SPuDS.

| **Muestra** | **Composición** | **Factor de tolerancia (τ)** | **Temperatura (*K*)** | **Parámetros de celda** | **Sistema cristalino** |
|---|---|---|---|---|---|
| LSC0 | $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$ | 0,9655 | 298 | *a* = 3,874 | Cúbico |
| LSCF1 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ | 0,9638 | 298 | *a* = 3,888 | Cúbico |
| LSCF2 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ | 0,9621 | 298 | *a* = 3,900 | Cúbico |
| LSCF3 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ | 0,9604 | 298 | *a* = 3,900 | Cúbico |
| LSCF4 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ | 0,9587 | 298 | *a* = 3,900 | Cúbico |
| LSCF5 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_3$ | 0,9570 | 298 | *a* = 3,900 | Cúbico |
| LSCF6 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,4}Fe_{0,6}O_3$ | 0,9554 | 298 | *a* = 5,532<br>*b* = 5,553<br>*c* = 7,835 | Ortorrómbico |
| LSCF7 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ | 0,9537 | 298 | *a* = 5,502<br>*b* = 5,544<br>*c* = 7,846 | Ortorrómbico |
| LSCF8 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ | 0,9520 | 298 | *a* = 5,532<br>*b* = 5,553<br>*c* = 7,835 | Ortorrómbico |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| LSCF9 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,1}Fe_{0,9}O_3$ | 0,9504 | 298 | *a* = 5,532<br>*b* = 5,553<br>*c* = 7,835 | Ortorrómbico |
| LSF | $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ | 0,9487 | 298 | *a* = 5,532<br>*b* = 5,553<br>*c* = 7,835 | Ortorrómbico |

La búsqueda realizada por el programa X'Pert® High Score en las bases de datos de la ICCD para el compuesto con una concentración de hierro [$Fe^{3+} \leq 50$ mol %] sin suavizado de las señales, condujo a una clasificación de fase acorde con el compuesto de referencia $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$, código ICSD 041062, grupo espacial *Pm-3m* (221), sistema cristalino cúbico, con parámetros de celda *a* = 3,874 Å, densidad calculada de 6,675 g $mL^{-1}$ y volumen de celda de 58,140 $Å^3$. Mientras que para el compuesto con una concentración de hierro [$Fe^{3+} > 50$ mol % ], se obtuvo una clasificación de fase acorde con el compuesto de referencia $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, JCPDS 00-035-1480, grupo espacial *Pbn* (62), sistema cristalino ortorrómbico, con parámetros de celda *a* = 5,532 Å, *b* = 5,553 Å, *c* = 7,835 Å y volumen de celda de 240,68 $Å^3$. El posterior refinamiento e indexación se hizo a través del programa Cellref3.0® bajo los parámetros antes mencionados, utilizando las 8 señales de mayor intensidad; verificando que existen diferencias cercanas a 0,045 Å y de 0,041 Å, en términos de la desviación estándar de cada línea indexada, con respecto a las mostradas por los compuestos de referencia $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$ y $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, lo cual se explica en función del grado de distorsión que puede introducir el catión hierro en la estructura de la cromita de lantano y estroncio, situación que puede observarse al comparar las celdas unitarias de los sistemas cristalinos $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$ y $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, calculadas mediante el programa DiamondV3.1 utilizando los parámetros de celda y los correspondientes patrones de difracción de estas muestras anteriormente descritos.

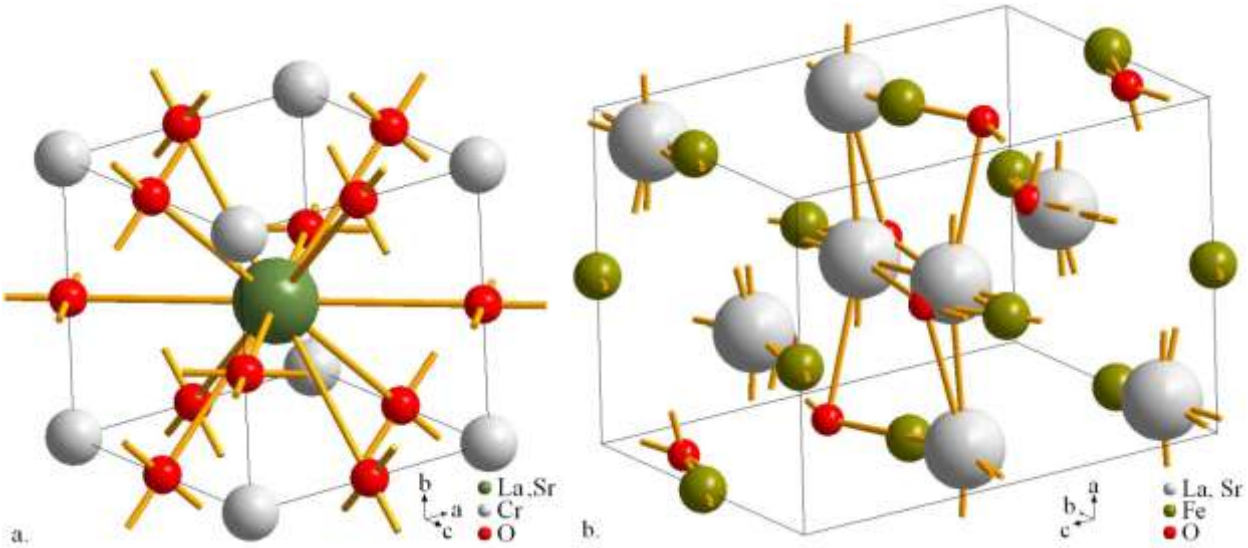



**Figura 22.** Celdas unitarias de los sistemas $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$ y $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, calculadas mediante el programa DiamondV3.1.

Los estudios realizados con la base de datos del software X'Pert High Score®, demostraron la formación de una fase secundaria de cromato de estroncio $SrCrO_4$, entre 24 y 30 grados como se muestra en la Figura 23, la cual se caracteriza por tener una alta resistividad a la conducción y ser catalíticamente inactiva. Además de esto, es importante apreciar que la presencia de esta fase, está relacionada con la concentración del catión cromo en la estructura, de esta forma, a menor contenido de cromo, menor presencia de la fase cromato de estroncio; condiciones que ya han sido comprobadas por las investigaciones de gas Tokio y metales Hitachi [14], en las cuales, el efecto del estroncio juega un papel importante en la estabilización de la estructura perovskita por balance de cargas, así las deficiencias en el sitio A de la estructura, causadas por este tipo de sustituciones, pueden provocar que elementos del sitio B se difundan y formen diferentes clases de óxidos binarios, cuando se emplean ciertas combinaciones y proporciones de elementos inestables o por el contenido de oxígeno en la muestra, que puede modificarse por el reemplazo de lantano por estroncio o por reacción entre vacancias de oxígeno y cromo, que eventualmente se ven favorecidas por este catión. Este fenómeno, depende del valor inicial de la deficiencia en lantano en el sitio A y de diferentes aspectos cinéticos asociados, como reacciones superficiales y fenómenos difusionales [15]. Bajo este panorama y con el fin de verificar si las señales de interferencia formadas correspondían con la fase cromato de estroncio, se realizó un estudio de difracción de rayos X *in situ*, para comprobar la evolución de estas en función de la temperatura,

para lo cual se dispuso de 1,0 g de la muestra LSC0 que al parecer contenía un mayor porcentaje de cromato de estroncio, colocándose en una cámara acondicionada para realizar presión reducida ($10^{-5}$ mmHg) y tratamiento térmico hasta 1500 ºC a una velocidad de 50 ºC $min^{-1}$, con toma de datos cada 5 minutos como se indica en la Figura 24.

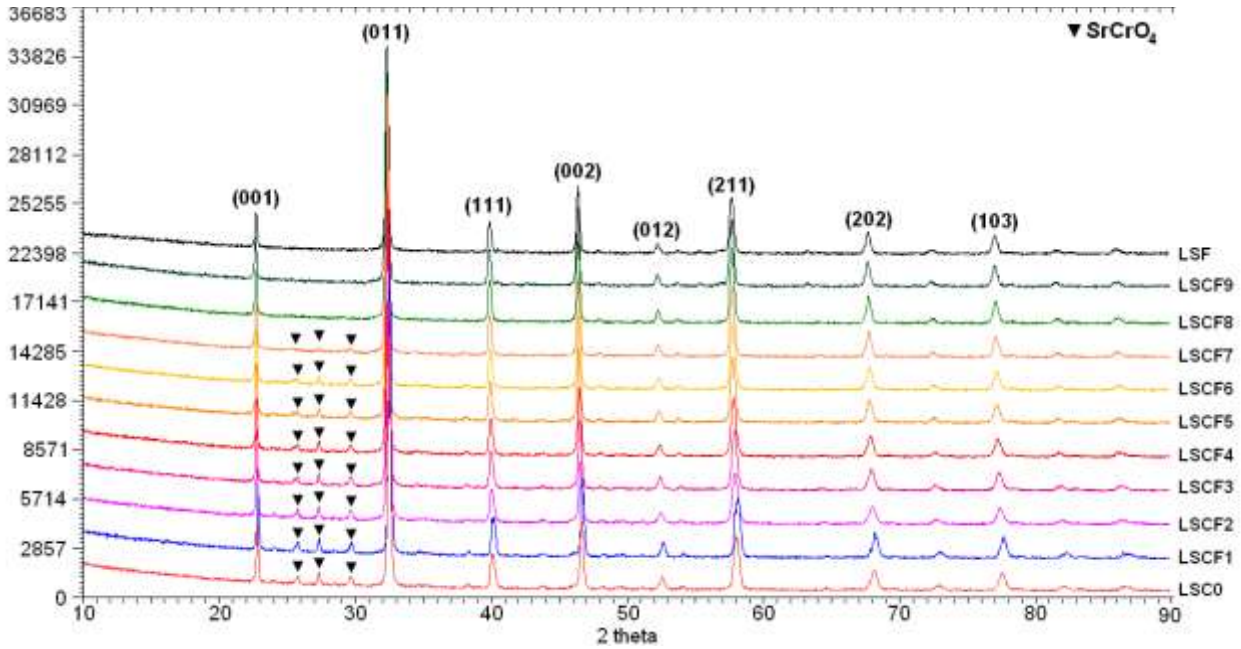



**Figura 23.** Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, obtenidas por el método de polimerización-combustión con presencia de cromato de estroncio $SrCrO_4$.

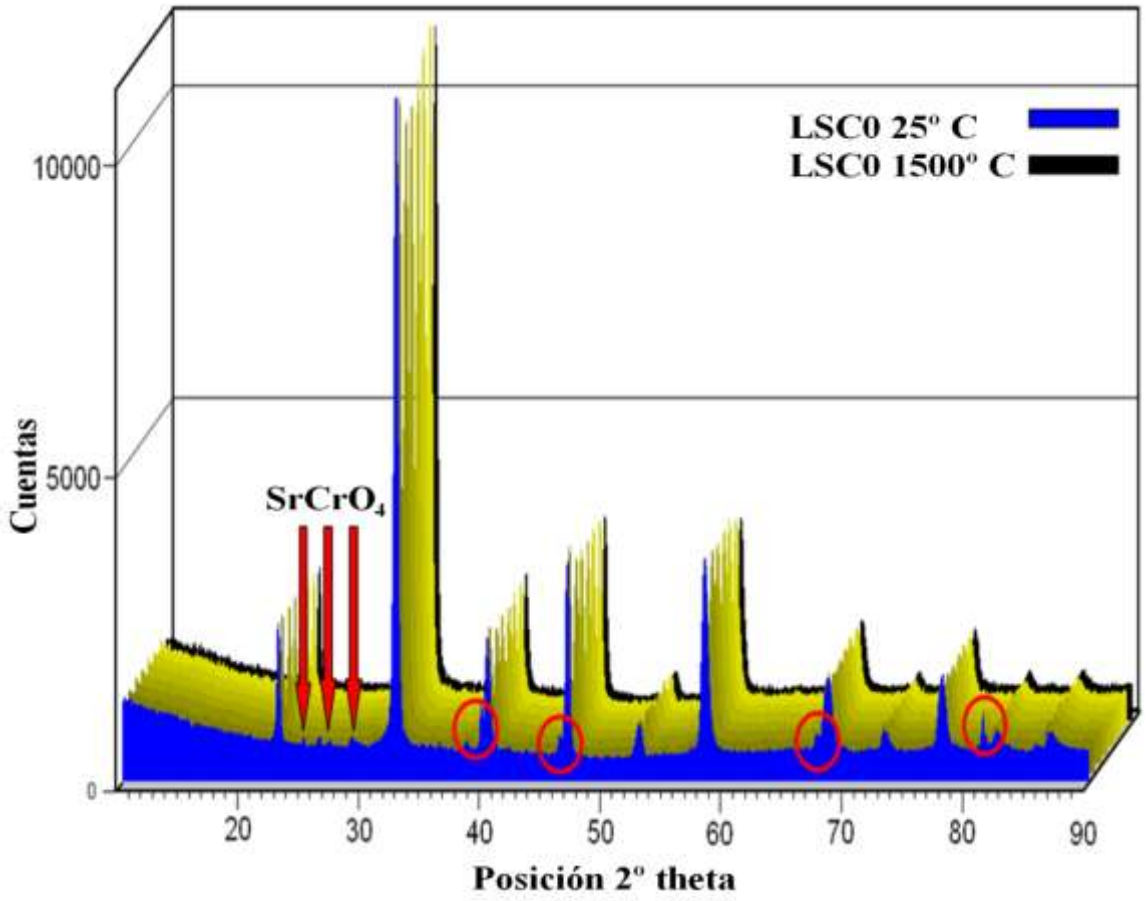



**Figura 24.** Perfiles de los espectros de difracción de rayos X para la muestra LSC0, obtenidos a diferentes temperaturas a partir de un patrón a 25 ºC y los posteriores entre 700 y 1500 ºC cada 100 ºC.

Los resultados, mostraron que la señal relacionada con este material, desaparece paulatinamente como se indica en los patrones de difracción obtenidos a diferentes temperaturas; los posteriores análisis, confirmaron que dicha señal de difracción desaparece completamente a los 1250 ºC, debido a la evolución del cromato hasta la correspondiente perovskita de $SrCrO_3$ con la consecuente eliminación de oxígeno en base a la ecuación (52); este resultado, demuestra que las composiciones más ricas en cromo, no serian apropiadas para una eventual aplicación como material anódico en pilas de combustible de óxido sólido, ya que representarían serios inconvenientes relacionados con la pureza de fases, estabilidad de las mismas y presencia de componentes resistivos que incrementan la polarización óhmica del material.

$$2SrCrO_4 \rightarrow 2SrCrO_3 + O_2 \qquad (52)$$

La obtención de $SrCrO_4$, también puede ser abordada considerando que su formación esta regida por procesos térmicamente activados, gobernados a su vez por fuerzas termodinámicas en las cuales la difusión de cationes del sitio B, puede verse favorecida por la cantidad de vacancias de oxígeno asociadas a la baja estabilidad del catión cromo, como puede ser establecido en términos de la notación de Kroger-Vink en las ecuaciones (53) y (54) junto con los correspondientes valores de entalpía y entropía de la reacción de formación de defectos en el cromo y oxígeno (ecuación 54) mostrados en la Tabla 15. Esta situación, indica que en el material pueden favorecerse zonas de reacción, que se corrigen modificando la temperatura de síntesis, los tiempos de calcinación y la exposición a atmósferas reductoras o vacio, evitando la volatilización de especies óxido $CrO_3$ y oxhidrilo $CrO(OH)_2$, relacionadas con dichos fenómenos de difusión y consecuentes pérdidas estequiométricas [16, 17].

$$La_2O_3 + 2Sr_{Sr}^{x} + 1/2O_2 + 2Cr_{Cr}^{x} \rightarrow 2SrO_2 + 2La_{Sr}^{o} + 2Cr_{Cr}' \qquad (53)$$

$$1/2O_2 + Vö + 2Cr_{Cr}^{x} \rightarrow 2Cr_{Cr}^{o} + O_o^{x} \qquad (54)$$

Donde Vö, representa las vacancias de oxígeno; $A_A^x$, la vacante catiónica de A en A; $A_B^x$, la vacante catiónica de B ocupada por A; $B_A^x$, la vacante catiónica de A ocupada por B; $A_B'$, la posición catiónica negativa de B ocupada por A y $A_B^{\circ}$, la posición catiónica positiva de B ocupada por A.

**Tabla 15.** Cambios de entalpía y entropía estándar para la generación de defectos (ecuación 55), con respecto a investigaciones relacionadas con la síntesis de $La_{0,80}Sr_{0,20}CrO_{3-\delta}$.

| **Composición** | **ΔHº (*kJ*/mol)** | **ΔSº (*J/mol/K*)** |
|---|---|---|
| $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_{3-\delta}$ | -289,1[18] | -94,1 [19] |
| $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_{3-\delta}$ | -271,9 [20] | -85,7 [21] |

Finalmente, la Figura 25 refleja la relación existente entre la intensidad de la fase perovskita y la concentración de cromo, mostrando que este catión está fuertemente relacionado con la

concentración de $SrCrO_4$ y con la cristalinidad de la fase perovskita; para lo cual, es importante resaltar como las composiciones de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,1}Fe_{0,9}O_{3-\delta}$ y $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_{3-\delta}$, en principio ofrecerían la presencia de una única fase, cuyas estructuras fueron corroboradas y refinadas mediante el programa Rietveld, permitiendo establecer una elevada correlación entre cada uno de los correspondientes perfiles y demostrando que dichas composiciones ofrecen algunas ventajas desde el punto de vista estructural como se muestra en la Figura 26.

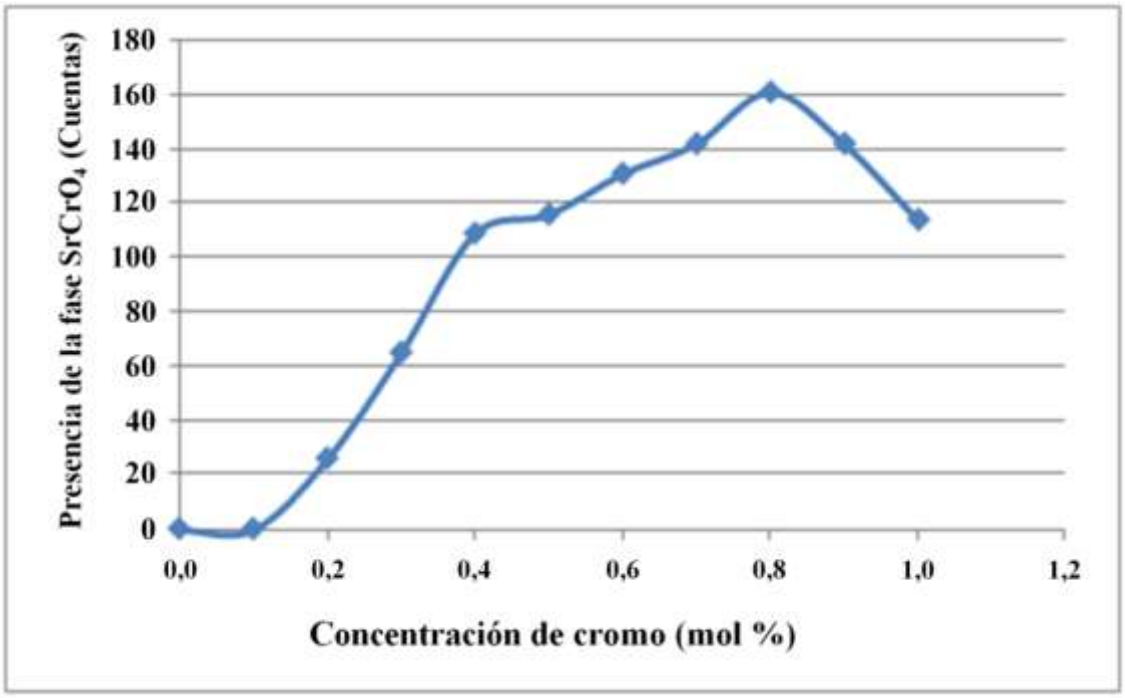



**Figura 25.** Evolución de la presencia del cromato de estroncio como fase secundaria en las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, sintetizadas en función de la concentración del catión cromo.

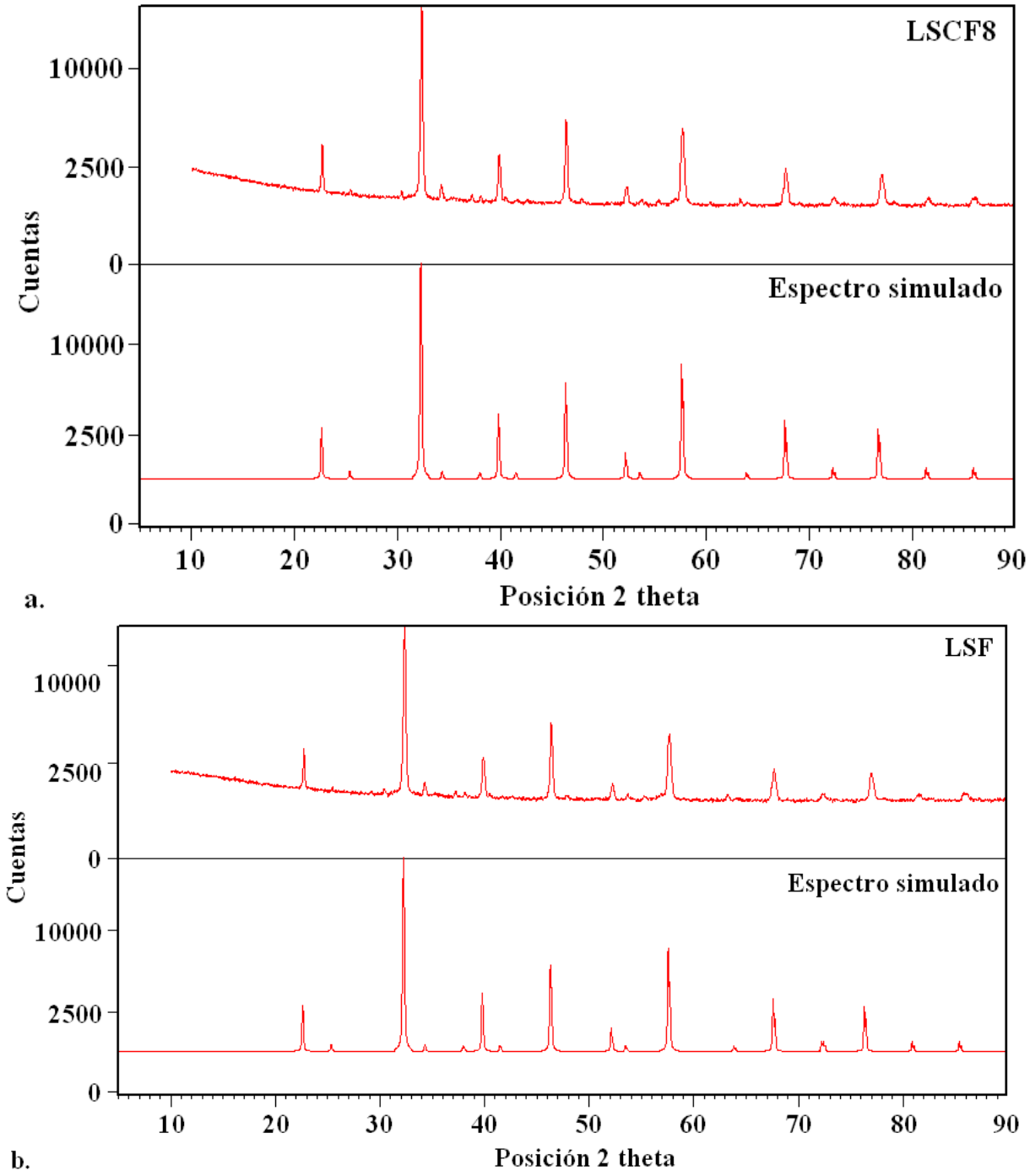



**Figura 26.** Comparación entre espectros de LSCF8 y LSF obtenidos por polimerización-combustión y el correspondiente perfil obtenido mediante refinamiento Rietveld.

**3.1.4 Análisis por microscopía de barrido (MEB).** Las perovskitas preparadas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido, con el fin de analizar los diferentes aspectos morfológicos y las características superficiales de las partículas del sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-}$

$_xFe_xO_{3-\delta}$. Para lo cual, todos los especímenes se evaluaron a diferentes magnificaciones y algunos de los resultados se muestran en las Figuras 27 y 28.

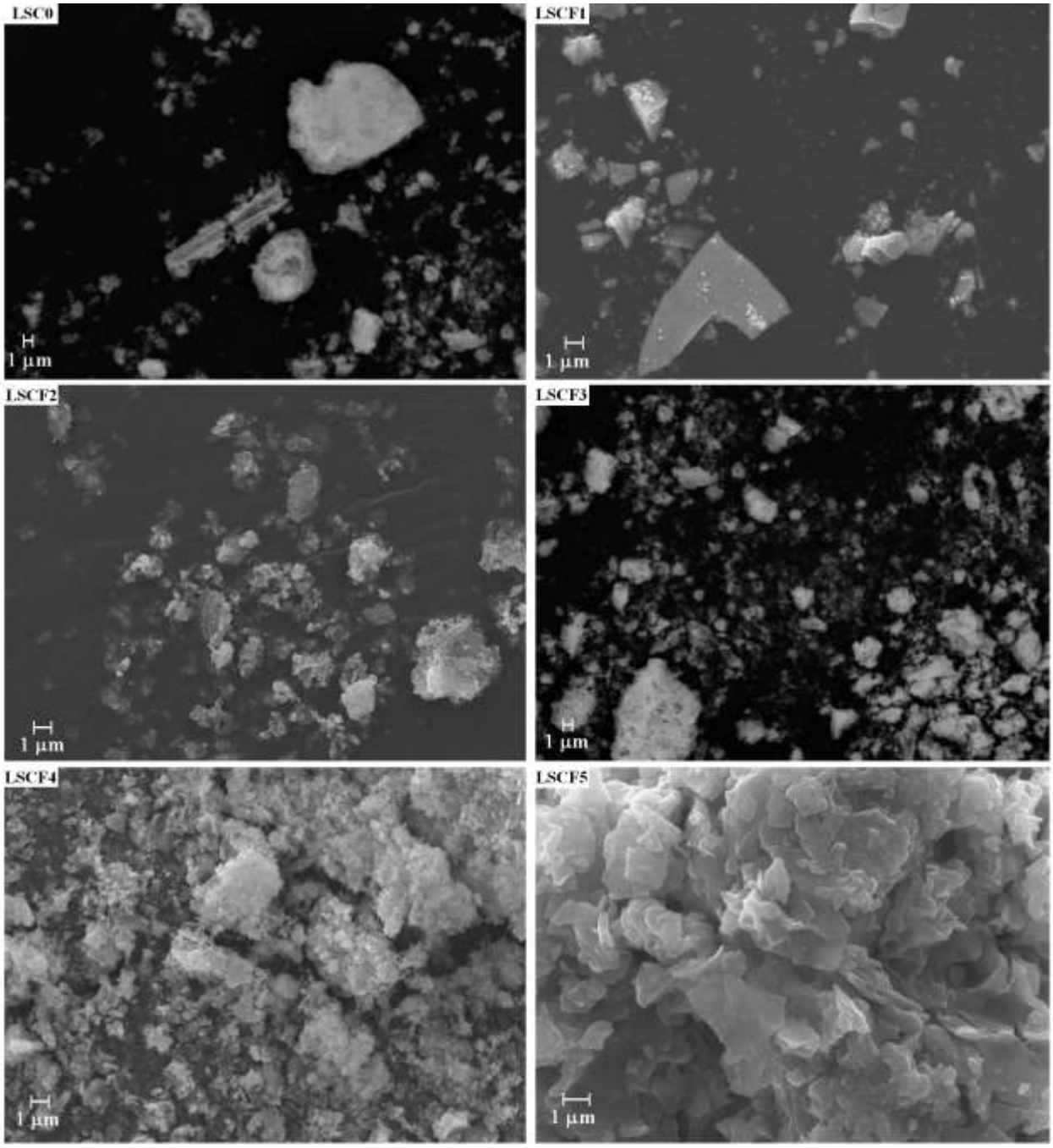



**Figura 27.** Micrografías electrónicas de barrido para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, (x = 0,0; 0.1; 0,2; 0,3; 0,4 y 0,5).

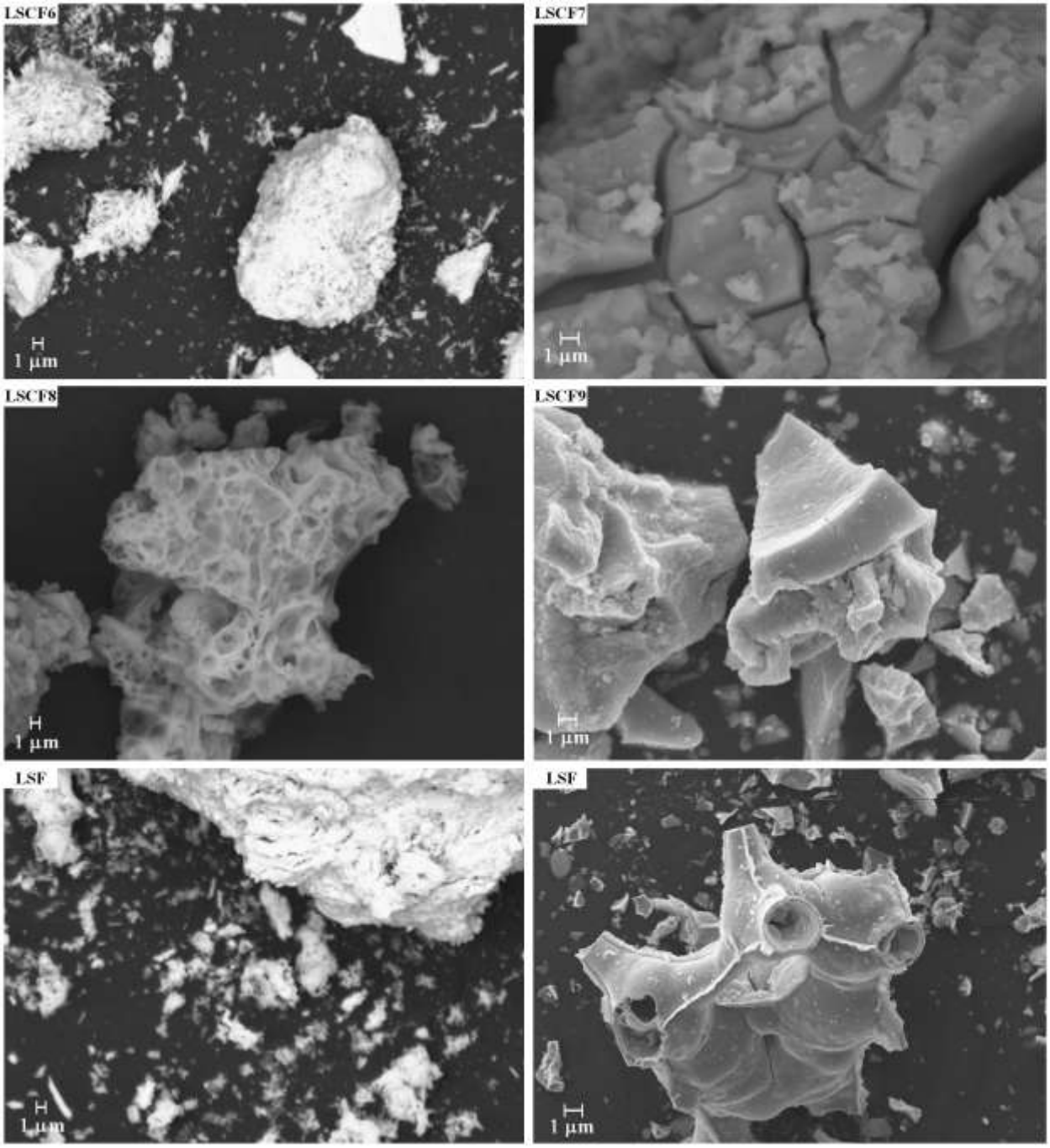



**Figura 28.** Micrografías electrónicas de barrido para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, (x = 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 y 1,0).

A partir de estas micrografías, es claro que en el nivel microscópico, los sólidos están conformados por agregados irregulares multipartícula, distribuidos de forma heterogénea con tamaños que oscilan entre los 0,5 y 200 µm, en los cuales, no es clara ninguna diferencia

significativa a nivel morfológico o superficial. En principio, esta presentación guarda relación con la textura y el relieve generado por la salida de sustancias volátiles, que se producen en virtud de la descomposición de los componentes orgánicos durante el tratamiento térmico (secado y calcinación); también, es notable que los materiales sufrieron cierto grado de densificación, hecho que favoreció la aparición de una morfología compacta y se ve reflejada en la intensidad de las reflexiones de los sólidos en el plano (011), mas no afectó el tamaño de los cristalitos. La homogeneidad composicional de todas las muestras, se estudió mediante análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS), mostrando un perfil composicional constante en todo el volumen de los sólidos, cuyos resultados se analizan más adelante junto con los obtenidos por fluorescencia de rayos X.

**3.1.5 Análisis por microscopía de transmisión (MET).** Los resultados permitieron desarrollar un conteo estadístico en todas las micrografías obtenidas, tomando como referencia una población de 300 partículas en cada sistema, basado en la ecuación (55). Donde $\boldsymbol{n_i}$ es el número de partículas y $\boldsymbol{d_i}$ es el diámetro característico de partícula.

$$d = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \qquad (55)$$

Los datos, fueron normalizados confirmando la presencia de cristalitos nanométricos de morfología regular, con un tamaño promedio de 41 nm, áreas externas de cristalito de 11958 $nm^2$ y distancias interplanares de 0,32 nm para el plano (011) y anchos de límite de grano de al menos 1 nm como se indica en la Figura 29.

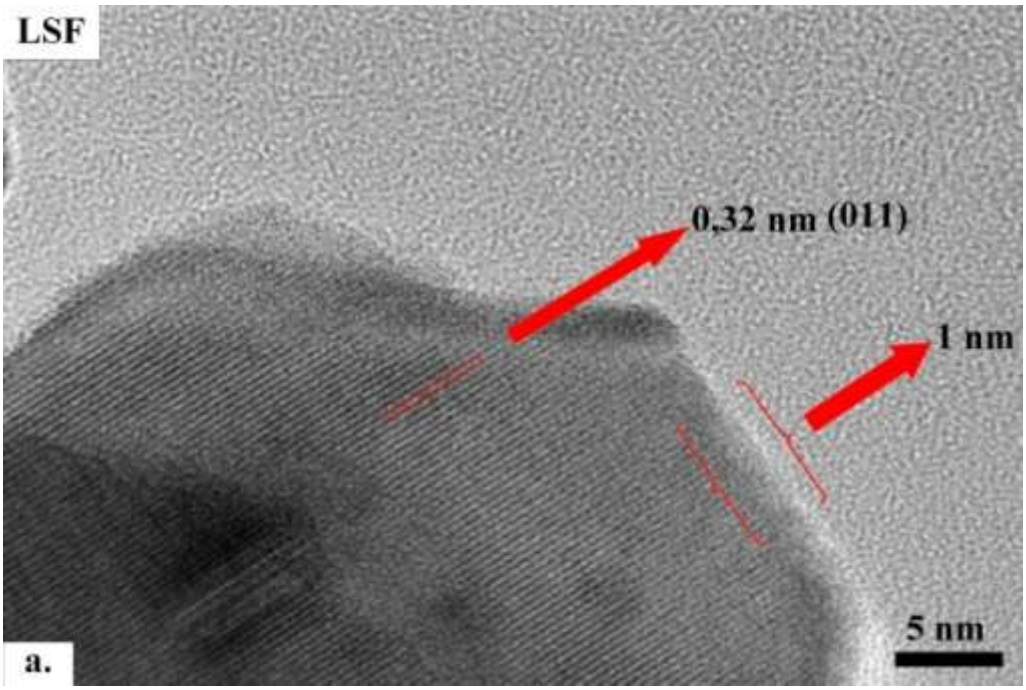



**Figura 29.** Distancias interplanares y ancho de límite de grano para la muestra de $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$.

De igual forma, no se observó la formación de defectos planares o dislocaciones en un promedio de 300 partículas por muestra; sin embargo a mayores amplificaciones, las distancias interplanares aumentaban proporcionalmente con respecto a la concentración de catión hierro en la estructura de la perovskita, dichos resultados guardan una estrecha relación con los derivados del estudio por difracción de rayos X, en los cuales, al comparar las composiciones $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$ (LSC0) y $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (LSF), se identifica un ligero cambio en las señales difracción de aproximadamente 0,045 Å y 0,041 Å respectivamente, en términos de la desviación estándar de cada línea indexada con respecto a las mostradas por los consecuentes compuestos de referencia; situación que puede relacionarse, con el incremento en los parámetros de celda y la evolución de los sistemas cristalinos, desde una conformación cúbica hasta una ortorrómbica a lo largo de la serie LSC0, LSCF2, LSCF4, LSCF6, LSCF8 y LSF como se indica en las micrografías de la Figura 30.

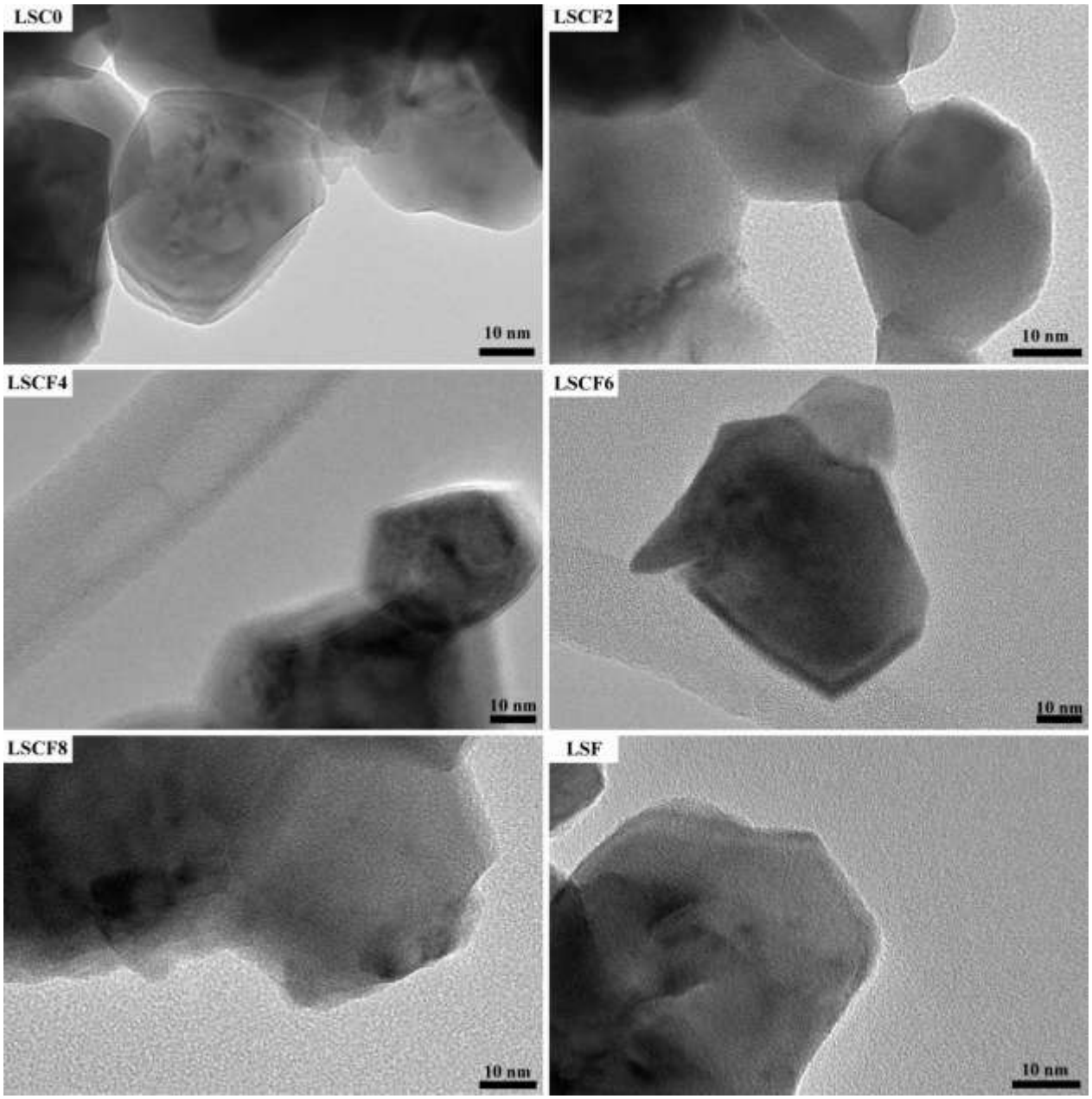



**Figura 30.** Micrografías electrónicas de transmisión para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$.

En la Figura 31, se presenta el histograma de distribución del tamaño de partículas para el sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, donde se observa que la distribución es unimodal con un marcado comportamiento Gaussiano.

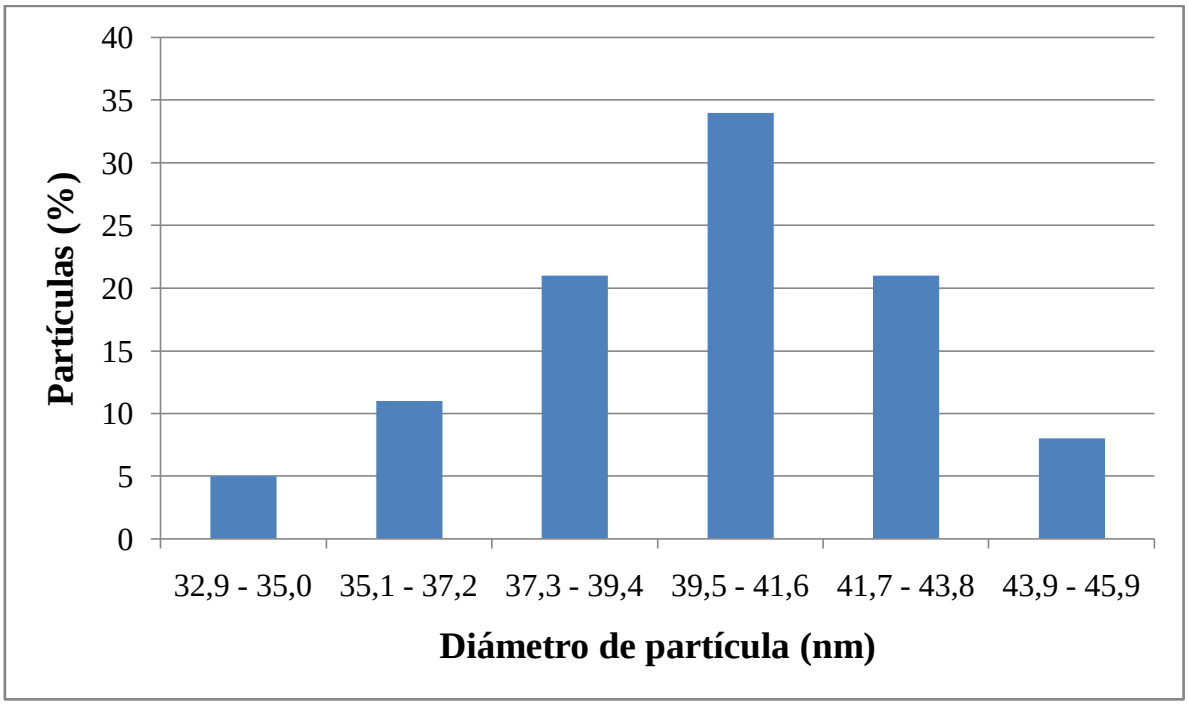



**Figura 31.** Distribución del tamaño de partícula determinada a partir de datos de microscopía electrónica de transmisión para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$.

**3.1.6 Análisis de composición elemental (FRX).** La determinación de la composición en cada caso, se realizó mediante microanálisis de energía dispersiva y fluorescencia de rayos X, confirmando una buena correlación entre las composiciones propuestas y obtenidas, como se indica en la Tabla 16. Dichos resultados, son determinantes en el análisis de las posteriores pruebas de caracterización, ya que en buena medida no solo proporcionan información relacionada con el éxito del proceso de síntesis en medio acuoso, sino que además, permiten evitar interpretaciones equivocadas de su comportamiento estructural y eléctrico.

**Tabla 16.** Comparación entre valores de composición propuesta y obtenidos para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, derivados del análisis mediante microsonda EDS y fluorescencia de rayos X.

| Composición | Propuesta | Encontrada por EDS | Encontrada por FRX |
|---|---|---|---|
| LSC0 | $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$ | $La_{0,78}Sr_{0,22}CrO_{2,99}$ | $La_{0,79}Sr_{0,21}CrO_{2,98}$ |
| LSCF1 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ | $La_{0,74}Sr_{0,28}Cr_{0,85}Fe_{0,11}O_{2,95}$ | $La_{0,75}Sr_{0,25}\ Cr_{0,84}Fe_{0,10}O_{2,93}$ |
| LSCF2 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ | $La_{0,75}Sr_{0,26}Cr_{0,77}Fe_{0,20}O_{2,98}$ | $La_{0,71}Sr_{0,25}\ Cr_{0,76}Fe_{0,21}O_{2,94}$ |
| LSCF3 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ | $La_{0,83}Sr_{0,15}Cr_{0,67}Fe_{0,29}O_{2,94}$ | $La_{0,77}Sr_{0,24}\ Cr_{0,67}Fe_{0,28}O_{2,92}$ |
| LSCF4 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ | $La_{0,83}Sr_{0,17}Cr_{0,58}Fe_{0,38}O_{2,96}$ | $La_{0,83}Sr_{0,15}\ Cr_{0,57}Fe_{0,39}O_{2,93}$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| LSCF5 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_3$ | $La_{0,78}Sr_{0,22}Cr_{0,49}Fe_{0,51}O_{2,95}$ | $La_{0,78}Sr_{0,21}\ Cr_{0,50}Fe_{0,50}O_{2,94}$ |
| LSCF6 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,4}Fe_{0,6}O_3$ | $La_{0,79}Sr_{0,21}Cr_{0,38}Fe_{0,60}O_{2,97}$ | $La_{0,79}Sr_{0,20}\ Cr_{0,39}Fe_{0,61}O_{2,96}$ |
| LSCF7 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ | $La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{0,29}Fe_{0,69}O_{2,98}$ | $La_{0,80}Sr_{0,21}\ Cr_{0,30}Fe_{0,70}O_{2,97}$ |
| LSCF8 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ | $La_{0,81}Sr_{0,19}Cr_{0,20}Fe_{0,81}O_{2,99}$ | $La_{0,80}Sr_{0,20}\ Cr_{0,19}Fe_{0,80}O_{2,99}$ |
| LSCF9 | $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,1}Fe_{0,9}O_3$ | $La_{0,79}Sr_{0,20}Cr_{0,10}Fe_{0,90}O_{2,99}$ | $La_{0,80}Sr_{0,20}\ Cr_{0,10}Fe_{0,90}O_{2,98}$ |
| LSF | $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ | $La_{0,80}Sr_{0,20}Fe_{1,01}O_{2,99}$ | $La_{0,80}Sr_{0,20}\ Fe_{1,0}O_{2,98}$ |

A partir de estos resultados, se confirmaron ligeras variaciones en la concentración de cromo en las cerámicas con un mayor contenido en este elemento $[Cr^{3+}] \geq 0,5$ situación relacionada con la eventual volatilización de óxidos de este elemento por efecto de la temperatura de calcinación utilizada.

**3.1.7 Análisis de reducción a temperatura programada (RTP-$H_2$).** Este análisis determinó, el comportamiento de la muestra bajo condiciones reductoras, las principales temperaturas a las cuales ocurrió la reducción de los sólidos y las diferentes etapas asociadas al proceso. Como se observa en la Figura 32, inicialmente la reducción de las muestras con un mayor contenido en cromo se produce en una única etapa, claramente identificable en cada caso a temperaturas tan bajas como 492,3 ºC para la muestra LSC0, de 483,5 ºC para la muestra LSCF2, de 465,9 ºC para la muestra LSCF4, de 461,3 ºC para la muestra LSCF6, de 423,6 ºC para la muestra LSCF8 y la presencia de diferentes señales de reducción a 413,8; 548,5; 754,2 y de 829,8 ºC para la muestra LSF.

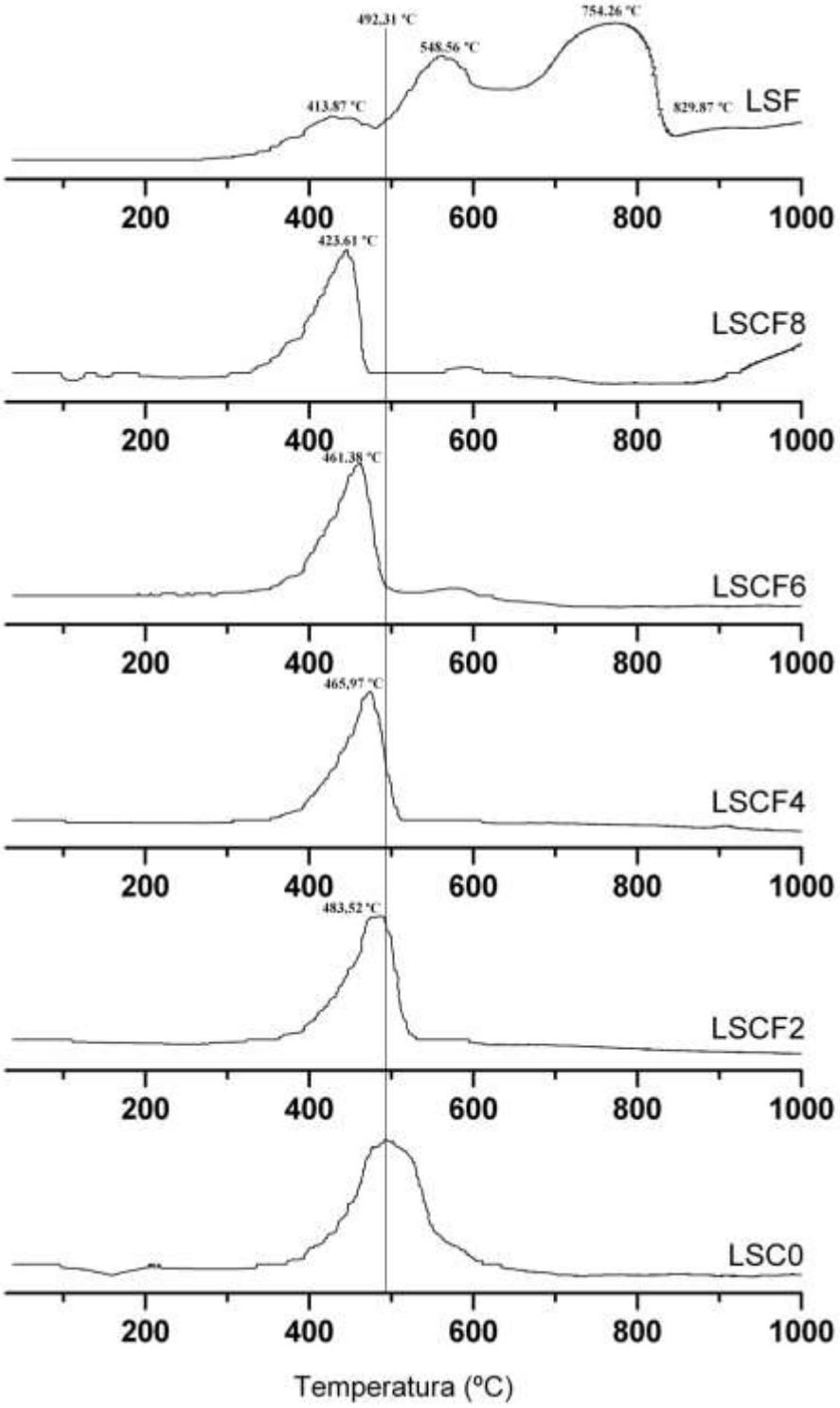



**Figura 32.** Perfiles de RTP-$H_2$ para las perovskitas de la serie $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$.

Estos resultados, demostraron que los sólidos que poseen una mayor cantidad de catión cromo presentan una señal de reducción a temperaturas considerablemente bajas (< 490 ºC), situación

desventajosa para potenciales aplicaciones anódicas; ya que estos, deben ser lo suficientemente estables bajo determinadas presiones parciales de hidrógeno y temperatura, condiciones sin las cuales su utilización no es viable. Adicionalmente, es importante resaltar, que a medida que se incrementa la cantidad de catión hierro en la perovskita, se induce en el material un pequeño descenso en la temperatura de reducción, de lo que en principio seria una única especie, hasta un máximo de sustitución de 80 mol %, por encima del cual la concentración del catión hierro favorece la presencia de diferentes señales de reducción asociadas con la formación de tres especies, cuyas estructuras finalmente colapsan al sobrepasar los 829,8 ºC, etapa en la cual el hierro se reduce por completo como se muestra en la Figura 33. La naturaleza de las especies formadas durante estas transiciones, es desconocida, pues las limitaciones instrumentales impedían realizar un estudio de difracción de rayos X *in situ*.

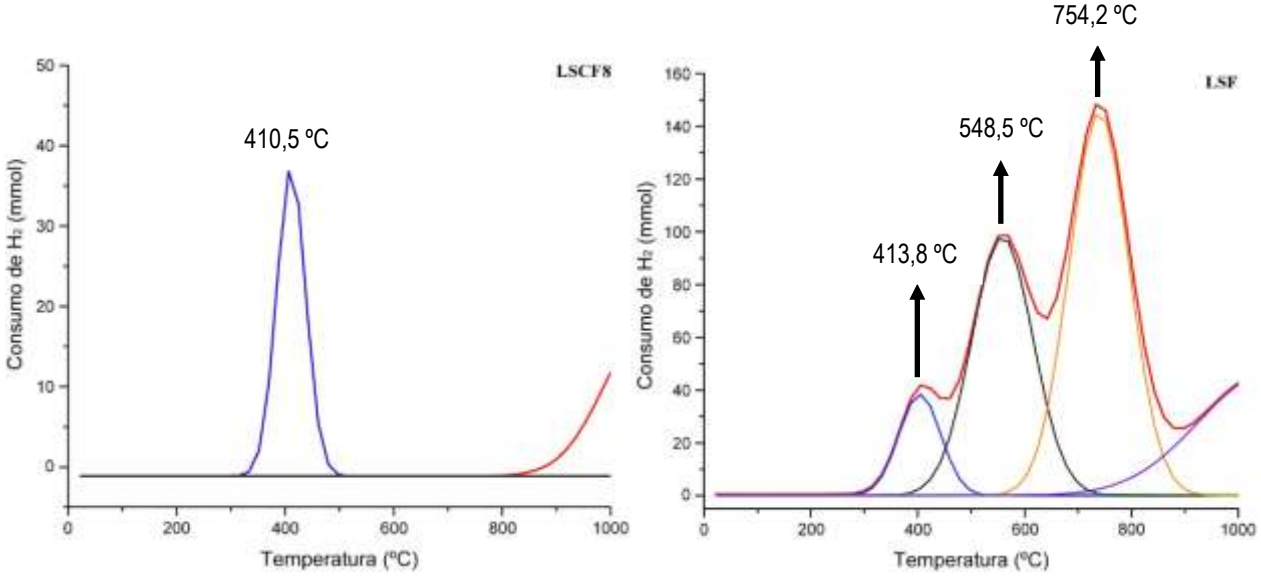



**Figura 33.** Perfiles suavizados y señales restauradas de RTP-$H_2$ para las perovskitas LSCF8 y LSF que indican diferentes especies reducidas en cada caso.

La cantidad de hidrógeno consumido durante los procesos de reducción, mostró un comportamiento ascendente hasta un máximo de 70,1 mmoles de hidrógeno, correspondiente con la muestra de 40 mol % de hierro (LSCF4), después esta cantidad desciende hasta un valor de 42,3 mmoles para la muestra LSCF8; este comportamiento estaría relacionado, con una única especie que incluso aparece en el sólido LSF y muestra un consumo similar de 44,7 mmoles,

mientras, las correspondientes señales de reducción en la muestra LSF indican consumos de hidrógeno de 106,7; 140,9 y 24,7 mmoles respectivamente.

**3.1.8 Análisis mediante espectroscopía de impedancias (EI).** En orden a determinar la microestructura eléctrica del material, se obtuvieron datos de impedancia medidos a 25 ºC, los cuales se muestran en forma de gráficas tipo Nyquist. Los datos se corrigieron por la geometría global de la pastilla y de la celda de referencia, los resultados graficados en términos de la impedancia compleja ($Z_{im}$) y de la impedancia real ($Z$) mostrados en la Figura 34, confirman que los sólidos poseen un comportamiento conductor, en especial, aquellos en los cuales la concentración del catión hierro es elevada. En términos generales, las muestras analizadas presentan conductividades que oscilan entre $1{,}71 \times 10^{-3}$ y $2{,}44 \times 10^{-3}$ $ohm^{-1}cm^{-1}$, cuyas resistencias totales RC, están fuertemente asociadas a resistividades de grano ($R_G$) en este tipo de materiales. Esta situación, es consistente con un comportamiento semiconductor, toda vez que los sólidos, están conformados por elementos de transición como hierro y cromo que favorecen la capacidad de movimiento de los transportadores de carga en el orbital ***d***. También es indiscutible, que aunque la geometría de los semicírculos, no corresponde con una forma completamente regular, el respectivo ajuste y suavizado de los mismos mediante el programa Zplot®, demostró un alto grado de correlación, cuyos valores más bajos están asociados a los datos de frecuencia de las muestras LSCF4 y LSCF8, que no mostraron un comportamiento similar al presentado por los demás sólidos, en los cuales la frecuencia ($\omega$), disminuye de forma proporcional hasta un máximo relacionado con la formación de la ferrita de lantano y estroncio, cuyo tiempo de relajación, puede ser determinado a partir de la cresta de cada semicírculo, donde $\omega t$ es igual a 1 como se muestra en la Tabla 17.

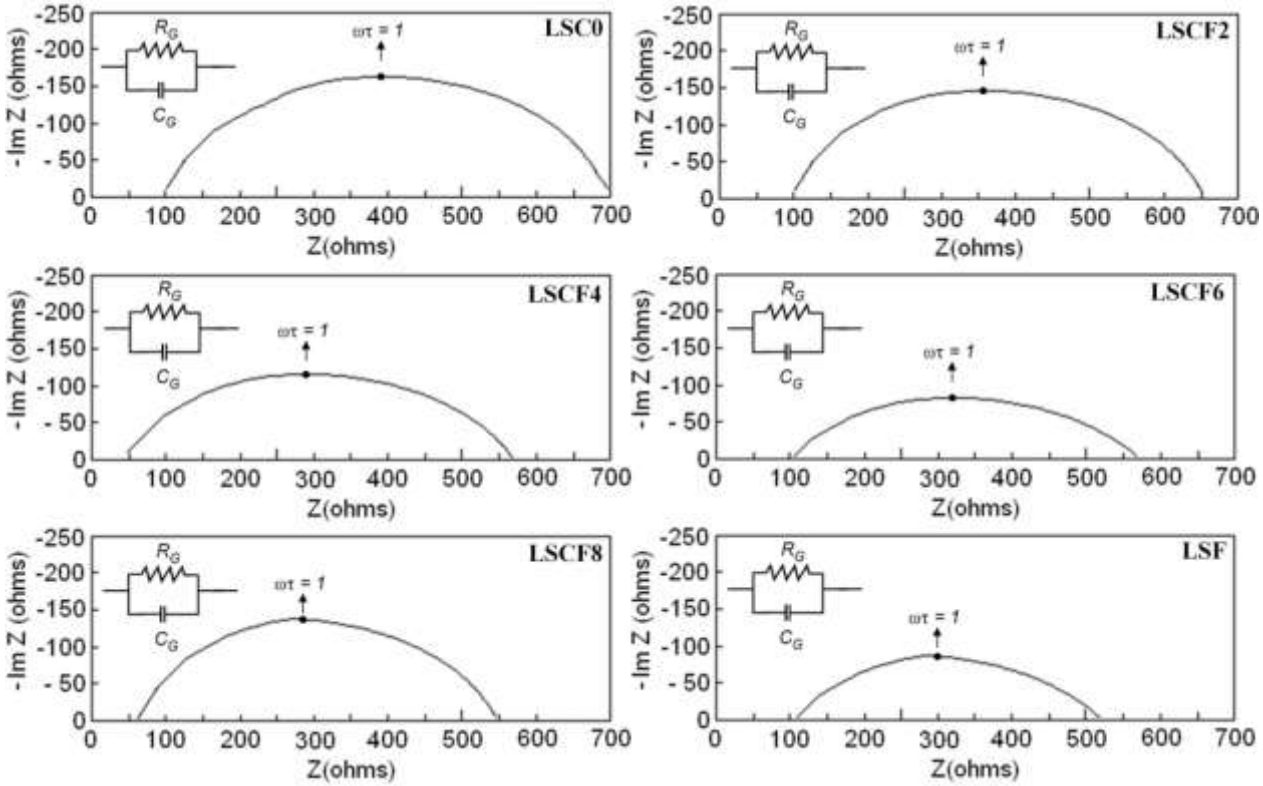



**Figura 34.** Gráficas de impedancia tipo Nyquist, que representan el comportamiento eléctrico del sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ a 25 ºC con su respectivo circuito equivalente, valores de frecuencia y constante de tiempo ωτ.

**Tabla 17.** Comparación entre valores de frecuencia, resistencia, capacitancia y conductividad, obtenidos a 25 ºC para las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, derivados del análisis mediante el programa Zplot®.

| Componente | Frecuencia (Hz) x $10^6$ | Resistencia (ohm) | Capacitancia (Faradios) x $10^{-10}$ | Correlación | Conductividad ($ohm^{-1}$ $cm^{-1}$) x $10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **LSC0** | 4,64 | 583,64 | 2,99 | 0,998 | 1,71 |
| **LSCF2** | 4,48 | 540,50 | 3,21 | 0,999 | 1,85 |
| **LSCF4** | 4,04 | 525,17 | 3,79 | 0,997 | 1,90 |
| **LSCF6** | 4,32 | 479,11 | 4,01 | 0,998 | 2,09 |
| **LSCF8** | 3,71 | 471,19 | 4,56 | 0,997 | 2,12 |
| **LSF** | 3,75 | 410,09 | 4,99 | 0,999 | 2,44 |

El análisis detallado de los resultados derivados del programa Zplot®, demostraron que la microestructura eléctrica de los sólidos es consistente con las características buscadas para materiales anódicos, en los cuales es importante presentar adecuados niveles de conductividad, que disminuyan los efectos derivados de la polarización óhmica, que a su vez, favorezcan el transporte de carga y de especies asociadas al proceso de reformado de metano. El comportamiento de la resistividad, la conductividad y la capacitancia, es consistente con la generación y capacidad de movimiento de un mayor número de cargas en el material a medida que la cantidad de hierro incrementa, teniendo en cuenta el comportamiento estable del voltaje en las mediciones realizadas. La interpretación de estos datos, se traduce en que las muestras pueden ser representadas por un circuito simple tipo RC, en paralelo, a partir del cual, es posible determinar que las muestras son eléctricamente homogéneas y que tanto la capacitancia como la permitividad son esencialmente independientes de la frecuencia, posibilitando realizar una clasificación preliminar de los materiales más prominentes, en la vía de evaluar su comportamiento a temperaturas más elevadas.

Con base en lo anterior, se concluyó que la muestra LSF posee las mejores características conductoras, a partir de la cual se realizó un estudio de impedancias a 450 ºC para poder obtener el respectivo perfil de conductividad en función de la temperatura y predecir un comportamiento más cercano a las condiciones de operación establecidas para un material anódico. Dicha temperatura de medida, se estableció por la limitante instrumental que suponía el analizar muestras con un índice de conductividad elevado; de esta forma, se tuvieron en cuenta las conductividades macroscópicas específicas $\boldsymbol{\sigma_T}$, $\boldsymbol{\sigma_G}$ y $\boldsymbol{\sigma_{GB}}$, calculadas a partir de los resultados de resistividad mediante la siguiente relación:

$$\sigma_i^* = \rho_i^{*-1} = \left( R_i \frac{L_T}{A_T} \right)^{-1} \qquad (56)$$

Donde $L_T = L_G + L_{GB} = n(a + \delta_{GB})$, es la longitud total de la muestra analizada, $n = L_T/a$ es el número de límites de grano perpendiculares a la dirección de la corriente, y $A_T = A_G + A_{GB}$ es el área transversal completa de la muestra. Desde que $L_{GB}/L_T = \delta_{GB}/(a + d_{GB})$, pueda mostrar que la

fracción de longitud de límites de grano $L_{GB}$ equivale a $L\ \delta_{GB}/(a + \delta_{GB}) \approx L_T\ \delta_{GB}/a$ y la fracción de longitud de los granos como $L_G$ a $L_T\ a/(a + \delta_{GB}) \approx L_T$. Para la sección transversal de la senda de conducción a través de una fracción de área de grano $A_G$, se obtuvo:

$$A_G = \frac{A_T a^2}{(a + \delta_{GB})^2} \approx A_T \qquad (57)$$

Como la senda de conducción de límite de grano a lo largo de la longitud de la muestra, es considerablemente baja, las resistividades de límite de grano específicas macroscópicas $\rho_{GB}^{*} = R_{GB}\ A_T/L_T$ pueden ser convertidas a resistividades macroscópicas normalizadas $r_{GB}$ por unidad de área de la superficie de límite de grano, acorde a la siguiente relación:

$$r_{GB} = \rho_{GB}^{*} a = \rho_{GB}^{\delta}{}_{GB} \qquad (58)$$

Donde $a$ = 1,5$\boldsymbol{l}$ representa la correspondiente longitud de cada grano, derivada del promedio lineal de tamaño de grano $\boldsymbol{l}$ de la muestra cerámica [22]. Los resultados, mostrados en la Figura 35, admiten servir de base para predecir los valores de conductividad esperada a 700, 800 y 900 ºC respectivamente.

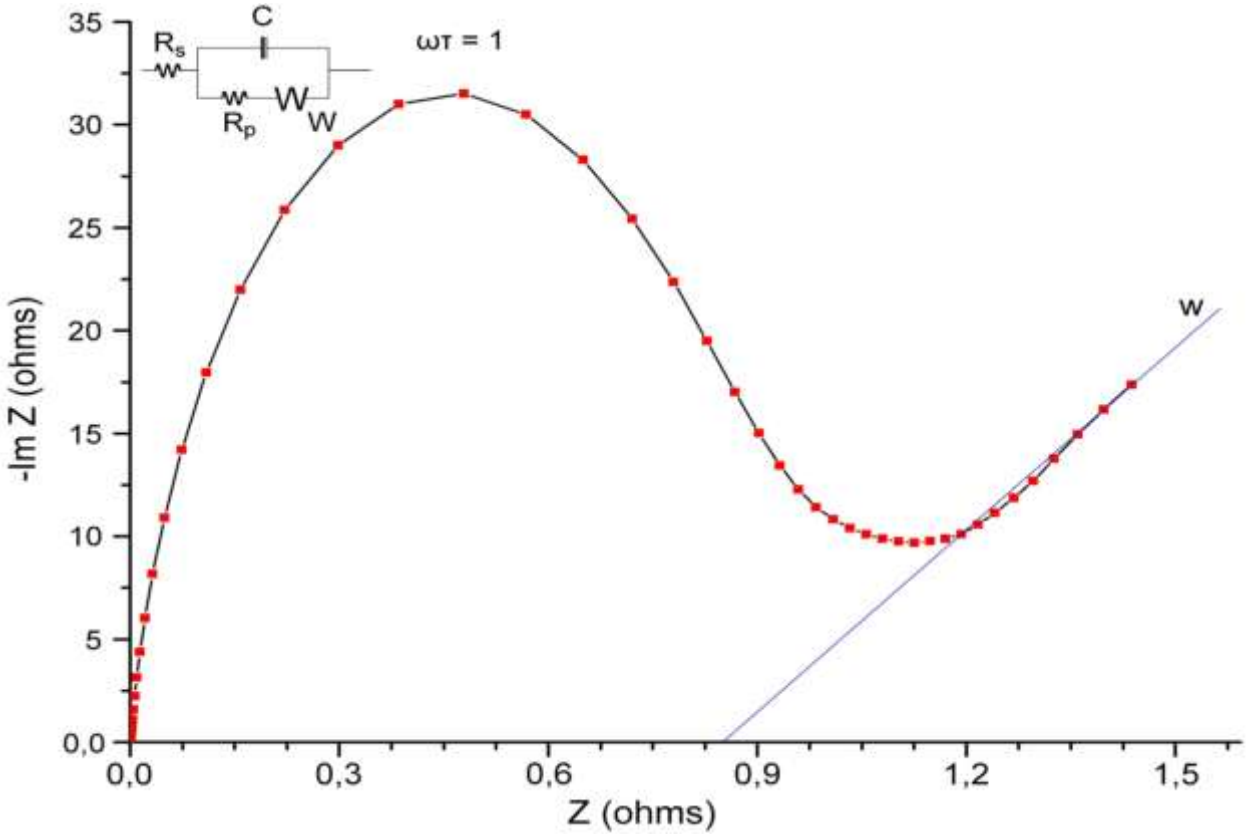



**Figura 35.** Gráfica de impedancia tipo Nyquist, que representa el comportamiento eléctrico del sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ a 450 ºC con su respectivo circuito equivalente.

El circuito equivalente mostrado en la Figura 35, representa un comportamiento en el cual la polarización, se debe a la combinación de procesos cinéticos y difusionales relacionados con el transporte de carga en el material; de igual forma, la presencia de una resistencia tipo Warburg (W), demuestra la existencia de procesos de activación en el movimiento de cargas, dependientes de la temperatura y asociados a fenómenos de conductividad iónica. Los datos de frecuencia, resistencia, capacitancia y conductividad obtenidos mediante el programa Zplot®, demostraron que la microestructura eléctrica del sólido, permite generar en el material un movimiento de un mayor número de transportadores de carga, efecto reflejado en el valor de la capacitancia, que incrementa en más de tres órdenes de magnitud, con respecto a las muestras medidas a temperatura ambiente y confirman una asociación a una resistencia global o solución ($R_S$) en serie, que modula el comportamiento del sistema. La representación de este resultado de conductividad, junto con el derivado del obtenido a temperatura ambiente, permitieron obtener

los datos de la Tabla 18 y la gráfica mostrada en la Figura 36, donde se puede observar que el incremento en la temperatura tiene un efecto proporcional en la conductividad de la muestra LSF.

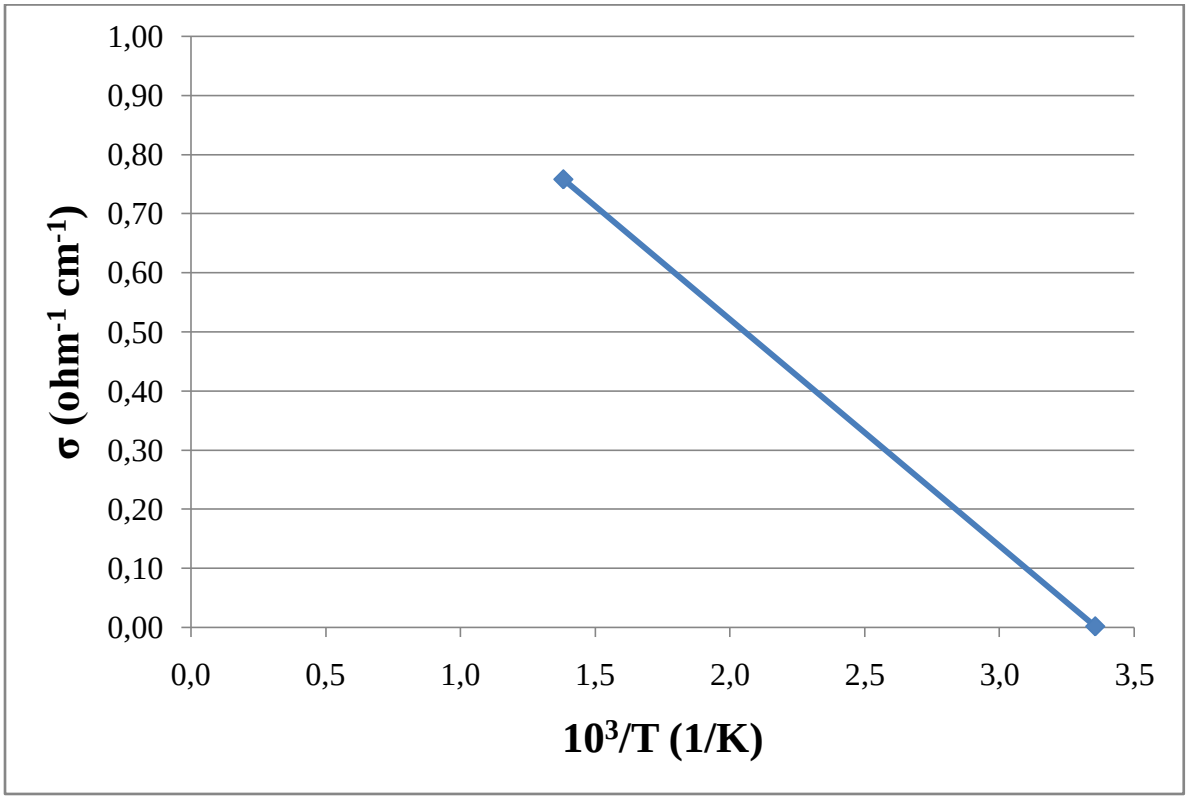



**Figura 36.** Gráfica de conductividad en función del inverso de la temperatura, estimada a partir de los resultados observados por espectroscopía de impedancias a 25 y 450 ºC para la muestra LSF.

**Tabla 18.** Comparación entre valores de frecuencia, resistencia, capacitancia y conductividad obtenidos a 450 ºC para la muestra de $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, derivados del análisis mediante el programa Zplot®.

| Componente | Frecuencia (Hz) x $10^6$ | Resistencia (ohm) | Capacitancia (Faradios) x $10^{-7}$ | Correlación | Conductividad ($ohms^{-1}$ $cm^{-1}$) x $10^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **LSF** | 2,04 | 1,32 | 3,72 | 0,999 | 7,58 |

Con base en estos resultados, es indudable que la conductividad del material es un proceso activado dependiente de la temperatura, en el cual, si bien la medida realizada no corresponde

con las condiciones normales de operación de una pila de combustible (T > 800ºC), permite demostrar que a mayores temperaturas de operación, se favorecen comportamientos de conducción acordes con el estado del arte para este tipo de materiales a 700, 800 y 900 ºC.

**Tabla 19.** Valores de temperatura y conductividad obtenidos para la muestra de $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, derivados del análisis mediante el programa Zplot®.

| **Temperatura (*K*)** | **$10^3$ 1/*K*** | **Conductividad σ ($ohm^{-1}$ $cm^{-1}$)** | **Valor** |
|---|---|---|---|
| 298,16 | 3,35390 | 0,0024 | Esta investigación |
| 723,16 | 1,38282 | 0,7483 | Esta investigación |
| 973,16 | 1,02758 | 0,8826 | Calculado |
| 1073,16 | 0,93183 | 0,9188 | Calculado |
| 1173,16 | 0,85240 | 0,9500 | Calculado |

Bajo estas condiciones, es claro que el nivel de conductividad obtenido para el sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, es comparable con el Ni-YSZ, confirmando que es posible obtener materiales policatiónicos tipo perovskita, mediante el método de polimerización-combustión que disminuyan la formación de depósitos carbonosos y potencien adecuados coeficientes de estabilidad estructural.

## 3.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis de los resultados correspondiente con la etapa de la síntesis de las cromoferritas de lantano y estroncio $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, demostró que las condiciones de síntesis de los precursores en medio acuoso, fueron las más adecuadas para investigar la composición y las diferentes propiedades estructurales y térmicas de los precursores, como se muestra en las Figuras 18, 19 y 21; en las cuales se corrobora la obtención de precursores tipo citrato altamente puros y de composición definida. En principio los resultados de FT-IR, proporcionan un indicio de que las condiciones de síntesis de los sistemas fueron adecuadas para que el ácido cítrico reaccionara con los cationes de La, Sr, Cr y Fe; esta apreciación, se sustenta considerando que no se hace visible la formación de especies aconitato asociadas al tratamiento térmico que posibilita la obtención de los respectivos precursores, según lo indica la Tabla 12 con respecto a las

posiciones de las principales bandas de absorción asignadas. [23]. Si bien es cierto, estas medidas se realizaron con el único propósito de aportar una información de carácter cualitativo a partir de las cuales no es posible establecer un perfil composicional más profundo, es claro que la naturaleza de estos precursores ha quedado clarificada, pues no solo se ha profundizado en su estudio a través de técnicas como FT-IR, sino que además, están respaldadas por estudios de resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X profusamente registrados en la literatura; demostrando que estos compuestos de coordinación, se modifican y desarrollan en función de la temperatura hasta la conformación de los respectivos óxidos [24-28].

Los análisis del comportamiento térmico de los precursores, confirmaron que los materiales sintetizados presentan diferentes etapas de reacción asociadas con su estabilización y correspondiente eliminación de sustancias volátiles. En general, se pueden apreciar procesos altamente exotérmicos, relacionados con el avance del proceso de auto-combustión, que se desarrolla en una única y rápida etapa a temperaturas menores de 335 ºC como puede observarse en la Figura 21, después de la cual, se registra una inusual pérdida de masa relacionada con la combsutión de especies orgánicas. Como evidencia de esta etapa explosiva, las micrografías de barrido electrónico, confirman la obtención de aglomerados heterogéneos y de diferentes tamaños, cuyo mecanismo explosivo de formación puede involucrar la formación de especies tipo $NO_2^+$, por efecto del catión $Sr^{2+}$ en forma de $Sr(NO_3)_2$, el cual es un agente altamente oxidante, que al ser calentado junto con sustancias reductoras provoca la combustión explosiva que tiende a formar nitratos de carácter orgánico [29, 30], y que son a menudo inestables al calor; este mismo fenómeno, ha sido observado por Guo y Todorovsky [31, 32] en la preparación de polvos de $La_{0,05}Sr_{0,95}CoO_{2,025}$ y $LaTiO_3$ por el método de autocombustión. Los subsecuentes análisis mediante difracción de rayos X, indican que los materiales sintetizados presentan la fase buscada con presencia de pequeñas cantidades de cromato de estroncio ($SrCrO_4$), en las composiciones ricas en cromo; dicha presencia, se justifica por el mayor número de defectos relacionados con la tendencia del cromo a la volatilización y a la promoción de fenómenos difusionales y cambios de entropía y entalpía estándar para la formación de estos defectos. Adicionalmente, se encontró que el enriquecimiento en estroncio mostrado en algunas de las composiciones trabajadas, es un fenómeno que puede catalizarse por la oxidación del catión cromo; por lo tanto, es razonable suponer que la presencia de $SrCrO_4$ puede favorecerse en composiciones en las cuales [$Cr^{3+}$ > 30

mol %], como en el caso del compuesto $La_{1-x}Sr_xCrO_3$, así como por el efecto del enriquecimiento en la concentración de vacancias en el sitio A de la estructura, que pueden ser explicadas por la presencia de cationes $Cr^{4+}$ y $Cr^{6+}$. Aunque dicho fenómeno, ha sido detectado en manganitas y cobaltitas de lantano a nivel superficial y de límites de grano, la presencia de cromo hexavalente ($Cr^{6+}$), puede favorecer una descompensación estructural que explica la formación de fases secundarias, por el cambio estructural que modifica la configuración iónica del material [33-37].

En principio, los análisis realizados hasta este punto, demostraron que las composiciones en las cuales la concentración de cromo es superior a 50 mol %, no son apropiadas para potenciales aplicaciones en pilas de combustible de óxido sólido, debido a su inestabilidad estructural. Sin embargo, las composiciones con mayor contenido en cromo, son estructuralmente más estables en términos del factor de tolerancia y de la conformación del sistema cristalino cúbico como se indica en la Tabla 13.

El estudio microestructural, demostró que la morfología de los sólidos es constante en todos los materiales, no obstante, puede distinguirse la formación de aglomerados nanométricos conformados a su vez por partículas irregulares individualizadas como se muestra en las Figuras 27, 28, 29 y 30; ahora, si bien, la temperatura de síntesis pudo haber promovido cierto grado de sinterización, evitó la presencia de especies tipo carbonato, que pudieran afectar la pureza de los materiales finales. Esta situación, se corroboró con el microanálisis EDS, que indicó una excelente concordancia entre las composiciones nominales y experimentales propuestas en el proceso de síntesis para sistemas multicomponentes. Las variaciones en la composición de lantano y estroncio, relacionadas con los materiales más ricos en cromo, se encuentran dentro de un intervalo que indica una confiabilidad en composición superior al 92,5%, mientras que en composiciones ricas en hierro esta confiabilidad es superior al 98,7%. Dichos resultados, guardan una estrecha relación con los resultados derivados del estudio mediante fluorescencia de rayos X, que permitieron establecer la confiabilidad de la técnica de síntesis como se muestra en la Tabla 15.

La caracterización de los materiales mediante análisis de reducción con hidrógeno, mostrados en las Figuras 32 y 33, confirman que los sólidos ricos en cromo ($La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ $x \leq 0,3$), se

reducen en una única etapa a baja temperatura (< 490 ºC) claramente identificable y cinéticamente prolongada después de lo cual la estructura del sólido colapsa. Por otra parte, aquellas muestras en las cuales la concentración de hierro es considerablemente alta ($x \geq 0,8$), demostraron una tendencia a reducirse en periodos más largos de exposición, antes de que la estructura colapse por completo, este comportamiento cinéticamente prolongado se mantuvo hasta temperaturas tan altas como 829 ºC, lo cual favorecería su aplicabilidad en procesos de reformado de metano, que típicamente se realizan a 700 ºC.

Los estudios mediante espectroscopía de impedancias permitieron obtener la frecuencia, la resistencia, la capacitancia y la conductividad de todos los materiales, demostrando una diferencia de 173,5 ohms en resistividad, entre el material con mayor y menor contenido en hierro, a partir de estos resultados fue posible seleccionar al material LSF, como el más promisorio para la realización de una medida a mayores temperaturas, con el fin de corroborar el comportamiento de la conductividad bajo condiciones cercanas al estado de operación normal de los dispositivos SOFC. Sin embargo, debido a las limitaciones propias del equipo de medida en el estudio de muestras con elevados niveles de conductividad, la medición eléctrica tan solo fue posible realizarla a un máximo de 450 ºC (Figura 35), temperatura a la cual, se promueve el desarrollo de procesos de conducción similares a los mostrados por compuestos tales como el Ni-YSZ (Figura 36). Este resultado guarda una estrecha relación con reportes recientes acerca de la potencialidad de ferritas de lantano y estroncio, como componentes anódicos en pilas de combustible de óxido sólido y corrobora una de las hipótesis asociadas al desarrollo de este trabajo.

## 3.3 CONCLUSIONES

1. Queda demostrado que el método de polimerización-combustión con ácido cítrico es apropiado para la preparación de óxidos policatiónicos basados en el sistema $La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{1-x}Fe_xO_3$, bajo las condiciones de síntesis planteadas en este trabajo; lo cual, permitió obtener sólidos con estructura tipo perovskita, cristalizados en el sistema cúbico

y ortorrómbico, orientados preferencialmente en el plano cristalino (011) con tamaños cristalinos del orden nanométrico (< 41nm).

2. El ácido cítrico promueve de forma preferente la formación de compuestos de coordinación tipo $[La(C_6H_5O_7)(H_2O)_n]$, $[Sr_3(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].5H_2O$, $[Cr(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{4-}$, $[Fe(C_6H_5O_7)\ (OH)_2\ ]^{2-}$ y $[Fe_2(C_6H_5O_7)_2(OH)_2\ ]^{2-}$, que no solo evitan la conformación de especies insolubles; sino que además, crean las condiciones propicias para la obtención de materiales altamente homogéneos.
3. Los análisis de reducción a temperatura programada de los diferentes precursores, confirmaron la presencia de un evento de auto-combustión a temperaturas comprendidas entre 300 y 350 ºC, después del cual los sólidos se estabilizan con pérdidas de peso cercanas al 80%; adicionalmente, se identificó una temperatura ideal de tratamiento a 630 ºC que evitó la excesiva densificación del material y la potencial volatilización de componentes.
4. Los análisis estructurales, permitieron determinar la presencia de fases cristalinas tipo perovskita acorde con el compuesto de referencia $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$, código ICSD 041062, grupo espacial *Pm-3m* (221), sistema cristalino cúbico, con parámetros de celda $a$ = 3,874 Å, densidad calculada de 6,675 g $mL^{-1}$ y volumen de celda de 58,140 $Å^3$, para las muestras de un mayor contenido en cromo; mientras tanto, la clasificación para el compuesto de mayor concentración en hierro [$Fe^{3+}$ > 50 mol % ], demostró un alto grado de correlación con el compuesto de referencia $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, JCPDS 00-035-1480, grupo espacial *Pbn* (62), sistema cristalino ortorrómbico, con parámetros de celda $a$ = 5,532 Å, $b$ = 5,553 Å, $c$ = 7,835 Å y volumen de celda de 240,68 $Å^3$, con presencia de pequeñas cantidades de cromato de estroncio en las composiciones con mayor contenido en cromo

([Cr] > 50 mol %), debido a las propiedades de volatilidad y de difusión asociadas a este elemento.

5. Los análisis microestructurales, confirman la obtención de materiales con una distribución de grano heterogénea con tamaños que oscilan entre los 0,5 y 200 μm, en los cuales, no es posible asignar alguna diferencia a nivel morfológico o superficial entre los materiales sintetizados; adicionalmente la normalización de datos por microscopia electrónica de transmisión, confirman la presencia de cristalitos nanométricos de morfología regular, con un tamaño promedio de 41 nm, áreas externas de cristalito de 11958 $nm^2$, distancias interplanares de 0,32 nm para el plano (011) y anchos de límite de grano de por lo menos 1 nm, que no constituyen evidencia de segregación.
6. Los análisis de reducción a temperatura programada en hidrógeno, demostraron que inicialmente la reducción de las muestras con un mayor contenido en cromo se produce en una única etapa, claramente identificable en cada caso, a temperaturas tan bajas como 492,3 ºC para la muestra LSC0, de 483,5 ºC para la muestra LSCF2, de 465,9 ºC para la muestra LSCF4, de 461,3 ºC para la muestra LSCF6, de 423,6 ºC para la muestra LSCF8 y la presencia de diferentes señales de reducción a 413,8; 548,5; 754,2 y de 829,8 ºC para la muestra LSF; demostrando que los sólidos ricos en hierro ([$Fe^{3+}$] ≥ 80 mol %), poseen un mayor grado de resistencia a la reducción, lo cual, permitió establecer que la muestra LSF es la más promisoria.
7. Los análisis de espectroscopía de impedancias permitieron evaluar la microestructura eléctrica de los materiales, obteniéndose datos de impedancia a 25 ºC, los cuales confirman que los sólidos poseen un comportamiento conductor homogéneo, en especial, aquellos en los cuales la concentración del catión hierro es elevada; mostrando

conductividades que oscilan entre $1{,}71x10^{-3}$ y $2{,}44x10^{-3}$ $ohm^{-1}cm^{-1}$, cuyas resistencias totales RC, están fuertemente asociadas a resistividades de grano ($R_G$) que son consistentes con un comportamiento semiconductor.

8. Los resultados de la medición de impedancias, demostró que el sólido LSF, posee las mejores características conductoras, a partir de las cuales fue posible realizar un estudio de impedancias a 450 ºC, que permitió determinar un nivel de conductividad de $7{,}58x10^{-1}$ $ohm^{-1}cm^{-1}$, el cual representa un comportamiento en el cual la polarización, se debe a la combinación de procesos cinéticos y difusionales relacionados con el transporte de carga en el material y demuestra la existencia de procesos de activación en el movimiento de cargas, dependientes de la temperatura y asociados a fenómenos de conductividad iónica.
9. Los datos de frecuencia, resistencia, capacitancia y conductividad obtenidos mediante el programa Zplot® para la muestra LSF, demostraron que la microestructura eléctrica del sólido, genera el movimiento de un mayor número de transportadores de carga, efecto reflejado en el valor de la capacitancia, que incrementa en más de tres órdenes de magnitud, con respecto a las muestras medidas a temperatura ambiente y confirman la asociación con una resistencia global o solución ($R_S$) en serie, que modula el comportamiento del sistema.

## 3.4 BIBLIOGRAFÍA


[1] Puigdomenech, I. Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms Medusa. 2002. Royal Institute of Technology. Stocholm, Sweden.

[2] G. Vanhoyland, J. P.; D'Haen, J.; Mullens, S.; Mullens, S. J. Characterization and structural study of lanthanum citrate trihydrate $[La(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].H_2O$. J. Solid State Chem. 2005. 178: 166-171.

[3] Zacharias, D. E.; Glusker, J. P. Structure of strontium citrate pentahydrate. Acta Cryst. C. 1993. 49: 1732-1735.

[4] Gabriel, C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Tangoulis, V.; Mateescu, C.; Salifoglou, A. pH-specific synthesis and spectroscopic, structural, and magnetic studies of a chromium(III)-citrate species. Aqueous solution speciation of the binary chromium(III)-citrate system. Inorg. Chem. 2007. 46: 2998-3009.

[5] Gautier-Luneau, I.; Merle, C.; Phanon, D.; Lebrun, C.; Biaso, F.; Serratrice, G.; Pierre, J. L. New trends in the chemistry of iron(III) citrate complexes: Correlations between x-ray structures and solution species probed by electrospray mass spectrometry and kinetics of iron uptake from citrate by iron chelators. Chem. Eur. J. 2005. 11 (7): 2207-2219.

[6] Sandström, M.; Jalilehvand, F.; Persson, I.; Gelius, U.; Frank, P. Acity and salt precipitation on the Vasa; the sulfur problem. Proceedings of 8$^{th}$ ICOM-CC WOAM conference. Stockholm. 2001.

[7] Pechini, M. P. U. S. Patent No.3,330,697 (11 july 1967)

[8] Weil, K. S.; Hardy, J. S.; Kim, J. Y. A new technique for joining ceramic and metal components in high temperature electrochemical devices. J. Adv. Mater. 2007. 2: 84-94.

[9] Todorovsky, D. S.; Getsova, M. M.; Vasileva, M. A. Thermal decomposition of lanthanum titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium. J. Mater. Sci. 2002. 37**:** 4029-4039.

[10] Milanova, M. M.; Arnaudov, M. G.; Getsova, M. M.; Todorovsky, D. S. Preparation and characterization of solid state lanthanum titanium citrate complexes. J. Alloy. Comp. 1998. 264: 95-103.

[11] Van Doorn, R. H. E.; Kruidhof, A.; Nijmeijer, A.; Winnubst, L.; Burggraaf, A. J. Preparation of perovskite by thermal decomposition of metal EDTA complexes. J. Mater. Chem. 1998. 8 (9): 2109-2112.

[12] Baythoun, M. S.; Sale, F. R. Production of strontium substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. J. Mater. Sci. 1982. 17: 2757-2759.

[13] Lufaso, M. W.; Woodward, P. M. The prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. J. Acta Cryst. 2003. B**57**: 725-738.

[14] Sakai, N.; Yamaji, K.; Horita, T.; Yokokawa, H.; Uehara, T.; Toji, A.; Ogasawara, K.; Kameda, H.; Matsuzaki, Y.; Sakurai, T. Chemical stability of Fe-22Cr ferritic alloy interconnect in a SOFC operation condition. The proceedings of the 7th European SOFC forum. The European fuel cell forum. B086. 2006.

[15] Wærnhus, I.; Sakai, N.; Yokokawa, H.; Grand, T.; Einarsrud, M. A.; Wiik, K. Cation diffusion in $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, (x = 0 and 0.1) measured by SIMS. Solid State Ionics. In Press.

[16] Groupp, L.; Anderson, H. U. Processing of Crystalline Ceramics. Plenum, New York. 1978. pp. 449

[17] Yokokawa, H.; Sakai, N.; Kawada, T.; Dokiya, M. Chemical thermodynamic considerations in sintering of $LaCrO_3$ based perovskites. J. Electrochem. Soc. 1991. 138: 1018-1027.

[18] Yasuda, I.; Hishinuma, M. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of Sr doped lanthanum chromites. Solid State Ionics. 1995. 80:141-150.

[19] Yasuda, I.; Hishinuma, M. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of Sr doped lanthanum chromites. Solid State Ionics. 1995. 80:141-150.

[20] Mizusaki, J.; Yamauchi, S.; Fueki, K.; Ishikawa, A. Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite type oxides $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$. Solid State Ionics. 1984. 12: 257-266.

[21] Mizusaki, J.; Yamauchi, S.; Fueki, K.; Ishikawa, A. Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite type oxides $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$. Solid State Ionics. 1984. 12: 257-266.

[22] Exner, H. E.; Hougardy, H. P. Einführung in die quantitative gefügeanalyse, DGM Informationsgesellschaft. Verlag. 1986. p. 30.

[23] Rodríguez-Páez, J. E.; Díaz F.; Villaquirán-Raigoza, C. F. Síntesis de polvos de $BaTiO_3$ por mecanoquímica. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 2002. 41 (1): 202-206.

[24] Todorovsky, D. S.; Getsova, M. M.; Vasileva, M. A. Thermal decomposition of lanthanum titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium. J. Mater. Sci. 2002. 37**:** 4029-4039.

[25] Keshavaraja, A.; Ramaswamy, A. V. A comparative study of $LaCoO_3$ prepared by various wet chemical methods. Indian J. Eng. Mater. Sci. 1994. 1: 229-236.

[26] Ohbayashi, H.; Kudo, T.; Gejo, T. Crystallographic, electric and thermochemical properties of the perovskite type $Ln_{1-x}Sr_xCoO_3$ (Ln: Lanthanoid element). J. Jpn. Appl. Phys. 1974. 45**:** 1-7.

[27] Baythoun, M. S. G.; Sale, F. R. Production of strontium substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. J. Mater. Sci. 1982. 17: 2757-2769.

[28] Hwang, H. S.; Park, H. H. Reactivity and preparation of perovskite type mixed oxides $LaBO_3$ (B = Mn, Fe, Co) by citrate sol-gel method. J. Korean Chem. Soc. 38 (1994) 276.

[29] Hibbins, S. G.; Metals, T. Strontium and strontium compounds. Encyclopedia of chemical technology. New York. John Wiley. 1997. pp. 957.

[30] March, J. Advanced organic chemistry. New York. John Wiley. 1992. pp. 153.

[31] Guo, F. From chelating precursors to $La_{0.05}Sr_{0.95}CoO_{3-y}$ oxide. Master thesis, National University of Singapore, Singapore, 1999, p. 32-56.

[32] Todorovsky, D. S.; Getsova, M. M.; Vasileva, M. A. Thermal decomposition of lanthanum titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium. J. Mater. Sci. 2002. 37: 4029-4039.

[33] Suvorov, S. A.; Nikiforov, A. Y. A study into the solid phase synthesis of lanthanum chromite. Ogneupory. 1990. 3: 9-12.

[34] Jaume, R. Sol-gel elaboration of lanthanum chromite heating element. Ceram. Eng. Sci. Proc. 1995. 16 (1): 63-73.

[35] Polyak, B. I.; Zhigalkina, I. A. Optimum electrothermal conditions for the operation of lanthanum chromite electric heaters. Steklo Keram. 2000. 2: 20-26.

[36] Barykin, B. M.; Gordon, V. G.; Spiridonov, E. G. Non-fired conducting materials based on chromites for the channel of a magnetohydrodynamic (MHD) generator. En: High-Temperature Materials for MHD Power Plants. Moscow: Nauka. 1983. pp. 34-38.

[37] Nishiyama, H.; Aizawa, M. Properties of (La, Ca)$CrO_3$ for interconnect in solid oxide fuel cell. Part 1. Sintering characteristics and electrical conductivity. J. Ceram. Soc. Jpn. 2000. 108 (12): 1103-1109.

# CAPÍTULO 4

## CAPÍTULO 4: Óxidos de cerio modificados con tierras raras, $Ce_{1-x}Ln_xO_2$.

### 4.1 SÍNTESIS VÍA POLIMERIZACIÓN-COMBUSTIÓN

En este capítulo, se estudia la obtención de los sólidos de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho con x = 5, 10 y 15 mol %), empleando el método de polimerización-combustión, lo cual aporta nuevas herramientas a la posibilidad de procesado de este tipo de sólidos; para ello, los materiales se han caracterizado desde el punto de vista de la composición, de la estructura, de la microestructura, del comportamiento térmico y de la microestructura eléctrica para clarificar los aspectos relacionados con su síntesis.

En la parte inicial del proceso, la preparación y la naturaleza de los precursores del sistema $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, al igual que en el capítulo anterior, está sujeta a la presencia en el medio de reacción de distintas especies cuya existencia predomina y evoluciona en función del pH, de la concentración de ligandos y de la fuerza iónica entre otras; así, el modelamiento de las reacciones que pueden tomar lugar bajo estas condiciones, proporciona una importante herramienta para prevenir la formación de especies insolubles tipo $CeO_2$ y $Ln_2O_3$, que modifican la homogeneidad del medio y por tanto la composición del producto final. Dicho modelamiento se realizó mediante el programa Hydra-Medusa y permitió determinar el comportamiento de cada uno de los cationes componentes. Inicialmente en la mezcla de partida, se encontró que a pH < 2,0, el cerio persiste preferentemente en la forma $Ce^{3+}$ y en concentraciones menores en forma de la especie hidroxilada $CeOH^{2+}$, al tiempo que la especie en forma de complejo sólido $Ce(OH)_{3(c)}$, precipita a pH > 9,4; de igual forma, es importante resaltar que este catión es considerablemente estable en forma de citrato de cerio (Ce(Cit)) en un amplio intervalo de pH ($2,0 \leq pH \leq 9,4$) como se muestra en la Figura 36; también se ha reportado recientemente, que bajo este tipo de condiciones el catión $Ce^{3+}$ puede reaccionar con el ácido cítrico para formar pequeñas cantidades de compuestos de coordinación neutros y aniónicos, correspondientes con estructuras de tipo Ce(Cit) y $Ce(Cit)^{2-}$, con constantes de estabilidad de $10^{7,4}$ y $10^{10,4}$ respectivamente al igual que la formación de especies menos estables de $Ce(Cit)_3^{6-}$ [1].

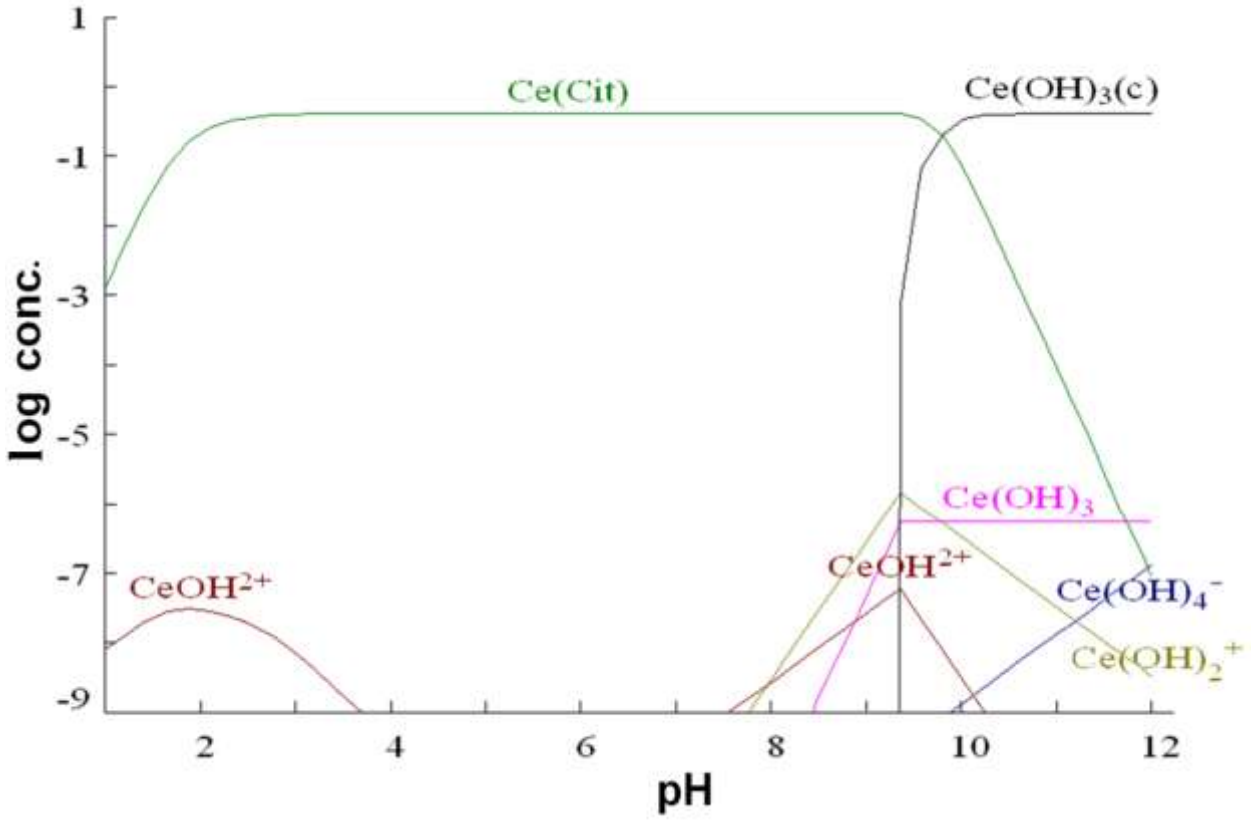



**Figura 37.** Diagrama de equilibrio para el catión cerio en función del pH, obtenido mediante el programa Hydra-Medusa.

Para el caso de los cationes lantánidos (Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), la formación de compuestos de coordinación tipo Ln(Cit), demostró un comportamiento muy similar al mostrado por el catión cerio a lo largo de toda la serie estudiada, incluso bajo diferentes condiciones de concentración de $Ln^{3+}$ como se muestra en la Figura 38; esto permitió establecer que las condiciones de pH para la formación preferente de citratos lantánidos, debe encontrarse en intervalos de pH comprendidos entre 2,5 y 9,0, condiciones bajo las cuales puede limitarse la formación de compuestos insolubles tipo $Ln(OH)_{3(c)}$ y $Ln(OH)_x^y$ que podrían disminuir la homogeneidad del medio de reacción; situación que si bien es favorecida por los variados números de coordinación asociados a las transiciones electrónicas *f-f* de este tipo de elementos, también propicia la obtención de precursores de composición definida que son la base para la preparación de óxidos multicomponentes extremadamente puros [2].

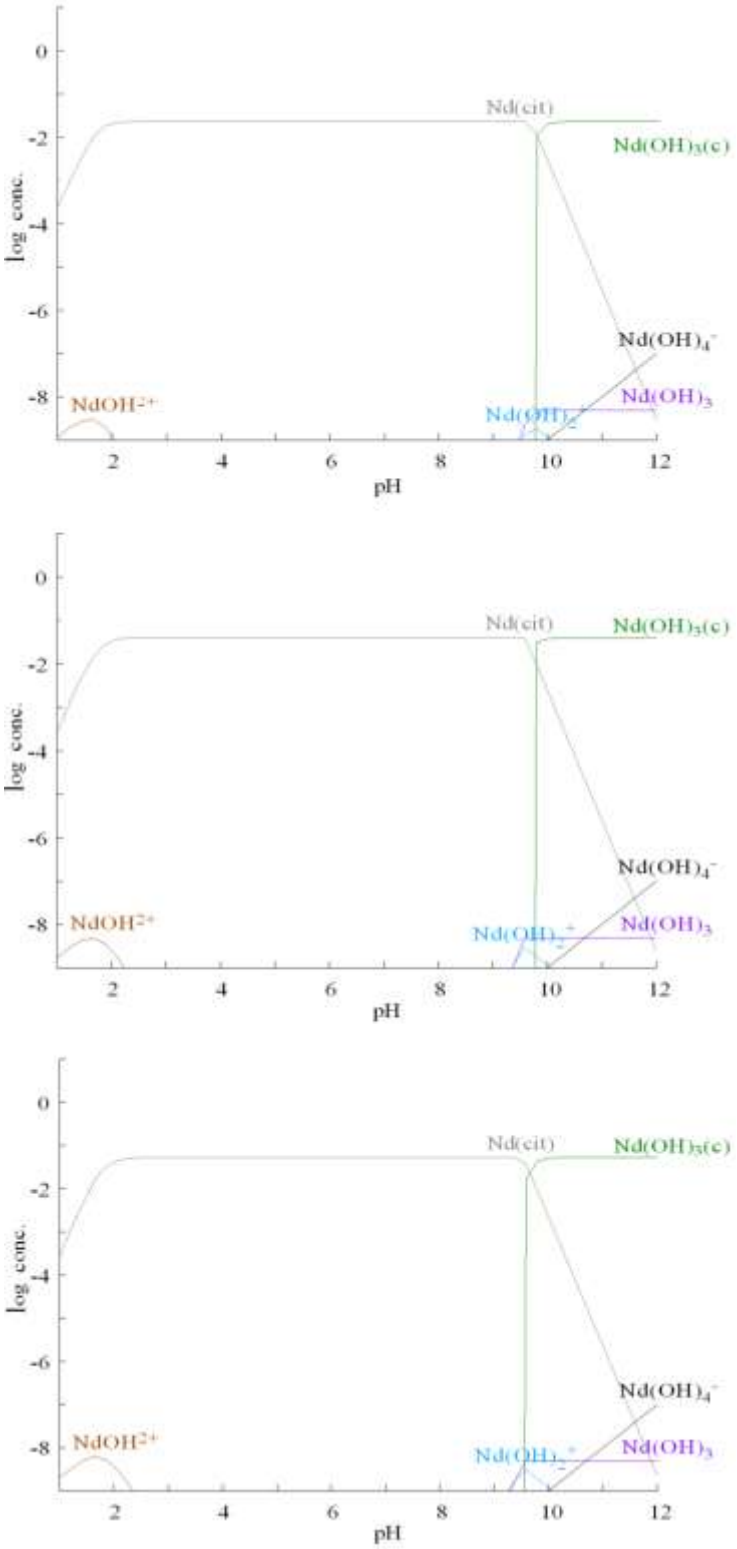
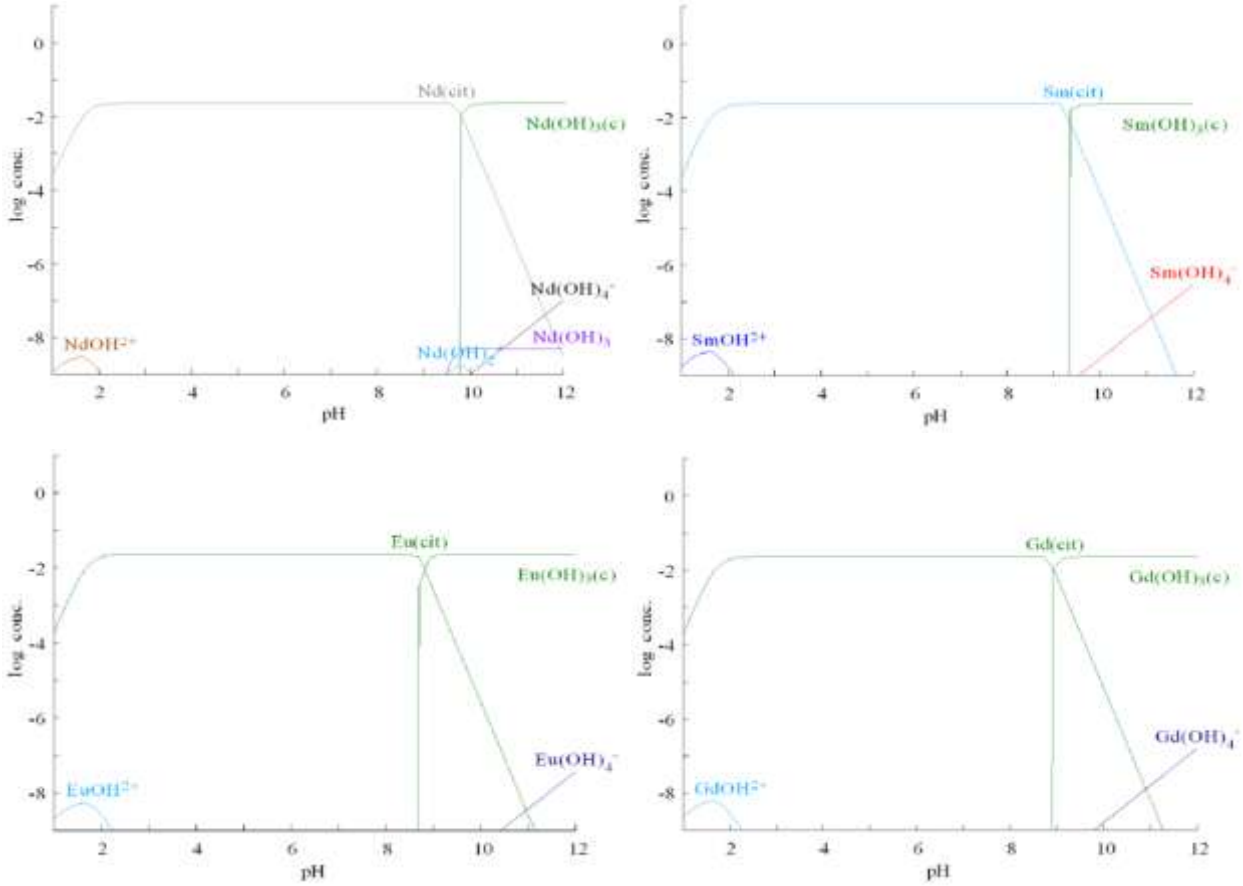



**Figura 38.** Diagrama de distribución de especies para el catión neodimio a diferentes concentraciones en función del pH, como especie citrato, hidroxilo y compuestos solubles tipo óxido, obtenidos por el programa Hydra-Medusa.

Algunas investigaciones relacionadas con la síntesis y caracterización de este tipo de materiales, confirman que las condiciones especificas de pH, así como el radio iónico de cada lantánido, determinan la naturaleza del compuesto de coordinación formado; sin embargo, como lo muestra la Figura 39, bajo las condiciones de síntesis planteadas y modeladas en este trabajo, es claro que se puede propiciar la obtención de compuestos tipo citrato Ln(Cit) estables en intervalos de pH comprendidos entre 3,0 y 8,0, bajo los cuales, el citrato presenta una gran afinidad por cationes trivalentes pudiendo encontrarse triplemente desprotonado y enlazado mediante terminales carboxilato. Una vez reguladas las condiciones de síntesis, las disoluciones obtenidas se sometieron a sendos tratamientos térmicos, que permitieron obtener los precursores a manera de espumas, los cuales sirvieron de base para la realización de las posteriores técnicas de caracterización.



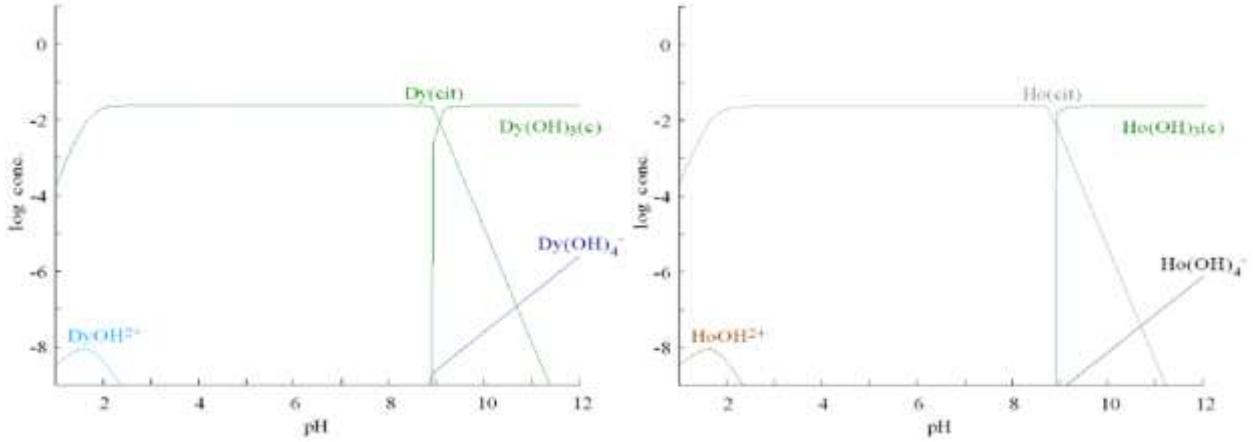



**Figura 39.** Diagrama de distribución de especies para los cationes $Nd^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Dy^{3+}$ y $Ho^{3+}$ en función del pH, como especies citrato, hidroxilo y compuestos solubles tipo óxido, obtenidos por el programa Hydra-Medusa.

**4.1.1 Espectroscopía infrarroja de precursores (FT-IR).** Esta técnica permitió evaluar mediante la comparación entre los espectros de absorbancia obtenidos y los reportados en las bases de datos del programa OMNIC32® y SDBS, la existencia de especies citrato en dos tipos de configuración, que sugieren, la obtención de compuestos de coordinación tipo $[Ln_2(LH_3)\ 2H_2O]$ y $[LnL\ xH_2O]$ ($LH_3 = H_3Cit$ y L = Cit), situación ligada a la variación en la cantidad de moléculas de agua de cristalización asociadas a esta clase de precursores. También se determinó que los precursores en los cuales se adquiere la configuración $[Ln_2(LH_3)\ 2H_2O]$, poseen un mayor nivel de cristalinidad, la cual puede variar a lo largo de la serie lantánida en el sentido Nd $\rightarrow$ Sm $\rightarrow$ Eu $\rightarrow$ Gd $\rightarrow$ Dy $\rightarrow$ Ho, debido a la contracción del radio iónico que conduce a la formación de configuraciones menos cristalinas tipo $[LnL\ 3H_2O]$ [3, 4]. A pesar de ello, los espectros de los diferentes precursores, no mostraron diferencias significativas al comparar las series con distintos niveles de modificación como tampoco en la serie lantánida estudiada; permitiendo tomar como referencia, el espectro infrarrojo del precursor de $Ce_{0,95}Nd_{0,05}O_2$, en el cual, se pudieron identificar bandas de absorción relacionadas con estiramientos coordinados de los grupos OH que se encuentran en 3781 y 3409 $cm^{-1}$; la banda a 3160 $cm^{-1}$, puede relacionarse con grupos O-H pertenecientes a moléculas de agua coordinadas y de hidratación, como ha sido demostrado por varios autores [3-6]. La pequeña banda a 2345 $cm^{-1}$, posiblemente está asociada a la vibración de tensión de fuerza media de los enlaces O=C=O, que sugieren la presencia de dióxido de carbono ocluido en los poros del material por efecto del tratamiento térmico. Las bandas relacionadas con

la presencia de grupos carboxilo protonados (-COOH), aparecen a 1732 $cm^{-1}$, junto con una señal debida al estiramiento y deformación asimétrica de los enlaces (COO-M), a 1389 $cm^{-1}$ y una banda debida a la deformación simétrica de los grupos (COO-M), en la región de 1563 a 1624 $cm^{-1}$; las cuales se complementan con las bandas de vibración por tensión de los grupos $r(CH_2)$, $t(CH_2)$ y $o(CH_2)$, ubicadas entre 1282 y 1296 $cm^{-1}$. Así, las diferencias entre los valores de frecuencia de los estiramientos asimétricos y simétricos de los enlaces entre grupos carboxilato coordinados ($\Delta = [\nu_{(COO^-)} - \nu_{(COO^-)}]$), pueden sugerir diferencias en la forma de coordinación de este tipo de precursores, en los cuales, se esperan diferencias de 164 $cm^{-1}$ para estructuras $[Ln_2(LH)_3\ 2H_2O]$ y de 150 $cm^{-1}$ para sistemas $[LnL_3\ xH_2O]$; con lo que es posible sugerir que los grupos carboxilato se encuentran coordinados así mismos, mediante quelatos simétricos [3, 4-6].

Las señales correspondientes con la banda a 1080 y 900 $cm^{-1}$, corresponden con el modo de tensión del enlace C-O, asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados, así como a flexiones fuera del plano del enlace C-H, que están presentes en todos los precursores y que contienen información sobre el $NH_4OH$ adicionado en el proceso de ajuste del pH. Las bandas ubicadas a bajo número de onda, concretamente a 840, 609 y 409 $cm^{-1}$, corresponden con el enlace de los diferentes cationes metálicos de $Ce^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Dy^{3+}$ y $Ho^{3+}$ con grupos OH y átomos de oxígeno, cuyos modos vibracionales $\upsilon$(O-M-O) pueden verse fortalecidos en función del pH, además de sufrir ligeros desplazamientos hacia longitudes de onda mas bajas como se observa en la Figura 40. Al igual que en el caso de la perovskitas, los resultados del análisis comparativo para los precursores de las fluoritas, en función de la posición de las bandas de absorción observadas en la Tabla 20, permitió realizar una asignación y comprobación de los grupos moleculares presentes, con el correspondiente patrón de ácido cítrico de la Figura 19 [7].

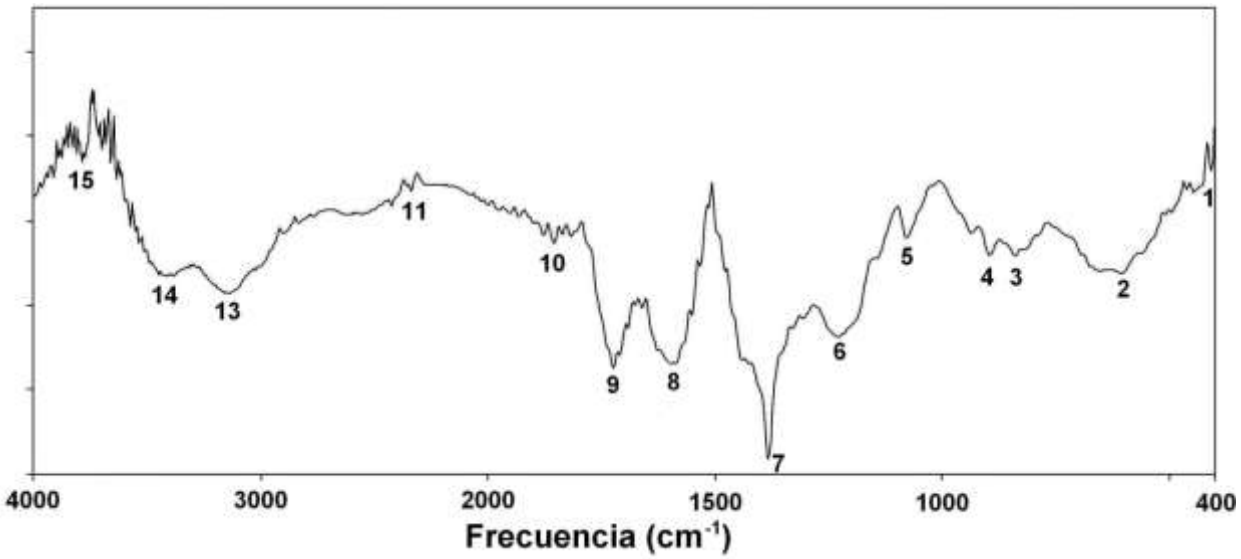



**Figura 40.** Espectro infrarrojo característico del precursor de $Ce_{0,95}Ln_{0,05}O_2$ en pastilla de KBr obtenido a 25 ºC, con sus principales bandas de absorción.

**Tabla 20.** Posición de las bandas de absorción en el precursor de $Ce_{0,95}Nd_{0,05}O_2$ obtenidas mediante el programa OMNIC32 y comparadas con la base de datos SDBS.

| Banda | Frecuencia ($cm^{-1}$) | Enlace | Tipo de vibración |
|---|---|---|---|
| 1 | 409 | M-O | Flexión (*m*) |
| 2 | 609 | M-O | Tensión (antisimétrica *m*) |
| 3 | 840 | M-O | Tensión (simétrica *m*) |
| 4 | 900 | C-O | Tensión (simétrica *m*) |
| 5 | 1080 | C-O, C-H | Tensión (*f*) |
| 6 | 1235 | $-CH_2$ | Tensión (*f*) |
| 7 | 1389 | COO-M | Deformación, Tensión (*m*) |
| 8 | 1596 | COO-M | Deformación (υ) |
| 9 | 1732 | -COOH | Tensión (*f*) |
| 10 | 1860 | C=O | Vibraciones secundarias y de tensión (*f*, 2 bandas) |
| 11 | 2345 | O=C=O | Tensión (*m*) |
| 12 | 2363 | O=C=O | Tensión (*m*) |
| 13 | 3160 | O-H | Tensión (*m*) |
| 14 | 3409 | O-H | Tensión (*f*, ancha) |
| 15 | 3781 | O-H | Tensión (*f*, ancha) |

**4.1.2 Análisis térmico de precursores (ATG-ATD).** Permitió determinar un comportamiento ligeramente variable a lo largo de cada serie lantánida modificada y de la serie en general, detectando pequeños incrementos de la entalpía asociada con fenómenos de evaporación de agua

retenida por adsorción e inicio de los procesos de autocombustión. Los análisis mostrados en las Figuras 41, 42 y 43, confirman una primera etapa de desprotonación entre 50 y 140 ºC (zona I); lo anterior tiene lugar en dos etapas que sugieren diferencias en el modo de enlace de las moléculas de agua presentes, la cual puede finalizar entre 150 y 200 ºC (zona II). La deshidratación continúa hasta la eliminación de agua intramolecular a temperaturas cercanas a los 180 ºC; al mismo tiempo, se inicia la formación de especies amoniacales entre 190 y 200 ºC, acompañada por la eliminación de especies radicales (R-O).

Posteriormente los precursores evolucionan a un máximo, relacionado con la eliminación de materia orgánica (-$CH_2$, CO, $CO_2$ y $C_3H_6$ principalmente) entre 210 y 240 ºC (zona III), mostrando una ligera estabilización en el peso, con pérdidas variables tanto en el compuesto de $CeO_2$ como a lo largo de la serie de tierras raras usada. Esta variación después de los procesos de autocombustión, registró pérdidas de hasta un 60% en las muestras modificadas con 5 mol % de catión lantánido, mientras en las muestras modificadas con 10 y 15 mol %, se registraron pérdidas de peso superiores al 80%, situación que se mantuvo constante a lo largo de todas las composiciones analizadas (zona IV). En este punto, cuando la mayoría de la materia orgánica se ha destruido, y la eliminación de las especies carbonatadas se ha completado, puede observarse en todas las muestras, una señal exotérmica a ≈ 300 ºC, la cual está relacionada con la oxidación del catión $Ce^{3+}$ a $Ce^{4+}$, que también es visible en la muestra de $CeO_2$. Dicho proceso, marca el inicio de la obtención de los precursores oxídicos necesarios para la estabilización de la fase cristalina buscada [8].

La naturaleza de los compuestos que persisten en esta etapa, se han discutido en la literatura [9, 10] y de acuerdo con diferentes reportes y evidencias, se admite la formación de especies relacionadas con carbonatos, oxocarbonatos y otros óxidos intermedios, los cuales pueden existir desde los 450 °C hasta temperaturas tan altas como 650 ºC, que según diferentes autores, demuestra que las pérdidas finales de peso para composiciones similares, se encuentran alrededor de los 600 ºC, donde cualquier indicio de carbonato de cerio desaparece y favorece el aumento en el tamaño de partícula como resultado del tratamiento térmico [11].

En el caso de los precursores de la serie NDC, modificados con diferentes concentraciones de neodimio, es posible verificar una ligera variación con respecto a la naturaleza de las señales exotérmicas que se generan en el proceso de combustión, donde se obtienen menores pérdidas de peso en composiciones con concentraciones de catión lantánido iguales a 5 mol %, dicho escenario, estaría relacionado con el efecto que introduce el utilizar una menor cantidad de agua en el proceso de síntesis como lo indica la Figura 42. A partir de estos resultados, fue posible establecer que las muestras de menor concentración de modificante (LnDC5) mostradas en la Figura 43, ofrecen una baja relación de pérdida de masa, lo que constituye una ventaja importante con respecto a los demás sólidos; adicionalmente también fue posible localizar una temperatura ideal de tratamiento, que favoreció la obtención de los diferentes sistemas de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, con una alta pureza y niveles de sinterización aceptables.

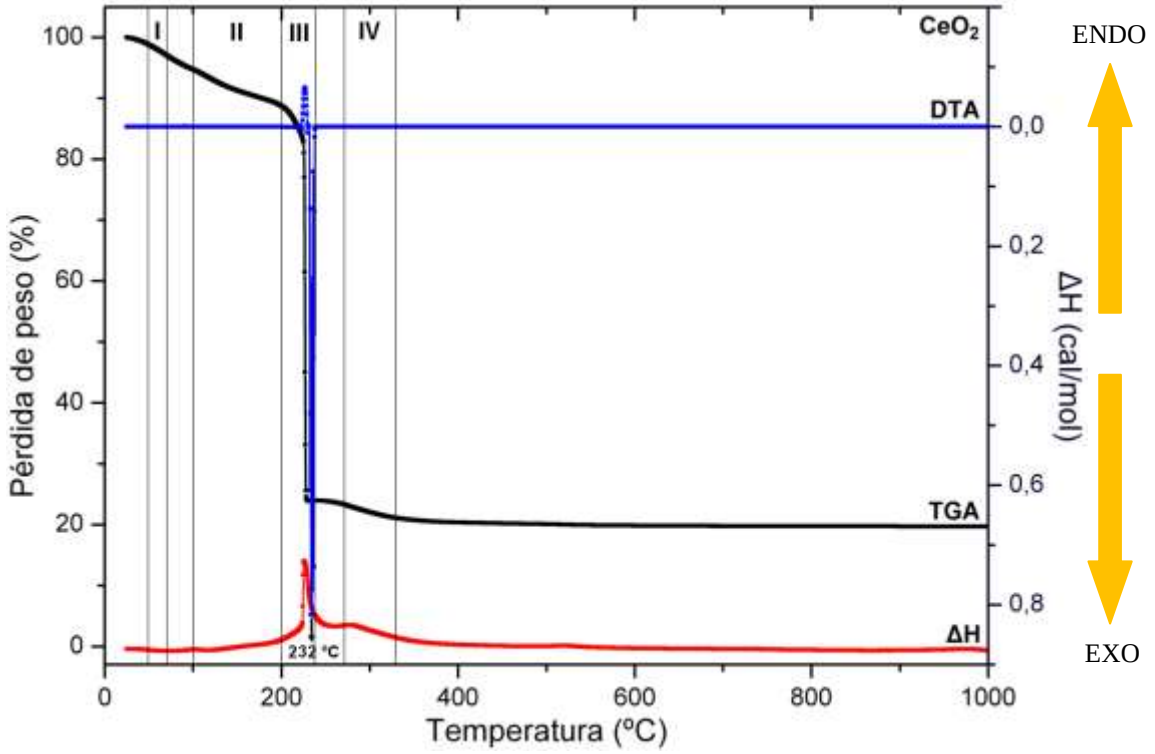



**Figura 41.** Curva de análisis térmico (ATG-ATD) para el compuesto de referencia de $CeO_2$ obtenido por el método de polimerización-combustión.

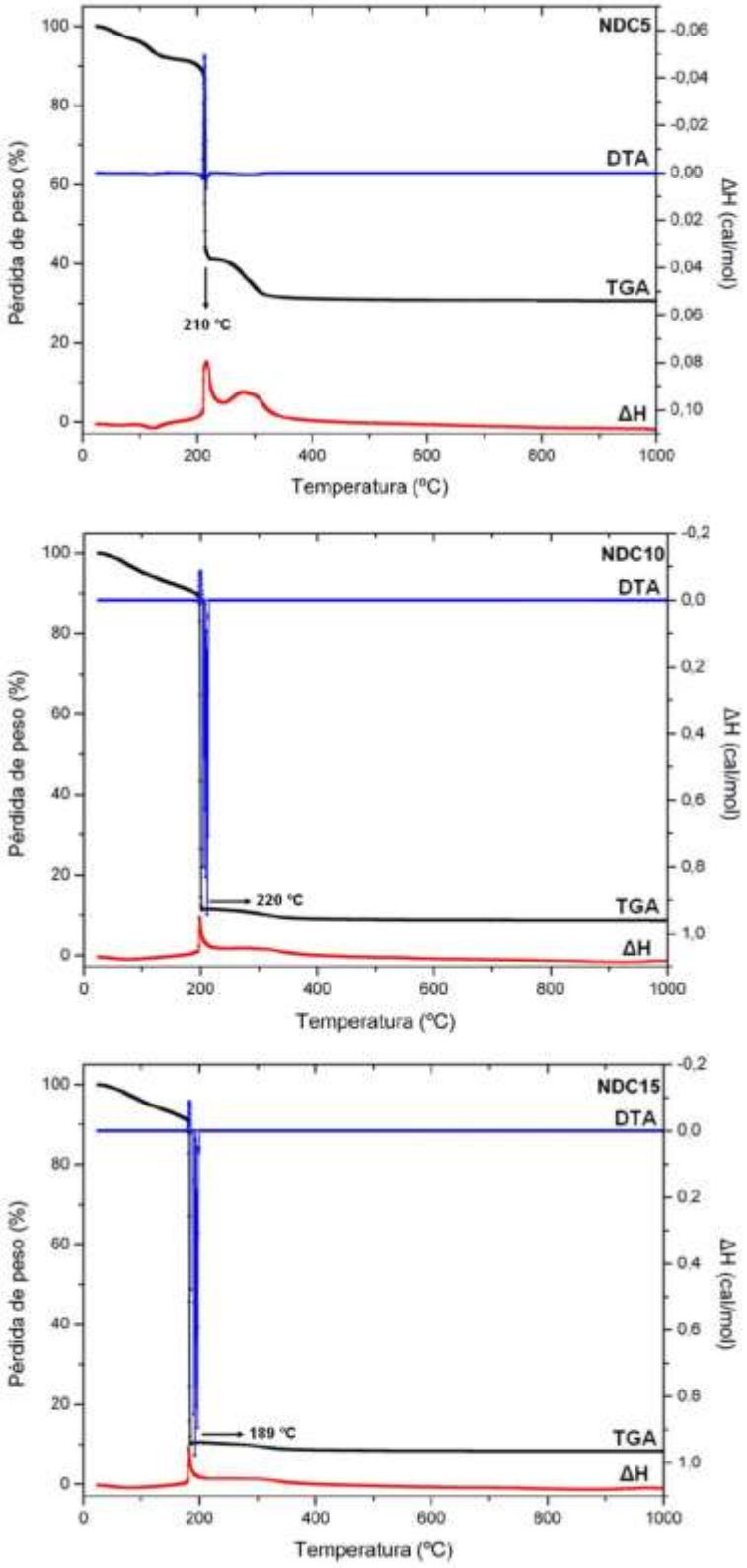



**Figura 42.** Curvas de análisis térmico (ATG-ATD) de la muestra representativa $Ce_{1-x}Nd_xO_2$ (x = 5, 10 y 15 mol %).

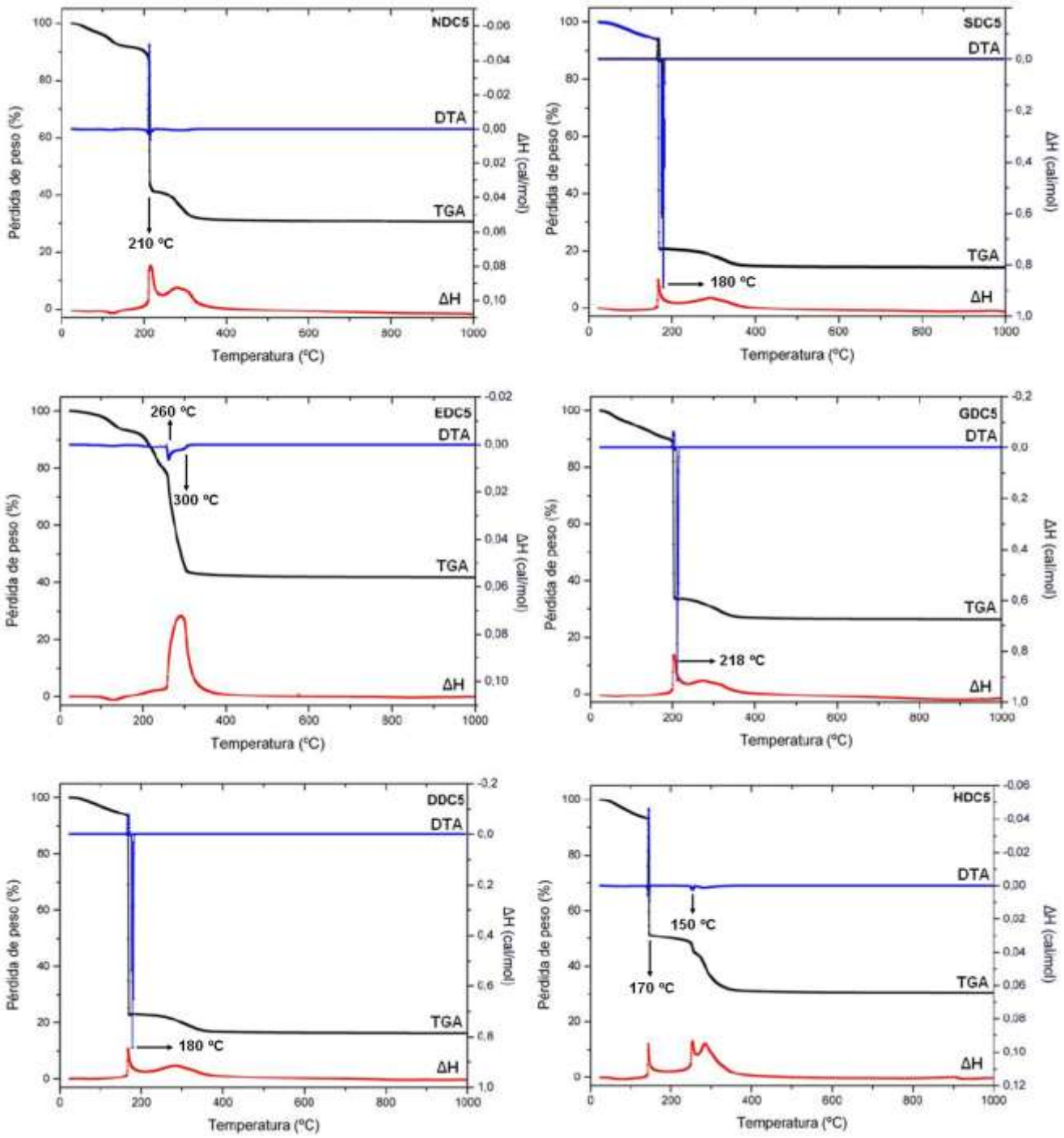



**Figura 43.** Curvas de análisis térmico (ATG-ATD) de las muestras de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ (x = 5 mol % y Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho).

**4.1.3 Análisis estructural y de fases (DRX).** El análisis indica que las cerámicas de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ sintetizadas, tienen una distribución homogénea y un tamaño de cristalito propio del método de síntesis, con una orientación cristalina preferencial en el plano (111), tal como se ilustra en la Figura 44, que corresponde con las muestras de $Ce_{1-x}Nd_xO_2$. (x = 5, 10 y 15 mol %). La estimación del tamaño del cristalito se hizo utilizando las señales de difracción de mayor intensidad, mediante la ecuación de Debye-Scherrer, tomando el valor de ancho medio de pico (β) ajustado mediante una función lorentziana y empleando una constante de 0,89 como referencia, dando como resultado un promedio de 40,0 nm en todas las composiciones.

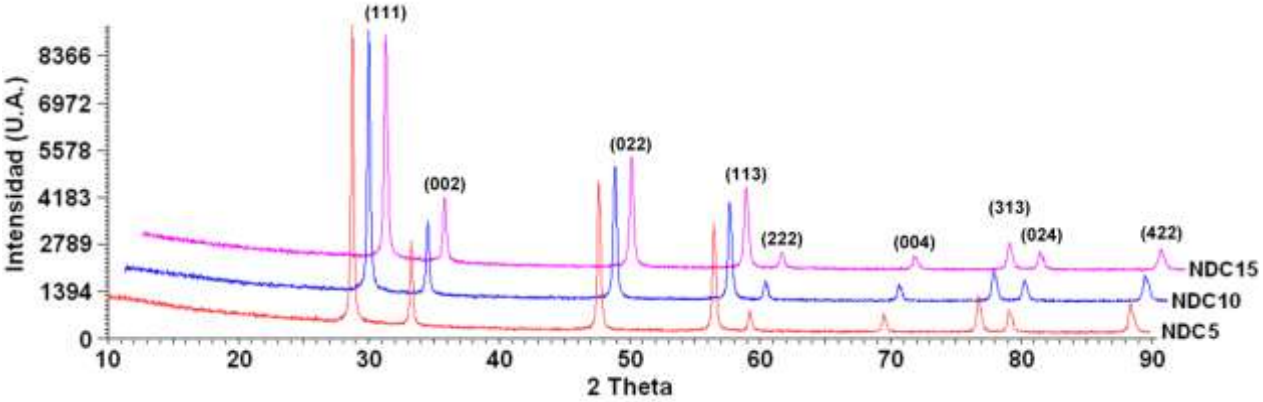



**Figura 44.** Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras de $Ce_{1-x}Nd_xO_2$ (x = 5, 10 y 15 mol %).

La búsqueda realizada por el programa X'Pert® High Score en las bases de datos de la ICCD, sin suavizado de las señales, condujo a una clasificación de fase acorde con el compuesto de referencia $CeO_2$, código ICSD 072155, grupo espacial *Fm-3m* (225), sistema cristalino cúbico, con parámetros de celda *a* = 5,4124 Å, densidad calculada de 7,209 g $mL^{-1}$ y un volumen de celda de 158,55 $Å^3$. El posterior refinamiento e indexación de los perfiles se hizo a través del programa Cellref3.0® bajo los parámetros antes mencionados, utilizando en cada caso las 9 señales de mayor intensidad; verificando que existen diferencias cercanas a 0,007 Å, en términos de la desviación estándar de cada línea indexada, con respecto a las mostradas por el compuesto de referencia de $CeO_2$, principalmente en el caso de las muestras NDC5, SDC5 y EDC5. Esto confirma un leve grado de distorsión, que puede introducir el catión lantánido en la estructura básica de las fluoritas, incluso a niveles de modificación del 15 mol %; situación que se corroboró, realizando un estudio de refinamiento estructural con el programa Rietveld, para

establecer la correlación que existe entre el perfil del espectro de la muestra de referencia de $CeO_2$ y el perfil de la muestra de NDC15, como se refleja en la Figura 45.

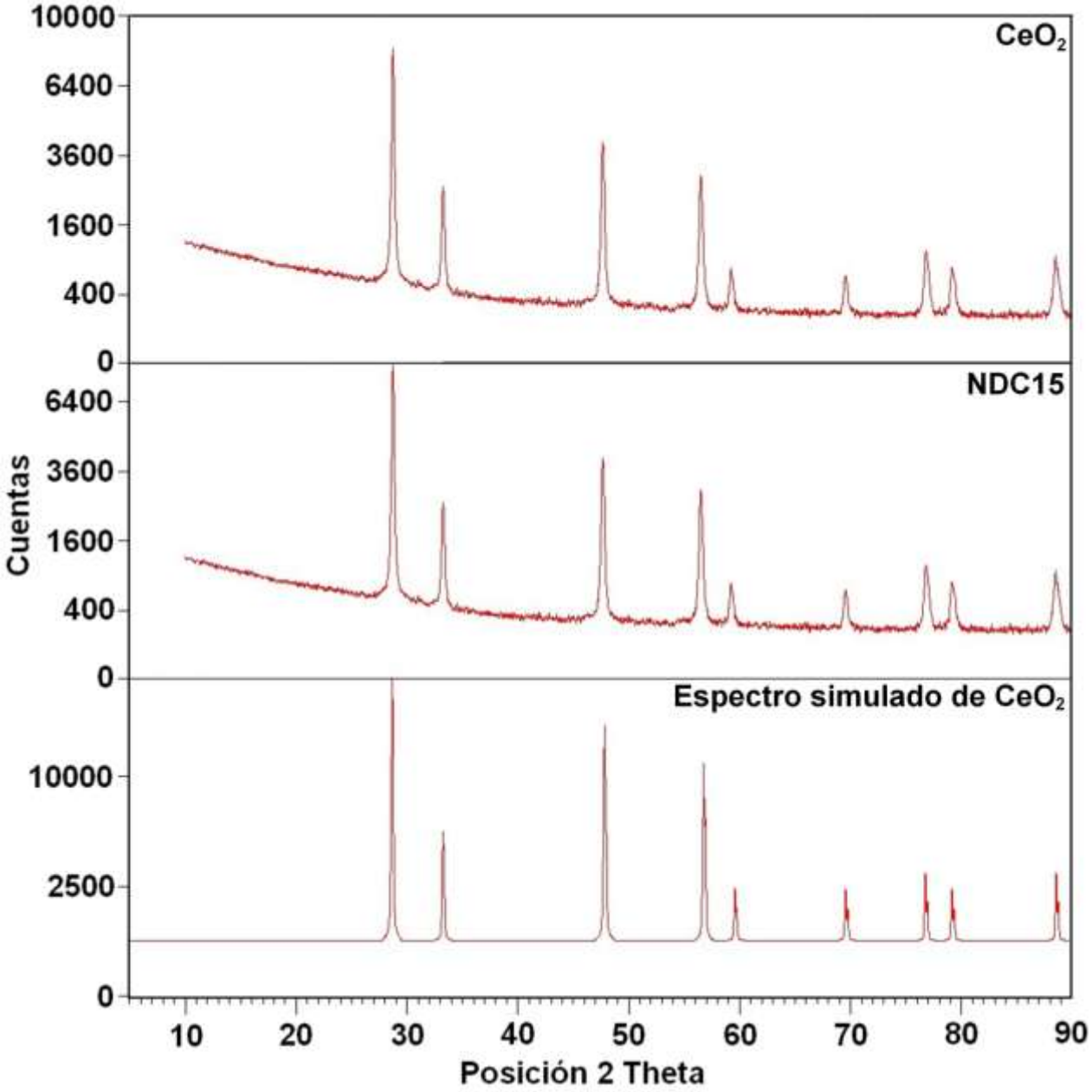



**Figura 45.** Comparación entre los difractogramas de $CeO_2$, NDC15 y patrón de difracción obtenido por refinamiento Rietveld para el $CeO_2$.

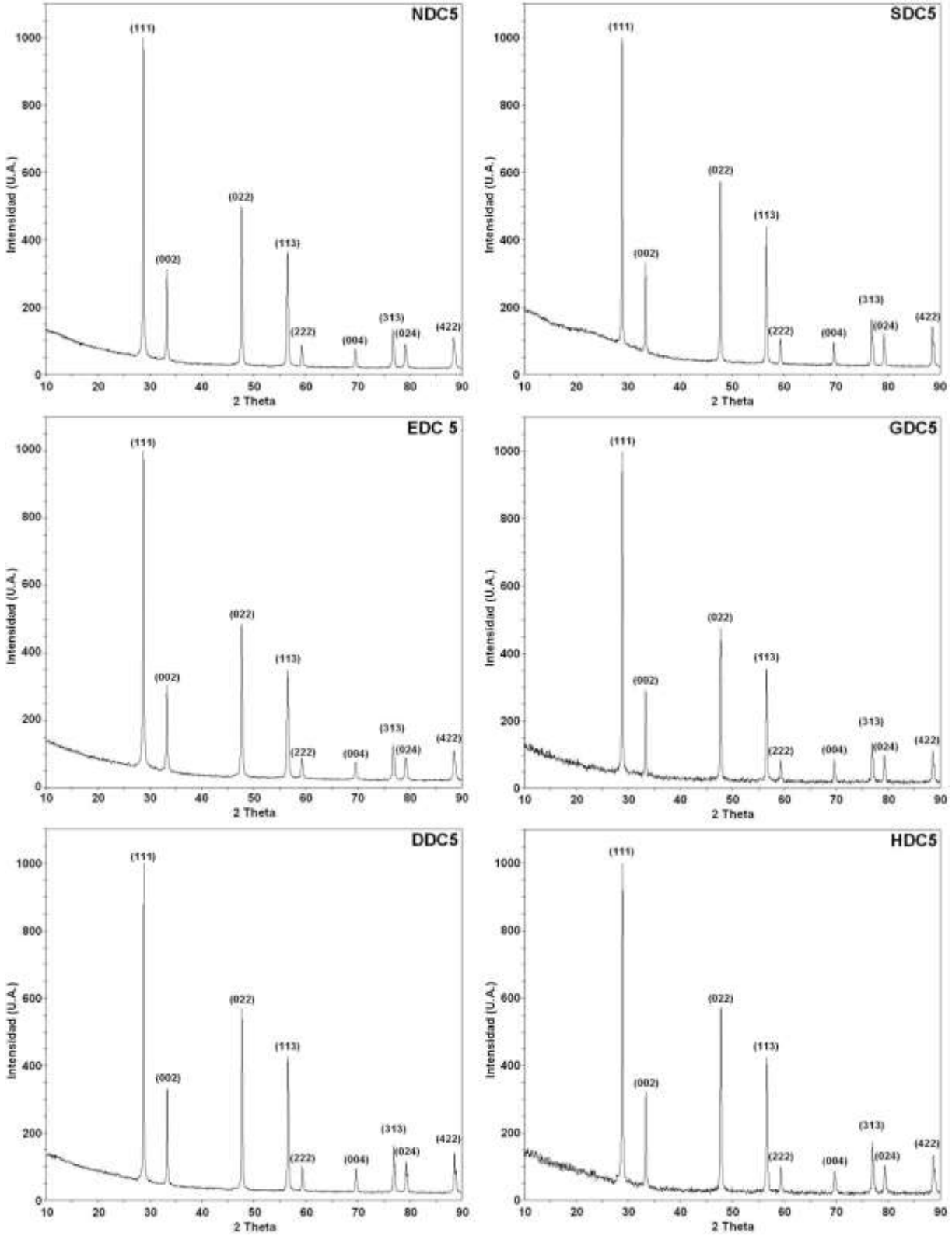



**Figura 46.** Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, (x = 5 mol % y Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho).

El respectivo análisis de los sólidos en la secuencia de lantánidos trabajada, no demostró variaciones en cuanto a la estructura cristalina de la fase fluorita como se indica en la Figura 46, a pesar de la diferencia en radio iónico que existe entre el catión neodimio y holmio; este efecto, es consistente con algunas investigaciones, en las cuales se ha encontrado que la contracción en el radio iónico a lo largo de la serie lantánida, genera un mínimo grado de distorsión en la celda unidad, contrariamente, el efecto de la concentración puede permitir el surgimiento de nuevas estructuras, de esta forma se ha encontrado que modificaciones entre 0 y 30 mol %, conducen a la obtención de estructuras de conformación normal, mientras que niveles de modificación comprendidos entre el 35 y 50 mol %, permiten la formación de superestructuras tipo C, asociadas a las tierras raras [12]. Adicionalmente, los estudios por difracción de rayos X, no confirman la presencia de ceratos lantánidos ($LnCeO_x$), o lantanatos de cerio ($CeLnO_x$), típicamente formados cuando se utilizan rutas de síntesis de vía seca, permitiendo determinar que en principio, al menos desde el punto de vista estructural, cualquiera de los sólidos podría usarse como componente anódico.

**4.1.4 Análisis por microscopía de barrido (MEB).** Para este propósito, todos los especímenes con recubrimiento de platino, se evaluaron a diferentes magnificaciones como se muestra en la Figura 47. A partir de estas micrografías, es claro que en el nivel microscópico, los sólidos están conformados por agregados irregulares multipartícula, distribuidos de forma heterogénea con tamaños que oscilan entre los 0,3 y 28 μm, en los cuales no existe ninguna diferencia entre los materiales con mayor o menor grado de modificación; tampoco existen cambios notables en la secuencia de lantánidos trabajada como lo indica la Figura 48.

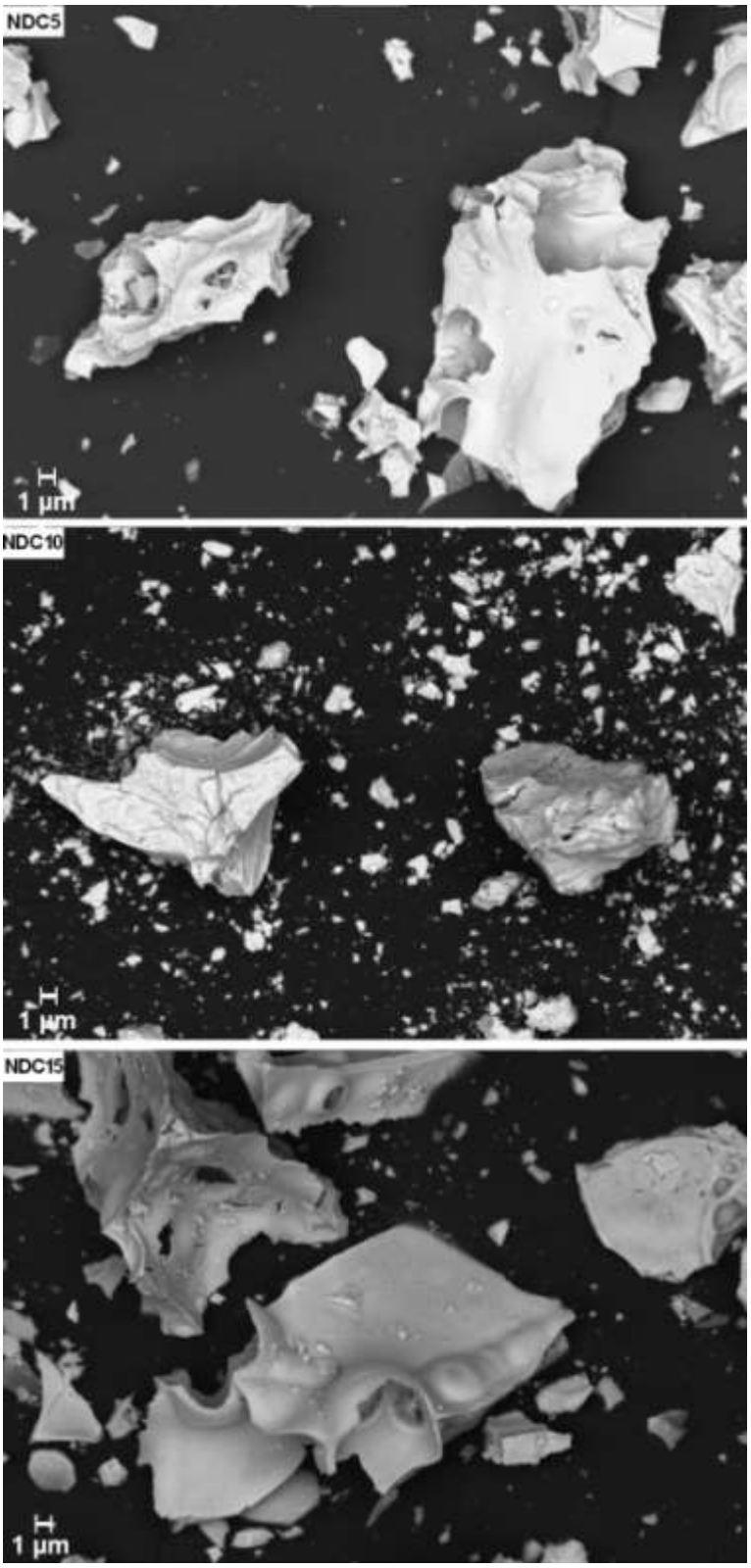



**Figura 47.** Micrografías electrónicas de barrido para las muestras de $Ce_{1-x}Nd_xO_2$, (x = 5, 10 y 15 mol %).

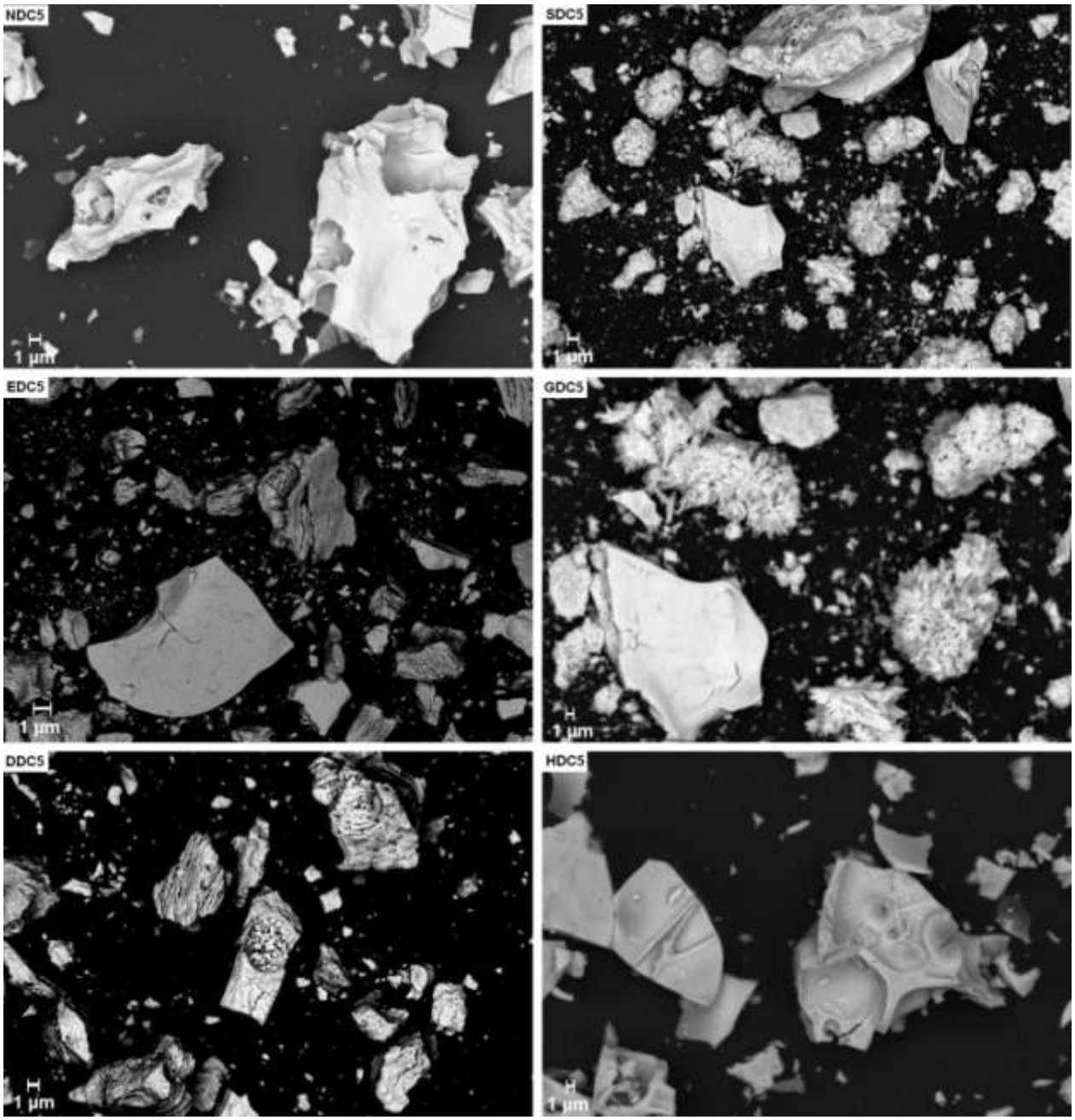



**Figura 48.** Micrografías electrónicas de barrido para las muestras de $Ce_{0,95}Ln_{0,05}O_2$, (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho).

En principio, la presentación de los sólidos obtenidos guarda una estrecha relación con la textura y el relieve generado por la expulsión de sustancias volátiles, que se producen en virtud de la degradación de los componentes orgánicos durante el tratamiento térmico (secado y calcinación). De igual forma, es notable que los materiales sufrieron cierto grado de densificación en función

del tratamiento térmico utilizado, hecho que favoreció la aparición de una morfología compacta que si bien se vio reflejada en la intensidad de las reflexiones en el plano (111), no afectó el tamaño de los cristalitos y por el contrario aseguró la obtención de materiales considerablemente puros y libres de carbonatos. La homogeneidad composicional de todas las muestras, se estudió mediante análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS), demostrando que existe un perfil homogéneo de composición en todo el volumen de los sólidos, resultados que se confirman más adelante con los derivados del análisis por fluorescencia de rayos X.

**4.1.5 Análisis por microscopía de transmisión (MET).** Esta técnica permitió desarrollar un conteo estadístico de la estimación de todos los resultados obtenidos tomando como referencia una población de 200 partículas en cada sistema, dicho proceso se realizó teniendo en cuenta la ecuación (55). Los resultados confirman la presencia de aglomerados conformados a su vez por cristalitos nanométricos de morfología regular, orientados de forma preferencial en el plano (111) debido al efecto del ligando citrato, el cual puede incrementar la entropía configuracional para favorecer el crecimiento y nucleación cristalina en los planos (111) y (220) con tamaños promedio de 39,7 nm $\approx$ 40,0 nm, áreas externas de cristalito de 11244 $nm^2$, distancias interplanares de 0,28 nm para el plano (111) y anchos de límite de grano de al menos 0,8 nm. Las micrografías tampoco pusieron en evidencia la presencia de fases amorfas, defectos planares o dislocaciones en ninguna de las composiciones trabajadas, lo que sugiere que a este nivel existe una distribución homogénea de los cationes en los materiales, incluso en aquellos en los cuales la concentración del catión lantánido es de 15 mol % como se indica en la Figura 49. Dichos resultados, guardan relación con los derivados del estudio por difracción de rayos X, en los cuales puede verse con claridad que al comparar el compuesto de referencia de $CeO_2$ con los espectros de difracción de las muestras NDC5, NDC10 y NDC15 no se refleja un cambio en la posición de las señales de difracción; a pesar de ello, puede ser acertado, que las distribuciones catiónicas puedan afectarse en cierta medida por la presencia de especies cargadas, que propicien ciertos tipos de morfologías y alteren parámetros como la microestructura y la conductividad. Finalmente está bien documentado, que los métodos no convencionales de síntesis, posibilitan evolucionar de una fase homogénea líquida a una fase sólida, con una adecuada organización de los cationes componentes incluso a nivel atómico, lo que les permite tomar distribuciones

aleatorias en la red, evitando centros de heterogeneidad, defectos cristalinos y problemas relacionados con bajos coeficientes de difusión.

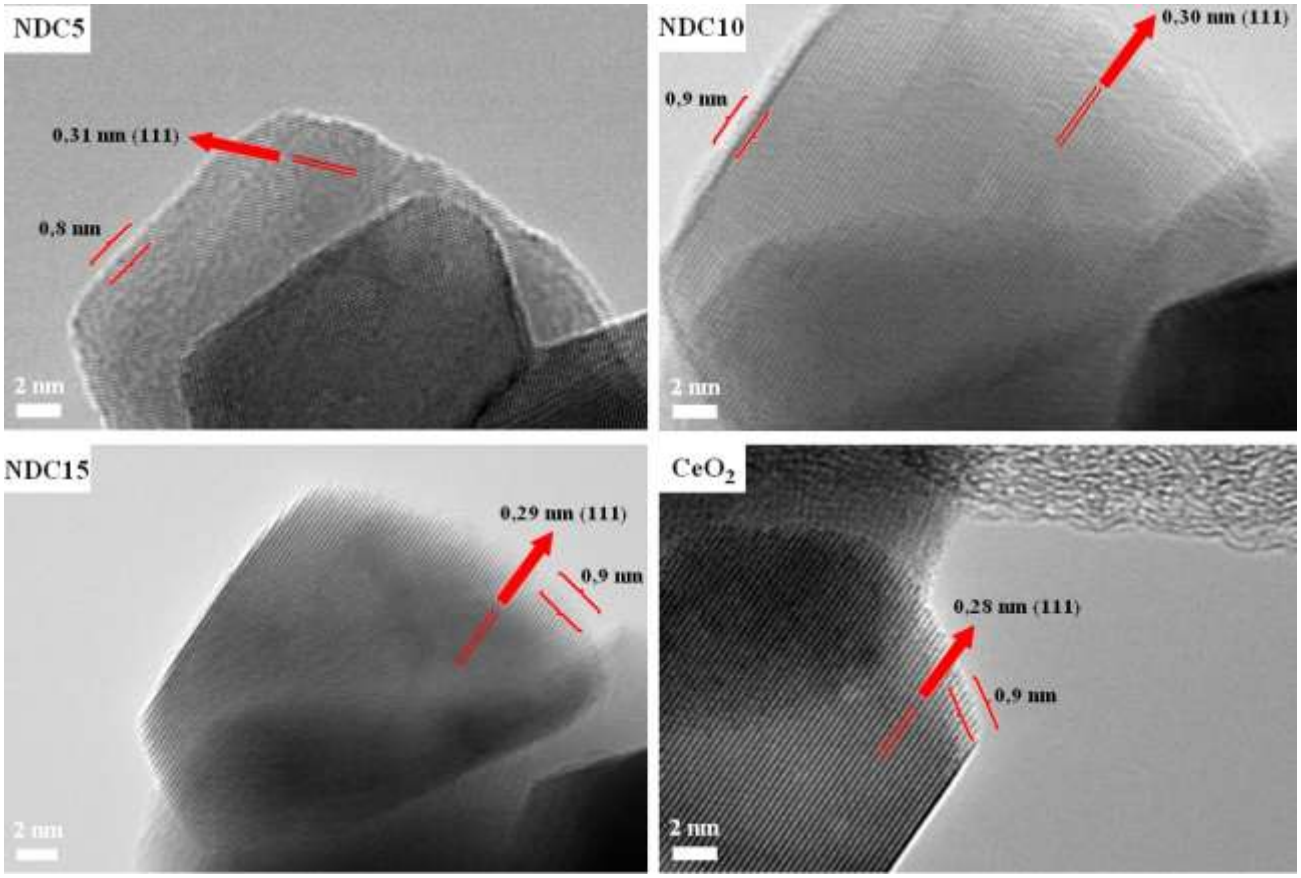



**Figura 49.** Distancias interplanares y ancho de límite de grano para la muestra de $CeO_2$ y $Ce_{1-x}Nd_xO_2$, (x = 5, 10 y 15 mol %).

No se observó la formación de defectos planares o dislocaciones en un promedio de 200 partículas en las muestras NDC5, SDC5, EDC5, GDC5, DDC5 y HDC5; resultados que también guardan una estrecha relación con los derivados del análisis por difracción de rayos X, en los cuales la estructura de las fluoritas siempre conservó un sistema cristalino cúbico a lo largo de las series modificadas ($Ce_{1-x}Nd_xO_2$, con x = 5, 10 y 15 mol %) y tan solo se notó un ligero cambio en las distancias interplanares a lo largo de la serie trabajada ($Ce_{1-x}Ln_xO_2$, donde Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), por efecto de la contracción lantánida como se indica en las micrografías de la Figura 50.

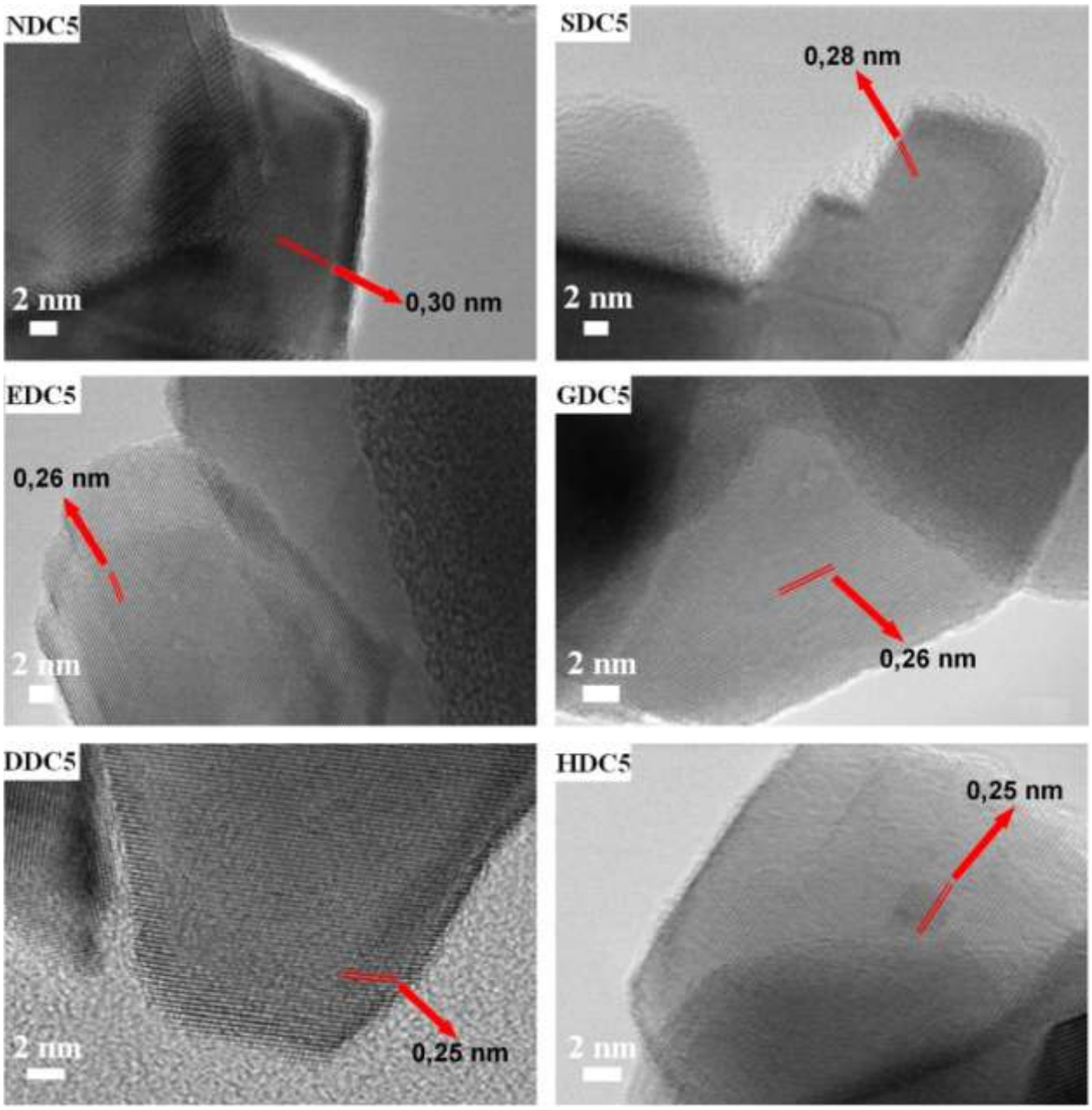



**Figura 50.** Micrografías electrónicas de transmisión para las muestras de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, (x = 5, 10 y 15 mol %).

La Figura 51, presenta el histograma de distribución de tamaño de partícula, para el sistema $Ce_{1-x}Nd_xO_2$, donde se observa una distribución unimodal con un marcado comportamiento Gaussiano, que revela la obtención de partículas manométricas en el intervalo de 38,2 a 41,2 nm. Este resultado, está favorecido por la temperatura de calcinación de las muestras, que causa el crecimiento cristalino de las mismas a pesar de los tiempos de retención considerablemente

cortos, después del proceso de autocombustión, con el fin de eliminar los residuos carbonosos remanentes.

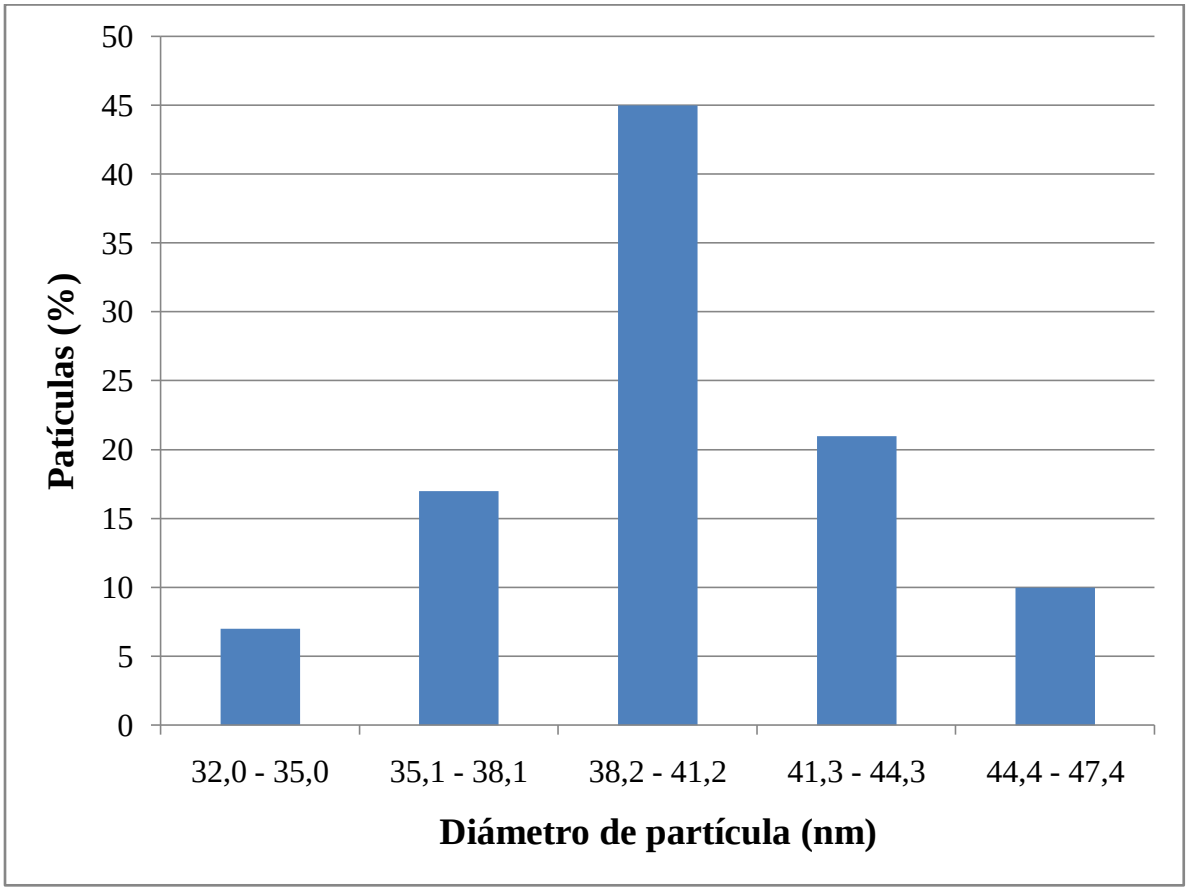



**Figura 51.** Distribución de tamaño de partícula determinada a partir de datos de microscopía electrónica de transmisión para las muestras de $Ce_{1-x}Nd_xO_2$.

**4.1.6 Análisis de composición elemental (FRX).** La determinación de la composición en cada sistema, se realizó mediante microanálisis de energía dispersiva y fluorescencia de rayos X, confirmando una buena correlación entre las composiciones nominales y obtenidas, como se indica en la Tabla 21; en la cual, los perfiles de composición de las muestras LnDC5, indican un mayor grado de correspondencia en comparación con los sólidos de mayor grado de modificación, en los cuales la diferencia en concentración puede alcanzar hasta un 10%.

**Tabla 21.** Comparación entre valores de composición propuesta y obtenidos para las muestras de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, derivados del análisis mediante microsonda EDS y fluorescencia de rayos X.

| Composición | Propuesta | Encontrada por EDS | Encontrada por FRX |
|---|---|---|---|
| $CeO_2$ | $CeO_2$ | $CeO_{1,95}$ | $CeO_{1,97}$ |
| NDC5 | $Ce_{0,95}Nd_{0,05}O_2$ | $Ce_{0,95}Nd_{0,05}O_{1,97}$ | $Ce_{0,95}Nd_{0,05}O_{1,96}$ |
| NDC10 | $Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_2$ | $Ce_{0,91}Nd_{0,09}O_{1,89}$ | $Ce_{0,90}Nd_{0,09}O_{1,90}$ |
| NDC15 | $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_2$ | $Ce_{0,86}Nd_{0,14}O_{1,92}$ | $Ce_{0,85}Nd_{0,14}O_{1,91}$ |
| SDC5 | $Ce_{0,95}Sm_{0,05}O_2$ | $Ce_{0,95}Sm_{0,05}O_{1,93}$ | $Ce_{0,94}Sm_{0,05}O_{1,94}$ |
| SDC10 | $Ce_{0,90}Sm_{0,10}O_2$ | $Ce_{0,89}Sm_{0,10}O_{1,91}$ | $Ce_{0,90}Sm_{0,09}O_{1,93}$ |
| SDC15 | $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_2$ | $Ce_{0,83}Sm_{0,16}O_{1,94}$ | $Ce_{0,84}Sm_{0,15}O_{1,96}$ |
| EDC5 | $Ce_{0,95}Eu_{0,05}O_2$ | $Ce_{0,96}Eu_{0,05}O_{1,93}$ | $Ce_{0,95}Eu_{0,05}O_{1,94}$ |
| EDC10 | $Ce_{0,90}Eu_{0,10}O_2$ | $Ce_{0,92}Eu_{0,09}O_{1,95}$ | $Ce_{0,91}Eu_{0,10}O_{1,94}$ |
| EDC15 | $Ce_{0,85}Eu_{0,15}O_2$ | $Ce_{0,84}Eu_{0,14}O_{1,96}$ | $Ce_{0,84}Eu_{0,14}O_{1,95}$ |
| GDC5 | $Ce_{0,95}Gd_{0,05}O_2$ | $Ce_{0,95}Gd_{0,06}O_{1,97}$ | $Ce_{0,95}Gd_{0,05}O_{1,95}$ |
| GDC10 | $Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_2$ | $Ce_{0,92}Gd_{0,08}O_{1,94}$ | $Ce_{0,93}Gd_{0,07}O_{1,93}$ |
| GDC15 | $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_2$ | $Ce_{0,84}Gd_{0,15}O_{1,95}$ | $Ce_{0,85}Gd_{0,16}O_{1,96}$ |
| DDC5 | $Ce_{0,95}Dy_{0,05}O_2$ | $Ce_{0,95}Dy_{0,05}O_{1,93}$ | $Ce_{0,94}Dy_{0,05}O_{1,92}$ |
| DDC10 | $Ce_{0,90}Dy_{0,10}O_2$ | $Ce_{0,89}Dy_{0,09}O_{1,96}$ | $Ce_{0,91}Dy_{0,10}O_{1,94}$ |
| DDC15 | $Ce_{0,85}Dy_{0,15}O_2$ | $Ce_{0,85}Dy_{0,16}O_{1,99}$ | $Ce_{0,84}Dy_{0,15}O_{1,97}$ |
| HDC5 | $Ce_{0,95}Ho_{0,05}O_2$ | $Ce_{0,95}Ho_{0,06}O_{1,95}$ | $Ce_{0,95}Ho_{0,06}O_{1,96}$ |
| HDC10 | $Ce_{0,90}Ho_{0,10}O_2$ | $Ce_{0,90}Ho_{0,10}O_{1,91}$ | $Ce_{0,90}Ho_{0,10}O_{1,94}$ |
| HDC15 | $Ce_{0,85}Ho_{0,15}O_2$ | $Ce_{0,82}Ho_{0,14}O_{1,94}$ | $Ce_{0,81}Ho_{0,13}O_{1,95}$ |

A partir de estos resultados, es claro que todas las composiciones mantienen una estrecha relación, que indica el excelente control en las condiciones de síntesis y de dispersión a nivel atómico de los cationes componentes, lo que facilitó la obtención de materiales altamente homogéneos sin evidencia de segregación o volatilización.

**4.1.7 Análisis de reducción a temperatura programada (RTP-$H_2$).** Este análisis permitió determinar el comportamiento de las muestras bajo condiciones reductoras con respecto al compuesto de referencia de $CeO_2$ sin modificar, las principales temperaturas en las cuales ocurrió la reducción de los sólidos y las diferentes etapas asociadas al proceso. Como se observa en la Figura 52, la reducción de las muestras sucede en una única etapa de reacción la cual parece establecerse lentamente; las fluoritas con un mayor contenido en catión lantánido, se reducen a temperaturas progresivamente más bajas conforme la cantidad de modificante aumenta. En el caso particular de la muestra no modificada de $CeO_2$, la reducción se da a una temperatura de

850,1 ºC, mientras que en el caso de las muestras NDC5, NDC10 y NDC15, la reducción ocurre a 757,9; 730,1 y 701,5 ºC respectivamente, lo cual significa que las muestras menos sustituidas, son más resistentes al ambiente reductor, de esta forma, tan solo las muestras con un menor grado de sustitución serán tenidas en cuenta para los posteriores análisis.

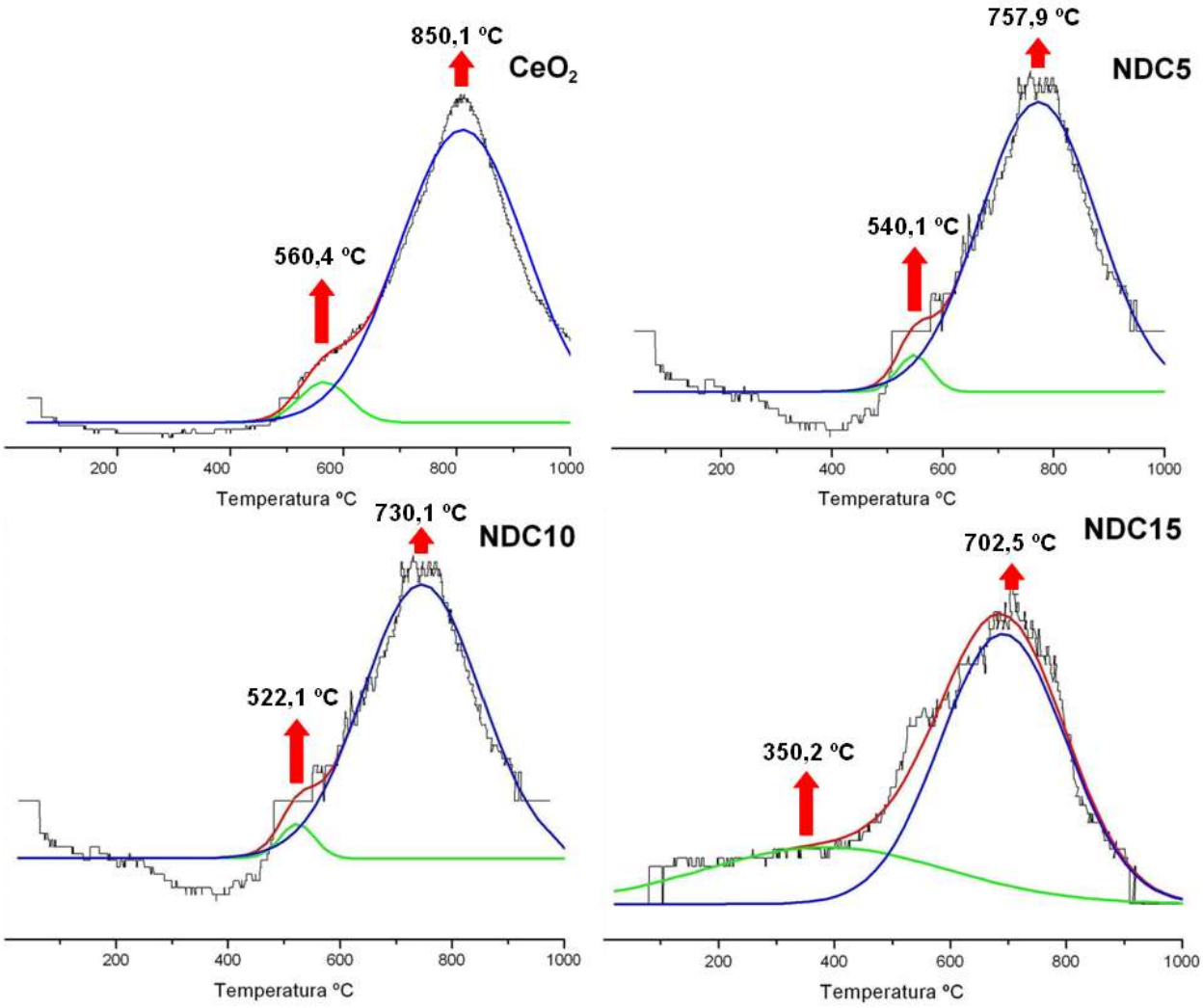



**Figura 52.** Perfiles de RTP-$H_2$ para las fluoritas de la serie $Ce_{1-x}Nd_xO_2$, (x = 0, 5, 10 y 15 mol %).

Tomando como referencia algunos estudios preliminares, basados en las referencias bibliográficas, se pudo establecer que las muestras independientemente de su nivel de modificación, se reducen por completo a temperaturas superiores a los 900 ºC, donde tan solo se espera la presencia de los óxidos componentes de $Ce_2O_3$ y $Ln_2O_3$.

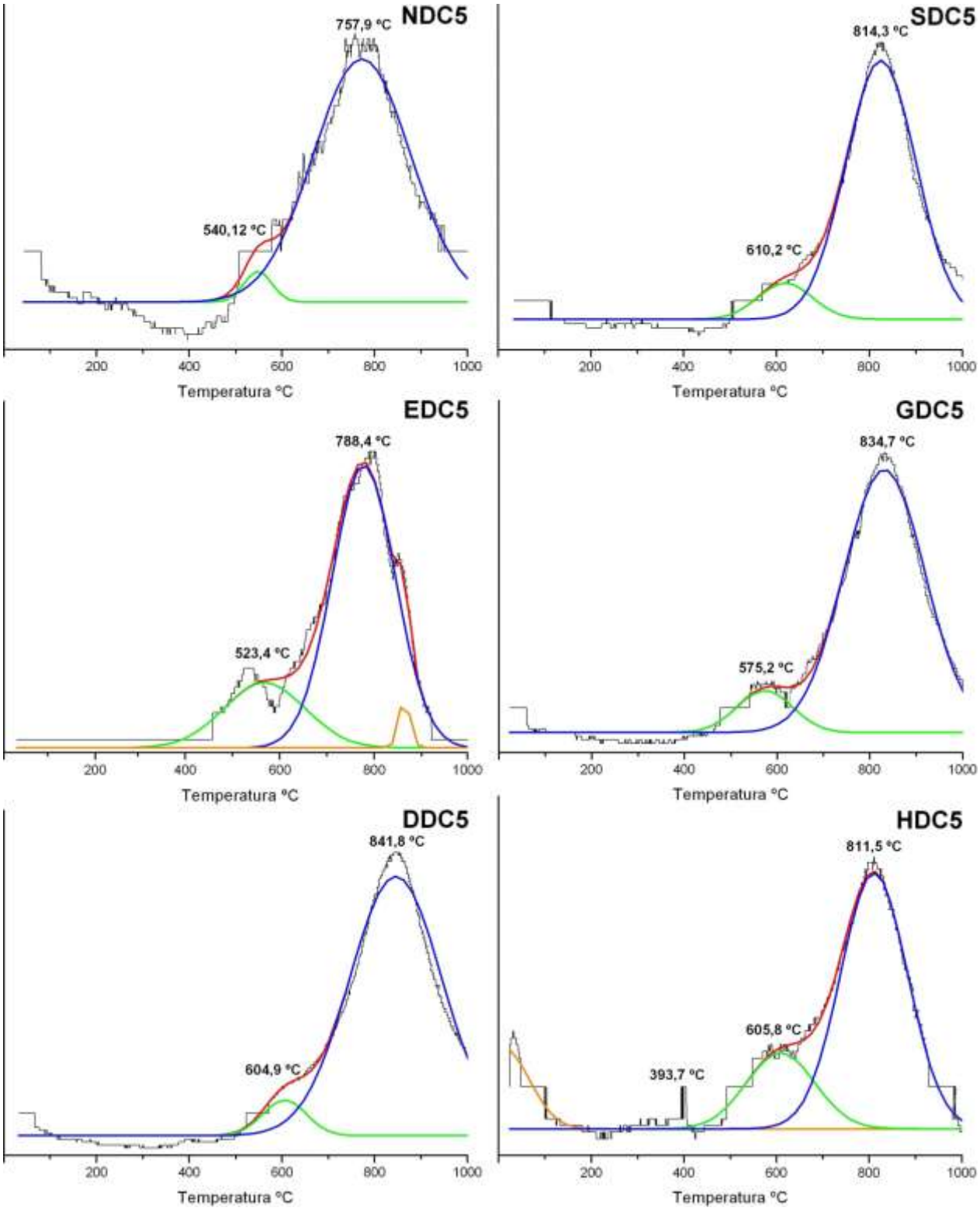



**Figura 53.** Perfiles suavizados y señales restauradas de RTP-$H_2$ para las fluoritas de $Ce_{0,95}Ln_{0,05}O_2$, (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho).

La Figura 53, muestra los perfiles suavizados y las señales restauradas de RTP-$H_2$, para todas las fluoritas sintetizadas, indicando los perfiles más significativos de cada serie, los cuales sugieren la presencia de una única especie reducida, correspondiente al compuesto mayoritario de $Ce_2O_3$. Asimismo, es claro que la temperatura de reducción a lo largo de la serie lantánida trabajada, es variable y esta asociada a la naturaleza del catión modificante, de esta forma, existe un ligero incremento de la temperatura de reducción en la secuencia NDC5, EDC5, HDC5, SDC5, GDC5 y DDC5, de las cuales las muestras GDC5 y DDC5 se reducen a temperaturas superiores a los 830 ºC, mostrando un mayor grado de estabilidad al ambiente reductor, posiblemente favorecido por la presencia de un único y estable estado de oxidación (3+). Por el contrario los sólidos SDC5 y EDC5, que se reducen a temperaturas menores a los 800 ºC, exhiben dos estados de oxidación (2+ y 3+), situación que indica un comportamiento diferente. También resulta interesante ver como el sólido NDC5, cuyo catión lantánido presenta un único estado de oxidación (3+), indica la temperatura de reducción más baja de la serie estudiada; dicha situación, se justifica por el conocido efecto reductor del neodimio sobre el cerio, el cual es capaz de alterar la estabilidad redox de la fluorita modificada en casi 100 ºC. Así, es claro que las muestras identificadas como DDC5 y GDC5, son los materiales que ofrecen las mayores ventajas en términos de la estabilidad redox, mientras que los sólidos NDC5, SDC5 y EDC5 no aportan ventaja alguna.

**4.1.8 Análisis mediante espectroscopía de impedancias (EI).** En orden a explorar el comportamiento eléctrico de las muestras a nivel microcristalino, se realizó una medida eléctrica en función de la corriente alterna, con el fin de determinar el proceso que prevalece en el movimiento de los transportadores de carga; el cual, puede darse a nivel interno en cada uno de los granos del sólido (bulk), a nivel de los límites de grano y/o a nivel de las superficies de contacto entre la superficie de los granos y el electrodo. Para este fin, se realizaron medidas de impedancia a 25 ºC, en las muestras NDC5, SDC5, EDC5, GDC5, DDC5 y HDC5, dichos resultados se presentan en forma de gráficas tipo Nyquist, los cuales se corrigieron por la geometría global de las pastillas y de la celda de referencia, los resultados graficados en términos de la impedancia compleja ($Z_{im}$) y real (Z) se muestran en la Figura 54, demostrando que los sólidos poseen un comportamiento conductor que incrementa a lo largo de la siguiente secuencia (Sm $\rightarrow$ Dy $\rightarrow$ Eu $\rightarrow$ Nd = Ho $\rightarrow$ Gd).

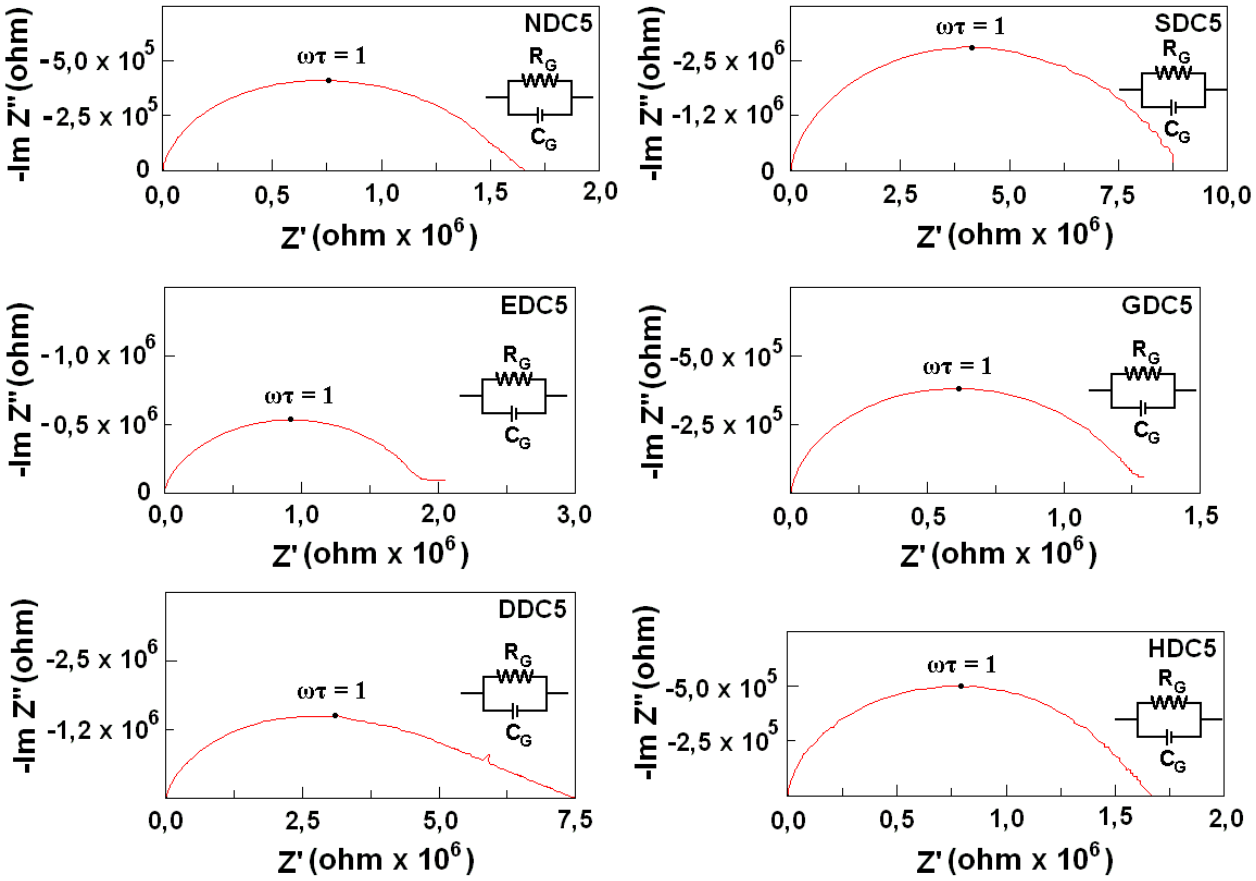



**Figura 54.** Gráficas de impedancia tipo Nyquist que representan el comportamiento eléctrico del sistema de $Ce_{0,95}Ln_{0,05}O_2$, (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), con su respectivo circuito equivalente, valores de frecuencia y constantes de tiempo $\omega\tau$.

En términos generales, las muestras más conductoras corresponden con los sólidos NDC5, HDC5 y GDC5; situación que también está relacionada con el diámetro de los semicírculos de impedancia, los cuales son inversamente proporcionales al área de contacto a nivel de los límites de grano del límite trifásico TPB, evento que se ratifica en términos de la conductividad (7,57 $x10^{-7}$ $ohm^{-1}$ $cm^{-1}$) y de la frecuencia (1,31$x10^5$ Hz), especialmente en la composición GDC5. Las correspondientes resistencias totales RC en los sólidos, demuestran una fuerte asociación con las resistencias de grano $R_G$, consistente con un comportamiento semiconductor, toda vez que los materiales están conformados por elementos de transición interna que favorecen la capacidad de movimiento de los transportadores de carga.

Por otra parte, las muestras SDC5, EDC5 y DDC5, caracterizadas por tener un menor índice de conductividad, presentan una respuesta eléctrica a alta frecuencia consistente con fenómenos de polarización por resistencia, considerablemente alta en las muestras SDC5 y DDC5; mientras la respuesta a baja frecuencia, en particular en la muestra DDC5 sugiere algunos problemas de difusión relacionados con los transportadores de carga que a su vez se manifiesta en la forma irregular de los semicírculos de impedancia y en el correspondiente ajuste y suavizado de los mismos. De igual forma, los sólidos en los cuales la frecuencia ($\omega$) registra sus valores más elevados, corresponde con los materiales que exhiben un mayor grado de conductividad, cuyo tiempo de relajación se determinó a partir de la cresta de cada semicírculo donde $\omega t = 1$, como se muestra en la Tabla 22 y la Figura 54.

**Tabla 22.** Comparación entre valores de frecuencia, resistencia, capacitancia y conductividad obtenidos a 25 ºC para las muestras de $Ce_{0,95}Ln_{0,05}O_2$, (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), derivados del análisis mediante el programa Zplot®.

| Componente | Frecuencia (Hz) x $10^4$ | Resistencia (ohm) x $10^6$ | Capacitancia (Faradios) x $10^{-12}$ | Correlación | Conductividad ($ohms^{-1}cm^{-1}$) x $10^{-7}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **NDC5** | 8,22 | 1,64 | 6,02 | 0,998 | 6,09 |
| **SDC5** | 2,71 | 8,90 | 3,75 | 0,966 | 1,12 |
| **EDC5** | 2,49 | 2,36 | 13,5 | 0,985 | 4,23 |
| **GDC5** | 13,1 | 1,32 | 4,98 | 0,999 | 7,57 |
| **DDC5** | 1,34 | 6,41 | 9,02 | 0,907 | 1,56 |
| **HDC5** | 11,4 | 1,66 | 4,64 | 0,993 | 6,02 |

El análisis general de los resultados obtenidos, demostró que la microestructura eléctrica de los sólidos es altamente homogénea, con niveles de conductividad que si bien son relativamente bajos, permiten realizar la escogencia de los materiales, que exhiben un mayor grado de conducción; de esta forma, las conductividades mostradas por el sólido GDC5, son consistentes con una mayor capacidad para el transporte de carga y se relacionan a su vez con algunos estudios, en los cuales se ha demostrado mediante modelamientos mecánico cuánticos, a través de protocolos *ab initio* de energía total y de programas de dinámica molecular como el VASP (Vienna *ab initio* simulation program) [13, 14], la influencia de dopantes trivalentes como el gadolinio sobre las propiedades de conducción en óxidos de cerio dopados o modificados con este elemento, para favorecer vacancias a nivel atómico que mejoran la conductividad de este

material. Entre los parámetros clave para este fenómeno de conducción, pueden relacionarse aquellos asociados a la superación de barreras energéticas de migración ($E_m$), que inician los procesos de difusión e interacción entre vacancias y dopantes, los cuales pueden estar divididos a su vez en dos etapas, una elástica repulsiva y una electrónica atractiva, que deben estar balanceadas para permitir una adecuada conducción de las especies portadoras. Esta situación, ofrece una forma simple y clara de dirigir la búsqueda a una serie de dopantes y combinaciones de los mismos, entre los cuales se destacan aquellos con número atómico 61 (Pm), 62 (Sm), 63 (Eu) y 64 (Gd), de los cuales el uso del prometio, estaría restringido por su naturaleza radiactiva.

En forma similar, algunas investigaciones desarrolladas por Kim y Kilner [15, 16], han mostrado que la conductividad de sólidos basados en óxidos de cerio modificados con tierras raras, depende fuertemente de la energía de activación ($E_a$), para promover la adecuada difusión de vacancias de oxígeno como se muestra en la ecuación (61); donde $T$, representa la temperatura; $k_B$, la constante de Boltzman y $\sigma_0$, el factor independiente de la temperatura.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)} \tag{61}$$

Así, los materiales con baja energía de activación facilitan una conductividad iónica a bajas temperaturas y en este sentido los óxidos de cerio dopados con elementos de tierras raras pueden ofrecer ventajas significativas, que se favorecen en la medida que se haga la escogencia de un dopante que minimice la tensión interna de la estructura [15, 16]. Para el caso del óxido de cerio puro, la conductividad iónica es relativamente baja debido a la poca concentración de vacancias de oxígeno, por tanto la energía de activación es igual a la suma de la energía para la formación de vacancias ($E_f$) y la energía relacionada con la barrera de migración ($E_m$), haciendo que la movilidad de especies portadoras de carga sea casi nula. Por el contrario, en el caso de los óxidos de cerio modificados con tierras raras, si bien es cierto, las diferentes interacciones en el dopante, provocan que las vacancias se mantengan unidas mediante energías de asociación ($E_{as}$), que evitan la libre movilidad de las vacancias, su número está determinado por la energía de asociación ($E_{as}$), en el mismo sentido en el cual la concentración de vacancias en el óxido de

cerio esta gobernado por la energía necesaria para la formación de vacancias ($E_f$) [17-20], por lo tanto, para óxidos de cerio dopados o modificados, la energía de activación $E_a$, puede ser identificada como la suma entre la energía de asociación $E_{as}$ y la energía para superar la barrera de migración $E_m$. De esta forma, a la suficiente temperatura, la mayoría de vacancias pueden estar disociadas, y bajo este régimen, la concentración de las mismas esta simplemente determinada por el nivel de dopaje y la naturaleza del catión como se indica en la Figura 55, en la cual se muestra como varía la energía de activación a lo largo de la serie lantánida para la promoción de portadores de carga en la matriz de óxido de cerio, confirmando, que los sólidos NDC5 y GDC5 poseen los menores valores de energía de activación hacia la promoción de portadores de carga, dichos resultados son consistentes con estudios por EXAFS y XANES que han demostrado como el tamaño del catión lantánido, determina la potencial formación de defectos relacionados con fenómenos de transporte de carga [21].

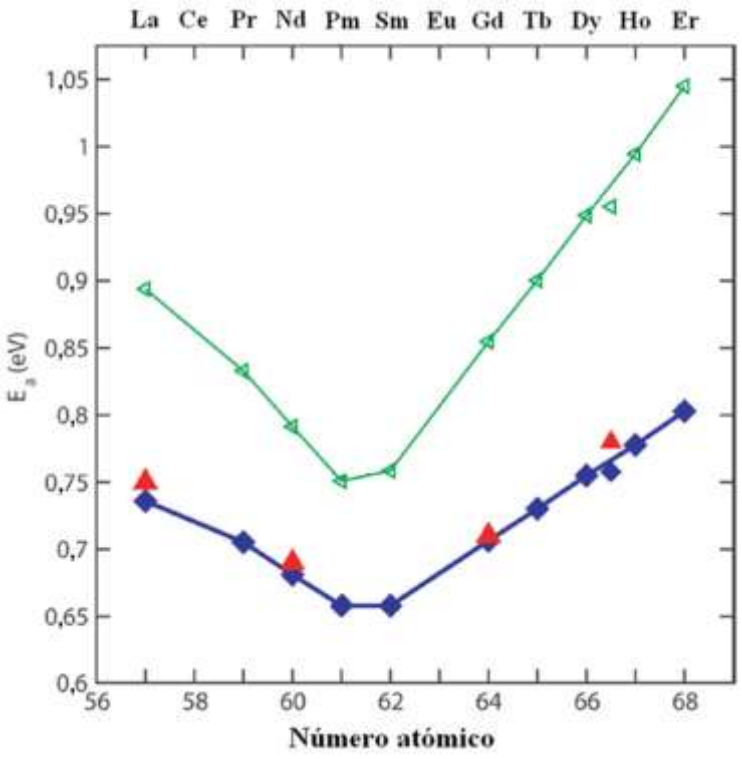



**Figura 55.** Energía de activación para la promoción de portadores de carga en óxido de cerio modificado con elementos de tierras raras. Δ valores calculados, ▲ valores experimentales, ■ valores predichos por el programa VASP. (Tomado de: Kim, D. J. Lattice parameters, ionic

conductivities, and solubility limits in fluorite-structure $MO_2$ oxide (M = $Hf^{4+}$,$Zr^{4+}$,$Ce^{4+}$,$Th^{4+}$,$U^{4+}$) solid solutions. 1989).

Acorde con estos resultados, se espera que el volumen generado en la estructura mediante la inserción de cationes vía dopaje o modificación, permita un transporte de portadores de carga más efectivo en el caso de los cationes Nd, Sm, Eu y Gd, que para los cationes Dy y Ho; lo cual significa, que los cationes más pequeños tienden a generar vacancias en posiciones adyacentes Ce-X o NN, mientras los iones grandes prefieren tenerlos en la posición Ce-O-X o NNN, siendo esta última mucho mas ventajosa, por la posibilidad de migración de un mayor número de especies [21]. Bajo estas circunstancias y teniendo en cuenta los anteriores resultados de caracterización, es claro que la muestra GDC5 exhibe las mayores ventajas para ser tomada como potencial material electródico en pilas de combustible de óxido sólido.

## 4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis de los resultados correspondiente con la etapa de síntesis de las fluoritas modificadas, permitió establecer que las condiciones de obtención de los precursores en medio acuoso, mostradas en las Figuras 37, 38 y 39, están fuertemente ligadas al control en el pH y la temperatura del medio, lo que posibilitó la obtención de precursores de elevada pureza y naturaleza polimérica como se muestra en el espectro infrarrojo de uno de los precursores mostrado en la Figura 40. Dicho espectro, junto con las correspondientes bandas identificadas en la Tabla 19, en las cuales se identificaron los modos de vibración, tensión y deformación de enlaces característicos tipo M-O; C-H; C-O; COO-M; COOH; O=C=O; y C=O, típicamente asociados a precursores poliméricos bidentados tipo citrato, corroboraron que las condiciones trabajadas en la presente investigación son las más apropiadas para la obtención de precursores tipo citrato; esta apreciación se sustenta considerando que la formación de subespecies derivadas del tratamiento térmico en el proceso de obtención de los respectivos precursores no es evidente y validan la efectividad del método de síntesis propuesto en el establecimiento de dichos precursores; los cuales se ratifican con los posteriores análisis de difracción y fluorescencia de rayos X en el sólido final.

Con respecto al comportamiento térmico de los precursores, mostrado en las Figuras 41, 42 y 43, es posible establecer que existe una diversidad de conformaciones estructurales asociadas de forma intrínseca a la naturaleza de cada sistema de cationes, del cual no es posible clarificar su verdadera naturaleza; a pesar de ello, es factible establecer una pérdida variable de peso, tanto en el compuesto de $CeO_2$ como a lo largo de la serie de tierras raras usada, obteniéndose cambios en peso de hasta un 60% en las muestras modificadas con 5 mol %, y de un 80% en los sólidos con 10 y 15 mol %; esta característica, tuvo un efecto variable en las señales exotérmicas generadas en la combustión, en base a las cuales, se pudo asignar diferentes temperaturas de combustión, que parecen no tener una tendencia clara en la serie lantánida trabajada y está relacionado con el efecto que introduce el uso de una cantidad variable de agua en el proceso de síntesis, como se indica en la Figura 42. Los perfiles de ATG y ATD, permitieron establecer el desarrollo de un progresivo y rápido proceso de autocombustión a temperaturas menores de 350 ºC, situación que supone no solo un ahorro energético en la obtención de este tipo de materiales, sino que sugiere la conservación de una serie de propiedades texturales y morfológicas de interés en fenómenos de tipo catalítico; como evidencia de esta etapa explosiva, las micrografías de barrido electrónico muestran un conjunto de aglomerados heterogéneos y de diferentes tamaños como se muestra en las Figuras 47 y 48. El mecanismo explosivo detrás del fenómeno de combustión involucra la formación de especies $NO_2^+$, las cuales al ser altamente oxidantes bajo calentamiento junto con agentes reductores, provocan una combustión explosiva, en la cual, los grupos $NO_2^+$ reaccionan rápidamente con la materia orgánica que es a menudo inestable al calor [22-30]. Tal fenómeno ha sido observado en diferentes investigaciones relacionadas con la preparación de polvos de $CeO_2$ y $CeLnO_2$ por el método de autocombustión [31-35], y revelan que este proceso de descomposición, puede darse en diferentes etapas, dependiendo de la relación molar citrato:cationes que se haya utilizado en la síntesis, lo cual afecta tanto la posición como la intensidad en las señales del análisis por ATD. Así, la relación molar entre el citrato y los cationes es directamente proporcional a la definición e intensidad de las señales obtenidas en el análisis térmico diferencial; lo cual, está relacionado con la pérdida de agua químicamente enlazada al precursor y a la descomposición de los compuestos de coordinación formados entre el cerio y el ácido cítrico.

Según Zhang [36], la presencia de fuertes señales exotérmicas en los análisis por ATD, también está relacionada con el rompimiento de enlaces COO-Ce, y con la formación de compuestos intermediarios que contienen enlaces de tipo Ce-O-C, los cuales generan claras señales ubicadas alrededor de 200 ºC, junto con aquellas derivadas de la descomposición de estructuras con enlaces C-COOH; los ligeros desplazamientos que puede sufrir esta señal entre 180 y 230 ºC, principalmente en el caso de las muestras NDC5, SDC5, GDC5 y DDC5 puede atribuirse al efecto catalítico del átomo de cerio y a la reducida energía de enlace después del proceso de formación de los compuestos de coordinación. Para los precursores con señales de ATD ubicadas entre 240 y 303 ºC, como en el caso de las muestras NDC5, EDC5 y HDC5, estas pueden atribuirse a la descomposición de compuestos intermediarios de Ce-O-C a $CeO_2$. Estas diferencias están relacionadas con incompatibilidades estructurales en los enlaces Ce-O-C originadas a partir de cambios en el modo de enlace entre el $Ce^{3+}$ y el ácido cítrico.

Los análisis mediante difracción de rayos X de las muestras sintetizadas, indicaron la obtención de una fase fluorita altamente pura en todas las composiciones propuestas, sin embargo, después del proceso de indexado de las señales más importantes, se verificaron pequeñas diferencias en términos de la desviación estándar de cada línea indexada, principalmente a altos ángulos, con respecto a las mostradas por el compuesto de referencia de $CeO_2$, lo cual se relaciona con la distorsión que puede introducir el radio iónico del catión lantánido. Así, en el caso de las muestras NDC5, SDC5 y EDC5, se presentaron las mayores distorsiones correspondientes con valores inferiores a los 0,007 Å, a pesar de ello, la variación incluso a niveles de modificación del 15 mol % en cualquiera de las series, es tan baja que no representa un cambio significativo; esto se corroboró, a través de un estudio de refinamiento estructural entre el perfil del espectro de la muestra de referencia de $CeO_2$ y el perfil de la muestra de NDC15, como se muestra en la Figura 45, a partir de dichos resultados, se estableció que la estructura cristalina de la fluorita es altamente receptiva a la inserción de cationes modificantes y que no existe evidencia de la formación de segregados o fases secundarias de tipo $Ln_2O_3$, $LnCeO_x$ o $CeLnO_x$ [37].

El estudio microestructural de los sólidos mediante microscopía de transmisión (Figura 50), demostró la obtención de partículas de orden nanométrico (40 nm), de conformación regular y distribución heterogénea, consistente con el método de síntesis utilizado, mientras el conteo

promedio de partículas realizado en una población estandarizada, confirmó los resultados medidos por difracción de rayos X, como se muestra en la Figura 49. Las magnificaciones logradas a una escala de 2 nm, permitieron corroborar la obtención de sólidos de alta homogeneidad composicional, ya que no se observó la formación de segregados, ratificando la alta receptibilidad de la estructura hospedera de $CeO_2$ para obtención de soluciones sólidas ideales como ha sido determinado por Singhal y Kendall [38]. Los resultados de fluorescencia de rayos X y los derivados del análisis por microsonda EDS, corroboraron el adecuado control sobre la concentración de los reactivos de partida, así como el manejo de las estequiometrias nominales, dicho control ayudó a consolidar una alta homogeneidad en los materiales y permitió una reproducibilidad de la técnica de síntesis, como se muestra en la Tabla 20.

La caracterización de las fluoritas mediante RTP-$H_2$, confirmó que los sólidos ricos en cationes lantánidos $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ ($x \geq 5$ mol %), se reducen en etapas claramente identificables y cinéticamente prolongadas, después de lo cual la estructura del sólido colapsa por completo al sobrepasar los 850 ºC, este comportamiento es consistente en toda la serie lantánida analizada y demuestra que este tipo de sólidos exhiben un cierto grado de inestabilidad en ambientes reductores, situación claramente vista a lo largo de la serie modificada con neodimio de la Figura 52, en la cual, es importante resaltar la relación inversa que existe entre la cantidad de modificante y la temperatura de reducción. Asimismo, el comportamiento de los materiales menos sustituidos parece estar dominado por el número de estados de oxidación asociados a cada catión, así, elementos que poseen dos estados de oxidación como el samario y el europio, muestran temperaturas de reducción inferiores a los 815 ºC, mientras que los sólidos modificados con elementos con un único estado de oxidación como el gadolinio, el disprosio y el holmio se reducen a temperaturas superiores a los 830 ºC (Figura 53), lo que demuestra que las fluoritas menos sustituidas y con un único estado de oxidación en su modificante, son las más aptas para soportar las condiciones reductoras asociadas a las pilas de óxido sólido, como en el caso de las muestras GDC5 y DDC5 [39].

Los estudios mediante espectroscopía de impedancias, confirmaron que la conductividad de las fluoritas en atmósfera de aire y temperatura ambiente, es relativamente baja, a pesar de ello, los valores mostrados están relacionados con pequeñas energías de activación, condiciones en las

cuales pueden promoverse algunos mecanismos de conducción por vacancias de oxígeno, según lo han reportado los trabajos de Zhu *et al*. [40]. Algunos resultados adicionales al proceso de conducción, están vinculados con los efectos aportados por los protones localizados en los grupos óxido y por los electrones generados en el proceso de reducción del cerio $Ce^{4+}$ a $Ce^{3+}$; en los cuales, la conductividad mixta es dominante, incluso bajo condiciones fuertemente reductoras. En consecuencia, las propiedades de conducción estudiadas en las fluoritas sintetizadas y mostradas en la Figura 54, permiten correlacionar no solo un aporte electrónico en la conductividad total medida, sino también el efecto de la movilidad de las especies tipo óxido, que puede favorecerse por la exposición a atmósferas ricas en hidrógeno, contexto que ofrece una importante oportunidad para el desarrollo y la búsqueda de dispositivos basados en este tipo de materiales. Los resultados de la medición por impedancias, mostrados por el sólido GDC5, confirmaron que la técnica de síntesis utilizada, es apropiada para la obtención de materiales cerámicos con aplicación a nivel electródico y de elevadas áreas TPB, situación que puede ser susceptible de modificarse en orden a conseguir mejores respuestas a nivel iónico y eléctrico, según lo indican algunos trabajos realizados por Zhu *et al*. [41].

## 4.3 CONCLUSIONES

1. La síntesis en medio acuoso de reacción y utilizando ácido cítrico como agente formador de compuestos de coordinación, demostró que el pH es un parámetro crucial en el establecimiento preferente de compuestos solubles tipo Ce(Cit) y $Ce(Cit)^{2-}$, en amplios intervalos de pH ($2{,}0 \leq pH \leq 9{,}4$), lo cual permitió limitar la formación de compuestos insolubles tipo $Ln(OH)_{3(c)}$ y $Ln(OH)_x^y$ que podrían disminuir la homogeneidad del medio de reacción; situación que si bien es favorecida por los variados números de coordinación asociados a las transiciones electrónicas *f-f* de los elementos componentes, también propicia la obtención de precursores de composición definida en el contexto de preparar

óxidos multicomponentes con estructura definida tipo fluorita, cristalizados en el sistema cúbico y orientados preferencialmente en el plano cristalino (111).

2. La caracterización de los precursores mediante espectroscopía infrarroja, sugieren la obtención de dos clases de compuestos de coordinación de tipo [$Ln_2(LH_3)$ $2H_2O$] y [LnL $xH_2O$] ($LH_3$ = $H_3Cit$ y L = Cit), situación ligada a la variación en la cantidad de moléculas de agua de cristalización, cuya naturaleza puede variar a lo largo de la serie lantánida en el sentido Nd $\rightarrow$ Sm $\rightarrow$ Eu $\rightarrow$ Gd $\rightarrow$ Dy $\rightarrow$ Ho, debido a la contracción del radio iónico que conduce a la formación de configuraciones menos cristalinas tipo [LnL $3H_2O$].
3. El análisis térmico de los precursores mediante ATG y ATD, permitió determinar una temperatura ideal de tratamiento térmico a 350 ºC con el fin de evitar la excesiva densificación de los materiales, así como un comportamiento ligeramente variable a lo largo de cada serie lantánida modificada y de la serie en general, detectando pequeños incrementos de la entalpía asociada con fenómenos de evaporación de agua retenida por adsorción e inicio de los procesos de autocombustión, los cuales se generan a temperaturas comprendidas entre los 200 y 230 ºC, después de los cuales se registraron pérdidas de peso de hasta un 60% en las muestras modificadas con 5 mol % de catión lantánido y de hasta un 80% en las muestras modificadas con 10 y 15 mol %, situación que se mantuvo constante a lo largo de todas las composiciones analizadas y estaría relacionada con el efecto de emplear mayores cantidades de agua en la síntesis.
4. El análisis estructural y de fases, indica que las cerámicas de $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ sintetizadas, tienen una distribución homogénea y un tamaño de cristalito propio del método de síntesis, con una orientación cristalina preferencial en el plano (111) y un tamaño de cristalito promedio de 40,0 nm en todas las composiciones, con una clasificación de fase

acorde con el compuesto de referencia $CeO_2$, código ICSD 072155, grupo espacial *Fm-3m* (225), sistema cristalino cúbico, con parámetros de celda *a* = 5,4124 Å, densidad calculada de 7,209 g $mL^{-1}$ y volumen de celda de 158,55 $Å^3$ en todas las muestras.

5. El refinamiento e indexación de los perfiles de las fluoritas, utilizando las 9 señales de mayor intensidad permitieron verificar que existe un leve grado de distorsión causado por el catión lantánido en la estructura hospedera de $CeO_2$, la cual, bajo los niveles de modificación utilizados no favorece el surgimiento de nuevas estructuras, segregación o volatilización.
6. Los análisis microestructurales, confirmaron que en el nivel microscópico, los sólidos están conformados por agregados irregulares multipartícula, distribuidos de forma heterogénea con tamaños que oscilan entre los 0,3 y 28 μm, los cuales están conformados a su vez por cristalitos nanométricos de morfología regular, orientados de forma preferencial en el plano (111) debido al efecto del ligando citrato, que puede incrementar la entropía configuracional para favorecer el crecimiento y nucleación cristalina en los planos (111) y (220), con tamaños promedio de ≈ 40,0 nm, áreas externas de cristalito de 11244 $nm^2$, distancias interplanares de 0,28 nm para el plano (111) que pueden variar levemente por la contracción del radio iónico asociado a la serie lantánida y con anchos de límite de grano de al menos 0,8 nm.
7. Los análisis de reducción a temperatura programada en hidrógeno, demostraron que la reducción de las muestras sucede en una única etapa de reacción la cual parece establecerse lenta y generalmente a partir de los 750 ºC, de tal forma que en las fluoritas con un mayor contenido en catión lantánido, la reducción ocurre a temperaturas progresivamente más bajas conforme la cantidad de modificante aumenta, lo que significa

que las muestras menos sustituidas, son más resistentes al ambiente reductor y permiten considerar el efecto adverso del catión lantánido en la estabilidad estructural de este tipo de óxidos.

8. La temperatura de reducción a lo largo de la serie lantánida trabajada, es variable y esta asociada a la naturaleza del catión modificante, existiendo un ligero incremento de la temperatura de reducción en la secuencia NDC5, EDC5, HDC5, SDC5, GDC5 y DDC5, de las cuales las muestras GDC5 y DDC5 se reducen a temperaturas superiores a los 830 ºC, situación relacionada con un mayor grado de estabilidad al ambiente reductor, posiblemente favorecido por la presencia de un único y estable estado de oxidación (3+).
9. Los análisis de tipo eléctrico por espectroscopía de impedancias, demostraron que los sólidos poseen un comportamiento conductor que incrementa a lo largo de la secuencia (Sm $\rightarrow$ Dy $\rightarrow$ Eu $\rightarrow$ Nd = Ho $\rightarrow$ Gd), cuyas resistencias totales RC, demuestran una fuerte asociación con las resistencias de grano $R_G$, consistente con un comportamiento semiconductor, toda vez que los materiales están conformados por elementos de transición interna que favorecen la capacidad de movimiento de los transportadores de carga.
10. El análisis general de los resultados obtenidos, demostró que la microestructura eléctrica de los sólidos es altamente homogénea, con niveles de conductividad que si bien son relativamente bajos, permiten generar un tamizaje y escogencia de los materiales, que exhiben un mayor grado de conducción; constituyéndose como una herramienta clara, en la identificación de materiales promisorios para una eventual aplicabilidad como materiales anódicos en pilas de combustible de óxido sólido.

## 4.4 BIBLIOGRAFÍA


[1] Ohyoshi, A.; Ohyoshi, E.; Ono, H.; Yamakawa, S. A study of citrate complexes of several lanthanides. J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. 34: 1955-1960.

[2] Baggio, R.; Perec, M. Isolation and characterization of a polymeric lanthanum citrate. Inorg. Chem. 2004. 43: 6965-6968.

[3] G. Vanhoyland, J. P.; D'Haen, J.; Mullens, S.; Mullens, S. J. Characterization and structural study of lanthanum citrate trihydrate $[La(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].H_2O$. J. Solid State Chem. 2005. 178: 166-171.

[4] Baggio, R.; Perec, M. Isolation and characterization of a polymeric lanthanum citrate. Inorg. Chem. 2004. 43: 6965-6968.

[5] Baggio, R.; Calvo, R.; Garland, M. T.; Pena, O.; Perec, M.; Rizzi, A. Gadolinium and neodymium citrates: Evidence for weak ferromagnetic exchange between gadolinium(III) cations Inorg. Chem. 2005. 44: 8979-8981.

[6] Wu, M.; Li, W.; Zhang, M.; Tao, K. Preparation and catalytic performance of Ni-B amorphous alloy supported by chitosan/$SiO_2$. Acta Phys. Chim. Sin. 2007. 23: 1311-1315.

[7] Pinheiro, F.; Machado de Souza, F.; Martins, T. S.; Abreu-Fantini, M. C. Isolani, P. C. The role of citrate precursors on the morphology of lanthanide oxides obtained by thermal decomposition. J. Therm. Anal. Calorim. 2010. 99: 385-390.

[8] Titov, A. A.; Klimenko, M. A.; Goryacheva, E. G.; Opolchenova, N. L.; Stepareva, N. N.; Sokolova, N. P. Preparation of ceria and yttria nanopowders via thermal decomposition of oxalates, carbonates, and hydroxides. Inorg. Mater. 2008. 44 (10): 1101-1104.

[9] Todorovsky, D. S.; Getsova, M. M.; Vasileva, M. A. Thermal decomposition of lanthanum titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium. J. Mater. Sci. 2002. 37: 4029-4039.

[10] Milanova, M. M.; Arnaudov, M. G.; Getsova, M. M.; Todorovsky, D. S. Preparation and characterization of solid state lanthanum titanium citrate complexes. J. Alloy. Comp. 1998. 264: 95-103.

[11] Titov, A. A.; Klimenko, M. A.; Goryacheva, E. G.; Opolchenova, N. L.; Stepareva, N. N.; Sokolova, N. P. Preparation of ceria and yttria nanopowders via thermal decomposition of oxalates, carbonates, and hydroxides. Inorg. Mater. 2008. 44 (10): 1101-1104.

[12] Yasuro, I.; Kasue, T.; Michiyo, K.; Eriko, S. X-ray study of cerium oxide doped with gadolinium oxide fired at low temperatures. Mater. Sci. Eng. B. 2003. 99: 48-51

[13] Kresse, G.; Furthmuller, J. Efficient iterative schemes for *ab-initio* total energy calculations using a plane wave basis set. Phys. Rev. B. 1996. 54: 11169-11186.

[14] Kresse, G.; Joubert, J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method. Phys. Rev. B. 1999. 59: 1758-1760.

[15] Kim, D. J. Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure $MO_2$ oxide (M = $Hf^{4+}$,$Zr^{4+}$,$Ce^{4+}$,$Th^{4+}$,$U^{4+}$) solid solutions. J. Am. Ceram. Soc. 1989. 72: 1415-1421.

[16] Kilner, J.; Brook, R. J. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides. Solid State Ionics. 1983. 6: 237-252.

[17] Faber, J.; Geoffroy, C.; Roux, A.; Sylvestre, A.; Abelard, P. A systematic investigation of the dc electrical conductivity of rare-earth doped ceria. Appl. Phys. A. 1989. 49: 225-232.

[18] Gerhardt-Anderson, R.; Nowick, A. S. Ionic conductivity of $CeO_2$ with trivalent dopants of different ionic radii. Solid State Ionics. 1981. 5: 547-550.

[19] Wang, D. Y.; Park, D. S.; Griffith, J.; Nowick, A. S. Oxygen ion conductivity and defect interactions in yttria doped ceria. Solid State Ionics. 1981. 2: 95-105.

[20] Butler, V.; Catlow, C. R. A.; Fender, B. E. F.; Harding, J. H. Solid State Ionics. 1983. 8: 109-113.

[21] Yamazaki, S., Matsui, T., Ohashi, T. & Arita, Y. Defect structures in doped $CeO_2$ studied by using XAFS spectrometry. Solid State Ionics. 2000. 136-137: 913-920.

[22] Hibbins, S. G.; Metals, T. Strontium and strontium compounds. Encyclopedy of Chemical Technology. New York. John Wiley. 1997. pp. 957.

[23] March, J. Advanced organic chemistry. New York. John Wiley. 1992. pp. 56-98.

[24] Zhou, W.; Shao, P.; Ran, R.; Jin, Q.; Xu, N. P. Functional nano-composite oxides synthesized by environmental friendly auto-combustion within a micro-bioreactor. Mater. Res. Bull. 2008. 43 (8-9): 2248-2259.

[25] Gil, V.; Tartaj, J.; Moure, C. Low temperature synthesis and sintering behaviour of Gd-doped ceria nanosized powders: Comparison between two synthesis procedures. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 2009. 48 (2): 69-76.

[26] Tartaj, J.; Gil, V.; Moure, A. Low temperature preparation by polymeric complex solution synthesis of Cu-Gd doped ceria cermets for solid oxide fuel cells anodes: Sinterability, microstructures and electrical properties. J. Power Sources. 2010. 195 (9): 2800-2805.

[27] Basu, S.; Devi, S. P.; Maiti, H. S. Synthesis and properties of nanocrystalline ceria powders. J. Mater. Res. 200. 19 (11): 3162-3171.

[28] Zhang, T.; Ma, J.; Kong, L.; Hing, P.; Kilner, J. Preparation and mechanical properties of dense $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ ceramics. Solid Sate Ionics. 2004. 167: 191-196.

[29] Guo, F. From chelating precursors to $La_{0.05}Sr_{0.95}CoO_{3-y}$ oxide. Master thesis, National University of Singapore, Singapore, 1999, pp. 43.

[30] Todorovsky, D. S.; Getsova, M. M.; Vasileva, M. A. Thermal decomposition of lanthanum titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium. J. Mater. Sci. 2002. 37: 4029-4039.

[31] Kamruddin, M.; Ajikumar, P.; Nihya, R.; Tyagi, A.; Raj, B. Synthesis of nanocrystalline ceria by thermal decomposition and soft chemistry methods. Scripta Mater. 2004. 50: 417-422.

[32] Zhang, F.; Yang, S. P.; Chen, H. M.; Yu, X. B. Preparation of discrete nanosized ceria powder. Ceram. Inter. 2004. 30: 997-1002.

[33] Higashi, K.; Sonoda, K.; Ono, H.; Sameshima, S.; Hirata, Y. Synthesis and sintering of rare-earth doped ceria powder by the oxalate co-precipitation method. J. Mater. Res. 1999. 14: 957-967.

[34] Wang, S.; Maeda, K. Direct formation of crystalline gadolinium-doped ceria powder via polymerized precursor solution. J. Am. Ceram. Soc. 2002. 85: 1750-1752.

[35] Pérez-Coll, D.; Marrero-López, D.; Núñez, P.; Piñol, S.; Frade, J. R. Grain boundary conductivity of $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-\delta}$ ceramics (Ln = Y, La, Gd, Sm) with and whitout Co-doping. Electrochim. Acta. 2006. 51: 6463-6469.

[36] Zhang, Y.; Lin, Y.; Jing, C. Formation and thermal decomposition of cerium-organic precursor for nanocrystalline cerium oxide powder synthesis. J. Disper. Sci. Technol. 2007. 28: 1053-1058.

[37] Satyanarayana D. B.; Kuchibhatla, V. N. T.; Azad, S.; Saraf, L.; Wang, C. M.; Shutthanandan, V.; Nachimuthu, P.; McCready, D. E.; Engelhard, M. H.; Marina, O. A.; Baer, D. R.; Seal, S.; Thevuthasan, S. Growth and characterization of highly oriented gadolinia-doped ceria (111) thin films on zirconia (111)/sapphire (0001) substrates. Thin Solid Films. 2008. 516 (18): 6088-6094.

[38] Selladurai, S.; Muthukkumaran, K.; Kuppusami, P.; Divakar, R.; Mohandas, E.; Raghunathan, V. S. Microstructural study of thin films of 5 mol % gadolinia doped ceria prepared by pulsed laser ablation. 2006. Ionics. 12: 365-370.

[39] Singhal, S. C.; Kendall K. High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications. Elsevier. 2003. pp. 347-351.

[40] Hennings, U.; Reimert, R. Noble metal catalysts supported on gadolinium doped ceria used for natural gas reforming in fuel cell applications. Appl. Catal. B: Environ. 2007. 70 (1-4): 498-508.

[41] Zhu, B.; Luo, X. G.; Xia, C. R.; Albinsson, I.; Mellander, B. E. Electrical properties of $CeO_2$-$ZrO_2$ at intermediate temperatures. Ionics. 1997. 3: 363-365.

[42] Zhu, B.; Albinsson, I.; Mellander, B. E. Impedance spectroscopy study of gadolinia-doped ceria. J. Solid State Ionics. 1999. 5: 286-291.

# CAPÍTULO 5

## CAPÍTULO 5: Preparación de mezclas sólidas y evaluación de la actividad catalítica.

### 5.1 PREPARACIÓN DE MEZCLAS SÓLIDAS MEDIANTE ULTRA-SONIDO

En este capítulo, se estudia la preparación de una mezcla sólida, correspondiente con la muestra más promisoria de la serie de las perovskitas (LSF) y de las fluoritas (GDC5); así como su actividad catalítica en el reformado de metano con vapor. Para este fin, se utilizó un proceso de mezcla mecánica por ultrasonido en medio no acuoso de *n*-pentano, que permitió tratar los sólidos LSF y GDC5 de forma que la unidad de cada sistema (partícula, molécula, entre otras...), pueda permanecer en adecuado contacto por efecto del colapso implosivo de las microburbujas de aire, formadas durante la rarefacción o periodo de presión negativa en los sólidos. En la parte inicial del proceso, cada sólido se molturó hasta la obtención de finos polvos que se tamizaron a malla 200 U.S. estándar y se dispersaron por separado en un volumen arbitrario de *n*-pentano; cada muestra se colocó en ultrasonido por un periodo de 30 min, al cabo de los cuales se obtuvieron sendas pastas homogéneas, que se mezclaron en proporción másica 1:1 formando un único sólido que se mantuvo en ultrasonido por un periodo de 60 minutos, al cabo de los cuales se obtuvo una pasta de apariencia parda, que se recogió con ayuda de una espátula de Teflón y depositó en un vidrio de reloj para permitir la volatilización del disolvente y la realización de los posteriores análisis.

**5.1.1 Difracción de rayos X.** La caracterización del compósito de LSF-GDC5 por difracción de rayos X, se realizó en una muestra en polvo previamente calcinada a 900 ºC por un periodo de 10 horas en un crisol de alúmina, con el fin de verificar la formación de eventuales fases secundarias y propiciar las condiciones para su uso a temperaturas de operación mas bajas, dichos resultados se muestran en la Figura 56, indicando que al menos bajo estas circunstancias de sinterización, no puede favorecerse la formación de fases terciarias que puedan interferir en los posteriores análisis. A pesar de ello, es claro un ligero cambio en la posición e intensidad de las señales de difracción asignadas a la estructura de la ferrita, que podría relacionarse con el descenso en el volumen de celda, propiciada por fenómenos de migración de los cationes La y/o Sr por cationes de Ce y/o Gd, lo que eventualmente puede conducir a la formación de especies tipo cerato de estroncio ($SrCeO_3$), difíciles de identificar a causa del isomorfismo relacionado con la fase

principal de LSF [6-11]; sin embargo algunos reportes relacionados con la síntesis de composiciones similares, ya han demostrado mediante refinamiento Rietveld, que incluso a temperaturas de 1600 ºC no se promueve la formación de especies terciarias debido a la alta estabilidad estructural que supone configuraciones composicionales similares basadas en estas estructuras [12-17].

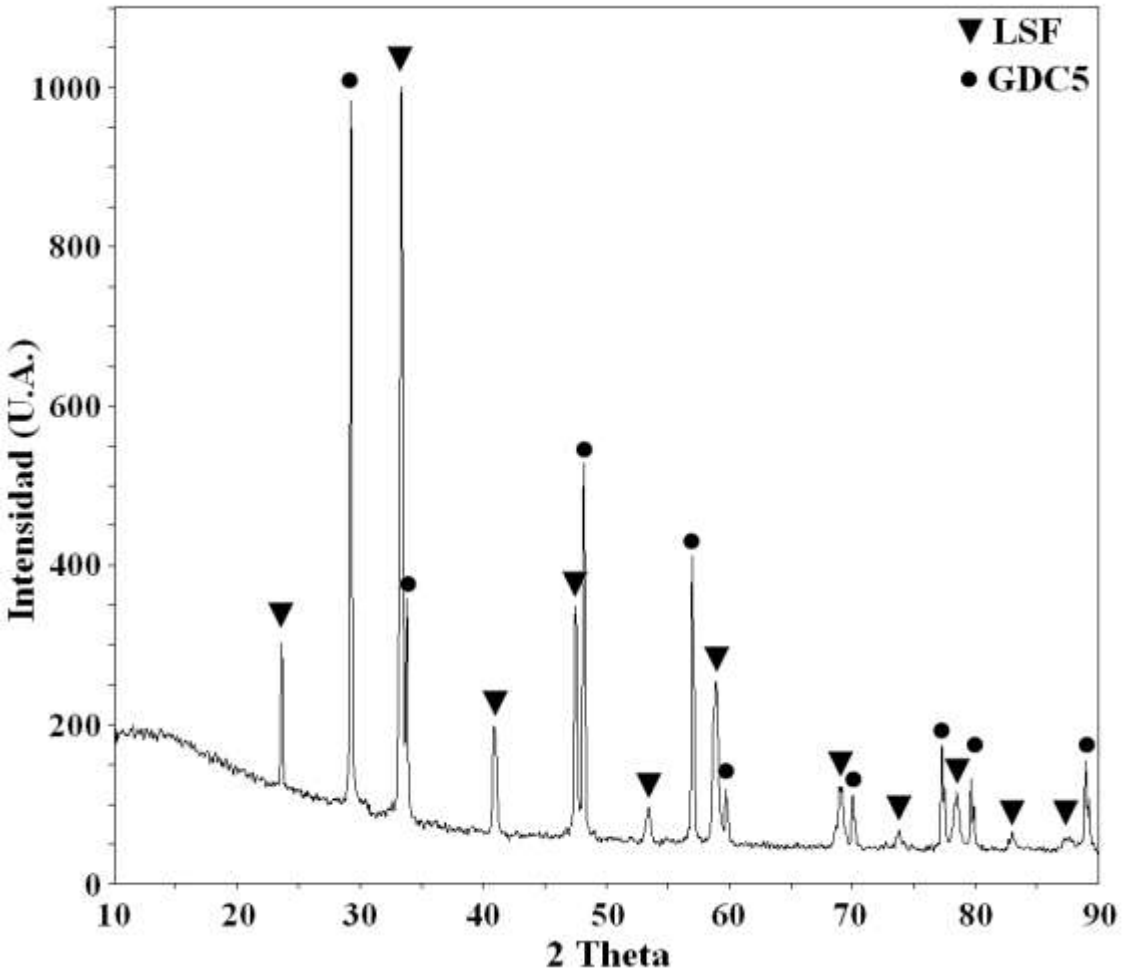



**Figura 56.** Patrón de difracción de rayos X en polvo del compósito de LSF-GDC5, obtenido después de una calcinación a 900 ºC por 10 horas.

**5.1.2 Análisis microestructural.** La caracterización del compósito, demostró que el sólido de LSF-GDC5, está conformado por agregados altamente dispersos, a partir de los cuales no fue posible establecer la formación de segregados de la fase fluorita o perovskita, indicando que el proceso de mezcla por ultrasonido fue efectivo; de igual forma, el análisis microestructural mediante sonda EDS, demostró una homogeneidad composicional que se mantuvo en todo el

volumen del sólido, en cuanto a la naturaleza de las zonas claras y oscuras como se indica en la Figura 57.

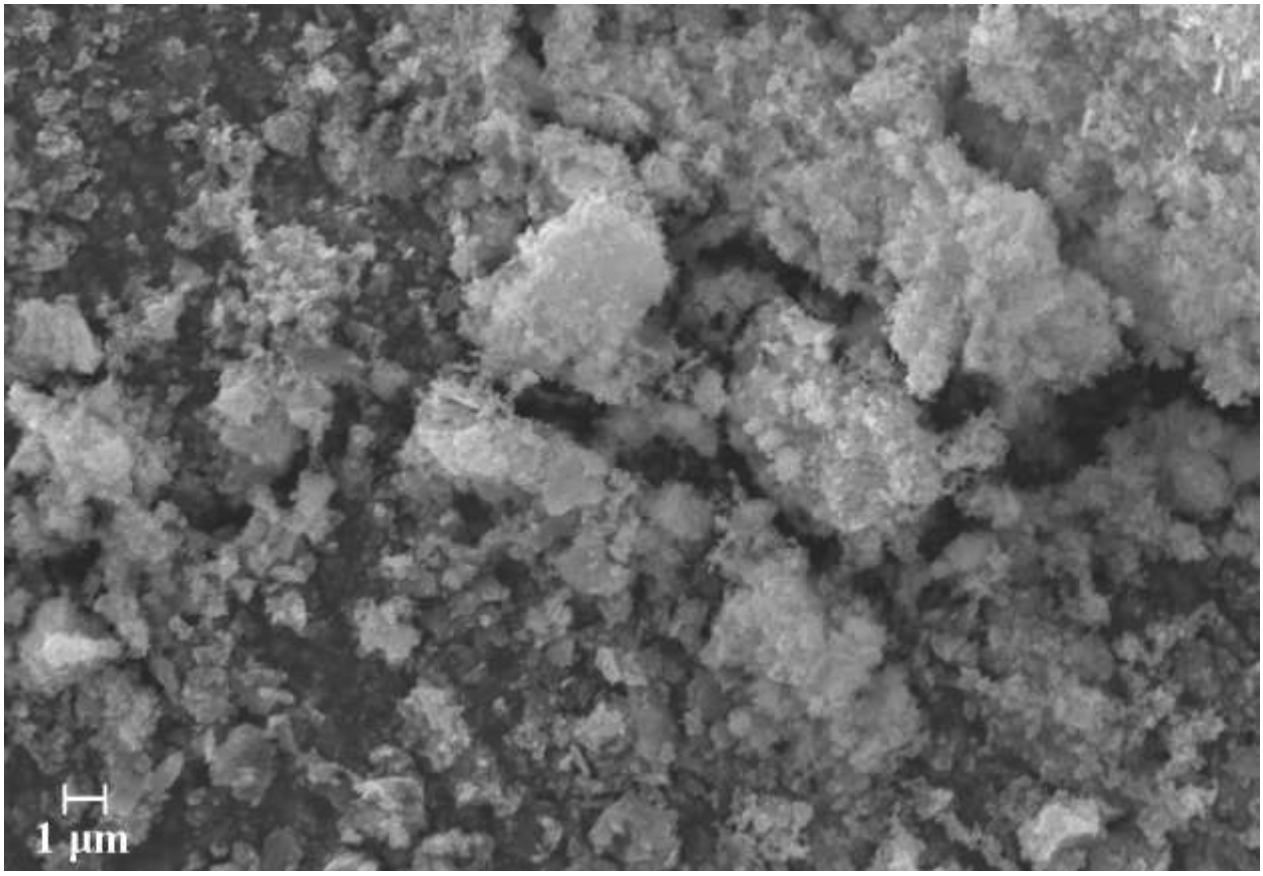



**Figura 56.** Micrografía electrónica de barrido para el compósito de LSF-GDC5, obtenido después de una calcinación a 900 ºC por 10 horas.

En forma similar, los resultados de microscopía electrónica de transmisión, indicaron que el compósito de LSF-GDC5, posee un alto grado de dispersión conforme lo muestran las micrografías de la Figura 58, en las cuales, es posible determinar la naturaleza química de cada componente (cristales claros: GDC5 y cristales oscuros: LSF). Igualmente, es claro que el método para la obtención del compósito por ultrasonido, generó una mezcla con distribuciones de tamaño a nivel nanométrico (≈ 38 nm), en la cual, el grado de dispersión de una fase en la otra es adecuado para diversas aplicaciones [18-20].

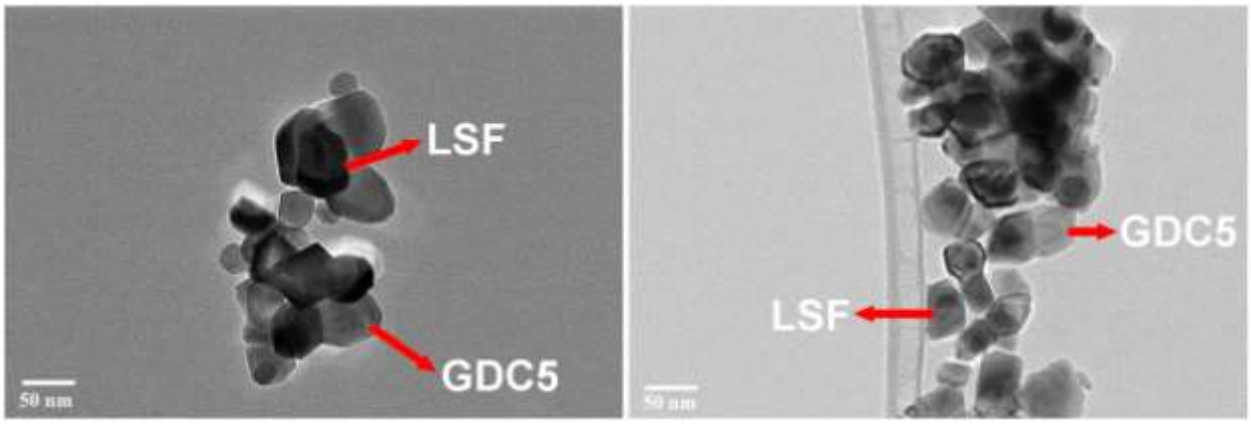



**Figura 58.** Micrografías electrónicas de transmisión para el compósito de LSF-GDC5, obtenido después de una calcinación a 900 ºC por 10 horas.

**5.1.3 Análisis elemental.** El análisis de la muestra mediante microanálisis de energía dispersiva y fluorescencia de rayos X mostrado en la Tabla 23, confirmó la obtención de un material de composición regular, de acuerdo con la estequiometría nominal manejada y altamente estable, incluso después del tratamiento a 900 ºC; descartando, dentro de los límites de cada técnica, que no existen pérdidas significativas de especies de estroncio, situación comúnmente relacionada con composiciones tipo perovskita, en las cuales el SrO puede volatilizarse a temperaturas cercanas a los 950 ºC [21].

**Tabla 23.** Comparación entre valores de composición nominal y obtenida para la muestra de LSF-GDC5, derivados del análisis mediante microsonda EDS y fluorescencia de rayos X.

| Composición | Propuesta | Encontrada por EDS | Encontrada por FRX |
|---|---|---|---|
| LSF | $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ | $La_{0,80}Sr_{0,19}FeO_{2,85}$ | $La_{0,80}Sr_{0,18}FeO_3$ |
| GDC5 | $Ce_{0,95}Gd_{0,05}O_2$ | $Ce_{0,96}Gd_{0,04}O_2$ | $Ce_{0,95}Gd_{0,06}O_2$ |
| LSF-GDC5 | $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$-<br>$Ce_{0,95}Gd_{0,05}O_2$ | $La_{0,78}Sr_{0,23}FeO_3$-<br>$Ce_{0,93}Gd_{0,05}O_2$ | $La_{0,79}Sr_{0,20}FeO_3$-<br>$Ce_{0,94}Gd_{0,05}O_2$ |

**5.1.4 Análisis de reducción a temperatura programada (RTP-$H_2$).** Los resultados confirmaron la presencia de diferentes señales de reducción, consistentes con los perfiles individuales tomados para cada sistema; lo que demuestra que la reducción del compósito se establece en diferentes etapas, que dependen a su vez de su naturaleza composicional como se muestra en la Figura 59.

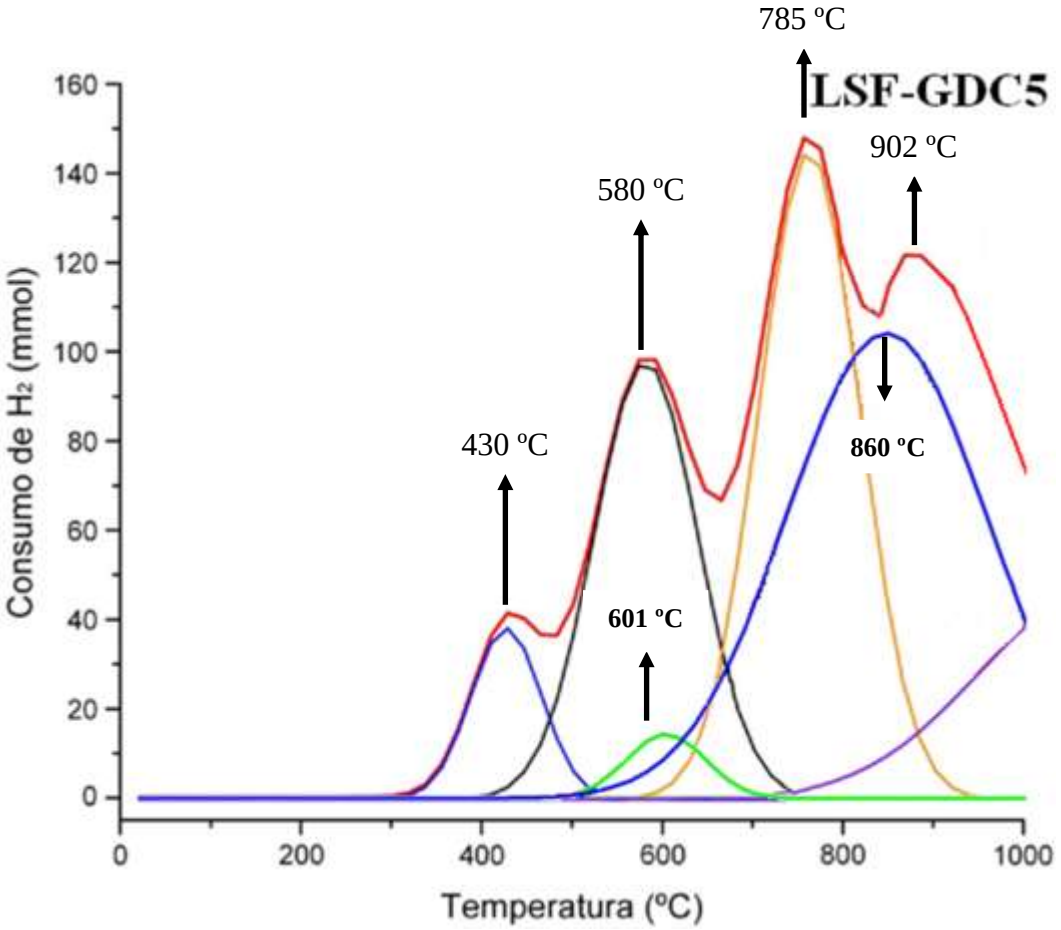



**Figura 59.** Perfil de RTP-$H_2$, para la muestra de LSF-GDC5, con sus principales señales de reducción suavizadas y restauradas obtenidas por el programa SigmaPlot.

La correspondiente asignación de los eventos de reducción mostrados por el sólido LSF-GDC5, basada en la confrontación bibliográfica, permitió establecer que la naturaleza de las especies reducidas, tomando como referencia cada fase cristalina componente, no se modifica, y en principio estos eventos, están ligados con la reducción del catión hierro a 430 ºC, la formación de óxido de estroncio a 580 ºC y la temprana reducción del lantano a 785 ºC, posiblemente catalizada por el efecto del GDC5 [22-27]. En el caso de la estructura fluorita, se identificaron dos señales de reducción a 601 ºC, que podrían corresponder con la reducción del cerio a $Ce_2O_3$ y una segunda señal a 860 ºC, asignada a la reducción del gadolinio, después de lo cual, se puede observar una señal de menor intensidad a 902 ºC, que indica que el material se ha reducido por completo y posiblemente, en este punto, este conformado por los óxidos componentes primarios de $La_2O_3$, SrO, $Fe_2O_3$, $Gd_2O_3$ y $Ce_2O_3$ como se indica en la Figura 59.

## 5.2 REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA

El reformado de metano con vapor de agua, constituye uno de los procesos más importantes debido a que permite evaluar el comportamiento de un eventual material anódico bajo las condiciones de funcionamiento establecidas para una pila SOFC; de igual forma, posibilita la obtención de reportes de actividad catalítica, libres de influencias ocasionadas por limitaciones difusionales internas o externas, modeladas por expresiones cinéticas entre las cuales se encuentran, los procesos de transferencia de calor y de masa, que pueden verse afectados por el tamaño, la geometría del reactor y las condiciones de operación. Para eliminar estos factores de riesgo, todos los gases de reacción utilizados en el presente trabajo, se diluyeron en argón ($CH_4$:Ar 10:90 y $H_2O$:Ar 80:20), permitiendo incrementar la eliminación de calor desde la zona de reacción, cuando el proceso es exotérmico y facilitando un mayor grado de homogeneidad en el caso de que la reacción sea endotérmica, esto evita la proliferación de puntos fríos, que se forman cuando existe una alta concentración de reactivos [28-31].

**5.2.1 Estructuración y calibración del equipo.** Para los experimentos de este trabajo, se utilizó una mezcla de reacción de $CH_4/H_2O/Ar$, con un flujo de 8/24/68 mL $min^{-1}$; la cual, se ajustó luego de una calibración previa, por pesada, del volumen de vapor de agua, que se inyectó en el reactor con ayuda del gas de arrastre, por unidad de tiempo. Para este fin se dispuso de un tubo de cuarzo de 15 cm en forma de "U", en el cual se depositaron aproximadamente 2,0 g de zeolita *Y*, previamente tratada a 400 ºC; el sistema se pesó hasta valor constante un total de 100 veces, al cabo de las cuales, el tubo se sumergió en una trampa con nitrógeno líquido, acondicionada para este fin. La calibración de los flujos restantes se realizó con un medidor universal Agilent VLM, ADM 2000, un total de 100 veces en cada caso, mientras que la temperatura del saturador y de las tuberías de conducción, se ajustaron mediante un controlador digital Watlow a 70 ºC. La toma de datos se ajustó a un periodo de cinco minutos, después de los cuales se retiraba la trampa diseñada para la captura del vapor de agua, se estabilizaba a temperatura ambiente (≈ 18 ºC) y se pesaba; el resultado, demostró una alta reproducibilidad en los datos arrojando un promedio de 15 mL/min, permitiendo establecer un flujo de metano de 5,0 mL $min^{-1}$, para mantener una proporción molar $CH_4$:$H_2O$ 1:3 en el reformado y un volumen de flujo final de 65 mL/min. Una

vez ajustados los flujos del reactor, mostrado en la Figura 60, se procedió a definir la velocidad espacial de funcionamiento (GHSV: Gas hourly space velocity), para lo cual hubo necesidad de establecer el volumen de reactivo por volumen de catalizador y unidad de tiempo, así como la densidad aparente del compósito ($d_a$ = 1,509 g $mL^{-1}$), de esta forma se realizaron algunas reacciones incrementando el volumen de los reactivos inyectados por unidad de tiempo (*F*) y el volumen de catalizador usado, manteniendo una velocidad espacial constante de GSHV = $5{,}8 \times 10^4$ mL $g^{-1}$ $h^{-1}$ y un tiempo de contacto $\tau = 1{,}71 \times 10^{-5}$ g h $mL^{-1}$.

**Figura 60.** Equipo de reformado de metano con vapor construido para probar la actividad catalítica del compósito de LSF-GDC5.

Antes de realizar las reacciones de reformado, se verificó la adecuación del cromatógrafo HP 5890 series II, el cual está provisto con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empacada HAYESEP Q de 5,5 m de longitud, ¼" de diámetro de poro y un diámetro interno de 80/100. En este sistema, se evaluaron diferentes condiciones de temperatura en el puerto de inyección, en el horno y en el detector, con la finalidad de encontrar las mejores condiciones para la separación, esto garantizó un análisis confiable y reproducible según lo indican los protocolos desarrollados por Lay y Marín [32, 33]. Para este fin, se utilizaron mezclas patrón de gases certificadas (*Linde*), tanto para los gases de alimentación ($CH_4$:Ar 10:90 y Ar

99,9 %), como para las mezclas de calibración ($H_2$ 5%; CO 2%; $CO_2$ 2% y $CH_4$ 5% en balance de argón). La señal del detector se capturó con la ayuda del programa LabSolutions GCV2.30 y la velocidad de flujo del gas de arrastre (Ar) se optimizó inyectando 500 µL de la mezcla patrón a las siguientes velocidades de flujo (µ): 20, 30, 40, 50 y 60 mL $min^{-1}$. Las concentraciones de gas de síntesis producido durante los análisis realizados, se midieron en diferentes días y horas luego de la optimización de los parámetros cromatográficos indicados en la Tabla 24, a la presión atmosférica local (568 mmHg).

**Tabla 24.** Condiciones instrumentales óptimas utilizadas para la cuantificación simultánea de $H_2$ y CO por cromatografía gas-sólido, producidos durante el proceso de reformado con vapor utilizando el compósito de LSF-GDC5.

| **Condición** | **Análisis de $H_2$ y CO** |
|---|---|
| Volumen de inyección (µL) | 500 |
| Columna | HAYESEP Q |
| Longitud de de la columna (m) | 5,5 |
| Temperatura del puerto de inyección (ºC) | 200 |
| Temperatura del horno (ºC) | 200 |
| Temperatura del detector (ºC) | 200 |
| Detector | TCD |
| Gas de arrastre | Argón |
| Flujo del gas de arrastre (mL/min) | 30 |
| Tiempo de análisis (min) | 3 |
| Presión atmosférica (atm) | 0,74 |

La validación de la técnica analítica, se hizo midiendo un total de diez alícuotas de la mezcla gaseosa estándar ($H_2$ 5% y $CH_4$ 5% en balance de argón), con lo cual se logró calibrar los tiempos de retención y los factores de respuesta para el hidrógeno y el monóxido de carbono, empleando en cada caso periodos de 3 minutos. Cada alícuota tomada en este periodo de tiempo, se inyectó al cromatógrafo un total de diez veces para determinar la precisión del equipo y cuantificando la concentración de los gases de interés en el reformado. Los resultados de conversión en función de la temperatura, mostrados en la Figura 61, confirman que el reformado es un proceso térmicamente activado, cuyo máximo valor de conversión se alcanza a los 700 ºC, registrando conversiones del 64,78%, medidas en términos de la cantidad de hidrógeno y

monóxido de carbono producidos en el proceso. Los resultados obtenidos se analizaron y se refinaron mediante el programa “GC solutions”.

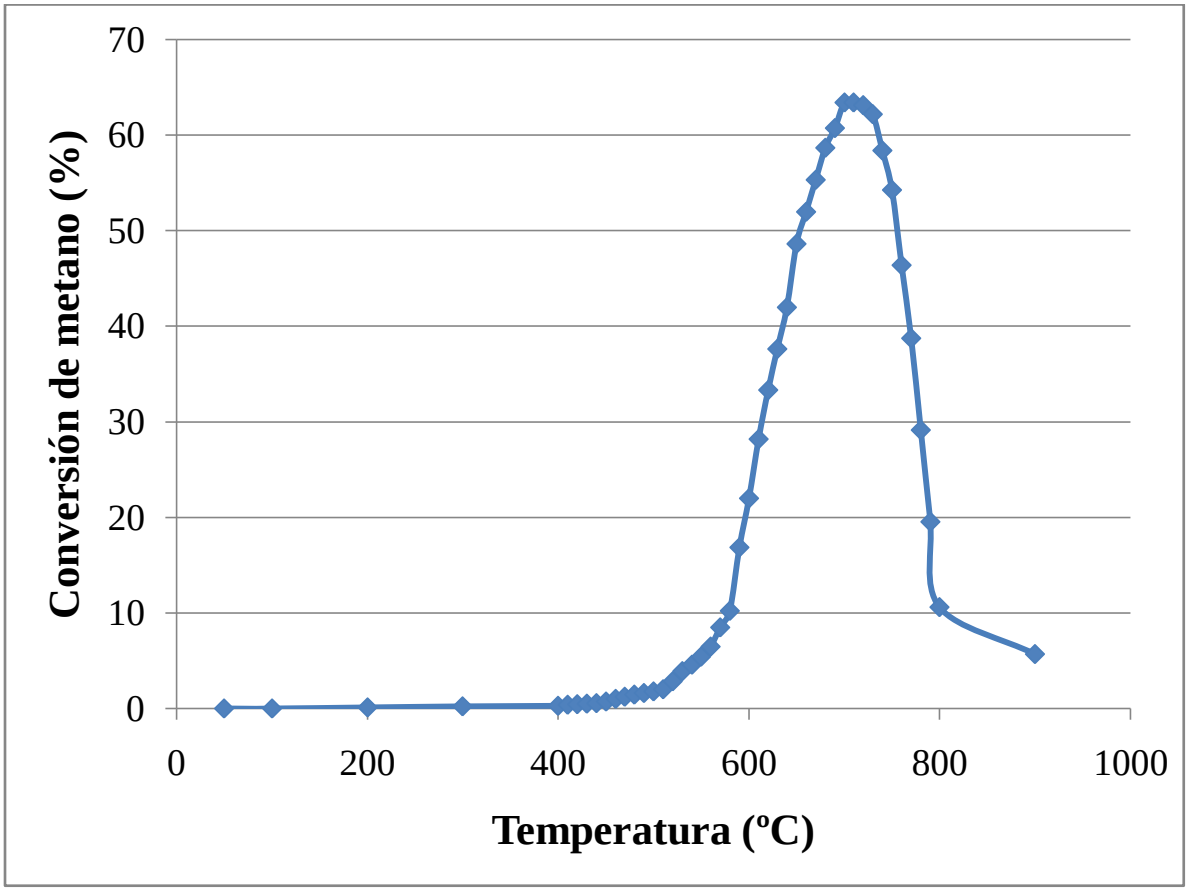



**Figura 61.** Curva de conversión de metano en función de la temperatura de reacción obtenida por reformado con vapor usando el compósito de LSF-GDC5.

El estudio mostró valores promedios de conversión de metano del 64,78 ± 1,08%, correspondiente con la obtención de un 63,43 ± 1,12% de $H_2$ y de 61,73 ± 0,99% para CO, los cuales se encuentran dentro del intervalo normalmente aceptado para estudios de este tipo, tal como ocurre con catalizadores de níquel soportados sobre óxido de lantano [34-36]. De igual forma, las expresiones de reactividad catalítica, en términos de la conversión de metano (*X*), medidos a 200 ºC, las selectividades (*S*) hacia el $H_2$, CO y la relación de gas de síntesis obtenida, se estimaron a partir de las ecuaciones (47), (48), (49) y (50), mostrando que bajo las condiciones de análisis propuestas, el compósito tiene un alto grado de selectividad hacia la producción de

hidrógeno y monóxido de carbono, manteniendo siempre una proporción $H_2/CO > 3,0$ situación benéfica en cualquier proceso de reformado.

$$X_{CH_4} = \frac{1,53\times10^{-4} - 5,39\times10^{-5}}{1,53\times10^{-4}} \times 100 = 64,78$$

$$S_{CO} = \frac{9,44\times10^{-5}}{9,68\times10^{-5}} \times 100 = 97,52$$

$$S_{H_2} = \frac{2,90\times10^{-4}}{3\times(9,68\times10^{-5})} \times 100 = 99,98$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{2,90\times10^{-4}}{9,44\times10^{-5}} = 3,07$$

Estos resultados indican que la técnica utilizada para la cuantificación simultanea de hidrógeno y metano es precisa, ya que las variaciones en las concentraciones en las muestras analizadas son menores al 5%. De acuerdo a esto, la mayor parte del metano inyectado en la celda de reacción se convierte en gas de síntesis, demostrando la efectividad del sólido en el establecimiento de un adecuado proceso catalítico. Cabe resaltar que no se pudo determinar la presencia de hidrocarburos más pesados que pudieran favorecerse bajo las condiciones trabajadas, debido a la limitante que suponía el uso de una columna HAYESEP Q.

Finalmente, con el fin de comprobar y validar si el proceso de selección de los materiales del compósito había sido el más apropiado, se desarrolló una prueba catalítica final, escogiendo los sólidos menos ventajosos desde el punto de vista de la caracterización fisicoquímica; dicha selección, mostró que la cerámica LSC de la serie de las perovskitas y NDC15 de la serie de las fluoritas, son los materiales menos promisorios para una eventual aplicación como componente anódico. A partir de estos materiales y siguiendo el protocolo establecido para la conformación del compósito de LSF-GDC5, se obtuvo el compósito de LSC-NDC15, el cual sirvió de base para la realización de una prueba catalítica bajo las condiciones establecidas anteriormente. Los resultados, mostraron valores promedio de conversión de metano del 15,64 ± 1,29%,

correspondiente con la obtención de un 14,98 ± 1,75% de $H_2$ y de 15,04 ± 0,89% para CO, confirmando un bajo rendimiento de este compuesto en comparación con el LSF-GDC5; similarmente, las expresiones de reactividad catalítica, en términos de la conversión de metano (*X*), medidos a 200 ºC, al igual que las selectividades (*S*) hacia el $H_2$, CO y la relación de gas de síntesis obtenida, se calcularon, manteniendo proporciones $H_2$/CO < 3,0, tal como se muestra en la Figura 62 y en las respectivas expresiones de reactividad catalítica, situación que permite corroborar la efectividad de la metodología propuesta para la selección de los candidatos a componentes anódicos.

$$X_{CH_4} = \frac{1{,}53\times10^{-4} - 1{,}29\times10^{-4}}{1{,}53\times10^{-4}}\times100 = 15{,}64$$

$$S_{CO} = \frac{1{,}04\times10^{-4}}{1{,}29\times10^{-4}}\times100 = 80{,}62$$

$$S_{H_2} = \frac{3{,}10\times10^{-4}}{3\times(1{,}29\times10^{-4})}\times100 = 80{,}10$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{3{,}10\times10^{-4}}{1{,}04\times10^{-4}} = 2{,}98$$

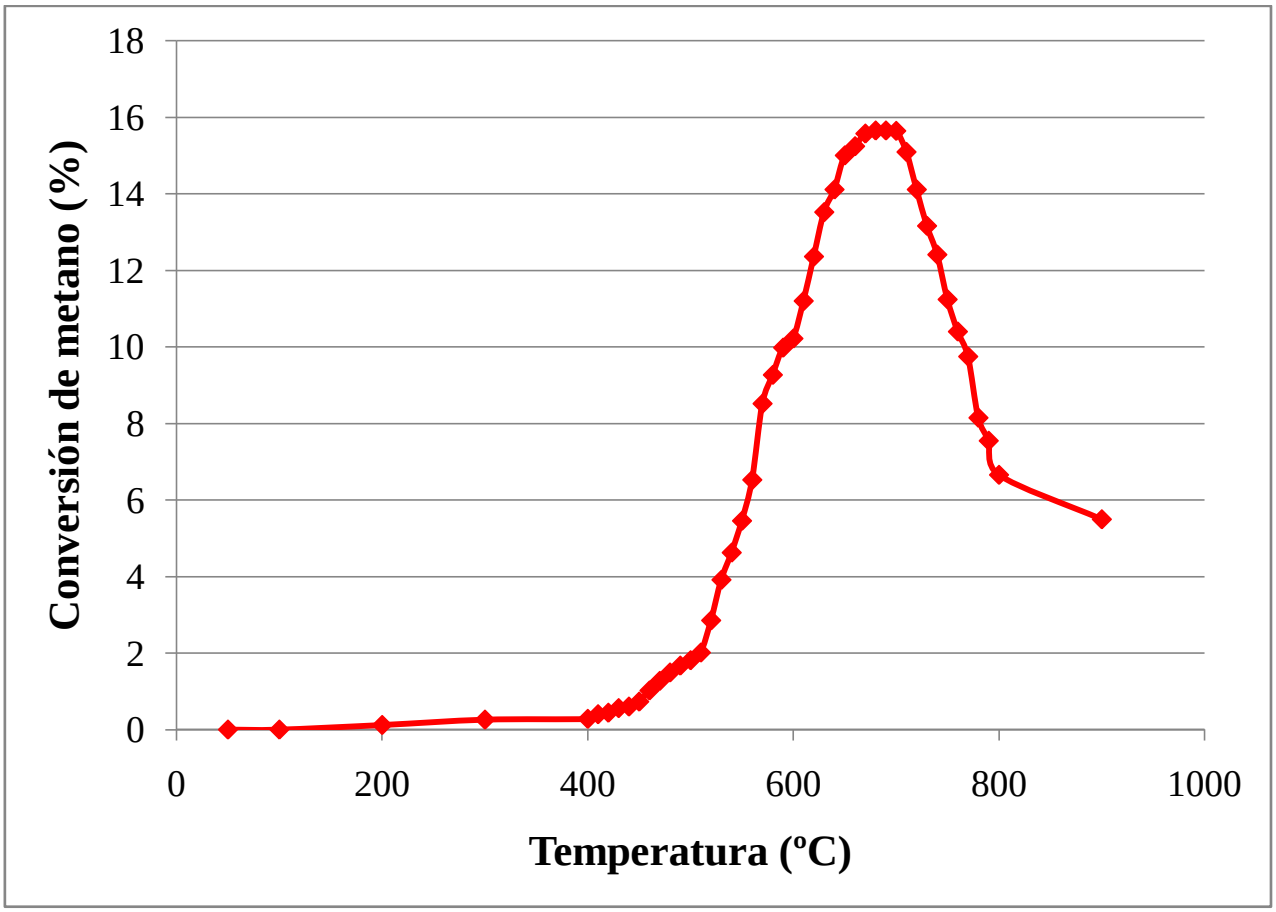



**Figura 62.** Curva de conversión de metano en función de la temperatura de reacción obtenida por reformado con vapor usando el compósito de LSC-NDC15.

En forma similar a los resultados mostrados por el compósito LSF-GDC5, se pudo determinar que la actividad del material LSF-NDC15, evoluciona en función de la temperatura hasta un máximo relacionado con el mayor grado de conversión a temperaturas cercanas a los 700 ºC, después de lo cual, la conversión cae súbitamente hasta valores inferiores al 10 %, dicho evento posiblemente esté relacionado con la sinterización de la fase catalítica, que puede promoverse por la presencia de cerio en la composición, situación en la cual el efecto del monóxido de carbono propicia la pérdida del área específica y el crecimiento de cristales en la fase catalítica, dicho proceso tiene lugar a elevadas temperaturas y puede acelerarse en presencia de vapor de agua como lo han reportado diversos autores [37-42].

**5.2.2 Difracción de rayos X.** El análisis de difracción de rayos X realizado al compósito de LSF-GDC5 después de 10 y 20 horas de operación, con el fin de verificar la potencial formación de nuevas fases o presencia de especies carbonáceas (Figura 63), demostró que la estructura general del compósito se conserva, mostrando consistencia con estudios preliminares en los cuales se ha evaluado la estabilidad termodinámica de estos compuestos, trabajados bajo condiciones similares de operación en reformado de metano con vapor [43, 44]; sin embargo, es claro un aumento en la intensidad de la señal correspondiente con la fase fluorita de GDC5 con respecto a la mostrada por la fase tipo perovskita, principalmente en la señal de difracción ubicada a 28,6 º 2θ, lo que estaría relacionado con un aumento en el tamaño de cristalito, el cual se calculó utilizando la señal de mayor intensidad mediante la ecuación de Debye-Scherrer, tomando el valor de ancho medio de pico, ajustado mediante una función lorentziana y empleando una constante de 0,89 como referencia, dando como resultado un tamaño de 120 nm.

De igual forma la elevada intensidad y la separación de las señales de difracción a 33,1; 47,5; 56,5; y 59,1 º 2θ, sugieren que la fluorita, sufre un grado de cristalización consistente con una primera etapa de sinterización; al mismo tiempo, la fase perovskita de LSF muestra disminuciones considerables en la intensidad de las señales ubicadas a 67,8; 72,5; 81,6 y 86,1º 2θ, así como un desplazamiento notable en la señal ubicada a 77,0º 2θ. Estos ligeros cambios en la posición de las señales asignadas a la estructura del compósito y principalmente en el caso de la ferrita de lantano y estroncio, ha sido reportado como un efecto de distorsión de la celda unitaria asociado al descenso en el volumen de la misma a elevados ángulos de difracción y en principio correspondería con fenómenos de migración de cationes de tamaño atómico similar, como La y/o Sr en la ferrita por cationes de Ce y/o Gd de la fluorita, esta situación, induciría en el compósito la formación de especies tipo cerato de estroncio ($SrCeO_3$), las cuales serian eventualmente difíciles de identificar debido al isomorfismo relacionado con la fase principal de LSF, que enmascararía las eventuales señales de difracción para su adecuada identificación [45-50], y requeriría la implementación de otras técnicas para cualificar y cuantificar su presencia.

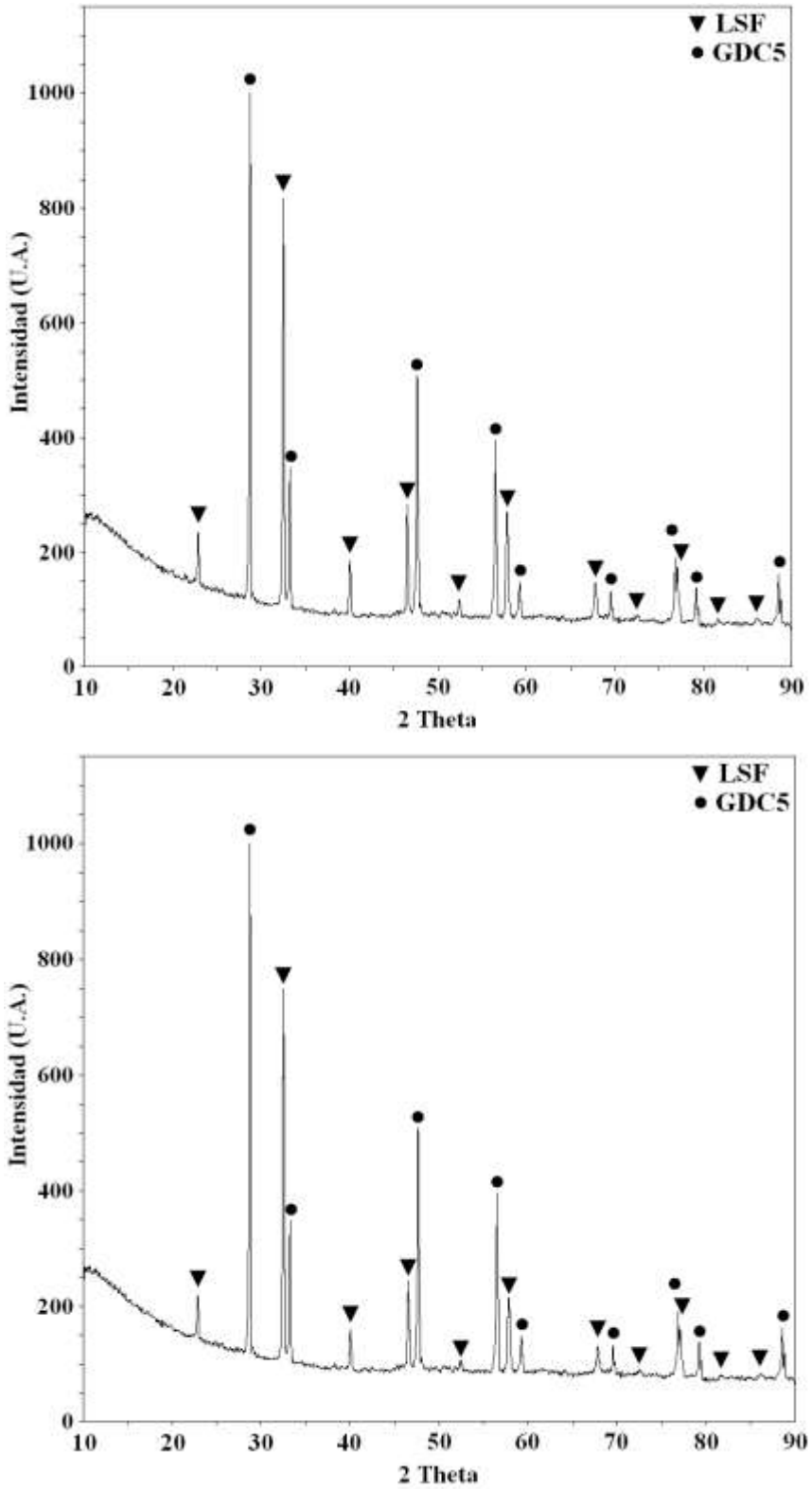



**Figura 63.** Patrones de difracción del compósito LSF-GDC5 después de 10 y 20 horas de reformado a 700 ºC respectivamente.

**5.2.3 Análisis microestructural.** La caracterización del compósito mediante microscopía de barrido y transmisión después de las pruebas catalíticas, demostró que el material presenta un alto grado de resistencia a la deposición de carbón luego de 20 horas de operación continua, como puede observarse en las micrografías electrónicas de barrido de la Figura 64 (a y b), obtenidas a 1 μm y 100 nm respectivamente. De igual forma, el análisis microestructural mediante sonda EDS y microscopía electrónica de transmisión (Fig. 64 , c y d), confirmaron que no existe evidencia de formación de depósitos de carbono, alteración en la composición o presencia de fases terciarias, descartando además el desarrollo de procesos de volatilización de componentes del compósito. A pesar de ello, en la totalidad del material, se observó un marcado fenómeno de sinterización térmica, situación ya confirmada por difracción de rayos X que podría soportar la hipótesis de desactivación del compósito, por pérdida del área específica y crecimiento cristalino de la fase catalítica.

Si bien la degradación térmica para materiales que contienen cerio, es un proceso que ocurre en intervalos de temperatura comprendidos entre 700 y 1000 °C, y se caracteriza por el colapso de poros en el material y la transformación de la fase catalítica a temperaturas de operación cercanas a los 1000 ºC; esta, involucra diferentes etapas y fenómenos fisicoquímicos, fuertemente dependientes de la temperatura, del medio de reacción y del tiempo de exposición [51, 52]. Inicialmente, la sinterización comienza cuando se alcanza la temperatura de Tamman, en la cual el movimiento de la fase sólida permite la migración de átomos y cristalitos a nivel superficial o de la fase gaseosa, disminuyendo el tamaño de los cristales pequeños y aumentando el de los más grandes, este fenómeno, seguido por un proceso de colisión y coalescencia depende de factores como la textura, el tamaño cristalino y la morfología del material; así, los materiales altamente porosos y de tamaño cristalino reducido tienden a sinterizarse a temperaturas relativamente bajas [53]; posteriormente, una vez la temperatura es lo suficientemente alta, pueden generarse transformaciones de fase, las cuales pueden ser vistas como una forma extrema de sinterización y típicamente ocurren no solo a nivel superficial, sino en todo el volumen del sólido, punto en el cual, se considera que se ha generado un cambio profundo e irreversible.

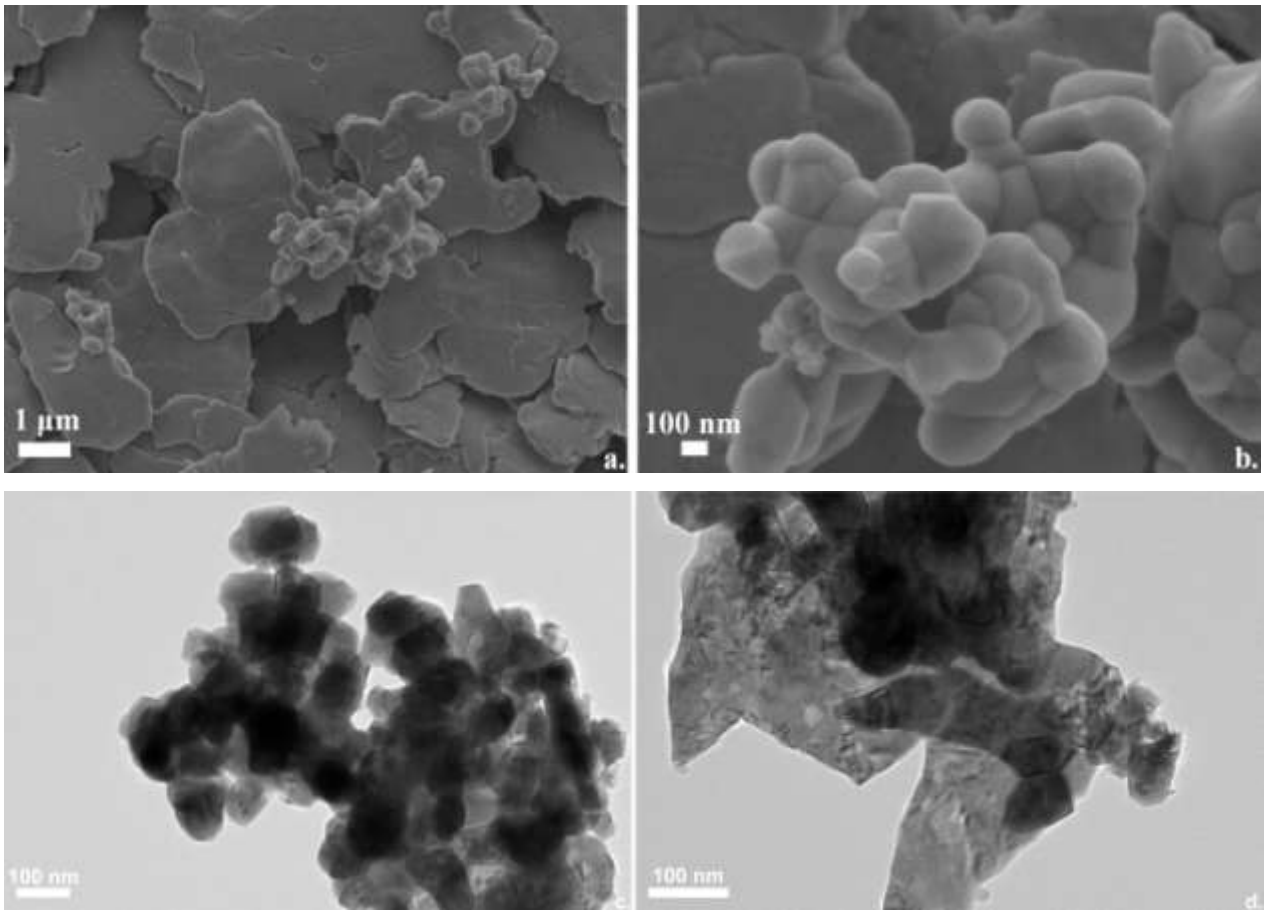



**Figura 64.** Micrografías electrónicas de barrido (a y b) y transmisión (c y d) para el compósito de LSF-GDC5, obtenido después de la prueba catalítica de reformado de metano por 20 horas.

Aunque la cinética de desactivación de los catalizadores de LSF-GDC5 y LSF-NDC15, parece depender ampliamente de la temperatura, el tiempo de exposición y la naturaleza del ambiente reductor entre otros factores, los severos cambios en la actividad catalítica mostrados por los sólidos después de 700 ºC, también pueden deberse a efectos causados por la reacción de RGWS, descrita en la ecuación (62), la cual es medianamente exotérmica y puede ocurrir rápidamente en presencia de catalizadores de hierro a temperaturas superiores a los 400 ºC.

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \qquad \Delta H = +\,9{,}0\ kcal/mol \qquad (62)$$

Los mecanismos propuestos para esta reacción han sido desarrollados por diversos investigadores, sin embargo, en la actualidad permanecen aun sin clarificarse completamente; a

pesar de ello, se reconoce que a nivel de reformado de vapor con óxidos multicomponentes, existe un mecanismo redox, en el cual el CO se adsorbe sobre sitios catalíticamente activos reducidos para reaccionar con átomos de oxígeno y formar $CO_2$. En el siguiente paso, el soporte reducido es subsecuentemente re-oxidado por el vapor de agua, incrementando la concentración de hidrógeno y permitiendo la formación de formiato por un mecanismo asociativo, cuya principal reacción está regida por un intermediario bidentado producido por la reacción del CO con los grupos hidroxilo terminales presentes en el soporte oxídico, el cual se descompone para formar $H_2$ y un carbonato monodentado [54-65]. A pesar de ello, si bien el énfasis en el estudio de este tipo de materiales se ha centrado en catalizadores basados en platino, se ha encontrado que en la mayoría de casos existe una tendencia a la formación de depósitos de carbono, que favorecen la desactivación del catalizador por la alta concentración de monóxido de carbono, mientras que la exposición a elevadas concentraciones de $CO_2$, $CH_4$, o $H_2$ conduce a una moderada desactivación. Este efecto, puede ser explicado usando la teoría de la promoción electroquímica desarrollada por Vayenas [66], según la cual puede generarse la migración controlada de especies hacia el TPB, que permite la adsorción directa de las especies $CO_2$ y $H_2$; esto requiere la existencia de un material que sea capáz de cumplir con ciclos redox, en los cuales pueda darse la formación de especies intermedias tipo “formiato” que pueden representarse por las ecuaciones (63), (64), (65), (66), (67) y (68) [67].

$$CO_2 + \text{Superficie catalizador} = CO_{2,\,ad} \qquad (63)$$

$$H_2 + 2(\text{Superficie catalizador}) = 2H_{ad} \qquad (64)$$

$$CO_{2,\,ad} = C_{inter} \quad (65)$$

$$C_{inter} + H_{ad} = [HCOO] = CO_{ad} + OH_{ad} \qquad (66)$$

$$CO_{ad} = CO + \text{Superficie catalizador} \qquad (67)$$

$$OH_{ad} + H_{ad} = H_2O + 2(\text{Superficie catalizador}) \qquad (68)$$

La reacción (63), refleja una etapa rápida de asociación molecular, con una débil adsorción del $CO_2$ sobre los sitios catalíticamente activos del material, mientras la reacción (64) representa la adsorción disociativa del hidrógeno en dos centros catalíticos; la ecuación (65), demuestra la existencia de un intermediario especifico que contiene carbono, el cual puede interactuar con el hidrógeno adsorbido para producir intermediarios carbonílicos oxi-hidrogenados, que subsecuentemente se descomponen para generar CO e hidroxilos (ecuación 66). Las ecuaciones (67) y (68) completan el esquema mecanístico de reacción y están asociadas con la desorción de CO y formación de agua.

De esta forma, teniendo en cuenta el orden de reacción aparente del $CO_2$ y del $H_2$ en base a los aportes realizados por Aparicio, Froment y Xu al parecer lo más probable, es que las reacciones (65) y (66) estén controladas por la velocidad de la reacción de RWGS, siendo claro que bajo las condiciones de reformado planteadas en el presente trabajo, la desactivación de los compósitos pueda darse por el efecto sinérgico existente entre la sinterización del material a temperaturas superiores a los 700 ºC, así como por la eventual promoción de la reacción de RWGS favorecida por la exposición del catalizador a elevadas cantidades de CO, lo que conduce al incremento en la formación de depósitos de carbono y a una consecuente pérdida de actividad. Ahora, si bien la presencia de carbón en el material no es clara a partir de las micrografías de barrido y transmisión, también es importante resaltar que este pudo haberse formado a temperaturas muy cercanas a los 700 ºC y volatilizarse una vez la temperatura de operación alcanzó los 900 ºC, situación que ha sido reportada por Gorte indicando que la deposición de carbono podría localizarse primariamente sobre los óxidos de cerio y no sobre los óxidos tipo perovskita [67]. Este resultado confirmaría que la desactivación toma lugar a través del cubrimiento gradual del compósito con monóxido de carbono y agua, los cuales junto con la temperatura y el tiempo de operación a 900 ºC por 20 horas, parecen tener un efecto decisivo sobre el óxido de GDC5, favoreciendo el acople entre la sinterización del sólido y la aparición de la reacción de RWGS, lo que explicaría el marcado descenso en la actividad catalítica y en futuros trabajos, hará parte de profundas investigaciones que posibiliten dilucidar los puntos críticos en la desactivación del catalizador de LSF-GDC5.

## 5.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las diferentes técnicas usadas para determinar la efectividad del proceso de mezcla mecánica mediante ultrasonido, confirman la obtención de un material que incluso después de los tratamientos térmicos de sinterización a 900 ºC por 10 horas, no muestró indicios de la presencia de fases terciarias; sin embargo, es claro un ligero cambio a elevados ángulos de las señales asignadas a la estructura de la ferrita de LSF, en comparación con el espectro de difracción asignado a esta fase. Este efecto, permite corroborar un descenso en el volumen de celda que si bien es bajo y oscila entre 0,22-1,06%, estaría relacionado con la eventual sustitución parcial de cationes de La y Sr en la ferrita por cationes de Ce y Gd de la fluorita en la intercapa, debido a la similitud en los radios atómicos de estos elementos ($Ce^{4+}$ 0,87 Å; $Gd^{3+}$ 0,94Å; $La^{3+}$ 1,36 Å y $Sr^{2+}$ 1,44 Å [53]), que facilitarían el desarrollo de fenómenos de difusión como puede observarse en los resultados de la Figura 56 [54]. Por otra parte, las propiedades morfológicas y texturales del compósito, estudiadas mediante microscopía de barrido y transmisión, parecen conservarse con un mayor grado de homogeneidad, en cuyo contexto es visible un sólido de apariencia regular, con cristales de un tamaño promedio de 38 nm, que propiciarían la eventual aplicabilidad del material como componente electródico, ya que no solo supone la presencia de altas áreas TPB sino el mejor empleo del combustible y una mayor movilidad de las especies, que se generan en el proceso con bajos índices de tortuosidad.

El análisis elemental realizado mediante microsonda (EDS) y fluorescencia de rayos X (FRX) en el compósito de LSF-GDC5, permitieron establecer que la composición nominal no varía después del tratamiento térmico de sinterización a 900 ºC por 10 horas, lo que permite suponer una relativa estabilidad del material a la volatilización de estroncio. El análisis de RTP-$H_2$, permitió confirmar un comportamiento similar al mostrado por los compuestos de LSF y GDC5, toda vez que el perfil global de RTP suavizado y restaurado, demuestra un comportamiento reductor en diferentes etapas, asociado a la naturaleza intrínseca de cada compuesto. Si bien, la temperatura de reducción del compósito se inicia a temperaturas ligeramente más elevadas que las mostradas por los compuestos puros de LSF y GDC5; dicha diferencia, no permite asignar un

comportamiento diferente del compósito, lo que corrobora la preservación de las propiedades redox del material, incluso aún después del tratamiento térmico de sinterización a 900 ºC.

Los resultados de conversión total de metano (en el proceso de reformado con vapor de agua), en función de la temperatura utilizando el sistema LSF-GDC5, confirman que el compósito es activo y selectivo hacia la producción de gas de síntesis, cuyo perfil de conversión está caracterizado por una curva sigmoidea que avanza desde los 50 °C hasta alcanzar un máximo de conversión en 700 °C (conversión total del 64,7%, con selectividades del 99,9% a $H_2$ y del 97,5% a CO), cayendo rápidamente por encima de los 750 °C hasta niveles de conversión cercanos al 5% a temperaturas de 900 ºC; las relaciones $H_2$/CO obtenidas en este proceso fueron mayores a 3, mientras que las mismas pruebas catalíticas realizadas en el compósito LSC-NDC15, confirmaron un menor grado de actividad y selectividad hacia la producción de gas de síntesis; de igual forma el correspondiente perfil de conversión en función de la temperatura, se caracterizó por una curva sigmoidea que avanza desde los 50 °C hasta alcanzar un máximo de conversión en 700 °C (conversión total del 15,64%, con selectividades del 80,6% a CO y del 80,1% a $H_2$), cayendo rápidamente por encima de los 750 °C hasta niveles de conversión cercanos al 10% a temperaturas de 900 ºC y obteniendo relaciones $H_2$/CO menores a 3. Estos resultados, demuestran que el hierro de la fase perovskita, así como la naturaleza del óxido de cerio en el sólido LSF-GDC5, juegan un papel decisivo en el comportamiento catalítico y desde luego en el desempeño global del mismo; en términos generales, los compósitos de LSF-GDC5 como el LSC-NDC15, mostraron una clara tendencia a perder su actividad catalítica de forma significativa una vez se sobrepasan los 750 ºC, lo que estaría relacionado con la promoción de fenómenos de sinterización por efecto de la presencia del óxido de cerio en ambas composiciones como ha sido reportado por Gorte [67], quien ha establecido que la desactivación puede deberse al aumento en el tamaño de grano de los óxidos de cerio, bajo atmosferas que contienen elevadas concentraciones de CO; adicionalmente, también es bien conocido que la formación de especies superficiales tipo formiato, carbonilo, y carbonato derivadas del proceso de reformado, junto con los grupos hidroxilo presentes en el compósito, podrían favorecer la reacción de RWGS, de la cual, sin embargo no existe evidencia contundente que demuestre la formación de carbón sobre la superficie del catalizador que confirme este proceso y su incidencia en la desactivación. Así, los resultados de estos experimentos demuestran que existe una correlación casi lineal para niveles

de desactivación por encima del 60-70%, mientras que el efecto del catión lantánido en los óxidos de cerio puede inducir una fácil migración de iones, facilitando la reacción con el agente reductor de $H_2$ o CO adsorbidos sobre la superficie oxídica. Finalmente, en este punto y con base en los resultados de la prueba catalítica, fue posible determinar, que el método de caracterización utilizado, es efectivo en la selección de candidatos anódicos para pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia de funcionamiento.

## 5.4 CONCLUSIONES

1. Queda demostrado que el empleo del ultrasonido permite obtener mezclas altamente homogéneas de sólidos, constituyéndose como una herramienta apropiada para la preparación de compósitos con una distribución regular de partícula del orden nanométrico ($\leq$ 38 nm).
2. Las pruebas de caracterización mediante difracción de rayos X del compósito de LSF-GDC5, por difracción de rayos X en la muestra calcinada a 900 ºC por 10 horas permitieron demostrar que no se favorece la formación de fases terciarias que puedan interferir en los posteriores análisis. A pesar de ello, fue claro un ligero cambio en la posición e intensidad de las señales de difracción asignadas a la estructura de la ferrita de lantano y estroncio a elevados ángulos, situación que esta relacionada con el descenso en el volumen de celda y que eventualmente podrían conducir a la formación de especies tipo cerato de estroncio ($SrCeO_3$).
3. Los análisis micro-estructurales realizados confirman que el sólido de LSF-GDC5, está conformado por agregados altamente dispersos con distribuciones de tamaño a nivel nanométrico ($\approx$ 38 nm), en el cual, el grado de dispersión de una fase en otra es adecuado

para aplicaciones a nivel microcristalino, a partir de los cuales no es posible establecer la formación de segregados de la fase fluorita o perovskita.

4. El análisis de reducción a temperatura programada en hidrógeno, confirmó la presencia de diferentes señales de reducción, consistentes con los perfiles individuales tomados para cada sistema; lo que demuestra, que la reducción del compósito se establece en diferentes etapas que dependen a su vez de su naturaleza composicional, a partir de la cual se puede establecer que la naturaleza de las especies reducidas, no se modifica, y en principio estos eventos en el caso de la fase perovskita están ligados a la reducción del catión hierro a 430 ºC, a la formación de óxido de estroncio a 580 ºC y a la temprana reducción del lantano a 785 ºC, posiblemente catalizada por el efecto del GDC5, mientras en el caso de fase fluorita, las señales de reducción a 601 ºC y a 860 ºC, podrían corresponder con la reducción del cerio a $Ce_2O_3$ y a la reducción del gadolinio a $Gd_2O_3$ respectivamente.
5. El estudio de reformado de metano utilizando el compósito de LSF-GDC5 mostró valores promedios de conversión del 64,78 ± 1,08%, correspondiente con la obtención de un 63,43 ± 1,12% de $H_2$ y del 61,73 ± 0,99% para CO, de igual forma, las expresiones de reactividad catalítica, en términos de la conversión de metano (*X*), medidos a 200 ºC, al igual que las selectividades (*S*) hacia el $H_2$, CO y la relación de gas de síntesis obtenida mostró que bajo las condiciones de análisis propuestas, el compósito tiene un alto grado de selectividad hacia la producción de hidrógeno (99,98%) y monóxido de carbono (97,52%), manteniendo siempre una proporción $H_2/CO > 3,0$ situación benéfica en cualquier proceso de reformado.
6. Los resultados de reformado en el compósito de LSC-NDC15, demostraron valores promedio de conversión de metano del 15,64 ± 1,29%, correspondiente con la obtención

de un 14,98 ± 1,75% de $H_2$ y de 15,04 ± 0,89% para CO, confirmando un bajo rendimiento en comparación con el LSF-GDC5; similarmente, las expresiones de reactividad catalítica, en términos de la conversión de metano (*X*), medidos a 200 ºC, al igual que las selectividades (*S*) hacia el $H_2$, CO y la relación de gas de síntesis obtenida, fueron calculadas, manteniendo proporciones $H_2$/CO < 3,0.

7. El análisis de difracción de rayos X realizado al compósito de LSF-GDC5 después de 10 y 20 horas de operación, con el fin de verificar la potencial formación de nuevas fases o presencia de especies carbonáceas, demostró que la estructura general del compósito se conserva; sin embargo, es claro un aumento en la intensidad de la señal correspondiente con la fase fluorita de GDC5 con respecto a la mostrada por la fase tipo perovskita, principalmente en la señal de difracción ubicada a 28,6 º 2θ, situación relacionada con una primera etapa de sinterización del material bajo las condiciones propuestas en el presente trabajo.
8. La caracterización del compósito de LSF-GDC5 mediante microscopía de barrido y transmisión después de las pruebas catalíticas, demostró que el material presenta un alto grado de resistencia a la deposición de carbón luego de 20 horas de operación, sin embargo, es claro un marcado fenómeno de sinterización que estaría relacionado con la desactivación del compósito, por pérdida del área específica y crecimiento cristalino de la fase catalítica.
9. Aunque la cinética de desactivación de los catalizadores de LSF-GDC5 y LSF-NDC15, parece depender ampliamente de la temperatura, el tiempo de exposición y la naturaleza del ambiente reductor entre otros factores, los severos cambios en la actividad catalítica mostrados por los sólidos después de 700 ºC, estarían relacionados con los efectos

causados por la reacción de RGWS, la cual es medianamente exotérmica y puede ocurrir rápidamente en presencia de catalizadores de hierro a temperaturas superiores a los 400 ºC, siendo claro que bajo las condiciones de reformado planteadas en el presente trabajo, la desactivación puede darse por el efecto sinérgico existente entre la sinterización del material a temperaturas superiores a los 700 ºC, así como por la promoción de la reacción de RWGS, favorecida a su vez por la exposición del catalizador a elevadas cantidades de CO, que conduce al incremento en la formación de depósitos de carbono y a una consecuente pérdida de actividad, situación que plantearía la posible aplicación del compósito de LSF-GDC5 en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia.

## 5.5 BIBLIOGRAFÍA

[1] Priego-Capote, F.; Luque de Castro, M. D. Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation. Trends. Anal. Chem. 2004. 23 (9): 644-653.

[2] Luque de Castro, M. D.; Luque-García, J. L. Acceleration and automation of solid sample treatment. Amsterdam, The Netherlands. Elsevier. 2002. pp. 15-56.

[3] Luque de Castro, M. D.; Priego-Capote, F. Lesser known ultrasound-assisted heterogeneous sample preparation procedures. Trends. Anal. Chem. 2007. 26 (2): 1-7.

[4] Pérez, J. M.; Wilhelm, E. J.; Sucholeik, I. The use of power ultrasound coupled with magnetic separation for the solid phase synthesis of compound libraries. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2000. 10: 171-174.

[5] Hagenson, L. C.; Doraiswamy, L. K. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system. Chem. Eng. Sci. 1998. 53 (1): 131-148.

[6] Martínez-Amesti, A.; Larrañaga, A.; Rodríguez-Martínez, L. M.; Aguayo, A. T.; Pizarro, J. L.; Nó, M. L.; Laresgoiti, A.; Arriortua, M. I. Reactivity between La(Sr)$FeO_3$ cathode, doped $CeO_2$ interlayer and yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cell applications. J. Power Sources. 2008. 185: 401-410.

[7] Kubo, A.; Kiefer, B.; Shim, S. H.; Shen, G.; Prakapenka, V. B.; Duffy, T. S. Rietveld structure refinement of $MgGeO_3$ post perovskite phase to 1 Mbar. Am. Mineral. 2008. 93 (7): 965-976.

[8] Bouyssiéres, L.; Schifferli, R.; Urbina, L.; Araya, P.; Palacios, J. M. Study of perovskites obtained by the sol-gel method. J. Chil. Chem. Soc. 2005. 50 (1): 407-412.

[9] Viola, M. C.; Alonso, J. A.; Pedregosa, J. C.; Carbonio, R. E. Crystal structure and magnetism of the double perovskite $Sr_3Fe_2MoO_9$: A neutron diffraction study. J. Eur. Inorg. Chem. 2005. 2005 (8): 1559-1564.

[10] Xiao, C. J.; Jin, C. Q.; Wang, X. H. Crystal structure of dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics. Mater. Chem. Phys. 2008. 111: 209-212.

[11] Qi, X.; Zhou, J.; Yue, Z.; Gui, Z.; Li, L. Auto-combustion synthesis of nanocrystalline $LaFeO_3$. Mater. Chem. Phys. 2003. 78 (1): 25-29.

[12] Martínez-Amesti, A.; Larrañaga, A.; Rodríguez-Martínez, L. M.; Aguayo, A. T.; Pizarro, J. L.; Nó, M. L.; Laresgoiti, A.; Arriortua, M. I. Reactivity between La(Sr)$FeO_3$ cathode, doped $CeO_2$ interlayer and yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cell applications. J. Power Sources. 2008. 185: 401-410.

[13] Mather, G. C.; Figueiredo, F. M.; Paz, J. R.; García-Martín, S. Strontium superstoichiometry and defect structure of $SrCeO_3$ perovskite. Inorg. Chem. 2008. 47(3): 921-929.

[14] Shirsat, A. N.; Kaimal, K. N. G.; Bharadwaj, S. R.; Das, D. Thermodynamic stability of $SrCeO_3$. J. Solid State Chem. 2004. 177 (6): 2007-2013.

[15] Nowick, A. S.; Du, Y. High temperature protonic conductors with perovskite related structures. Solid State Ionics. 1995. 77: 137-146.

[16] Iwahara, H. Proton conducting ceramics and their applications. Solid State Ionics. 1996. 86-88: 9-15.

[17] Cordfunke, E. H. P.; Booij, A. S.; Huntelaar, M. E. The thermochemical properties of $BaCeO_{3(s)}$ and $SrCeO_{(s)}$ from Ts (5 to 1500) K. J. Chem. Thermodyn. 1998. 30: 437-447.

[18] Rossinyol, E.; Pellicer, E.; Prim, A.; Estrade, S.; Arbiol, J.; Peiró, F.; Cornet, A.; Morante, J. R. Anomalous conductivity and microstructure in gadolinium doped ceria prepared from nano-sized powder. Solid State Ionics. 2006. 177: 2503-2507.

[19] Fuentes, R. O.; Muñoz, F. F.; Acuña, L. M.; Leyva, A. G.; Baker, R. T. Preparation and characterisation of nanostructured gadolinia-doped ceria tubes. Mater. Chem. 2008. 18: 5689-5695.

[20] Huang, D. X.; Chen, C. L.; Jacobson, A. J. Single crystal and nano-columnar growth of gadolinium doped ceria thin films on oxide substrates studied using electron microscopy. J. Mater. Res. Soc. 2004. 795: 223-228.

[21] Lukin, S.; Soyuzova, A. Y. The synthesis, sintering, and properties of strontium hafnate. Ogneupory. 1973. (3): 40-45.

[22] Mawdsley, J. R.; Krause, T. R. Rare earth first row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen. Appl. Catal. A: Gen. 2008. 334: 311-320.

[23] Nakamura, T.; Petzow, G.; Gauckler, L. J. Stability of the perovskite phase $LaBO_3$ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere. Mater. Res. Bull. 1979. 14: 649-659.

[24] Choudhary, V. R.; Uphade, B. S.; Belhekar, A. A. Oxidative conversion of methane to syngas over $LaNiO_3$ perovskite with or without simultaneous steam and $CO_2$ reforming reactions: Influence of partial substitution of La and Ni. J. Catal. 1996. 163 (2): 312-318.

[25] Sauvet, A. L.; Irvine, J. T. S. Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$. Solid State Ionics. 2004. 167 (1/2): 1-8.

[26] Goldwasser, M. R. Combined methane reforming in presence of $CO_2$ and $O_2$ over $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ mixed oxide perovskites as catalysts precursors. Catal. Today. 2005. 107/108: 106-113.

[27] Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides, Chem. Rev. 2001. 101 (7): 1981-2017.

[28] Perego, C.; Peratello, S. Experimental methods in catalytic kinetics. Catal. Today. 1999. 52: 133.

[29] Madon, R. J.; Boudart, M. Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1982. 21: 438-440.

[30] Le Page, J. F. Applied heterogeneous catalysis. Editions Technip, Paris, 1987. pp. 54.

[31] Zhang, Z.; Verykios, X. E. Mechanistic aspects of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni catalysts. Catal. Lett. 1996. 38: 175-178.

[32] Lay, J.; Lee, J.; Noike, T. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. Water. Res. 1999. 33: 2579-2586.

[33] Marín, J. C.; Pozo, L.; Colina, G.; Rincón, N.; Behling, E.; Díaz, A.; Fernández, N. Optimización de un método para la determinación simultanea de $H_2$ y $CH_4$ por cromatografía gas-sólido en biorreactores anaeróbicos. Multiciencias. 2007. 7 (3): 266-275.

[34] Sierra-Gallego, G.; Batiot-Dupeyrat, C.; Barrault, J.; Mondragón, F. Producción de hidrógeno y nanotubos de carbono por descomposición de metano sobre Ni°/$La_2O_3$ obtenido a partir de la perovskite $LaNiO_{3-\delta}$. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. 2008. 44: 7-19.

[35] Zhang, T.; Amiridis, M. D. Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts. Appl. Catal. A: Gen. 1998. 167: 161-172.

[36] De Almeida, R. M.; Fajardo, H. V.; Mezalira, D. Z.; Nuernberg, G. B.; Noda, L. K.; Probst, L. F.; Carreño, N. L. V. Preparation and evaluation of porous nickel alumina spheres as catalyst in the production of hydrogen from decomposition of methane. J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. 259: 328-335.

[37] Hisayuki. O.; Toshiya, N.; Tomoaki, M.; Kanai, H.; Kazunori, U.; Yasuyuki, M.; Seiichiro, I. Steam reforming oh methanol over Cu/$CeO_2$/$ZrO_2$ catalysts. Appl. Catal. A: Gen. 2005. 281: 69-73.

[38] Trovarelli, A. Catalytic properties of ceria and $CeO_2$ containing materials. Catal. Rev. Sci. Eng. 1996. 38: 439-520.

[39] Gómez-Cortez, A.; Gonzales-Vigi, F.; Arenas-Alatorre, J.; Días, G. Propiedades redox texturales y superficiales de catalizadores CuO/$SiO_2$; Cuo/$CeO_2$-$SiO_2$ y CuO/$CeO_2$. Rev. Mex. Ing. Quim. 2006. 5 (3): 253-261.

[40] Méndez, J. E.; Finol, D. M.; Ferrer, V. J.; Solano, R. J.; Sánchez, J. L. Propiedades redox de un catalizador de tres vías impregnado con solución de nitrato de paladio. Ciencia. 2005. 13 (4): 486-497.

[41] Nunan, J. G. Physico-chemical and catalytic properties of $CeO_2$-$ZrO_2$ solid solutions supported and dispersed on α-$Al_2O_3$. Detroit, Michigan. International Congress & Exposition. 1997. pp. 10.

[42] Gómez-Cortés, A.; González-Vigi, F.; Díaz, G. Actividad catalítica de $CeO_2$ nanométrico en la oxidación de CO con $N_2O$. Poster, IV congreso interno, instituto de física, UNAM, septiembre, 2008.

[43] Gómez-Sainero, L. M.; Baker, R. T.; Metcalfe, I. S.; Sahibzada, M.; Concepción, P.; López-Nieto, J. M. Investigation of $Sm_2O_3$-$CeO_2$ supported palladium catalysts for the reforming of methanol: The role of the support. Appl. Catal. A: Gen. 2005. 294: 177-179.

[44] Putna, E. S.; Stubenrauch, J.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Ceria based anodes for the direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells. Langmuir. 1995. 11: 4832-4835.

[45] Amesti A. M.; Larrañaga A.; Rodríguez-Martínez L.; Aguayo A. T.; Pizarro J. L.; Nó M. L.; Laresgoiti A.; Arriortua M. I. Reactivity between La(Sr)$FeO_3$ cathode, doped $CeO_2$ interlayer and yttria stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cell applications. J. Power Sources. 2008. 185: 401-410.

[46] Mather, G.C.; Figueiredo, F. M.; Paz, J. R.**;** García-Martín, S. Strontium superstoichiometry and defect structure of $SrCeO_3$ perovskite. Inorg. Chem. 2008. 47 (3):921-929.

[47] Shirsat, A. N.; Kaimal, K. N. G.; Bharadwaj, S. R.; Das, D. Thermodynamic stability of $SrCeO_3$. J. Solid State Chem. 2007. 177 (6): 2007-2013.

[48] Nowick, A. S.; Yang, D. High temperature protonic conductors with perovskite related structures. Solid State Ionics. 1995. 77: 137-146.

[49] Iwahara, H. Proton conducting ceramics and their applications. Solid State Ionics. 1996. 86-88: 9-15.

[50] Cordfunke, E. H. P.; Booij, A. S.; Huntelaar, M. E. The thermochemical properties of $BaCeO_{3(s)}$ and $SrCeO_{(s)}$ from Ts (5 to 1500) K. J. Chem. Thermodyn. 1998. 30: 437-447.

[51] Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. Appl. Catal. A: Gen. 2001. 212: 17-60.

[52] Forzatti, P.; Lietti, L. Catalyst deactivation. Catal. Today. 1999. 52: 165-181.

[53] Heck, R. M.; Farrauto, R. J. Automobile exhaust catalysts. Appl. Catal. A: Gen. 2001. 221: 443-457.

[54] Bunluesin, T.; Gorte, R. J.; Graham, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties. Appl. Catal. B: Environ. 1998. 15: 107-l 14.

[55] Hilaire, S.; Wang, X.; Luo, T.; Gorte, R. J.; Wagner, J. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts. Appl. Catal. A: Gen. 2001. 215: 271-278.

[56] Bunluesin, T.; Gorte, R. J.; Graham, G. W. CO oxidation for the characterization of reducibility in oxygen storage components of three-way automotive catalysts. Appl. Catal. B: Environ. 1997. 14: 105-l 15.

[57] Cordatos, H.; Bunluesin, T.; Stubenrauch, J.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Effect of ceria structure on oxygen migration for Rh/ceria catalysts. J. Phys. Chem. 1996. 100 (2): 785-789.

[58] Gorte, R. J.; Zhao, S. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals. Catal. Today. 2005. 104 (1): 18-24.

[59] Shido, T.; Iwasawa, Y. Reactant-promoted reaction mechanism for water-gas shift reaction on Rh-doped $CeO_2$. J. Catal. 1993. 141 (1): 71-81.

[60] Jacobs, G.; Williams, L.; Graham, U.; Sparks, D.; Davis, B. H. Low-temperature water-gas shift: In-situ DRIFTS-reaction study of a Pt/$CeO_2$ catalyst for fuel cell reformer applications. J. Phys. Chem. B. 2003. 107 (38): 10398-10404.

[61] Jacobs, G.; Chenu, E.; Patterson, P. M.; Williams, L.; Sparks, D.; Thomas, G.; Davis, B. H. Water-gas shift: Comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal. Appl. Catal. A: Gen. 2004. 258: 203-214.

[62] Jacobs, G.; Davis, B. H. Reverse water-gas shift reaction: Steady state isotope switching study of the reverse water-gas shift reaction using in situ DRIFTS and a Pt/ceria catalyst. Appl. Catal. A: Gen. 2005. 284: 31-38.

[63] Jacobs, G.; Crawford, A. C.; Davis, B. H. Water-gas shift: Steady state isotope switching study of the water-gas shift reaction over Pt/ceria using in-situ DRIFTS. Catal. Letter. 2005. 100 (3-4) 147-152.

[64] Jacobs, G.; Graham, U. M.; Chenu, E.; Patterson, P. M.; Dozier, A.; Davis, B. H. Low-temperature water–gas shift: Impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design. J. Catal. 2005. 229: 499-512.

[65] Jacobs, G.; Patterson, P. M.; Graham, U. M.; Sparks, D. E.; Davis, B. H. Low temperature water-gas shift: kinetic isotope effect observed for decomposition of surface formates for Pt/ceria catalysts. Appl. Catal. A: Gen. 2004. 269: 63-73.

[66] Vayenas, C. G.; Bebelis, S.; Pliangos, C.; Brosda, S.; Tsiplakides, D. Electrochemical activation of catalysis. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. 2001.

[67] Gorte, R. J.; Vohs, J. M.; McIntosh, S. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC. Solid State Ionics. 2004. 175: 1-6.

# CAPÍTULO 6

## CAPÍTULO 6: Conclusiones generales y recomendaciones.

## CONCLUSIONES GENERALES

Con la realización de este trabajo queda demostrado que el método de polimerización-combustión con ácido cítrico es una técnica versátil para la preparación de óxidos policatiónicos basados en el sistema $La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{1-x}Fe_xO_3$. Bajo estas condiciones fue posible obtener sólidos con estructura definida tipo perovskita, cristalizados en los sistemas cúbico y ortorrómbico (en función del contenido de cromo) orientados en el plano cristalino (011) con tamaños nanométricos de cristalito (< 41 nm). En este contexto resultó indudable que el ácido cítrico promueve la adecuada formación de compuestos de coordinación, que no solo evitan la conformación de especies insolubles; sino que además, crea las condiciones propicias para la obtención de los materiales buscados.

Los análisis microestructurales realizados, confirmaron la obtención de materiales con una distribución de grano heterogénea, textura rugosa y relieve característico del método de síntesis utilizado, así como la obtención de sólidos nanométricos multicomponente sin evidencia de segregación. En todos los casos, se obtuvo una fase cristalina tipo perovskita claramente definida, que evoluciona desde el sistema ortorrómbico (para el sólido $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$) hasta el sistema cúbico (para el sólido $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$), con transición para sustituciones de cromo mayores a 50 mol %. La presencia de pequeñas cantidades de cromato de estroncio en las composiciones ricas en cromo es un comportamiento que guarda relación con las propiedades difusionales y de volatilidad de este elemento.

Los estudios de reducción a temperatura programada (RTP) en hidrógeno y los de tipo eléctrico por espectroscopía de impedancias, demostraron que los sólidos ricos en hierro ([Fe] ≥ 80 mol %), poseen un mayor grado de resistencia a la reducción, así como un alto nivel de conductividad; lo cual, permitió establecer que la cerámica $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ es el sistema más promisorio para su aplicabilidad como material anódico en pilas de combustible de óxido sólido. Si bien los análisis de espectroscopía de impedancias a alta temperatura del sólido $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, no se pudieron realizar bajo las condiciones establecidas para las condiciones de funcionamiento

de una pila de combustible de óxido sólido, los resultados a 450 ºC y los análisis de extrapolación del comportamiento de este material, permiten considerar un comportamiento conductor similar al estado del arte para este tipo de componentes anódicos.

En esta investigación también queda demostrado que el método de polimerización-combustión con ácido cítrico es una técnica útil para la preparación de óxidos policatiónicos basados en el sistema $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ ($x$ = 5, 10, 15 y Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), que permite obtener sólidos nanométricos (40 nm), con estructura definida tipo fluorita, cristalizados en el sistema cúbico y orientados en el plano cristalino (111). El efecto del ácido cítrico, es crucial en el establecimiento de los respectivos compuestos de coordinación toda vez que este ligando muestra un intervalo de estabilidad en función del pH, que no solo evita la conformación de especies insolubles, sino que además promueve el establecimiento de condiciones propicias para la obtención de los materiales buscados con área superficial considerable, buena homogeneidad microcristalina y textura mesoporosa, situación que incide sobre la conductividad eléctrica de estos materiales.

A partir del patrón característico del $CeO_2$, que cristaliza en el sistema cúbico grupo, espacial *Fm-3m* (225), con parámetros de celda $a$ = 5,4124 Å, densidad calculada de 7,209 g $mL^{-1}$ y un volumen de celda de 158,55 $Å^3$, los análisis estructurales del sistema $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ ($x$ = 5, 10, 15 y Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), confirmaron la presencia de una fase cristalina tipo fluorita con patrones cristalográficos que se modifican ligeramente en función del tipo y de la carga del ión lantánido adicionado.

Los estudios de reducción a temperatura programada en hidrógeno del sistema $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ ($x$ = 5, 10, 15 y Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), demostraron que los sólidos con un mayor grado de modificación, se reducen a una temperatura considerablemente baja, lo cual está relacionado con la disminución en la estabilidad que puede introducir el catión lantánido en la estructura hospedera de $CeO_2$.

Los análisis de tipo eléctrico por espectroscopía de impedancias del sistema $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ ($x$ = 5, 10, 15 y Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), demostraron que los sólidos presentan una alta homogeneidad microestructural, reflejada en la respuesta de conducción eléctrica a temperatura

ambiente; a partir de la cual, fue posible establecer diferencias mínimas pero reproducibles entre los materiales modificados a lo largo de la serie lantánida utilizada. Aunque medidos a temperatura ambiente, estos datos constituyen una herramienta clara para la identificación de materiales promisorios para una eventual aplicabilidad como materiales anódicos en pilas de combustible de óxido sólido.

Los análisis de difracción de rayos X, microscopía electrónica (MEB y MET) y de reducción a temperatura programada (RTP) antes de la prueba catalítica, demostraron que las mezclas mecánicas del tipo $La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{1-x}Fe_xO_3$–$Ce_{1-x}Ln_xO_2$ (LSF-GDC5), preparadas por las técnicas de dispersión ultrasónica de polvos en medio no acuoso (*n*–pentano) y tratadas a 900 °C en atmósfera de aire, no sinterizan (tamaño de cristalito de 38 nm), no segregan fases detectables y presentan bandas de reducción que son características de los óxidos componentes. La existencia de pequeñas diferencias en la ubicación de las señales de difracción a altos ángulos está relacionada con una ligera contracción en la red cristalina (en el caso de la fase perovskita) por la eventual migración del catión estroncio.

Los estudios de difracción de rayos X realizados después de la prueba catalítica, demuestran que el compósito de LSF-GDC5 sufre un determinado grado de sinterización comprobado a partir de las mediciones de tamaño de cristalito que demuestran tamaños promedio de 100 y 120 nm, luego este fenómeno, junto con el derivado de la promoción de la reacción de RWGS bajo fuertes condiciones reductoras ($H_2$ y CO), pueden ser los responsable de la pérdida de actividad a temperaturas mayores de 750 °C; situación también mostrada en el perfil de conversión en función de la temperatura por el compósito de LSC-NDC15.

La reacción de reformado de metano con vapor de agua sobre el sistema LSC-NDC15, mostró una conversión total media de metano del 15,64 ± 1,29%, en correspondencia con rendimientos del 14,98 ± 1,75% a $H_2$ y del 15,04 ± 0,89% hacia CO. Como era de esperarse, esta mezcla resultó sensiblemente menos activa para el reformado de metano con vapor de agua que el sólido LSF-GDC5, lo que significa que el efecto del hierro en la fase perovskita y la naturaleza de la fluorita utilizada de GDC5 en función de su contenido, juegan un papel decisivo en el comportamiento catalítico y desde luego, en el funcionamiento de estas fases como componente

anódico en celdas de combustible de óxido sólido, adicionalmente permitió comprobar que la metodología aquí propuesta para la identificación de eventuales materiales para componentes anódicos en pilas de combustible fue exitosa.

Aunque la cinética de desactivación de los catalizadores de LSF-GDC5 y LSF-NDC15, parece depender ampliamente de la temperatura, el tiempo de exposición y la naturaleza del ambiente reductor entre otros factores, los severos cambios en la actividad catalítica mostrados por los sólidos después de 700 ºC, estarían relacionados con los efectos causados por la reacción de RGWS, la cual es medianamente exotérmica y puede ocurrir rápidamente en presencia de catalizadores de hierro a temperaturas superiores a los 400 ºC, siendo claro que bajo las condiciones de reformado planteadas en el presente trabajo, la desactivación puede darse por el efecto sinérgico existente entre la sinterización del material a temperaturas superiores a los 700 ºC, así como por la promoción de la reacción de RWGS, favorecida a su vez por la exposición del catalizador a elevadas cantidades de CO, que conduce al incremento en la formación de depósitos de carbono y a una consecuente pérdida de actividad, situación que plantearía la posible aplicación del compósito de LSF-GDC5 en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia.

## RECOMENDACIONES

El desarrollo del proyecto “Síntesis y caracterización de materiales anódico para celdas de combustible de óxido sólido”, financiado por Colciencias, tuvo lugar con base en los siguientes preceptos: **1.** Aspectos teóricos y conceptuales de las celdas de combustible de óxido sólido como fuentes alternativas de energía. **2.** El estado actual del tema sobre cerámicas avanzadas, técnicas de preparación de materiales cerámicos, obtención de componentes para celdas de combustible de óxido sólido, óxidos policatiónicos con estructura tipo perovskita y óxidos con estructura tipo fluorita dopados con elementos lantánidos. **3.** Adaptación de los métodos de polimerización de iones de metales de transición con ácidos policarboxílicos y de combustión autosostenida, para la preparación de precursores en la vía de obtener óxidos policatiónicos estructurados tipo perovskita y fluorita. **4.** Utilización de técnicas analíticas del estado sólido (análisis térmico,

DRX, MEB y MET) para evaluar la estructura, la morfología, la microestructura y la textura de los sólidos obtenidos. Aplicación, para el caso de DRX, del método de refinamiento de Rietveld. **5.** La aplicación de la espectroscopía de impedancias (EI) para la caracterización eléctrica de las cerámicas tipo perovskita y fluorita. **6.** La evaluación preliminar del desempeño catalítico, de las electrocerámicas más promisorias para la conformación de ánodos para celdas de combustible de óxido sólido, en la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

En este contexto, con fundamento en el conocimiento generado, con base en la experiencia ganada, con relación a la infraestructura construida y con referencia a los lazos de cooperación alcanzados con grupos nacionales y extranjeros que trabajan en proyectos similares, se formulan las siguientes perspectivas y recomendaciones:

Es previsible que el estado del arte de las tendencias actuales en el campo de las electrocerámicas se dirigen hacia varios focos: **1.** Tecnologías de la comunicación y de la información. **2.** Microsensores y actuadores. **3. Componentes involucrados en dispositivos para fuentes renovables de energía** (celdas de combustible, generación fotovoltaica, entre otras). **4.** Adsorbentes y catalizadores (materiales nanoestructurados, membranas de separación y monolitos). **5.** Materiales de construcción (pavimentos, revestimientos, cementos y recubrimientos). **6.** Pigmentos y colorantes. Entonces, dentro de los métodos de síntesis de materiales electrocerámicos, además de las vías convencionales de reacción en estado sólido, se plantea impulsar ciertas técnicas que se han extendido en los últimos años y que permitan la obtención de sólidos estructurados ó amorfos a bajas temperaturas, con cortos tiempos de tratamiento térmico y con excelentes propiedades texturales, estructurales y morfológicas; estos métodos incluyen el procesamiento sol-gel, la atomización pirolítica, la coprecipitación, la gelificación de compuestos de coordinación, las reacciones de combustión autosostenida, la modificación de silicatos laminares por intercalación y las microemulsiones.

Con el propósito de optimizar el número de experimentos y de utilizar las herramientas analíticas con mayor eficiencia y eficacia, se sugiere la adopción de redes de diseño similares al Functional Oxide Discovery (FOXD) Project, del Centro para la Ciencia Computacional, Departamento de Química de la Universidad Colegio de Londres, que aplica técnicas combinatorias para la

selección y la investigación en materiales con la ayuda del robot combinatorio de gran escala LUSI (London University Search Instrument).

Se recomienda extender el estudio, tanto en métodos de preparación, como en técnicas de caracterización y ensayos de evaluación catalítica, a sólidos estructurados similares a las perovskitas y las fluoritas, tales como las ilmenitas, los pirocloros y las espinelas. En esta dirección, la investigación planteada por nuestro grupo de investigación planea ampliarse hacia eñ diseño y la construcción de componentes catódicos, los electrolitos sólidos y adhesivos (sellantes) para aplicación en celdas de combustible de óxido sólido.

En la vía de diseñar, preparar y aplicar materiales cerámicos para componentes de celdas de combustible de óxido sólido se recomienda seguir los desarrollos de las siguientes tendencias en el contexto internacional: **1.** La propuesta europea para el desarrollo de nuevas electrocerámicas, ambientalmente sostenibles. Se trata de enfocar las investigaciones en la producción de materiales piezoeléctricos libres de plomo, texturizados, en forma de películas autoadhesivas y estructuradas en multicapas y, en electrocerámicas polares que puedan usarse en micromotores, relaxores, transductores, cabezas de impresión y acelerómetros. **2.** El proyecto nacional de Japón "Cerámicas de frontera", que se organizó e inició en 1995 y que supone el diseño y la producción de materiales sintéticos mediante técnicas de procesamiento y sinterización avanzadas, en procura de obtener fases simples y composición química controlada con alta precisión; el interés central se focaliza en las propiedades interfaciales de los materiales. **3.** La conferencia internacional que anualmente organiza la American Ceramic Society sobre cerámicas avanzadas y compósitos, en la cual se presentan los principales avances en el campo y confluyen las necesidades de investigación alrededor del mundo. En las últimas reuniones han tenido cabida especial temas como materiales dieléctricos, piezoeléctricos y ferroeléctricos, así como aplicaciones en el almacenamiento y uso de energía, nanoestructuras, biocerámicas, cerámicas densas y porosas para barreras térmicas, membranas de separación, monolitos y catalizadores, entre otras aplicaciones.

La espectroscopía electroquímica de impedancias (EIS) es una técnica destinada a evaluar las caídas de potencial que tienen lugar con motivo de procesos químicos, adsorción, transporte de

masa y transferencia de electrones, en la interfase de un sistema metal-electrolito ó de un conductor iónico. El análisis se puede complementar con estudios de propiedades magnéticas entre las cuales se citan las susceptibilidad magnética, la inducción magnética (medidas de inducción en función de la fuerza de campo), resonancia magnética nuclear de estado sólido (RMN–MAS) y resonancia magnética paraelectrónica (EPR).

Finalmente, se recomienda estudiar a profundidad el fenómeno de la desactivación catalítica, el cual junto con la temperatura y el tiempo de operación a 900 ºC por 20 horas, parecen tener un efecto decisivo sobre el óxido de GDC5, favoreciendo el acople entre la sinterización del sólido y la aparición de la reacción de RWGS, lo que explicaría el marcado descenso en la actividad del sólido, de igual forma, se recomienda el estudio detallado de las propiedades ópticas y magnéticas (en particular la luminiscencia), de los sistemas $La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ y $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ ($x$ = 5, 10, 15 y Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy y Ho), lo cual en futuros trabajos, hará parte de investigaciones que posibiliten dilucidar a un nivel más profundo los puntos críticos en la desactivación del catalizador de LSF-GDC5 y de su comportamiento bajo condiciones de funcionamiento real en una pila SOFC.

## ANEXO I: LISTA DE PARTICIPACIÓN EN EVENTOS Y PUBLICACIONES

*** Eventos:**

1. Participación en el III SIMPOSIO NACIONAL DE NANOTECNOLOGIA: NANOCOLOMBIA 2009, con el trabajo titulado: "Evaluación estructural y eléctrica del óxido $BaBiO_3$" presentado como poster el 22 y 23 de Abril de 2009; Centro de Convenciones Alfonso López Pumarejo de la Universidad Nacional de Colombia (Colombia).

2. Participación en la IX REUNIÓN NACIONAL DE ELECTROCERÁMICA 2009, con el trabajo titulado: "Preparación y caracterización de un material electrocerámico tipo LaSrCrFeO por una ruta de química suave" presentado como poster el 28, 29 y 30 de Junio de 2009, Escuela Politécnica Superior, Campus de Leganés. Universidad Carlos III de Madrid (España).

3. Participación en la IX REUNIÓN NACIONAL DE ELECTROCERÁMICA 2009, con el trabajo titulado: "Síntesis de óxidos de cerio dopados con samario en el sistema $Ce_{1-x}Sm_xO_2$ mediante polimerización con ácido cítrico" presentado como ponencia oral el 28, 29 y 30 de Junio de 2009, Escuela Politécnica Superior, Campus de Leganés. Universidad Carlos III de Madrid (España).

4. Participación en el XIV INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RELATIONS BETWEEN HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYSIS, con el trabajo titulado: "Synthesis, characterization and catalytic evaluation of $La_{0.75}Sr_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ oxide in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide". Presentado como poster entre el 13 y 18 de septiembre de 2009. Stockholm University, Sweden.

5. Participación en el ENCUENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN EN POSGRADOS ENIP 2009, con el trabajo titulado: "Síntesis y caracterización de óxidos

tipo perovskita basados en el sistema $La_{0.80}Sr_{0.20}CrO_3$". Presentado como poster entre el 2 y el 4 de diciembre de 2009. Universidad Nacional de Colombia (Colombia).

6. Participación en el evento EUROMAT 2009, CONGRESS AND EXHIBITION ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESESSES, con el trabajo titulado: "Synthesis and characterization of the $Bi_2CuO_4$ system by polymerization with citric acid". Presentado como poster entre el 7 y el 10 de septiembre de 2009. Institute of Materials, Minerals and Mining. Glasgow (United Kingdom).

7. Participación en el evento ELECTROCERAMICS XII, con el trabajo titulado: "Synthesis and characterization of lanthanum and strontium chromites modified with Iron for SOFC´s anodes". Trabajo a presentarse en la modalidad de poster entre el 13 al 16 de junio de 2010. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Noruega).

8. Participación en el evento ELECTROCERAMICS XII, con el trabajo titulado: "Synthesis of gadolinium doped ceria by polymerization with citric acid". Trabajo a presentarse en la modalidad de conferencia oral entre el 13 al 16 de junio de 2010. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Noruega).

9. Participación en el evento ELECTROCERAMICS XII, con el trabajo titulado: "Auto-combustion synthesis and characterization of lanthanum strontium chromites". Trabajo a presentarse en la modalidad de poster entre el 13 al 16 de junio de 2010. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Noruega).

10. Participación en el evento CICAT 2010, con el trabajo titulado: "Sintesis, caracterización y evaluación catalítica de un óxido policatiónico basado en el sistema La0.8Sr0.2FeO3, obtenido por el método de polimerización-combustión". Trabajo a presentarse en la modalidad de poster entre el 5 al 10 de septiembre de 2010. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Noruega).

11. Participación en el evento FUEL CELLS SCIENCE AND TECHNOLOGY 2010, con el trabajo titulado: "Samaria doped ceria nanopowders for IT-SOFC anodes". Trabajo a

presentarse en la modalidad de poster entre el 6 al 7 de octubre de 2010. Zaragoza, (España).

12. Participación en el evento FUEL CELLS SCIENCE AND TECHNOLOGY 2010, con el trabajo titulado: "Lanthanum and strontium ferrite as anodic material for SOFC operated with methane". Trabajo a presentarse en la modalidad de poster entre el 6 al 7 de octubre de 2010. Zaragoza, (España).

13. Participación en el evento 11$^{TH}$ INTERNATIONAL CONFERENCE ON CERAMIC PROCESSING SCIENCE (ICCPS-11), con el trabajo titulado: "Lanthanum strontium ferrite autocombustión powder synthesis". Trabajo a presentarse en la modalidad de poster entre el 6 al 7 de octubre de 2010. Zaragoza, (España).

14. Participación en el evento 11$^{TH}$ INTERNATIONAL CONFERENCE ON CERAMIC PROCESSING SCIENCE (ICCPS-11), con el trabajo titulado: "Gadolinium doped ceria auto-combustion powder synthesis". Trabajo a presentarse en la modalidad de poster entre el 29 de agosto al 1 de septiembre de 2010. Zurich, (Switzerland).

* **Publicaciones:**

1. Gómez-Cuaspud, J. A.; Valencia-Ríos, J. S. Síntesis de óxidos tipo perovskita mediante polimerización con ácido cítrico y propiónico. Rev. Col. Quim. 2009. 38 (2): 289-302.

2. Gómez-Cuaspud, J. A.; Valencia-Ríos, J. S. Evaluación catalítica de óxidos policatiónicos tipo perovskita obtenidos por polimerización con ácido cítrico. Rev. Col. Quim. 2009. 38 (2): 303-319.

3. Gómez-Cuaspud, J. A.; Valencia-Ríos, J. S. Síntesis de óxidos tipo $LaSrCrFeO_3$ mediante polimerización con ácido cítrico. Rev. Energética. 2009. 42 (2): 69-72.