



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Tesis de Doctorado.

Doctorado en Ciencia de Materiales.

Título de la Tesis:

Desarrollo de celdas de combustible de óxido sólido de baja temperatura LT-SOFC con ánodo soportado vía colada de cintas y erosión catódica.

Alumno:

Alonso Concha Balderrama.

Director de tesis:

Dr. Armando Reyes Rojas.

31/08/2018

Resumen	3
1. Introducción	5
1.1 Ánodo de una SOFC	7
1.2 Electrolito de una SOFC	14
1.3 Cátodo de una SOFC.....	21
2. Justificación	23
3. Hipótesis	24
4. Objetivos de la tesis	24
4.1 Objetivo general	24
4.2 Objetivos específicos.....	24
5. Metodología experimental	25
5.1 Ánodo de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} - \text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$	25
5.2 Electrolito de ESB.....	27
5.3 Fabricación de las celdas de combustible de óxidos sólidos.....	30
5.3.1 Fabricación de las cintas cerámicas para ánodo	30
5.3.2 Fabricación de los electrolitos por erosión catódica.....	35
5.3.3 Deposición del cátodo de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$	36
6. Resultados y discusión.....	37
6.1 Ánodo de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} - \text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$	37
6.2 Electrolito de ESB.....	56
6.4 Fabricación de la celda de combustible.....	75
7. Conclusiones	81
Referencias.....	83

Resumen

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) se vislumbran como una potencial alternativa para resolver los problemas energéticos y de contaminación ambiental que enfrentamos en la actualidad. El propósito de este estudio es la síntesis, caracterización estructural, estudio de las propiedades físicas y densidad de potencia de óxidos basados en diferentes ánodos, electrolitos y cátodos, con la intención de mejorar su desempeño durante el funcionamiento de la celda.

En particular, en esta tesis se presentan los resultados obtenidos de la perovskita de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM), los cermets $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} - \text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$, $\text{Ce}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_{1.92} - \text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$, el cátodo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_{1.6-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$ y el electrolito $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.13, 0.15, 0.2$).

Los óxidos metálicos han sido preparados mediante rutas de química blanda a diferentes temperaturas y atmosferas. La caracterización estructural ha sido obtenida mediante difracción de rayos x (DRX), difracción resuelta en el tiempo TRXRD, Rietveld, microscopía electrónica de barrido SEM, difracción de área selecta SAD, y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM.

El ánodo tipo perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) y el cermet $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} - \text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ fueron sintetizadas por el método de sol-gel e impregnación. Las modificaciones morfológicas y de estructura cristalina fueron estudiadas mediante patrones dinámicos de difracción de rayos x en el tiempo (TRXRD), refinamiento

Rietveld para cuantificar la fracción transformada en función del tiempo y espectroscopia Raman para confirmar la distorsión octaédrica en la perovskita. Los resultados indican que un desorden atómico domina hasta 400°C. Nanopartículas <26nm propician la formación de núcleos de las soluciones sólidas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ y SrCrO_4 con simetría cúbica $Pm\bar{3}m$ y monoclinica $P 2_1/n$ respectivamente. Una reducción de simetría de $Pm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}c$ ha sido obtenida a 750°C en atmósfera de oxígeno y confirmada por una distorsión BO_6 octaédrica por Raman, la cual toma lugar en la dirección cristalográfica $[2\bar{2}1]/(1\bar{2}2)$. El modelo Johnson-Mehl-Avrami ha descrito el proceso cinético de transformación de fase, en el cual la coexistencia de dos fases es obtenida antes de alcanzar el grupo puntual de simetría D_{3d}^6 .

Las nanopartículas de Bi_2O_3 dopado con erbio ($(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$; $x = 0.1, 0.13, 0.15, 0.2$) se sintetizaron a través del método sol-gel con una ruta modificada de Pechini. La caracterización estructural de las composiciones del $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ se obtuvo por DRX y MET, y la caracterización eléctrica de las cuatro composiciones se analizó por espectroscopia de impedancia. Las muestras de $X= 0.13, 0.15, 0.2$ poseen una fase cúbica estable probada a 650°C por 72 h, la composición con 10% de Er presenta una coexistencia de fases tetragonal y cúbica alrededor de 620°C, esta fue sometida a estudios de tensión residual la cual demostró tener un esfuerzo a compresión de -370MPa en su fase por encima de 650°C. El electrolito $\text{Bi}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{1.5}$ exhibió una mayor conductividad iónica de oxígeno incluso a temperaturas más bajas.

1. Introducción

En 1839 a partir de la reacción química del hidrógeno con el oxígeno, William Grove descubrió el principio de funcionamiento de las celdas de combustible al revertir la electrolisis del agua y producir electricidad [1]. El crédito del funcionamiento de las celdas de combustible lo ostenta William Grove, (1811-1896), aunque se sabe que el profesor Christian Friedrich Schoenbein (1799-1868) trabajó en este mismo principio simultáneamente [2].

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente la energía química de un combustible y un oxidante en energía eléctrica, por lo que no están limitadas por el ciclo Carnot. Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC por sus siglas en inglés) son capaces de alcanzar eficiencias por arriba del 70% cuando se acoplan a sistemas de ciclo combinado. Utilizan hidrógeno como combustible, sin embargo, también pueden usar hidrocarburos y carbón de una manera más eficiente que las máquinas de combustión interna; las cuales, sólo alcanzan un 35% de eficiencia. Además, las SOFC no son afectadas por el monóxido de carbono; por el contrario, éste puede ser utilizado como combustible [3, 4].

Las celdas de combustible están constituidas por 4 componentes básicos: ánodo, cátodo, electrolito e interconectores; cabe mencionar que los interconectores unen eléctricamente los electrodos y forman el circuito externo. En la figura 1.1 se presenta un esquema de una celda de combustible y sus componentes.

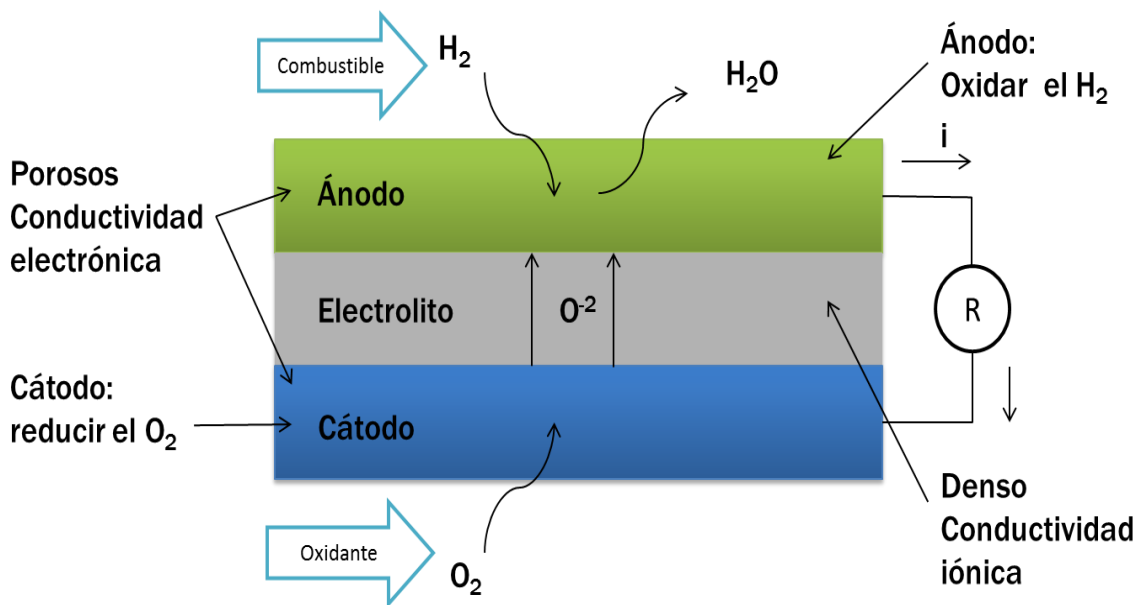
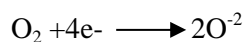


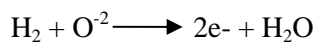
Figura 1.1 Representación esquemática del funcionamiento de una celda de combustible.

Existen varios tipos de celdas de combustible y se pueden clasificar por el tipo de electrolito que utilizan. Como se indica en la figura 1.1, algunos electrolitos transportan aniones y otros cationes (protones), esta tesis se centra en las celdas de combustible de óxido sólido, las cuales poseen un electrolito capaz de conducir iones O⁻² desde el cátodo al ánodo, por lo que al reaccionar con el hidrógeno libera 2 electrones y produce H₂O en el ánodo. Las reacciones presentes en los electrodos de las SOFC se presentan a continuación:

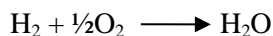
En el cátodo ocurre la reacción de reducción del oxígeno de la siguiente manera:



En el ánodo se oxida el H₂ para formar H₂O según la siguiente expresión:



Por lo tanto la reacción global será:



1.1 Ánodo de una SOFC

Las SOFC comerciales trabajan a 1000°C para lograr altos desempeños. Sin embargo, éste es uno de los problemas que impiden la implementación de esta tecnología para propósitos industriales y domésticos. La operación y mantenimiento de las celdas de combustible a elevadas temperaturas, requiere de materiales que sean estables a 1000°C, los cuales son en su mayoría costosos. Además, los componentes que suelen usarse en las celdas comerciales tienden a degradarse con el tiempo. Por supuesto, una solución lógica a esta problemática es la reducción de la temperatura de funcionamiento (entre 650°C y 800°C), no obstante, surgen otros obstáculos que deben ser sorteados, como el incremento en los sobrepotenciales en el cátodo y ánodo, así como en la resistencia eléctrica del electrolito, esto implica utilizar materiales con mejor actividad catalítica para la reducción del O₂ en el cátodo $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y alta conductividad iónica ($1 \times 10^{-2} \text{S/cm}$) en el ánodo, o reducir el espesor del electrolito alrededor de 10 μm [5].

El ánodo debe ser poroso, tener buena actividad catalítica en la oxidación del combustible y ser estable químicamente y en su microestructura bajo las condiciones de operación. Los ánodos que comúnmente se usan en las celdas comerciales están hechos de un cermet de Ni-YSZ, los cuales fueron propuestos por Nernst y sus colegas [6, 7], al encontrar que este material podía exhibir una conductividad eléctrica si se le calentaba a altas temperaturas. Existen dos principales composiciones de ZrO₂ que se han estudiado para su aplicación en las celdas de combustible, YSZ (ZrO₂-Y₂O₃ 8% mol) y ScSZ (ZrO₂-Sc₂O₃ 10% mol aproximadamente), siendo la segunda la composición que mayor conductividad iónica ofrece [8], ambas composiciones poseen estructuras muy similares, y se han hecho estudios relativamente recientes sobre este material, a pesar que posee una conductividad inferior a

la encontrada en otros materiales como, el Bi_2O_3 , CeO_2 o el $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$, debido a que aún tiene algunas ventajas como ser aislante de electrones y estable químicamente [9]. Se ha producido un ánodo mesoporoso de $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 9% mol [10]. Se condujo un trabajo usando un compuesto de ceria dopada con Mn y un 30 % en peso de ScSZ con una densidad de potencia de la celda de 318 mW/cm^2 a 900°C e H_2 como combustible [11].

Se estudió las propiedades eléctricas y mecánicas de un ánodo fabricado con la perovskita $\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ en combinación con CeO_2 y YSZ en diferentes proporciones obteniendo en ambos casos resultados similares [12]. Estrictamente hablando, el compuesto de $\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ - YSZ presentó mayor desempeño que el de CeO_2 ; obtuvo una densidad de potencia cercana a los 150 mW/cm^2 a 800°C con H_2 y aire, usando un electrolito relativamente grueso ($800\mu\text{m}$) de YSZ. En general, las perovskitas de SrTiO_3 poseen buenas propiedades como ánodos, son estables en las condiciones de funcionamiento de las SOFC y poseen buena resistencia al envenenamiento por H_2S [13] y a la formación de carbón [14], cuando se usa hidrocarburos como combustible. Otros estudios se realizaron para comprender mejor el efecto de los elementos dopantes en la estructura del SrTiO_3 , y se encontró que una buena manera de mejorar tanto la conducción iónica, como la electrónica en el material, es el dopaje tipo p (estados de oxidación menores) o tipo n (estados de oxidación mayores) ya sea en los sitios A o B de la estructura, ambos tipos de sustitución mejoran las propiedades eléctricas del material, no obstante encontró también que la adición de Ni (entre 10 y 20%) sustituyendo los sitios A, mejora sustancialmente la conductividad iónica y electrónica del compuesto [15].

Otro problema de las SOFC relacionado con la temperatura es la formación de grietas en la celda causadas principalmente por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica (TEC por sus siglas en inglés) de cada componente de la celda. Es importante recordar que

existen tres principales configuraciones de las SOFC planas: soportadas por el ánodo, por el electrolito o por el cátodo; de las cuales, la primera es la más utilizada, por lo tanto es necesario estudiar el comportamiento del ánodo a alta temperatura en atmósfera de H₂. Una alternativa para disminuir el agrietamiento por el TEC es mediante la utilización de las soluciones sólidas tipo perovskita La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO₃ (LSCM), las cuales han sido estudiadas en detalle debido a sus aplicaciones tecnológicas [16], donde, su coordinación de doce enlaces o el sitio A en la fórmula general ABO₃, puede ser ocupada sólo por un catión divalente o trivalente, y la coordinación de seis átomos de oxígeno en el sitio B es ocupada por cationes trivalentes únicamente. Las perovskitas LSCM han sido aplicadas extensamente en las celdas de combustible de óxido sólido para reemplazar al cermet Ni-YSZ, debido a su alta electro-actividad catalítica y dualidad, ya que este tipo de material es comúnmente utilizado como cátodo, gracias a su buena actividad catalítica para reducir el oxígeno, pero su característica de conductor iónico (O²⁻) y electrónico, le da también buena actividad catalítica para oxidar el hidrógeno (alta actividad electrocatalítica tanto en una atmósfera reductora como en una oxidativa)[17,18], lo que lo hace un buen candidato para fungir como ánodo en una SOFC, esto por supuesto reduciría en manera importante la diferencia entre los TEC de los componentes de la SOFC, reduciendo así el tiempo de arranque de la celda y el riesgo de formación de grietas. Lo que ha atraído la atención de la comunidad científica, es que es posible cambiar el estado de oxidación de los cationes metálicos más grandes, esto induce una distorsión octaédrica [19], en principio, por el radio iónico, el cual no encaja de manera perfecta entre ellos, y también, por la compensación del desplazamiento del catión a lo largo de la dirección de inclinación octaédrica de los oxígenos. Además recientemente, esta perovskita ha sido aplicada en la conversión continua de carbón a partir de desechos de biomasa, en un arreglo carbón-aire

basado a su vez en una celda de óxido sólido [20], lo que reduce sustancialmente los desechos e incluso aumentaría la eficiencia en el uso de hidrocarburos como combustible. Por último, es de gran interés para aplicaciones en aeroespaciales, en particular para la exploración de marte, debido a que el dióxido de carbono es el principal componente en de la atmosfera marciana [21].

Desde el primer reporte de este ánodo [22], se sabe que el LSCM exhibe una estructura romboédrica a temperatura ambiente. No obstante cuando es reducida en H₂/Ar (5% de H₂) por más de 120 horas, cambia su estructura de romboédrica a cúbica [23]. Esto puede provocar un cambio en el estado de oxidación, y a su vez modificar la conductividad iónica y electrónica [24,25], por esta razón, muchos estudios se han conducido con la intención de mejorar las propiedades eléctricas, al incorporar partículas metálicas como Cu, Pd y Ni, debido a que incrementan en gran manera la conductividad eléctrica del electrodo [26]. Sin embargo, cuando otras soluciones sólidas son agregadas a la perovskita, la energía de activación y la cinética de crecimiento pueden alterarse también, modificando así la temperatura de transformación, y la energía de activación requerida para la transición de amorfo a fase cristalina. Siguiendo esta necesidad en este trabajo se estudió el fenómeno de nucleación y reducción del cermet $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} - \text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$, para el cual es esencial adquirir el verdadero rango de temperatura en el cual la región de nucleación y cristalización ocurre para el compuesto. Estos resultados darán información cuantitativa útil para determinar la factibilidad de este ánodo para su aplicación en SOFC durante el arranque, esto porque el cambio de desorden–orden puede inducir grandes cambios en el TEC provocando fallas mecánicas. Por esta razón, las transiciones de simetría fueron investigadas desde temperatura ambiente hasta 1005°C, en atmosfera oxidativa y reductora. En este material se estudió el efecto de la impregnación de nanopartículas Cu y Ni sobre la

perovskita LSCM; con la intención de determinar el efecto de la cinética de nucleación y crecimiento en las transformaciones del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ en hidrogeno y oxígeno.

Otra parte importante en esta tesis en relación con el ánodo para una SOFC, se centró en el estudio del desempeño de la composición de $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{-Ce}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_{1.92}$ (NiCu-GDC) para ánodo, con 55% en peso de la solución sólida $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$. En los últimos años, este tipo de ánodos han demostrado ser excelentes candidatos para celdas en IT-SOFC, gracias a su buena conductividad a temperaturas entre 800 y 600°C ($2.66\text{E}10^{-2}\text{Scm}^{-1}$)[27,28], actividad catalítica en la oxidación del hidrógeno e hidrocarburos, compatibilidad en el comportamiento termomecánico y estabilidad química con algunos cátodos que han resultado muy atractivos como es el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, el cual es un MIEC (conductor iónico y electrónico por sus siglas en ingles). Se ha encontrado que para mejorar la eficiencia del Ni-GdCeO_2 en la oxidación de H_2 y aumentar su estabilidad cuando se usan hidrocarburos, es necesario utilizar un bimetálico de $\text{Ni-Fe-Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}$ [29] en lugar de sólo Ni para fabricar el ánodo. Varios estudios fueron llevados a cabo [30, 31, 32, 33, 34] (Figura 1.1), en relación con la adición de Cu al Ni para mejorar su conductividad eléctrica y reducir la formación de carbón cuando se usan hidrocarburos como combustible.

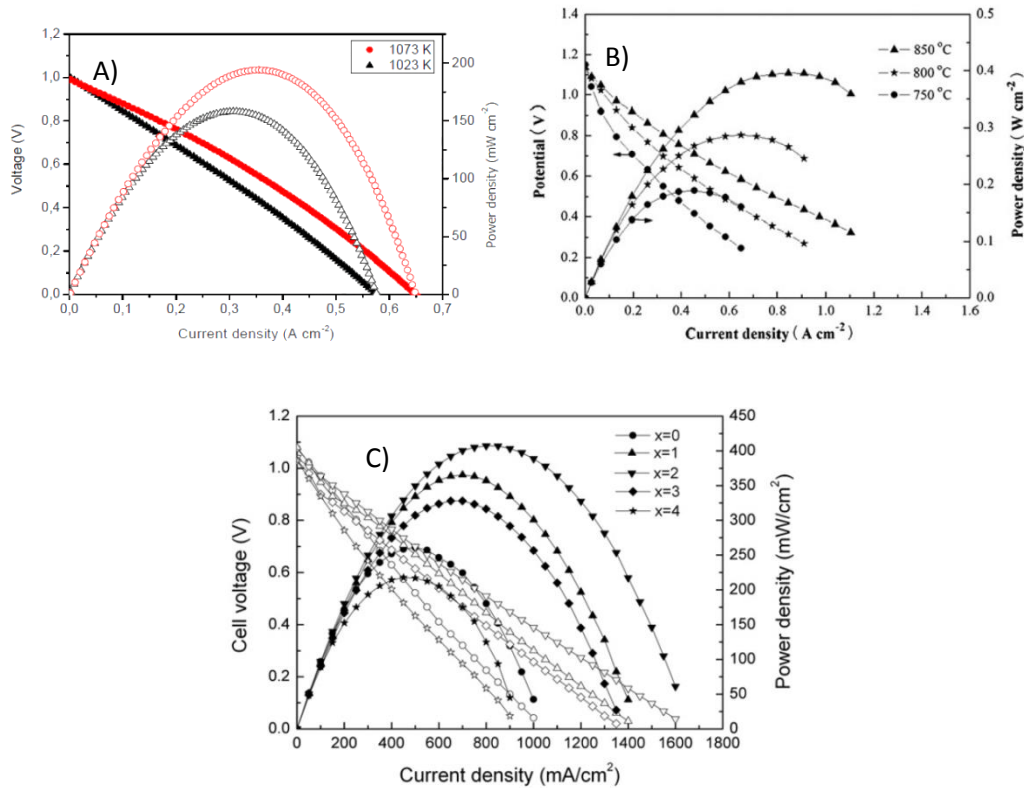


Figura 1.2 Se presentan algunas curvas de polarización de celdas fabricadas con un ánodo de NiCu-CeO₂ usando metano como combustible. A) [40], B) [39] y C) [37] fueron realizadas a 700°C.

Se han utilizado nanopartículas de Pd con la intención de aumentar el desempeño del cermet Ni-GDC utilizando metano, metanol y etanol como combustibles [35]. Se encontró que efectivamente el Pd mejora la actividad catalítica del ánodo, sin embargo aún persistía la creación de carbón en la superficie del compuesto, aunque sí se redujo la cantidad de carbón depositado.

El problema principal que enfrentan las celdas de IT-SOFC es la velocidad de reducción del oxígeno en el cátodo [36], en el régimen de temperaturas de entre 650°C y 800°C.

La vía que comúnmente se usa para el proceso de fabricación de celdas soportadas por el ánodo es la de tape casting, Ya se ha usado esta técnica y co-sinterización del electrolito

para fabricar celdas de combustible con ánodos de Ni-YSZ, obteniendo densidades de potencia cercanas a los $300\text{mW}/\text{cm}^2$ [37]; este procedimiento es adecuado para ser utilizado industrialmente al reducir los costos de producción manteniendo una buena microestructura, esencial para un buen funcionamiento de la celda. Bajo un procedimiento similar se alcanzó una potencia a la misma temperatura (700°C) de $700\text{mW}/\text{cm}^2$ [38, no obstante estos resultados fueron obtenidos usando solventes tales como el tolueno, el cual no es amigable con el medio ambiente, por lo que siguiendo las nuevas tendencias, más ambientalistas, se han producido algunos estudios acerca de obtener ánodos mediante la técnica de tape casting con agua como solvente. Ánodos de Ni-YSZ con buenos desempeños, se han podido fabricar, usando agua destilada como solvente, esta ruta ha demostrado ser eficaz en la producción de materiales con microestructuras porosas y homogéneas. Estudios realizados en ánodos de Ni YSZ, se probó el efecto de la dispersión de las partículas en el agua, llegando a la conclusión de que existen ciertos valores de pH en los cuales se favorece la dispersión y por lo tanto la morfología del cerámico resultante [39].

Ya se mencionó antes que el compuesto GDC es adecuado para la fabricación de los ánodos, por su conductividad iónica a temperaturas que van desde 600°C a 800°C ; por lo tanto se trabajará con este compuesto, algunos autores ya han trabajado con ánodos basados en GDC, donde se han fabricado ánodos de buen tamaño ($8\text{cm} \times 8\text{cm}$) por medio de la técnica de tape casting con agua como solvente, obtuvo una microestructura porosa y homogénea, presentando buenas densidades de potencia de $900\text{mW}/\text{cm}^2$ a 650°C [40]. El uso de los siguientes aditivos ha sido presentado por diferentes autores no solo de ánodos sino también para electrolitos, por supuesto con diferentes proporciones.

Componente de la barbotina	Función
Ni GDC	Polvos del ánodo
H ₂ O	Solvente
PAA	Dispersante
PVA	Ligante
PEG (Polietilenglicol)	Plastificante
2,4,7,9-tetrametil-5-decino- etoxilato de 4,7-diol	Surfactante
Octanol	Anti espumante
Glicerol	Anti adhesivo

Tabla 1.1 aditivos que componen una barbotina usada en la técnica de tape casting.

En otro trabajo se produjo un ánodo con Ni-YSZ, de varias capas por tape casting, usando los aditivos antes mencionados con buenos resultados en la microestructura, no obstante el uso de YSZ en los ánodos impide su aplicación a temperaturas inferiores a 700°C [41].

Otros trabajos utilizaron el método de tape casting con los aditivos de la tabla 1.1, para producir electrolitos densos de GDC [42,43], por supuesto la composición de la barbotina y el tratamiento térmico posterior, son clave para la obtención de un cerámico denso.

1.2 Electrolito de una SOFC

El electrolito no está exento de problemas cuando se trata de reducir la temperatura de funcionamiento en las SOFC y ha sido considerado el más importante en estas celdas electroquímicas, debido a que la cantidad de energía producida dependerá de la eficiencia del transporte de iones de oxígeno del cátodo al ánodo [44]. La conducción de los iones O^{2-} es un proceso de difusión en cristales, a través de vacancias o sitios cristalográficos

permitidos, que por supuesto es térmicamente activado, por lo que la disminución de la temperatura reducirá la energía disponible para que estos iones de oxígeno se movilicen a través de la red cristalina del electrolito hacia el ánodo y la triple frontera de fase, esto supone que el electrolito es el componente que ofrece mayor resistencia eléctrica de toda la celda, por esta razón un electrolito de 100 μm de espesor hecho de YSZ resulta ineficaz, para aplicaciones en IT-SOFC, el cual resulta ser el más utilizado de manera comercial, sin embargo es posible su utilización por debajo de 750°C si se utiliza espesor entre 40 y 15 μm . La modificación de la interface cátodo/electrolito puede mejorar las pérdidas por polarización en gran medida a temperaturas inferiores a 700°C [45]. No obstante, los óxidos de cerio dopados con Sm y Gd, son mejores conductores iónicos que la YSZ, pero tienen una desventaja importante, se vuelven conductores electrónicos en atmósferas reductoras a una temperatura superior a 650°C [46,47], lo que disminuye considerablemente el desempeño de la celda de combustible SOFC. Una solución que se suele plantear es la utilización de un electrolito compuesto de YSZ y de CeO₂ [48] con la intención de crear una barrera aislante; el problema de esta configuración es que si se eleva la temperatura de la celda hasta 1300°C (usualmente durante el co-sinterizado del electrolito), se forman soluciones sólidas de ZrO₂ y CeO₂ con bajas conductividades iónicas. Otros enfoques evitaron exitosamente la formación de estas soluciones sólidas depositando el electrolito mediante la técnica de laser pulsado [49].

El óxido de bismuto ha sido considerado el mejor conductor iónico a alta temperatura, gracias a su buena conductividad de iones O^{2-} , alrededor de 1 S m⁻¹ [50] a 800°C lo que lo hace atractivo para celdas SOFC de temperatura intermedia y baja temperatura (IT-SOFC y LT-SOFC respectivamente). El Bi₂O₃ puede presentar seis posibles estructuras cristalográficas gracias a su poliformismo intrínseco: denominadas α -Bi₂O₃, β -Bi₂O₃, γ -

Bi_2O_3 , $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$, las cuales cristalizan en los sistemas monoclinico, tetragonal, cúbico bcc, cúbico fcc, ortorrómbico y triclinico, respectivamente [51]. El $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ puro es un material tipo fluorita y uno de los mejor conductores de oxígeno [52]. Es sabido que la alta conductividad del $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es casi en su totalidad iónica, como ha sido demostrado por otros autores [53,54], y la forma en que los iones de oxígeno se transportan es debido a una red deficiente de oxígeno, donde la carga se puede mover saltando en sitios permitidos de oxígeno disponibles en los dominios de la estructura cristalina de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [55]. Sin embargo, a juzgar por los informes científicos de otros autores [56], la alta conductividad es estable sólo en un rango estrecho de temperaturas, alrededor de 730-830 °C; además, es susceptible a ser reducido a Bi metálico en atmosferas reductoras o con escaso oxígeno PO_2 ($<10^{-13}$ atm) [57], lo que limita su uso en las celdas tipo SOFC, ya que la región del ánodo posee una atmosfera de H_2 , y para un correcto funcionamiento es necesario aislar el electrolito de esta atmosfera, ver figura 1.3. Para poder explotar el potencial de este material como electrolito para IT-SOC, es necesario estabilizar la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a temperaturas inferiores (de 25 a 700°C), por lo que se han llevado a cabo muchos estudios, sustituyendo el catión Bi^{3+} por lantánidos como: Er, Eu, Dy etc. [58,59,60] siendo 20% mol de Er la composición con mayor conductividad iónica entre los lantánidos. Elementos trivalentes como: Y y V también se han utilizado para estabilizar la estructura tipo fluorita del $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [61,62], no obstante la alta concentración del dopante necesario en la sustitución para estabilizarla fase cúbica compromete la conductividad iónica. La co-sustitución puede ser empleada para solventar lo anterior; composiciones con Ho-Tm se han usado con el objeto de reducir la cantidad requerida para estabilizar la estructura de alta conductividad [63,64,65], sin embargo, esto puede aumentar el efecto de atrapamiento y conducir a una fase metaestable de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [66,67,68]. La conductividad puede ser

determinada mediante la medición de la resistividad en cuatro puntas o mediante impedancia electroquímica.

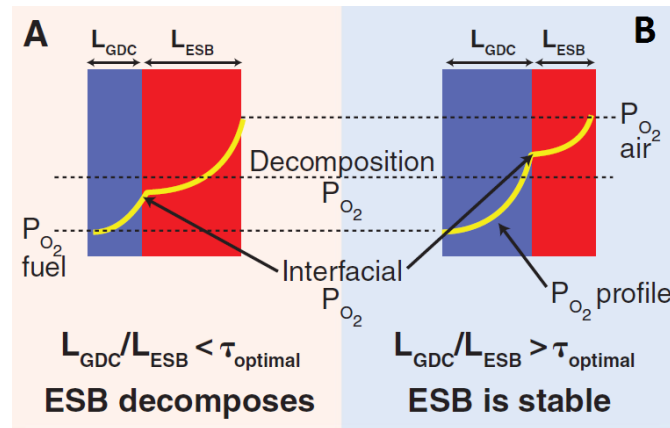


Figura 1.3 Esquema de electrolitos compuestos de GDC/ESB. A condiciones para las cuales el ESB se degrada. B condiciones para las cuales el ESB es estable. imagen tomada del trabajo publicado por Eric. D. Wachsman (2011)[69].

El análisis por impedancia, es una técnica muy utilizada en la actualidad para determinar la conductividad eléctrica de los materiales, que comúnmente se usan en la fabricación de las celdas de combustible tipo SOFC de mediana (650-800°C) y baja temperatura (400-600°C). Es una técnica en la cual se aplica un voltaje AC en un rango determinado de frecuencias. La información obtenida de este tipo de análisis se presenta en un gráfico Nyquist, donde la conductividad de los granos, de la frontera de grano y la contribución de los electrodos se pueden obtener en cada semicírculo; para estimar estas contribuciones, se usan circuitos equivalentes, donde la selección de este circuito se debe hacer con mucho cuidado. En los análisis por impedancia es posible distinguir la contribución en la conductividad del material sólido y la de la frontera de grano, representados por dos semicírculos; cuando el tamaño de grano es mayor de 1µm, las respuestas del sólido y del límite de grano tienden a combinarse, por esta razón es importante tomar en cuenta el tamaño de grano de la muestra analizada [70]. Se sabe que para materiales como los MIEC, los valores de conductividad

obtenidos por análisis por impedancia suelen ser más altos que los valores reales, debido a que este tipo de material exhibe conductividad electrónica bajo ciertas condiciones; esto representa un problema al medir la conductividad iónica de un electrolito. Una solución a esta situación es bloquear la conductividad electrónica con algún material aislante, pero que aun así tenga una conductividad iónica aceptable como puede ser la YSZ o un compuesto basado en Bi_2O_3 [71].

La solución sólida formada por $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.5}$ (20ESB) ha sido reportada como la que exhibe mayor conductividad iónica [72]. Sin embargo, como ya se mencionó en alta concentración de Er^{3+} la conductividad iónica disminuye, incluso cuando el Bi_2O_3 es dopado con otros óxidos [73], por lo tanto, para obtener una buena movilidad de los aniones es importante reducir la cantidad de Er^{3+} mínima para estabilizar la estructura δ - Bi_2O_3 , en una concentración menor 17%; el compuesto aún necesita ser entendido. En estudios recientes se han crecido películas delgadas epitaxiales, donde se ha alcanzado δ - Bi_2O_3 con alta estabilidad a temperatura ambiente sin la adición de un estabilizador [74]. No obstante, este enfoque podría presentar problemas de permeación de los gases H_2 y O_2 , causada por una distribución desigual de los granos durante la deposición de la película [75], sin mencionar que es necesario un sustrato monocristalino para lograr la estabilización, y esto comprometería de manera importante la viabilidad de la celda en una aplicación comercial.

La fuerza del enlace Ln-O en Bi_2O_3 tiene una relación directa con la conductividad iónica, ya que la única forma en que un ion de oxígeno se pueda mover, y así poder conducir una carga, es a través de la ruptura de enlaces Ln-O [76]. Por lo tanto, un aumento del volumen de la celda sin cambios en los radios iónicos podría influir directamente en la mejora de la conductividad iónica [77]. Bajo estas premisas, parte de esta tesis se concentró en el

aumento en el volumen cristalográfico, así como una reducción en la concentración del Er^{3+} hasta $x = 0,13$ (sin pérdida de la simetría cúbica), lo que podría impactar positivamente en la conductividad. Según la revisión bibliográfica realizada hasta ahora, no se han publicado artículos sobre el Bi_2O_3 estabilizado con Er^{3+} en concentraciones molares menores a 0.175 [78], lo cual se estableció como valor mínimo y máximo ($X > 0.455$) desde los comienzos del electrolito Bi_2O_3 dopado con erbio, donde la estabilización de óxido de bismuto en fase cúbica nunca se pierde [26]; hasta ahora, la concentración $x = 0.2$ se emplea de manera frecuente debido a su mayor conductividad eléctrica [79,80].

Por otro lado, el estrés térmico en la celda electroquímica también ha sido estudiado experimentalmente [81], así como por modelado numérico [82]. Bajo condiciones de operación, la SOFC presenta gradientes térmicos debido a los procesos de reducción y oxidación, que a su vez pueden causar gradientes de tensión residual que promueven la delaminación o formación de grietas en toda la celda [83]. Además, tomando en cuenta la geometría de la SOFC y los coeficientes de expansión térmica (TEC) en la celda, estos no son exactamente los mismos. Este desbalance puede inducir estrés residual durante el arranque y operación de la celda por largos períodos de tiempo, causando la destrucción de la misma [84]. En la geometría tubular, el ánodo podría sufrir tensiones de tracción, y el electrolito y el cátodo sufren tensiones de compresión; como el electrolito siempre está sobre un sustrato, cuando aumenta el grosor, el estrés residual podría disminuir [85]. Este campo de estudio está lleno de oportunidades, ya que mediante la alteración de la estructura cristalina de los materiales que conforman la celda, se pueden aumentar los esfuerzos a compresión, los cuales pueden disminuir los riesgos de fracturas en las SOFC. En películas delgadas o recubrimientos de celdas de combustible de óxido sólido siempre hay un espesor crítico, donde la película se agrieta o se cae del sustrato. Esto depende del material del

sustrato [86], las condiciones de deposición intrínsecas, la estructura cristalina y textura cristalográfica. El volumen de la celda unitaria resultante de la sustitución o dopaje tienen un efecto importante en los dos últimos parámetros antes mencionados. Por lo tanto, para encontrar una aplicación del conductor de estado sólido $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{1.5}$ (ESB) con bajas concentraciones de Er^{3+} ; en esta tesis fueron analizadas, las tensiones residuales intrínsecas antes de aplicarlo como electrolito en una SOFC, y la contribución de la baja concentración de Er^{3+} en el transporte iónico del $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_3$ también fue analizada.

Investigaciones realizadas [87], indican que es improbable que los sistemas basados en Bi_2O_3 tengan una aplicación factible sin una capa protectora de un material inerte como es la YSZ ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 8% mol por sus siglas en inglés). Sin embargo, en este trabajo se decidió utilizar GDC debido a que este tiene mejor conductividad iónica que la YSZ a 650°C , además se ha encontrado que el Bi_2O_3 estabilizado con Er_2O_3 ha sido utilizado para disminuir la fuga de corriente a través del electrolito de GDC [88,89].

Estudios recientes indican que además de estabilizar el Bi_2O_3 es necesario sintetizar electrolitos constituidos por dos capas, como los que obtuvo (figura 1.3), donde utilizó un electrolito bi-capa de GDC y $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$, con buenos resultados. Por lo tanto en esta investigación se utilizó un electrolito de Bi_2O_3 encapsulado en GDC.

La técnica de erosión catódica, o magnetron sputtering como comúnmente se le conoce, es excelente para la fabricación de electrolitos delgados en las SOFC, ya que ha demostrado ser confiable en la producción de capas delgas y densas (entre 95 y 99% de la densidad teórica), además, no requiere de altas temperaturas de sinterización, evitando cualquier posible reacción química con los demás componentes de la celda [90,91], especialmente el cátodo con el electrolito. Se han realizado estudios donde se depositó $\text{Y}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{1.5}$ por la técnica de erosión catódica, sobre una capa de SDC ($\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$) para aislar la solución

sólida de Bi de la atmosfera reductora en el ánodo [92]. Dado el éxito de este método, en esta tesis, se depositó el electrolito mediante esta técnica.

1.3 Cátodo de una SOFC

Sí la temperatura de una celda se reduce, entonces afectará el funcionamiento del cátodo. Como ya se mencionó anteriormente, se incrementa el sobrepotencial en la reacción de reducción del O_2 , así que es necesario usar cátodos con buena actividad catalítica y altas conductividades iónicas y electrónicas en el rango en el que trabajan las celdas de temperatura intermedia (IT-SOFC de 650-700°C)[93,94]. En esta tesis se utilizó un cátodo cuya composición es $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Co_{1.6-x}Ni_xFe_{0.4}O_{6-\delta}$ (BSCNF, doble perovskita con alta concentración de vacancias de oxígeno); una composición similar (sin Ni) fue probada, y se determinó que este compuesto puede producir altas densidades de potencia cuando se usa como cátodo en una celda de combustible, debido a que posee una excelente conductividad iónica, y actividad catalítica para reducción de O_2 [95]. Se ha encontrado que el cátodo propuesto posee mayor desempeño que el cátodo que comúnmente se usa en las celdas comerciales, $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM), se encontró un incremento en la densidad de potencia de aproximadamente el 50%, sin embargo la microestructura del cátodo de BSCNF no era la ideal, disminuyendo así su desempeño.

En trabajos anteriores del grupo y en parte de mi tesis de maestría, se sintetizaron polvos de $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Co_{1.6-x}Ni_xFe_{0.4}O_{6-\delta}$, con valores de x iguales a: 0.025, 0.050, 0.075, 0.1, 0.125, 0.150, 0.175 y 0.2. Uno de los objetivos de esta tesis doctoral, consiste en evaluar estas diferentes composiciones como cátodos en celdas de combustible y determinar cuál de todas ellas posee el mayor desempeño y la razón científica de ello.

La perovskita $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (BSCF) ha demostrado ser uno de los cátodos para IT-SOFC más prometedores actualmente, ya que las pérdidas por activación se ven reducidas, gracias a que poseen gran cantidad de vacancias de oxígeno, permitiendo su movilidad en la red cristalina [96]. En la perovskita BSCF (MIEC) toda su superficie puede actuar como catalizador en la reducción del O_2 , dándole ventaja sobre el cátodo que se utiliza en las celdas comerciales (perovskita de LSM). Otra característica importante que exhibe este tipo de cátodo es que presenta un ASR (resistencia de área específica) bajo, de aproximadamente $0.05 \Omega/\text{cm}^2$, cuando se usa con un electrolito de CeO_2 , obteniendo buenos resultados [97]. Se sabe que el desempeño de este tipo de cátodos depende principalmente de su composición química, pero también del proceso de síntesis. Se ha sintetizado BSCF por la técnica de combustión (solution combustion synthesis) y se identificó que existe una relación entre el combustible usado en la síntesis y el ASR presentado por el material [98]. De una manera similar ocurre en la síntesis del BSCF mediante la técnica de EDTA-citrato, se han encontrado diferencias en su desempeño electroquímico al realizar la síntesis con diferentes valores de pH [99,100]. Estudios donde se sintetizó BSCF con un contenido de Sr ($\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) más elevado que el presente en la mayoría de los estudios recientes, se obtuvo una conductividad eléctrica de 153 Scm^{-1} a 700°C [101]. En la figura 1.4 se muestra un estudio realizado a una celda con electrolito de ScSZ y un cátodo de BSCF obteniendo excelentes resultados, con una potencia de $1\text{W}/\text{cm}^2$, sin embargo la reacción entre el electrolito y el cátodo disminuyó su desempeño en tiempos prolongados, debido a que el Sr y el Ba tienden a formar compuestos aislantes con el Zr [102].

En esta investigación se utilizó la composición $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_{1.6-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$ y se estudió el efecto del Ni en la conductividad electrónica del material. Se seleccionó la técnica de

espectroscopia de impedancia para elucidar este efecto, ya permite medir la conductividad electrónica de estos materiales.

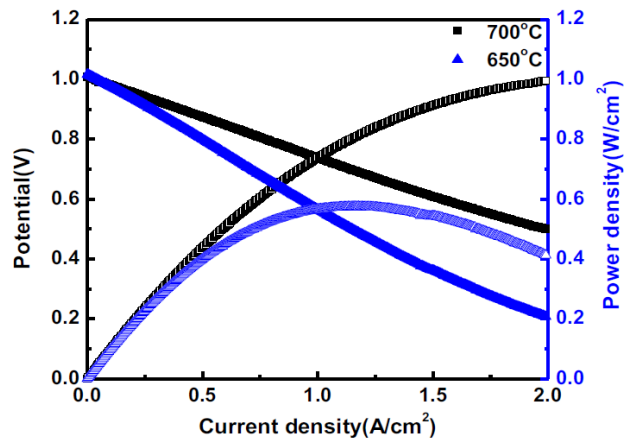


Figura 1.4 Curva de polarización de una celda Ni YSZ / ScSZ / ScSZ-BSCF, ánodo, electrolito y cátodo respectivamente.

2. Justificación

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente la energía química de un combustible y un oxidante en energía eléctrica. Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC por sus siglas en inglés) son capaces de alcanzar eficiencias por arriba del 70% cuando se acoplan a sistemas de ciclo combinado, lo que las convierte en un método de generación de energía eléctrica sustentable. Utilizan hidrógeno como combustible, sin embargo, también pueden usar hidrocarburos y carbón de una manera más eficiente que las máquinas de combustión interna; las cuales sólo alcanzan un 35% de eficiencia. Es importante mencionar que las celdas de combustible que existen en el mercado actual, deben operar a 1000°C para desempeñarse adecuadamente, esto da lugar a varias problemáticas; tales como un tiempo prolongado de arranque, fallas en la celda combustible, altos costos en producción y operación de la misma, entre otras, lo que

por supuesto no permite que esta tecnología sea competitiva con la generación de energía basada en combustibles fósiles. Con la intención de reducir la temperatura de funcionamiento, se decidió estudiar materiales con mejores propiedades a bajas temperaturas, así como también reducir el espesor del electrolito para de esta forma reducir las pérdidas por resistencia eléctrica características del mismo.

3. Hipótesis

Es posible estabilizar la estructura cúbica del Bi_2O_3 a una concentración de Er menor al 17.5%, y a su vez este, podrá ser usado para depositar electrolitos en celdas de combustible de óxido sólido por la técnica de erosión catódica.

4. Objetivos de la tesis

4.1 Objetivo general

Producir el nuevo ánodo NiCu-GDC y el nuevo cátodo BSCNF, y usarlo en celdas IT-SOFC soportadas por el ánodo y encapsular el compuesto ESB para usarlo como electrolito en una celda LT-SOFC fabricada con el nuevo ánodo NiCu-GDC y el nuevo cátodo BSCNF.

4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar los polvos del NiCu-GDC, BSCNF, GDC y ESB (dopado Er) y caracterizarlos.

- Producir cintas cerámicas de los ánodos propuestos, mediante la técnica de tape casting.
- Ensamblar las celdas de combustible.
- Estudiar las propiedades de los materiales usados en las celdas.

5. Metodología experimental

5.1 Ánodo de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} - \text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$.

Nanopartículas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ tipo perovskita fueron sintetizadas por el método sol gel. Primeramente, la ruta química consistió en disolver nitrato de estroncio (II) anhidro (0.282g; 99.7%) en H_2O (19ml) y ácido cítrico (19ml; 10% wt) a 65°C durante 1h usando una parrilla con agitación magnética (150 rpm) y manteniendo la solución cubierta con un vidrio de reloj. Después, en otro vaso de precipitados se disolvieron nitrato de lantano (III) hexahidratado (1.346g; 99.9%), nitrato de cromo (III) nonahidratado (0.720g; 98.5%), y nitrato de manganeso (II) tetrahidratado (0.669g; 99.88%) en 200ml de H_2O usando las mismas condiciones. Después de eso, ambas soluciones fueron mezcladas y agitadas a 65°C por una hora más. Finalmente, etilenglicol (62ml; 99.9%) fue agregado a la solución manteniendo las mismas condiciones por dos horas. El vaso de precipitados fue descubierto para comenzar el proceso de secado y formación del gel, el cual fue secado a 200°C por 1 h. La siguiente expresión fue utilizada para determinar la estequiometría de la solución sólida (ecuación 1):

$$W = \frac{F_i * PM * X_i \% mol}{\text{pureza del reactivo}} \quad \text{ec. 1)}$$

Donde: W es el peso de la sal del elemento.

PM es el peso molecular del compuesto a sintetizar.

X es la fracción del elemento en el compuesto.

F es el número de moles del compuesto y se calcula de la siguiente manera:

$$F = \frac{\text{gramos del compuesto a obtener}}{\text{Peso molecular del compuesto}}$$

Un experimento de difracción dinámica in-situ desde 400°C hasta 800°C fue conducido al gel seco, manteniendo una rampa de calentamiento de 5°C/min. Los experimentos fueron conducidos en un difractor PANalytical Xpert PRO, con una radiación monocromática $K\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$). Un elemento de calentamiento de Pt-Rh 10% fue utilizado, y los tratamientos isotérmicos fueron realizados en un reactor con una zona reactiva de $2 \times 1 \text{ cm}^2$. En este caso, los patrones DRX fueron adquiridos cada 50°C hasta que se alcanzó la máxima temperatura, empleando un tiempo de barrido de 20min a cada temperatura. Para poder estudiar la nucleación de la fase, así como la cinética de transformación para la perovskita $R\bar{3}c$, se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos x resueltos en el tiempo (TRXRD) a 980, 985, 990, 1000°C manteniendo un flujo de aire constante de 200sccm. Los patrones DRX fueron medidos de 20 a 80° 2 θ usando un detector X-Celerator, para de esta manera poder recolectar varios patrones cada 20 min hasta que la reacción de nucleación y crecimiento fue completada. Se empleó ajuste Rietveld a todos los patrones para cuantificar la fracción transformada en función del tiempo. Para estudiar la reacción química de la perovskita con los cationes Cu^{2+} y Ni^{2+} , una mezcla de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} - \text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ 1:10.726 M molar fue preparada. Se disolvieron nitrato de níquel (II)

hexahidratada(1.165g, 99.9%) y nitrato de cobre (II) hemipentahidratada (2.764g, 98.8%) en un vaso de precipitados con agua desionizada (204ml) y etilenglicol (67ml) a 65°C por 1 h en una parrilla con agitación magnética. Las partículas de LSCM preparadas en el primer paso fueron agregadas a la solución para impregnarlas con los cationes Cu^{2+} y Ni^{2+} . La solución se mantuvo a las mismas condiciones por otra hora, para después destaparse hasta completar el secado.

La transformación cristalina de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{-CuONiO}$ a $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{-Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ se realizó a 135, 150, 175, 200 y 250°C para las nanopartículas de Cu, y 250, 263, 275, 285 y 300°C para las nanopartículas de Ni usando un flujo de hidrogeno de 200sccm durante todo el proceso de reducción.

Por último, las modificaciones morfológicas y de estructura cristalina fueron estudiadas usando microscopia electrónica de alta resolución, en un equipo JEM-2200FS (JEOL), equipado con un cañón de emisión de campo (FEG) y un filtro de energía (omega), operado a un voltaje de aceleración de 200kV. El software DigitalMicrograph de Gatan se empleó para analizar las imágenes. El estudio de espectroscopia Raman sobre las fases de la perovskita y post-perovskita se realizó en un micro-Raman LabRam HR VIS-633.

5.2 Electrolito de ESB

Nanopartículas de Bi_2O_3 dopado con erbio ($(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$; $x = 0.1, 0.13, 0.15, 0.2$) fueron sintetizadas mediante el método sol-gel con una ruta modificada de Pechini. Para sintetizar estas composiciones, cantidades estequiométricas de nitrato de Erblio (III) pentahidratado $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sigma aldrich 99,9% pureza) y nitrato de bismuto (III) pentahidrato $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sigma aldrich 99,99% de pureza), se disolvieron en etilenglicol durante 2 h, en una proporción de aproximadamente 55 ml de etilenglicol por mol de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$

(ESB) en un vaso de precipitados permanentemente tapado. Mediante el uso un baño térmico durante todo el proceso, la temperatura y agitación magnética se mantuvieron constantes a 67 ° C y 100 RPM respectivamente. Después de disolver todos los reactivos, el vaso de precipitados se destapó para permitir el secado de la solución (misma temperatura y agitación magnética constante durante 24 h), lo que lleva a la formación de gel (una resina rosa). A fin de obtener la fase cúbica, el gel se calcinó a 160 °C durante 30 min y se transfirió a un crisol de alúmina para el tratamiento térmico final a 750 ° C durante 1 h. Se realizó un análisis cualitativo XRD de 20-60 2 θ en un difractómetro advance Bruker D8 para cada muestra sintetizada. Una caracterización cristalográfica adicional fue llevada a cabo en un microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo JEM 2200FS. La morfología y la distribución del tamaño de grano de las muestras fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido Hitachi modelo SU3500. Finalmente se midió el promedio estadístico del tamaño de los granos usando el software comercial IMAGE en un total de 200 granos medidos por muestra.

Es bien conocido que cuando el óxido de bismuto estabilizado con erbio (ESB) en fase cúbica, puede transformar su forma cristalina en tetragonal u ortorrómbica después de que se calienta alrededor de 650 °C durante períodos prolongados¹⁰³. Por lo tanto, para estudiar la estabilidad de la estructura cristalográfica cúbica en las muestras sintetizadas por un método de sol-gel modificado, pellets con estructura cúbica (composiciones $x = 0.13, 0.15$ y 0.2) se prensaron uniaxialmente y se sinterizaron a 850 ° C durante 3 h, luego las muestras se recocieron a 650 °C durante 72 h en atmósfera de aire. Además, mediante el uso de un difractómetro de rayos x PANalytical XPert'PRO equipado con radiación monocromática Cu K α (1.5405Å), se analizó la estabilización de la estructura cristalina a alta temperatura de la composición $x=0.1$ (concentración más baja de Er³⁺), en una cámara de

alta temperatura con geometría Bragg-Brentano. Con el objeto de determinar la temperatura de transformación de fase, se tomaron varios difractogramas adquiridos utilizando el modo de difracción de rayos x resuelta en el tiempo (TRXRD), desde temperatura ambiente hasta 680 °C en atmósfera de aire. Cada patrón TRXRD se ajustó por el método de Rietveld usando la función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt para ajustar las reflexiones *hkl*. Mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se midió la conductividad eléctrica a las cuatro muestras con diferente estequiometría utilizando la metodología de dos electrodos. Las pastillas de cerámica utilizadas en este análisis se pintaron en ambos lados con Pt (Heraeus, EE. UU.), para formar los electrodos. Las muestras se cargaron en un reactor de cuarzo unido a un horno tubular vertical. La temperatura se aumentó hasta 800 °C a 5 °C por minuto, manteniendo la muestra a alta temperatura durante 1 h para estabilizar la temperatura, después de este período de tiempo, las mediciones de EIS se tomaron de 800 a 680 °C con intervalos de 40 °C. Cada etapa de temperatura se mantuvo 40 minutos antes de la medición eléctrica, y tomando cada medida usando una tasa de enfriamiento de 2 °C por minuto. Los espectros de impedancia se obtuvieron utilizando un potenciostato / galvanostato AutoLab PGSTAT18N en condición de voltaje de circuito abierto (OCV), usando un rango de frecuencia de 1 MHz - 0.01 Hz y una amplitud de 50mV bajo atmósfera de aire. Los resultados de la impedancia se analizaron utilizando el software Z View.

5.3 Conformado de las celdas de combustible de óxido sólido

5.3.1 Fabricación de las cintas cerámicas para ánodo

Para producir las cintas cerámicas de $Gd_{0.3}Ce_{0.7}O_{1.95}-Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ (GDC- $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$) se debió sintetizar el material que se utilizará para la fabricación de los electrolitos, está se llevó a cabo mediante la técnica de sol-gel, en específico el método Pechini, por lo que primero se sintetizó la GDC. Para calcular la cantidad de sales de cerio y gadolinio ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ respectivamente) que se usaron y así obtener la composición indicada se utilizó la formula antes mencionada (eq.1). Una vez calculado la cantidad de sales a utilizar, éstas se disolvieron en agua a $65^\circ C$ en una parrilla, con agitación magnética constante durante 1 hora, en una relación de 23ml de H_2O por cada 0.15gr de material a sintetizar. Después se agregó 0.6ml etilenglicol por cada 0.15gr de material y se agitó durante 2 horas para lograr compuestos orgánicos de los cationes deseados (Ce y Gd); posteriormente se dejó secar sin agitación hasta la formación del gel, alrededor de 24 horas, manteniendo todo el proceso a $65^\circ C$, con una posterior calcinación a $800^\circ C$ por 1h para la formación de la fase. Después la GDC fue impregnada con una solución de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ para alcanzar una composición de 55% en peso de $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ y 45% de $Gd_{0.3}Ce_{0.7}O_{1.95}$, la cual se produjo disolviendo estas sales en 19ml de H_2O por cada 0.15gr de $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$, a $65^\circ C$ por 1h, luego agregando 0.4ml de etilenglicol y continuar con la temperatura agitación por 2h, para después agregar los polvos de GDC fabricados con anterioridad, y continuar con el secado y formación del gel. Este gel se calcinó a $750^\circ C$ para obtener los polvos utilizados en la fabricación de las cintas cerámicas. Se han llevado a

cabo varios experimentos para encontrar la composición idónea y el tratamiento térmico adecuado para obtener un microestructura porosa y homogénea en las cintas de GDC-Ni_{0.5}Cu_{0.5}, como ya se mencionó antes en esta investigación se usaron reactivos que ya han sido ocupados [40]. La tabla 5.1 muestra los componentes y las cantidades usadas en este trabajo.

Componente de la barbotina	Función	Cantidad
NiCu-GDC	Polvos del ánodo	2 gr
H ₂ O	Solvente	5.2 ml
PAA	Dispersante	0.2181 gr
PVA 80% hidrolizado	Ligante	0.3272 gr
PEG (Polietilenglicol)	Plastificante	0.2 ml
2,4,7,9-tetrametil-5-decino-etoxilato de 4,7-diol	Surfactante	0.0145 gr
Octanol	Anti espumante	0.1 ml
Glicerol	Anti adhesivo	0.1 ml

Tabla 5.1 Componentes usados en la fabricación de las cintas cerámicas.

Se probaron tres metodologías para el mezclado de las barbotinas. En la primera los polvos cerámicos fueron mezclados en molino de bolas junto con el dispersante (PAA) y parte del solvente (H₂O) por 24h, después la barbotina se molió por segunda vez durante 24h, agregando PVA (alcohol polivinílico) como agente ligante, PEG (poli etilenglicol) como plastificante, el 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-etoxilato de 4,7-diol, y finalmente el octanol se utilizó como agente anti espumante y glicerol como anti-adhesivo.

Cabe mencionar que el PVA se disolvió en agua destilada con agitación magnética durante 12 horas para asegurar su completa integración al agua. Además se ajustó el pH entre 9 y 10 con una pequeña cantidad de hidróxido de amonio desde la primera molienda.

El siguiente procedimiento es muy similar y también se mezclaron los componentes en el mismo molino de bolas, pero en este caso el PVA se disolvió con el total del solvente y se molió durante 24 hrs con el dispersante y el anti espumante, y posteriormente molido una vez más agregando el plastificante y el surfactante.

El tercer procedimiento que se probó es utilizar un molino SPEX Sample preparation modelo mixer mill 8000M, en el cual se agregaron todos los componentes y se mezclaron por 30 min, en un recipiente de teflón debido a que este material contribuye poco en la contaminación de los polvos de GDC-Ni_{0.5}Cu_{0.5}, gracias a que no posee carga inorgánica. La razón de utilizar el molino SPEX es el de introducir de manera efectiva la solución de PVA entre las partículas del polvo de GDC-Ni_{0.5}Cu_{0.5}. No obstante se modificó la composición de la barbotina la tabla 5.2 muestra la composición utilizada en este método.

Componente de la barbotina	Función	Cantidad
NiCu GDC	Polvos del ánodo	3 gr
H ₂ O	Solvente	5 ml
PAA	Dispersante	0.28 gr
PVA 80% hidrolizado	Ligante	0.3272 gr
PEG (Polietilenglicol)	Plastificante	0.2 ml
2,4,7,9-tetrametil-5-decino-etoxilato de 4,7-diol	Surfactante	0.0375 gr

Octanol	Anti espumante	0.1 ml
Glicerol	Anti adhesivo	No se usó

Tabla 5.2 Composición de la barbotina usada en el molino SPEX.

Para la deposición de las cintas cerámicas se usó una máquina AFA-III automatic thick film coater de la corporación MTI que utiliza la técnica de “cuchilla de doctor” para fabricar las cintas cerámicas de diferentes espesores, en este trabajo se buscó un espesor de la cinta ya sinterizada cercano a 0.4 mm con una velocidad de recorrido de la cuchilla de 17mm/s. Se probaron sustratos de aluminio y de películas de poliestireno para producción de las cintas; el sustrato debe poder ser flexible y a su vez no permitir que la barbotina se adhiera excesivamente, pues esto dificultaría la extracción de las cintas en verde para su posterior sinterización.

El secado de la barbotina para dar lugar a las cintas en verde, debe hacerse con cuidado debido a que un secado demasiado rápido o lento puede conllevar a torsiones y contracciones desiguales en la cinta, que afectarían la formación de la cinta y su acabado final. Se probó tanto el secado a temperatura ambiente como a una temperatura superior a 60°C; siendo el primero el más adecuado.

Para obtener los ánodos porosos que servirán como soporte de la celda se deben eliminar todos los componentes orgánicos de la cinta en verde, realizando un tratamiento térmico a elevadas temperaturas, no obstante este es un paso delicado en la fabricación de cintas cerámicas, pues un tratamiento acelerado puede causar fracturas o deformación en la lámina final; por esta razón, se realizó un estudio de TGA y DSC para tener mejor entendimiento del proceso de calcinación de las cintas y evaporación de los solventes; con

esta información se realizó un tratamiento térmico adecuado para la eliminación de los orgánicos. En este estudio los tratamientos térmicos se realizaron en un horno convencional controlando las rampas de calentamiento y enfriamiento.

Para evitar que la porosidad inherente del ánodo provoque discontinuidades en el electrolito, se depositó por la técnica de screen printing, una capa compuesta por 50% en peso del electrolito de GDC y el restante 50% del ánodo antes del sinterizado, utilizando terpineol como vehículo para hacer una pasta de ánodo-electrolito, con una relación cerámico/terpineol cercana a 1:1. Esta capa tiene como objetivo cubrir la porosidad del ánodo y disminuir la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica, del ánodo y electrolito.

En la figura 5.1 se muestra el tratamiento de sinterización utilizado para las cintas cerámicas de este trabajo.

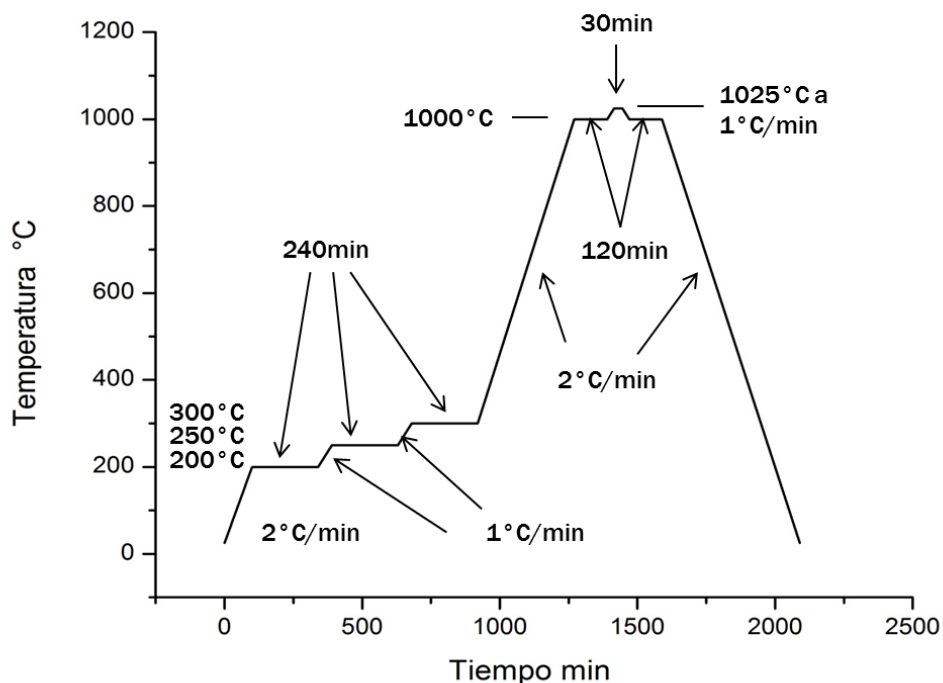


Figura 5.1 Tratamiento de sinterización utilizado para las cintas de GDC-Ni_{0,5}Cu_{0,5}.

5.3.2 Fabricación de los electrolitos por erosión catódica

Para depositar los electrolitos de 13ESB y 10GDC ($Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$) mediante erosión catódica, se sintetizaron nanopartículas de estos materiales como se ha descrito en secciones anteriores. Se conformaron blancos mediante compactado y sinterización usando el proceso de cerámica convencional para su uso en el magnetron sputtering; primero se molieron los polvos cerámicos en mortero de ágata; 5gr para el GDC y 7gr para el ESB, durante 30 min, agregando 20 gotas de una solución de 5% de PVA en agua, después se prensaron aproximadamente a 50 Mpa en una prensa uniaxial en un empastillador de 28mm de diámetro. Se sinterizaron los cerámicos en verde hasta alcanzar máxima densificación. Cabe mencionar que cada material requiere de diferente temperatura y tiempo para obtener un cuerpo sinterizado adecuado, el blanco de GDC fue sinterizado a 1400°C por 2h y el blanco de 13ESB fue tratado a 850°C por 3h. Para la producción de películas delgadas de 10GDC y 13ESB se probaron diferentes condiciones y se comenzó con la deposición en vidrio. También se hicieron pruebas a 900°C 3h para obtener discos densos de ESB, es importante mencionar que se usó una cama de alúmina debido a que esta no reacciona con el Bi_2O_3 a alta temperatura.

Película	Potencia W	Gases cm ³ /min	Temp. °C	T min	Sustrato
10 GDC 01	30	Ar: 20	25	30	Vidrio
13 ESB 01	30	Ar:14, O ₂ : 6	25	30	Vidrio
13 ESB 02	30	Ar:14, O ₂ : 6	350	30	Vidrio

Tabla 5.3 Parámetros de las primeras películas que se depositaron.

En la tabla anterior se muestran las condiciones en las que se depositaron las primeras películas de 10GDC y 13ESB. Cabe mencionar que la película de GDC resultó cristalina y con la fase deseada bajo las condiciones mencionadas en la tabla. Por otra parte la película de ESB no presentó una cristalinidad cuando se depositó a temperatura ambiente, y fue necesario depositarla a 350°C.

El electrolito de las celdas consistió en tres capas de 10GDC/13ESB/10GDC, en ese orden para lograr el encapsulado del ESB, las condiciones de atmosfera, potencia y temperatura de deposición fueron las de la tabla 5.3 con la excepción que se empleó un tiempo de depósito para cada capa. Estas se crecieron en los ánodos producidos por colada de cintas, ya antes descritos.

5.3.3 Deposición del cátodo de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$

Para el depósito de los cátodos (BSCNF) se usaron las sales de los cationes de interés, ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), se mezclaron el $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, agua destilada y EDTA en un recipiente a 65°C con agitación magnética constante, pasados 10min se agregó NH_4OH y después de 20min se agregó el resto de las sales $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; finalmente, al cabo de 10min se agregó ácido cítrico hasta alcanzar un pH de 6 manteniendo la agitación y temperatura por 1h, para continuar con el secado de la solución y formación del gel a 65°C sin agitación. Se trató el

gel a 250°C por 30min y se calcino a 1000°C durante 1h. Para depositar el cátodo los polvos resultantes fueron mezclados con polvos de 13ESB en una relación 50%-50% en peso para mejorar su actividad catalítica (aumentando la triple frontera de fase) con el electrolito de la celda; 0.5gr de los polvos obtenidos fueron mezclados con 2.5ml de terpineol y 0.15gr de etilcelulosa en una relación respectivamente para formar una solución que fue depositada por aerosol usando un flujo de argón de 20sccm Y aplicando capas hasta alcanzar un espesor cercano a 50µm una vez sinterizado a 800°C por 1h.

6. Resultados y discusión

6.1 Ánodo de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} - \text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$.

Los patrones dinámicos de rayos x in-situ en atmosfera de aire desde 400°C a 800°C revelaron los siguientes resultados: como se esperaba, las partículas de LSCM indicaron un carácter amorfo de temperatura ambiente hasta 400°C. La Fig. 6.1a, muestra el ajuste Rietveld del patrón experimental y el calculado de la muestra de LSCM a 650°C.

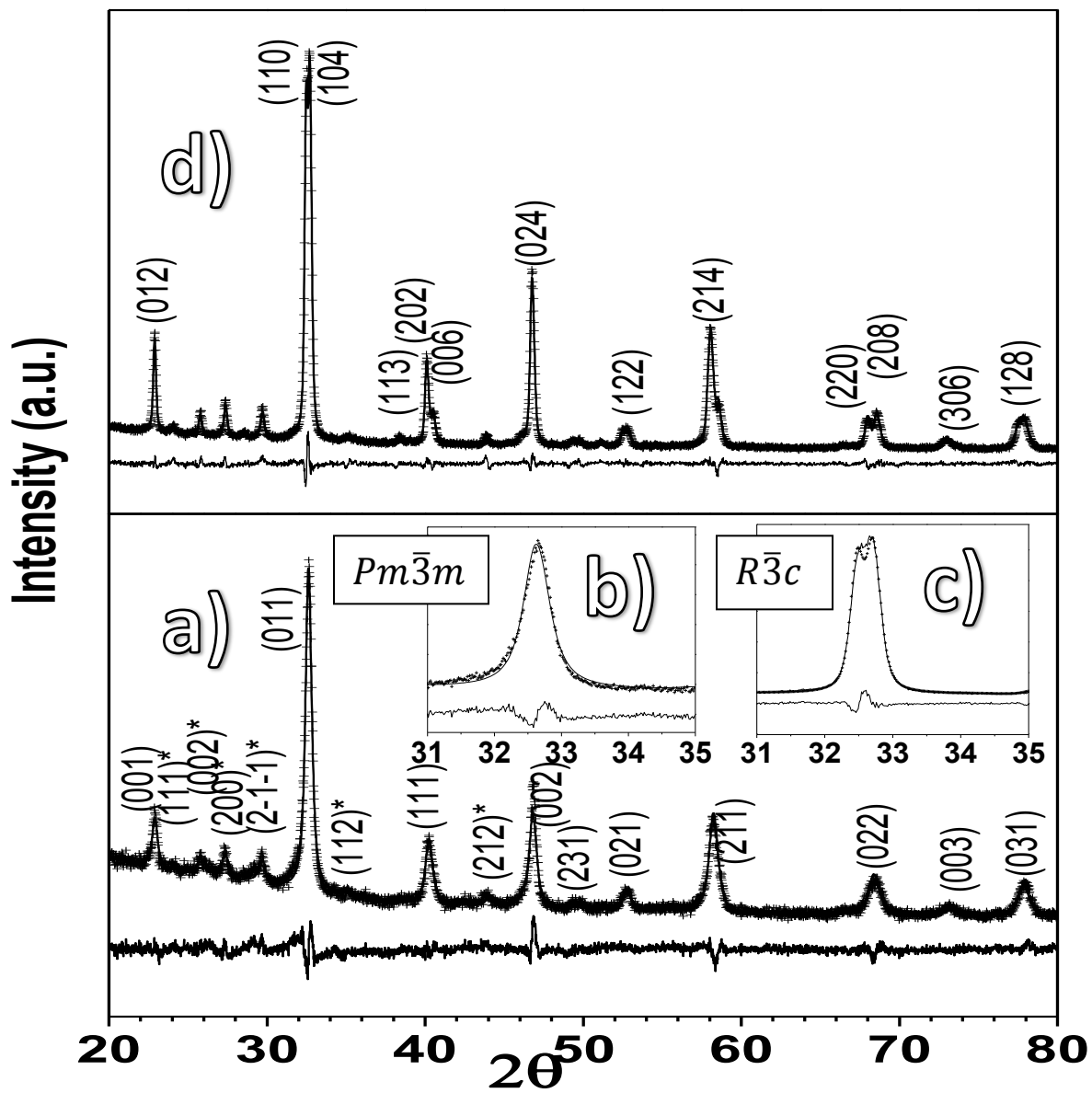


Figura 6.1 Ajuste Rietveld del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ a 650°C (simetría $Pm\bar{3}m$) y a 750°C (simetría $R\bar{3}c$).

Los patrones de rayos x exhiben la coexistencia de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ cúbica y SrCrO_4 de estructura monoclinica (*hkl* mostrado con un * en la patrón). Los parámetros del refinamiento fueron obtenidos usando una simetría cúbica $Pm\bar{3}m$ (#221) y una monoclinica $P2_1/n$ (#14); así, los patrones se ajustaron hasta alcanzar un valor de χ^2 mínimo. Los parámetros de la celda unitaria resultaron ser: $a = 3.8776(6)$ Å, para la estructura cúbica, y $a = 6.7803(1)$; $b = 7.3809(2)$; $c = 7.1199(1)$ Å, y $\beta = 103.9(3)$ para la estructura monoclinica (se alcanzó una buena $\chi^2 = 1.4$). Estos datos están en común acuerdo con la ficha de rayos x JCPDS #01-76-6867 y #01-35-0743 para las estructuras cúbica y monoclinica respectivamente. Los valores de la cantidad de fase obtenidos del refinamiento resultaron ser 74.1(1)% y 25.9(1)% para la fase cúbica y monoclinica respectivamente; es así como, su tamaño de cristal de 26(1)nm para la fase cúbica y 14(1)nm para la monoclinica. También se encontró que ambas fases comienzan su nucleación a 600°C; sin embargo, cuando la temperatura se aumentó 50°C, la cantidad de la fase cúbica se incrementó rápidamente hasta 74.1(1)%, por lo tanto, la formación de la estructura cúbica actúa como una barrera de nucleación reduciendo la velocidad de nucleación de la estructura monoclinica [104]. La simetría del grupo espacial $Pm\bar{3}m$ ha sido obtenida por otros autores en atmosfera reductora con 5% H_2/Ar a 900°C [105]. Sin embargo, se ha encontrado en este estudio que también la fase SrCrO_4 pertenece o es parte intrínseca de su transformación, ya que esto lleva a una simetría estable $R\bar{3}c$. Recientes estudios de otros autores han demostrado que una solución solida de SrCrO_4 con 4 moléculas por celda unitaria, puede ser obtenida entre 750°C y 1050°C por el método de sol-gel [106]; no obstante, en la Fig.6.1a, se demuestra que es posible formar la simetría $P2_1/n$ a una temperatura menor (650°C) cuando los cationes La^{3+} y Mn^{3+} están presentes.

Por otra parte, cuando la temperatura es incrementada a 750°C, la solución sólida cúbica LSCM decrece su simetría de un grupo espacial primario $Pm\bar{3}m$ a un subgrupo romboédrico $R\bar{3}c$ (ver Fig. 6.1d). Aquí, de acuerdo con la relación de grupos espaciales (grupo-subgrupo) asociado con los sistemas de perovskitas que presentan inclinaciones del octaedro [107]; la alta simetría del grupo espacial $Pm\bar{3}m$ puede de manera directa disminuir su simetría a una $R\bar{3}c$ por una distorsión del octaedro BO_6 , en el cual de acuerdo con la notación Glazer [108], éste tiene iguales inclinaciones alrededor de sus tres ejes pseudo-cúbicos, con inclinaciones en las direcciones cristalográficas $[h00]$, $[0k0]$ y $[00l]$, las cuales son paralelas a los ejes x, y, y z respectivamente con una notación Glazer $a^-a^-a^-$. Observando el panel de la Fig 6.1a, es evidente su distorsión octaédrica; mientras la reflexión hkl del plano (011) a 650°C es una simple reflexión (ver inserto b), a 750°C esta reflexión se divide en las reflexiones cristalográficas (110) y (104), indicando alta distorsión en la red celda y por lo tanto disminución de su simetría (ver panel c). Todo lo anterior es consecuencia de la diferencia entre los radios iónicos del Cr^{3+} (0.615) y el Mn^{3+} (0.645) (átomos pequeños en el sitio B de la perovskita), y la temperatura, la cual induce esta transformación como resultado de las fuerzas interatómicas e inclinaciones octaédricas rígidas.

Estos hallazgos son consistentes con los resultados obtenidos en Raman, (ver Fig. 6.2), donde las altas energías del fonon se localizan en altas frecuencias, que de acuerdo a el análisis de factor de grupo [109], el espectro provee una estructura cristalina rombohedral con una simetría de grupo puntual D_{3d}^6 , confirmando que la transformación de fase se da de cúbica a rombohedral, como fue observado en DRX.

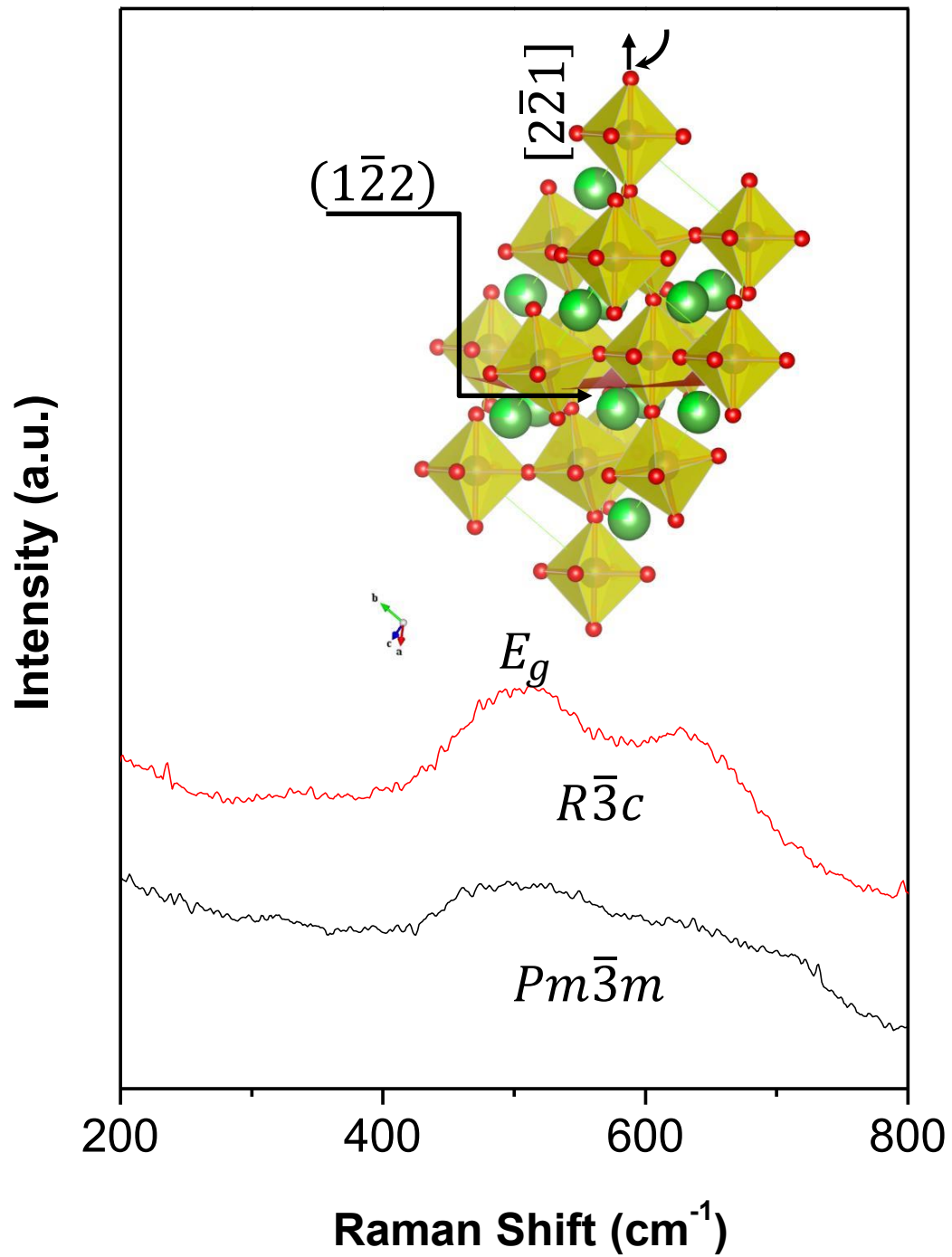


Fig. 6.2 Espectro Raman de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ a 650°C ($Pm\bar{3}m$) y a 980°C ($R\bar{3}c$).

Aquí el sistema de inclinación $a^-a^-a^-$ de la notación Glazer puede contener hasta treinta modos vibracionales como lo indica:

$$\Gamma(D_{3d}^9) = A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 4A_{2u} + 4E_g + 6E_u \quad 2)$$

No obstante, sólo cinco de ellos pueden ser modos de fonones activos Raman, como A_{1g} y $4E_g$. En el caso particular de este trabajo, sólo el modo de simetría $4E_g$ responsable de las vibraciones de flexión y anti-estiramiento del octaedro BO_6 fueron observados y son consistentes con los resultados obtenidos por otros autores en perovskitas con menor concentración de cationes de Cr^{3+} [110]. De acuerdo con la formula general de las perovskitas $LaMnO_3$, las bandas del fonón están ubicadas en 468 y 646 cm^{-1} [111]; sin embargo, en el $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.4}Mn_{0.6}O_{3-\delta}$ con la misma simetría de grupo puntual D_{3d}^6 , las mismas bandas están localizadas en 500 y 634 cm^{-1} lo cual obedece la proporción Cr^{3+}/Mn^{3+} en la solución sólida. También esto induce una distorsión J-T o deformación del octaedro de $Cr^{3+}/Mn^{3+}-O_6$ [112], disminuyendo así la simetría del grupo puntual de O_h^1 a D_{3d}^6 como consecuencia del esfuerzo necesario para mantener su estequiometría. En este caso, la distorsión octaédrica tiene lugar en la dirección cristalográfica $[2\bar{2}1]/(1\bar{2}2)$, como se ve en la Fig. 6.2.

De la teoría de grupos una perovskita cúbica ideal con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$ y un grupo puntual de simetría O_h^1 , no permite ningún modo de fonones activos Raman en su espectro vibracional de primer orden [113], y se debe principalmente a su naturaleza cúbica perfecta. Los Picos Raman ensanchados mostrados en la Fig. 6.2 son debidos a la perfecta simetría cúbica $Pm\bar{3}m$ de los cristales de LSCM a 650°C

Además, de los ajustes Rietveld de las nanopartículas perovskita LSCM, calcinadas a 750°C y mostrados en la Fig. 6.1d, los cristales de SrCrO₄ cuyas reflexiones *hkl* decrecen su ancho a la mitad del pico (FWHW), continúan presentes; por lo que se puede decir que sólo incrementan su tamaño de cristal. Los ajustes Rietveld sugieren que el tamaño de cristal de la fase SrCrO₄ incrementa a 49(1) nm, más de tres veces del dominio a 650°C y sin un cambio drástico en sus parámetros de red. Los parámetros de red romboédricas fueron: $a = 5.5111(1) \text{ \AA}$, y $c = 13.3445(1) \text{ \AA}$ para la simetría $R\bar{3}c$ y sus tamaño de cristal fue 70(1)nm. Finalmente, las fracciones refinadas de las estructuras monoclinica y romboédricas fueron 14.4(1)% y 85.6(1)% respetivamente. Por lo tanto, la simetría monoclinica tuvo baja velocidad de nucleación, ya que sólo disminuyó su concentración un 10%. Así, para comprender el mecanismo cinético de nucleación y crecimiento de la simetría $P2_1/n \rightarrow R\bar{3}c$, difracción de rayos x resuelta en el tiempo fue utilizada a 980, 985, 990, 995, 1000 y 1050°C. Como se esperaba, el perfil de la cinética de transformación de monoclinico a romboédrica sugiere un incremento de la velocidad de reacción, como resultado del incremento en la temperatura. La Fig. 6.3a muestra un ejemplo de difracción de rayos x resueltos en el tiempo de la transformación de estructura de monoclinica a romboédrica en condiciones isotérmicas a 880°C.

Analizando todos los perfiles de todas las temperaturas probadas, usando la teoría Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [114]; donde la transformación de la estructura cristalina es expresada en función de tiempo, de acuerdo con:

$$f(t) = -e^{-kt^n} \quad 3)$$

Donde k es la velocidad de reacción, el cual depende de la temperatura $k(T)$ y n es el orden de reacción. Además, calculando los parámetros de la velocidad de concentración $y(t)$ por ajuste Rietveld, donde la velocidad de la reacción puede ser determinada por [115]:

$$y_{\alpha}(t) = 1 - \frac{c_{\alpha}(t)}{c_{\alpha}(0)} \quad (4)$$

$$y_{\beta}(t) = 1 - \frac{c_{\beta}(t)}{c_{\beta}(0)} \quad (5)$$

Donde α y β son las fracciones consumidas y transformadas en función del tiempo respectivamente; los resultados demuestran que hay una relación directa entre el del plano $(002)_m$ y la velocidad de transformación, ya que primero desaparece esta reflexión, induciendo así su transformación cristalográfica. Por lo tanto, los cationes de Cr^{6+} y Sr^{2+} de los cristales de SrCrO_4 empacados en una coordinación tetraédrica y poliédrica respectivamente, cambian de una estructura monocita a perovskita (Fig. 6.3b) debido a un alto desorden dinámico, causando una transición romboédrica evidenciada por la evolución de $y_{\beta}(t)$ de la formación de las partículas de la nueva fase durante el crecimiento aleatorio de núcleos. Aquí, el contenido de oxígeno decrece un 25% para mantener su estequiometría; entonces, para llegar al balance, el cromo con una coordinación de 4 átomos de oxígeno y el estroncio con 8 átomos incrementan su estado de coordinación a 6 y 12 oxígenos respectivamente, incluyendo un grupo espacial centrocimétrico $R\bar{3}c$.

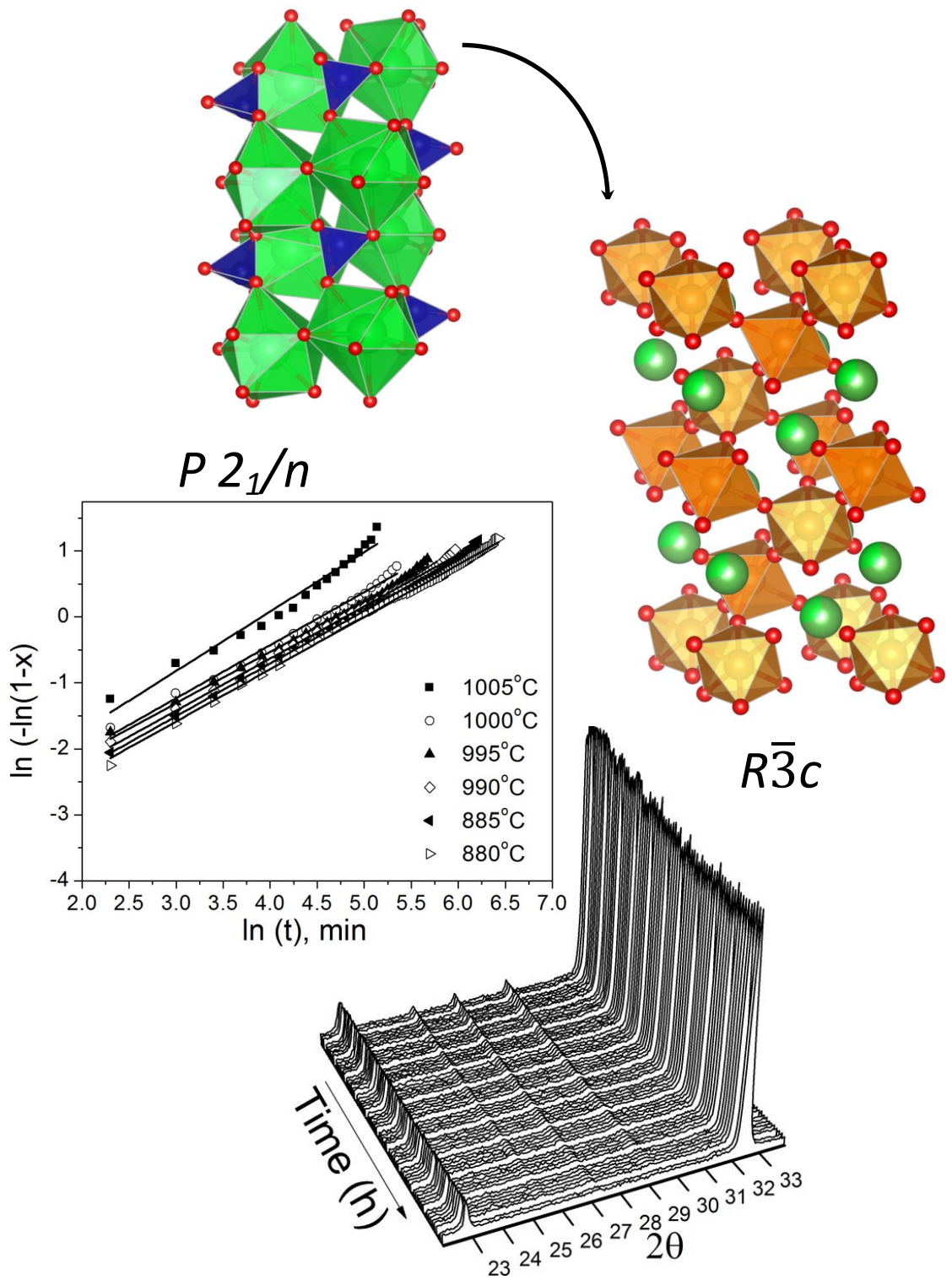


Fig. 6.3. Evolución de la perovskita de SrCrO_4 a $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$. La estructura fue dibujada con los datos extraídos del ajuste Rietveld.

Como se mencionó anteriormente, su transición es dinámica y no requiere de un tiempo de incubación. De acuerdo con el gráfico $\ln[-\ln(1-x)]$ contra $\ln(t)$, el comportamiento lineal indica una nucleación aleatoria y por lo tanto crecimiento isotrópico (ver Fig. 6.3c). El ajuste lineal de los datos da valores n de 0.8 a 0.91 (cercana a 1); por lo tanto, el orden de reacción indica que se lleva a cabo una transformación de primer orden. Cuando a partir de ésta información se obtiene un gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ energía de activación de 242 ± 12 kJ/mol es obtenida; esta energía es necesaria para la nucleación y crecimiento de cristales de LSCM de una simetría $P2_1/n \rightarrow R\bar{3}c$ a alta temperatura. Es evidente que más energía es necesaria (~ 18 KJ/mol) cuando está presente el catión Cr^{3+} en la solución sólida, ya que la entalpía de la solución sólida $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ es 224 kJ/mol [116], y como ha sido mencionado por otros autores que la energía de activación es esencialmente la entalpía de activación [117]. Otros trabajos indican que la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ induce la formación de una estructura monoclinica $P2_1/n$ [118]; de este estudio es claro que la fase SrCrO_4 también es obtenida, cuando la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ está presente.

Con la intención de comprobar lo antes mencionado, se realizó un análisis de HRTEM. Primero, la muestra fue inclinada para obtener un patrón de área selecta SAED a lo largo del eje del zona $[-001]$ (del grano), e indexada usando una perovskita con un grupo espacial $R\bar{3}c$, entonces el microscopio fue cambiado a modo imagen hasta que se alcanzó alta resolución, sin perder la posición de la muestra. La Fig. 6.4 muestra una imagen de campo oscuro del LSCM, el panel 5a), muestra la imagen de HRTEM, donde el plano (110) puede ser observado con una distancia interplanar de 2.73 \AA , lo cual es consistente con los resultados de análisis por Rietveld ($2.7449(1) \text{ \AA}$). El panel 4b) muestra la imagen simulada en el software Gatan DigitalMicrograph y VESTA (del ajuste Rietveld) usando esta

información. De forma similar, los cristales monoclinicos del SrCrO_4 fueron expuestos a las mismas condiciones, y como lo muestra la Fig. 6.5, la imagen de HRTEM del plano (200), el cual muestra una distancia interplanar de 3.30 \AA ($3.2908(1) \text{ \AA}$ del ajuste Ritviold).

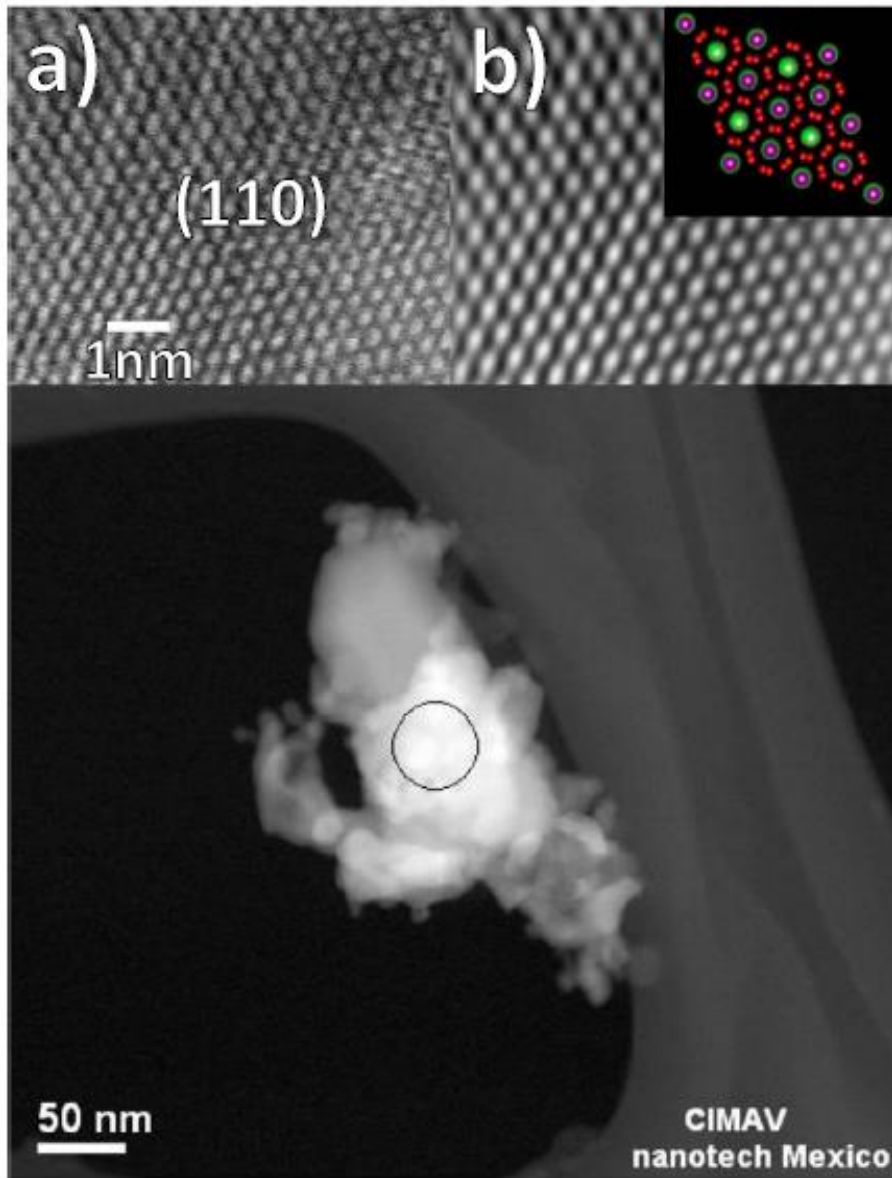


Fig. 6.4. Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) de la nanopartícula de LSCM orientada en la el eje de zona de la dirección [001].

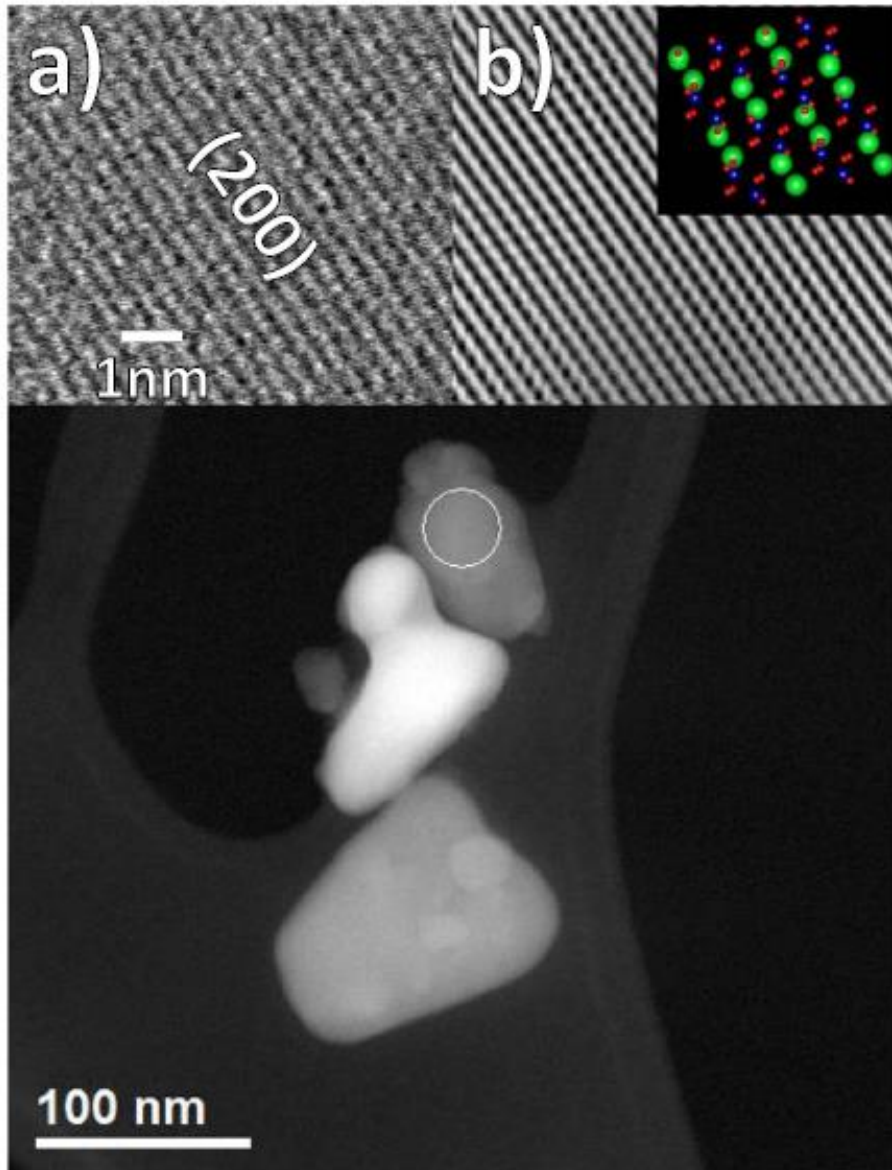


Fig. 6.5. Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) de la nanopartícula de SrCrO₄ orientada en la el eje de zona de la dirección [001].

La Fig. 6.6 muestra ejemplos de patrones de difracción de rayos x resueltos en el tiempo de la reducción y transformación de fase de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{-CuONiO}$ a $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{-Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ en flujo de hidrogeno. La isoterma para la reducción del CuO a 135°C (temperatura más baja) y se muestra en la Fig. 6.6a, como se puede observar en la figura, los DRX exhiben un comportamiento clásico de tiempo de incubación, ya que los patrones no presentan alteración durante un periodo de tiempo, y al cabo de este el proceso de reducción comienza.

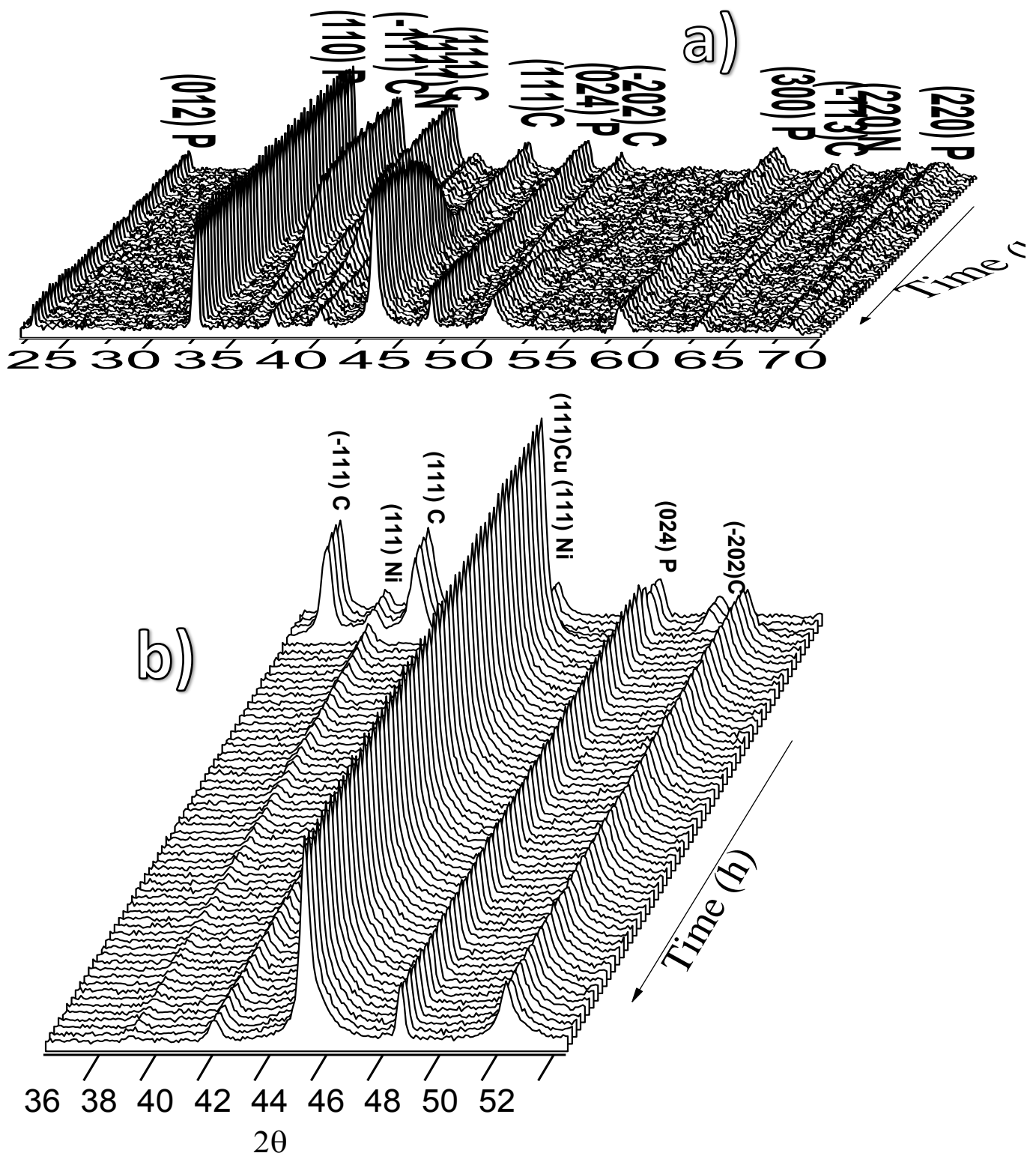


Fig. 6.6 Patrones de difracción de rayos x resueltos en el tiempo, de una isoterma de reducción; a) nanopartículas de CuO monoclínico a 135°C, y b) nanopartículas de NiO cúbico a 263°C.

La Fig. 6.7 muestra el comportamiento total durante el proceso de reducción a diferentes temperaturas. Aquí, el tiempo de incubación (Ψ), disminuye lentamente conforme se incrementa la temperatura de reducción (ver figura 6.7a y su panel). En contraste de la Fig. 6.6b, es claro que los cristales de NiO tienen un periodo de incubación más corto que los cristales de CuO, a una temperatura de reducción más baja (263°C), ya que los picos de difracción disminuyen después de un corto periodo de tiempo. A diferencia de los cristales de CuO, el comportamiento del periodo de incubación de los cristales de Ni disminuye abruptamente con la temperatura, alcanzado un tiempo mínimo entre 285 y 300°C (ver Fig. 6.8a y su panel).

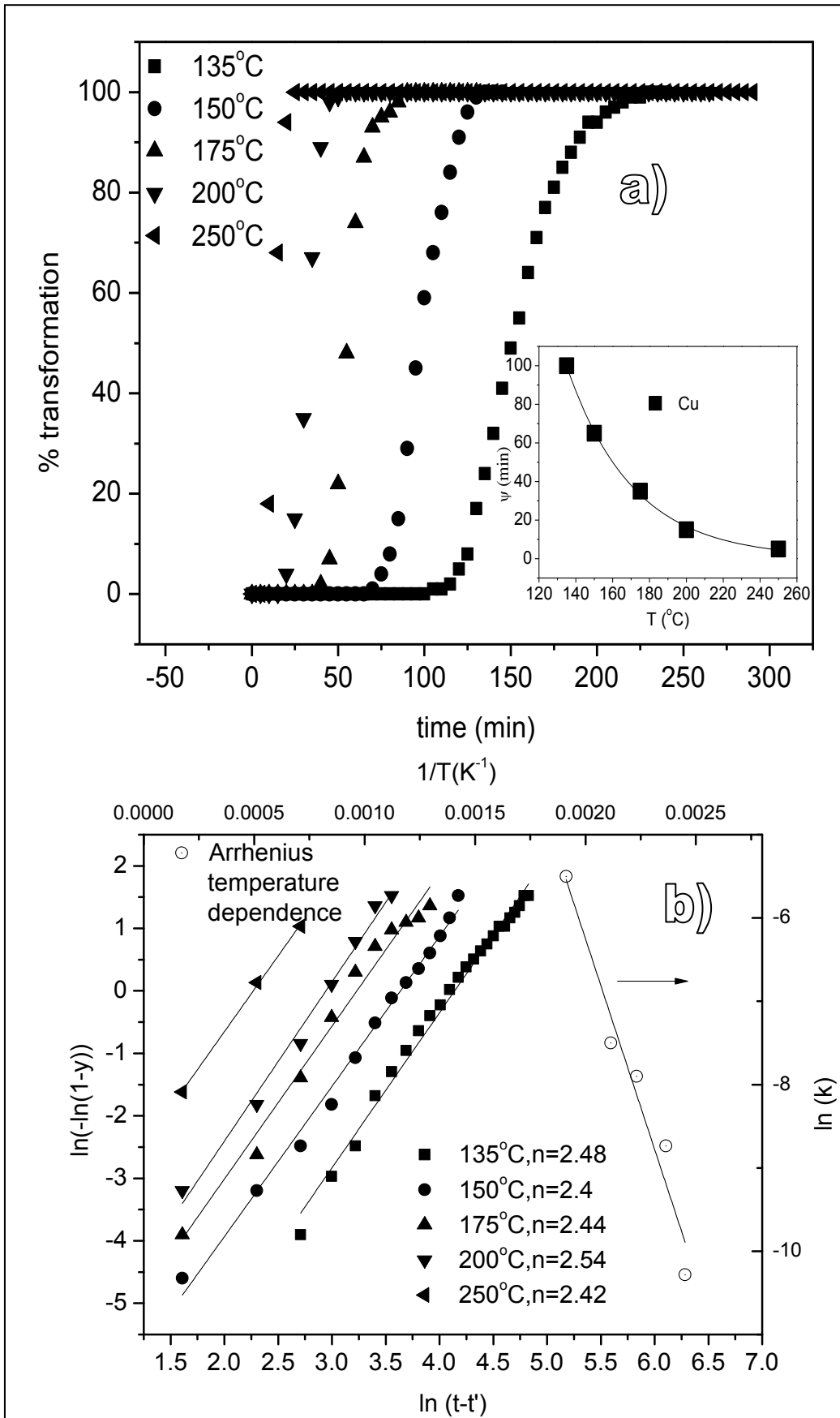


Fig. 6.7. a) Fracción cristalizada en función del tiempo $y(t)$ para nanopartículas de CuO.

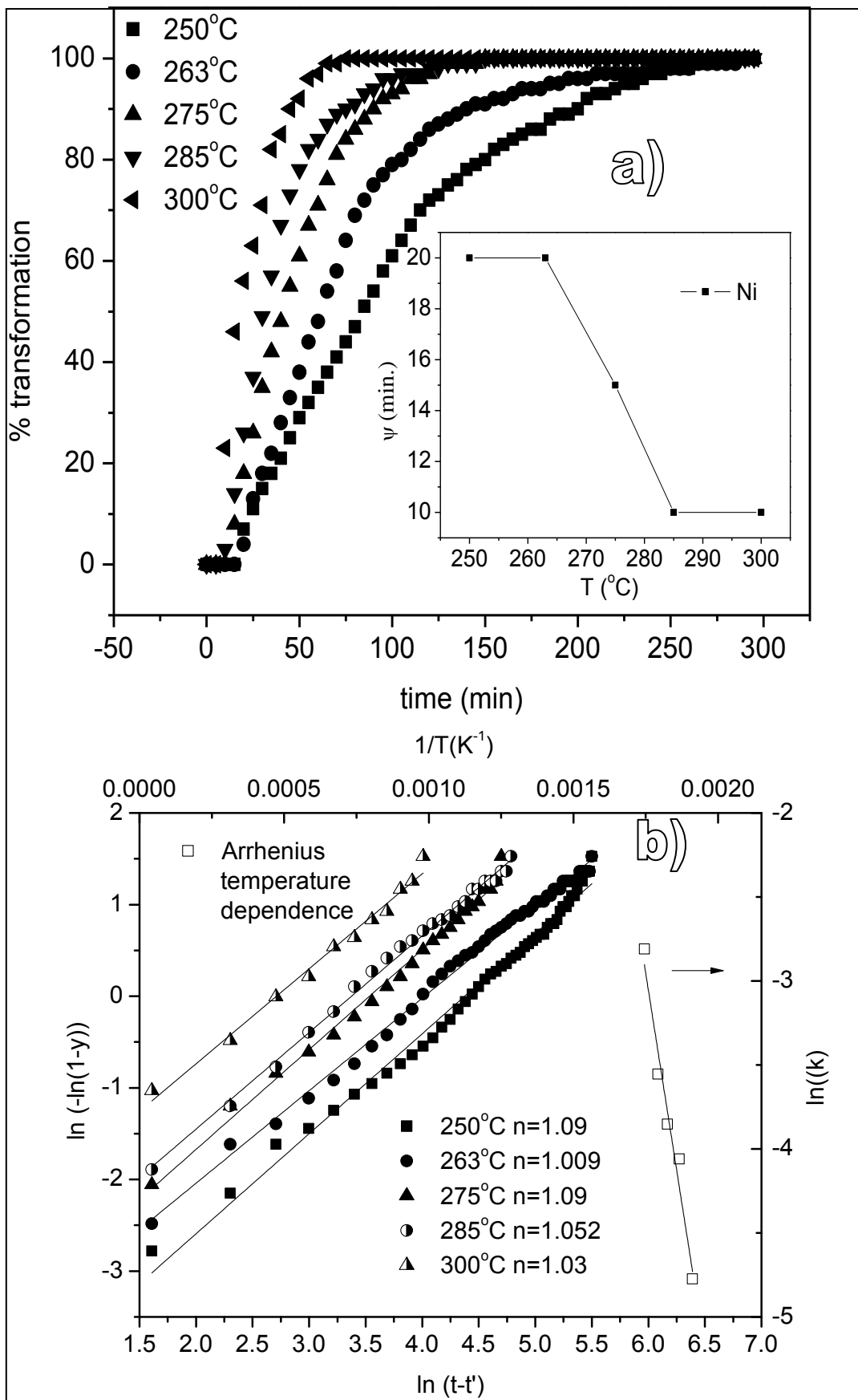


Fig. 6.8. a) Fracción cristalizada en función del tiempo $y(t)$ para nanopartículas de NiO

Es claro que, cuando la temperatura de reducción de las nanopartículas de NiO se incrementa a 150°C, no se presentan transformación cristalina; sin embargo, cuando la temperatura es incrementada a 250°C, los cristales de NiO y CuO empiezan sus procesos de incubación, después de 20 y 5 min respectivamente; por lo tanto, el límite de la razón de transformación Cu/Ni es cercano a $\frac{1}{4} t$; tiempo en el cual los cristales de Cu y Ni reducen su volumen cristalográfico a 44.86 Å y 44.21 Å por pérdida de oxígeno. No se observó ningún cambio significativo en el NiO de 150 a 200°C.

Como ya se mencionó anteriormente, la formación de cristales de SrCrO₄ no presenta tiempo de incubación, por el contrario, el Cu y el Ni si lo presentan. Por consiguiente, para evaluar la cinética de reacción de la reducción del Cu y Ni, la ecuación JMA cambia a:

$$f(t) = -e^{-k(t-\tau)^n} \quad (6)$$

Donde τ es el tiempo de incubación o tiempo crítico de formación de nucleación. Para todos casos, el tiempo del tratamiento térmico durante las isothermas fue menor a 100min; por lo tanto el tamaño de cristal no tuvo un crecimiento sustancial durante el periodo de incubación. El grafico de $\ln[-\ln(1-x)]$ contra $\ln(t-\tau)$ se puede observar en la Fig. 6.7b y 6.8a para el Cu y Ni respectivamente, en el cual ambos muestran una dependencia lineal. Basado en la ecuación modificada de JMA, las nanopartículas de CuO durante la reducción en flujo de hidrógeno están expuestas a una barrera de energética de 67 ± 1 kJ/mol para formar nanopartículas cúbicas de Cu, esto es 7 kJ/mol más alto que la energía necesaria para formar partículas de óxido de cobre [119]. Este incremento representa la obstrucción nanopartículas de cobre a la difusión del hidrógeno por nanopartículas de

LSCM. Como se puede ver en la Fig. 6.7b, esta energía de activación denota un orden de reacción de $n = 2.5$. En este caso, el valor fraccional de n en la reducción del Cu durante la cristalización en la simetría $Fm\bar{3}m$, puede ser atribuido al proceso de la cristalización en la superficie y en el bulto, en el cual puede ser un efecto del proceso seguido cuando cualquier fase crece [120]. Como se esperaba las nanopartículas de NiO tienen un comportamiento similar al presentado por el CuO; la energía de cristalización fue de 92 ± 1 kJ/mol, 2 kJ/mol más que los polvos de NiO [121]. Sin embargo, su reacción fue de primer orden, por lo tanto presenta una nucleación aleatoria y crecimiento e isotrópico. Estos valores bajos de energía de activación (E_a) indican que cuando las nanopartículas de Cu y Ni se agregan a la perovskita de LSCM (mejoran su actividad catalítica), no tienen un efecto significativo en la formación de fracturas estructurales, ya que tienen una baja E_a (por debajo de 300°C); por lo que se concluye que no afectarán en el arranque de la celda.

Recapitulando, se han estudiado transformaciones isocinéticas desde temperatura ambiente a alta temperatura de la perovskita-cermet de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} - \text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$. Nuestros descubrimientos indican que, hay una coexistencia de las fases de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ cúbica y SrCrO_4 monoclinica a 650°C en atmosfera de oxígeno. Estos resultados concuerdan con la relación grupo-subgrupo, donde la estructura cúbica es el padre; por lo tanto, cuando un material LSCM con simetría romboédrica es calentado a alta temperatura en una atmosfera de hidrogeno, esta vuelve a su estructura cúbica. Se obtuvo una distorsión octaédrica y una reducción en la simetría de $\text{Pm}\bar{3}m$ a un grupo espacial $\text{R}\bar{3}c$ a 750°C para las nanopartículas de LSCM, y esto es consistente con los resultados de Raman y el ajuste Rietveld, donde la distorsión octaédrica ocurre en la dirección cristalográfica $[2-21]$ perpendicular al plano atómico $(1-22)$. Como ya se mencionó antes, esta reacción ocurre rápido; sin embargo, la reacción del SrCrO_4

monoclínico ocurre lento y a una alta temperatura. Una energía de 242 ± 12 kJ/mol es necesaria para empezar y completar la cristalización de la fase de la perovskita, lo cual fue confirmado por Rietveld.

Las nanopartículas de CuO tienen el tiempo de incubación más largo y una velocidad lenta de reducción mientras la temperatura se incrementa; por el contrario, tienen un tiempo de incubación más corto, pero un incremento abrupto en la velocidad de reducción. Basados en estas observaciones, una proporción de transformación $\frac{1}{4}$ t es necesaria para empezar su transformación cristalográfica. En el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} - \text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ es necesaria más energía (7 kJ/mol) para empezar la reducción del cobre debido a la presencia de nanopartículas de LSCM. Por otra parte, para las nanopartículas de níquel se requiere una energía de 92 kJ/mol para su reducción.

6.2 Electrolito de ESB

Cualitativamente, los patrones de XRD en todo el rango de composiciones no presentaron fases secundarias. Sin embargo, el análisis de difracción de rayos x mostró un cambio notorio en las reflexiones hkl a 32.3° , 41° , y $55^\circ 2\theta$, cuando la concentración de cationes de Er^{3+} se disminuyó hasta 10% en la solución sólida de Bi_2O_3 . Aquí, cada pico individual se convierte en un doblete hkl , por lo que se puede hablar de una reducción en la simetría. Como se esperaba, las concentraciones de 13, 15 y 20% de Er muestran un corrimiento de las reflexiones hkl a la derecha del patrón de XRD debido al aumento sistemático del catión Er^{3+} (1.04 Å), el cual es más pequeño que el Bi^{3+} (1.17 Å) coordinado por cuatro átomos de oxígeno en una simetría cúbica perfecta. Para obtener información más completa sobre la estructura cristalina, un análisis de refinamiento Rietveld se aplicó a todas las soluciones

sólidas, donde una función modificada de Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt fue aplicada para ajustar todos los picos hkl de los patrones de XRD. El refinamiento Rietveld de las electrocerámicas $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{1.5}$ ($x = 0.1, 0.13, 0.15, 0.2$) a temperatura ambiente se muestran en la Figura 6.9, en la cual observan los patrones experimentales y calculados de XRD, así como la diferencia entre ellos.

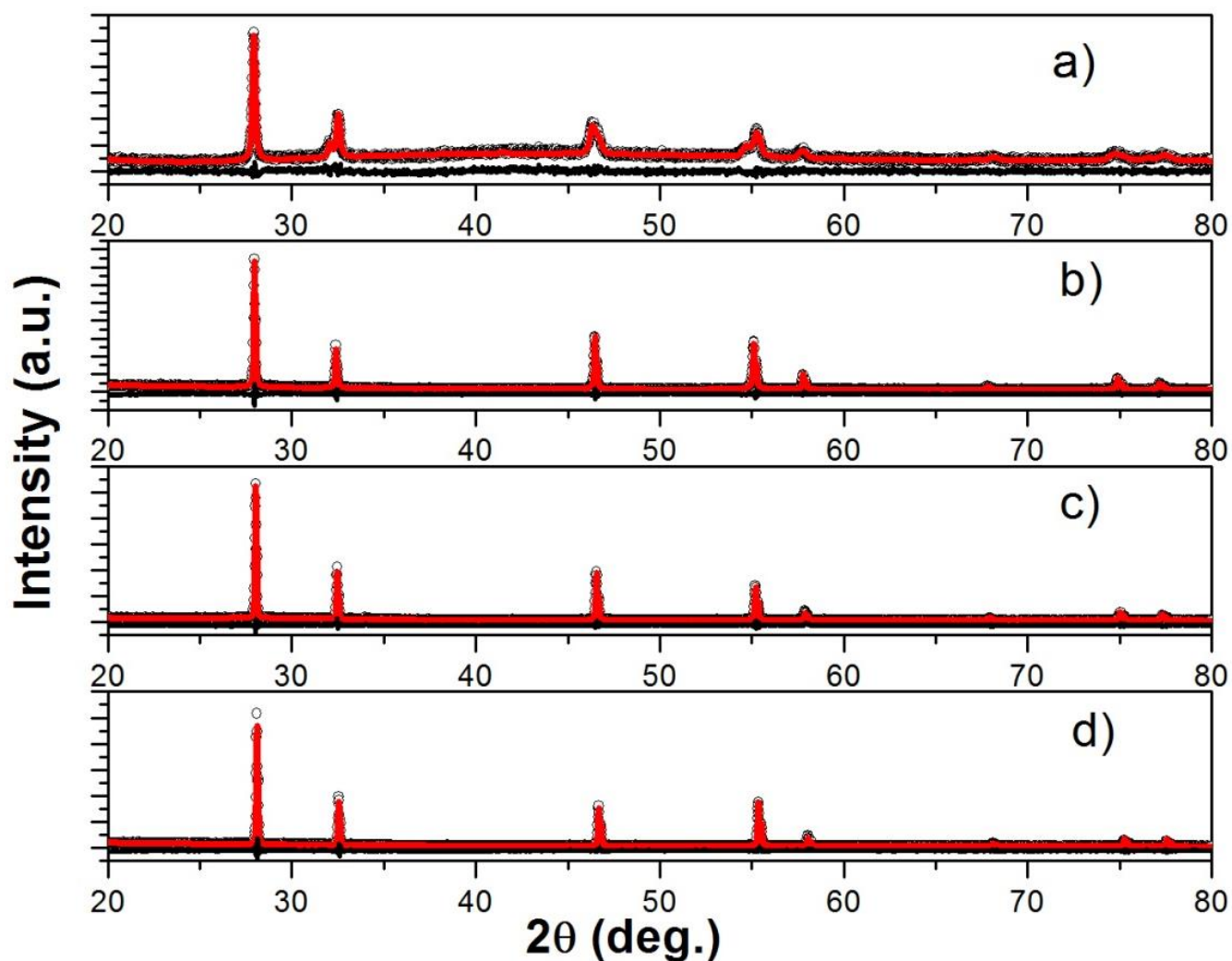


Figura 6.9 Ajuste Rietveld de las electrocerámicas $\text{Er}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_{1.5}$; (a) $x = 0.1$, (b) $x = 0.13$, (c) $x = 0.15$, (d) $x = 0.20$ después de un proceso de recocido a 780°C durante 1 h.

Se alcanzó un buen grado de ajuste, asegurando valores de χ^2 entre 0.6 y 1.1 (ver tabla 6.1). A partir de estos resultados, está claro que a mayor concentración del catión Er^{3+} ($x \geq 0.13$; cúbica) las muestras presentan una simetría de grupo espacial $Fm\bar{3}m$, donde los átomos de Bi y Er se encuentran en el sitio (4a) y los átomos de O en el sitio de multiplicidad (8c), lo cual induce una variación de los parámetros de red entre $a = 5.5237 \text{ \AA}$ y $a = 5.5014 \text{ \AA}$; por lo tanto, una reducción de volumen de 168.54 \AA^3 a 166.51 \AA^3 para un valor máximo del dopaje de Er ($x \geq 0.20$). A partir de los resultados obtenidos después de la calcinación, estos conductores de iónicos han demostrado tener alta estabilidad de la estructura cristalina después de 72 h en atmósfera de oxígeno y temperatura intermedia, ya que no se observaron fases secundarias en ninguna de las tres composiciones que exhibieron una estructura cúbica ver Figura 6.10.

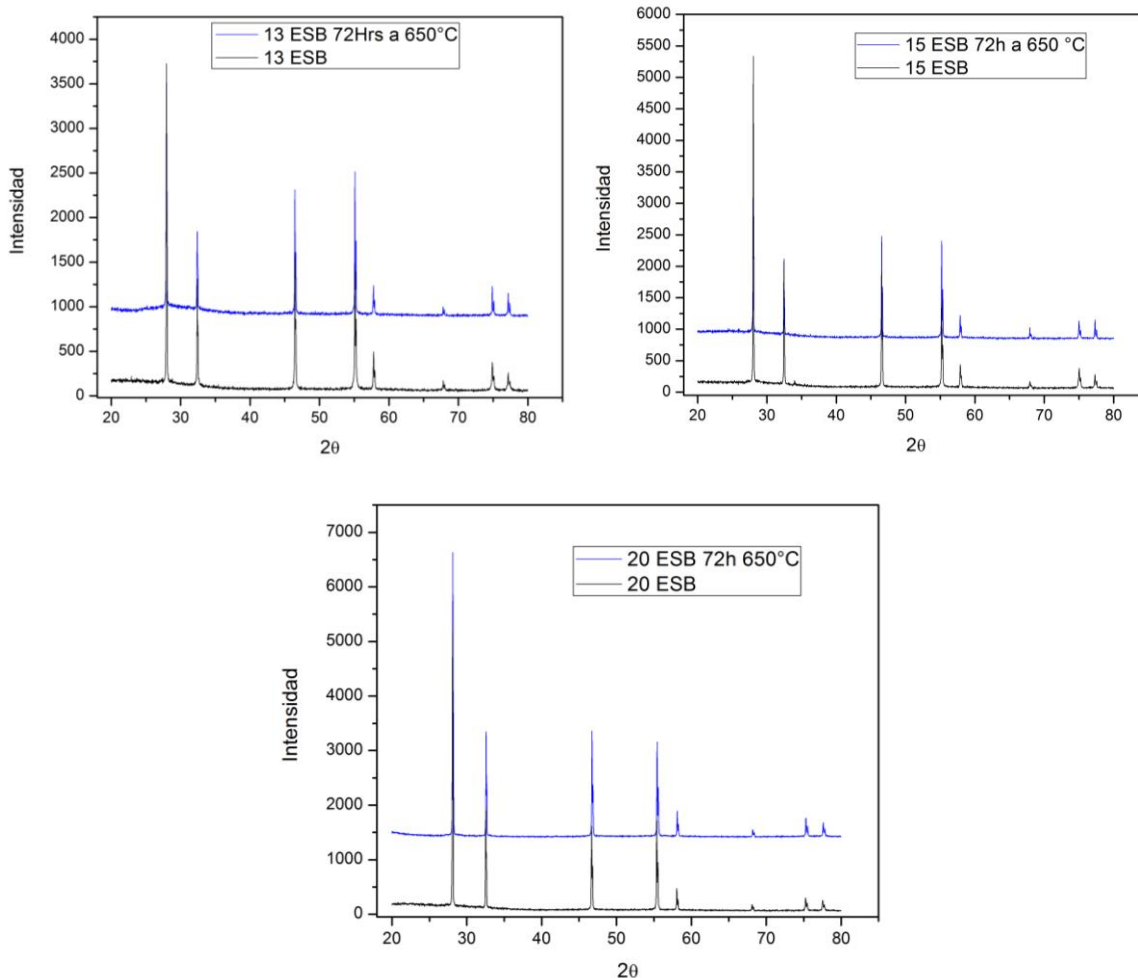


Figura 6.10 Difractogramas de las tres muestras de $Er_xBi_{1-x}O_{1.5}$ ($X = 0.2, 0.15, 0.13$) antes y después de una calcinación a 650°C por 72h.

Se sabe que, cuando un proceso de migración de iones de oxígeno ocurre, desde un tetraedro de simetría de cúbica, a un sitio desocupado, éste necesita romper los enlaces Ln-O para pasar a través de los planos tetraédricos Ln_2Bi , Bi_2Ln o Bi_3 [122]. Por lo tanto, los resultados anteriores sugieren que la conductividad eléctrica debería aumentar, ya que ambos la longitud del enlace Ln-O y el volumen cristalográfico aumentan cuando se reduce la concentración de cationes Er^{3+} . Por otro lado, la concentración molar de 10% de Er^{3+} produce policristales de óxido de bismuto estabilizados en fase tetragonal a temperatura

ambiente con una simetría del grupo espacial $P4_2/nmc$ (ver tabla 6.1). Sin embargo, para poder utilizarse como electrolito su estructura cristalina debe ser estable en el rango de temperatura de operación de la IT-SOFC [25]; por lo tanto, para determinar su estabilidad y esclarecer aún más los resultados de su comportamiento cristalino, un experimento de difracción de rayos x se realizó a alta temperatura y un refinamiento Rietveld se empleó para medir sus modificaciones cristalográficas.

Er (x)	Temperature (°C)	a	b	c (Å)	volume (Å ³)	χ^2
0.1	20	7.7804(1)	7.7804(1)	5.5773(2)	337.62(1)	0.9
0.13	20	5.5237(1)			168.54(1)	1
0.15	20	5.5163(2)			167.86(2)	1.03
0.2	20	5.5014(1)			166.51(1)	1.14
	500	7.7241(1)	7.7241(1)	5.5994(1)	334.07(1)	0.89
	580	7.7664(1)	7.7664(1)	5.6375(2)	340.06(1)	0.9
0.1	600	5.5907(1)			174.74(1)	0.68
		7.7968(1)	7.7968(1)	5.7011(2)	346.56(1)	
	650	5.5958(1)			175.22(1)	0.65

The errors in the last number are represented between parentheses.

Tabla 6.1. Parámetros de la estructura cristalina de la electrocerámica $Er_xBi_{1-x}O_{1.5}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$) obtenido por el método Rietveld.

La Figura 6.11 muestra la evolución térmica de la solución sólida Bi_2O_3 dopada con Er $x = 0.1$ durante la medición de TRXRD. Se encontró un rango de temperatura en el cual la estructura cristalina es inestable, en particular de 580-620 °C, donde la simetría del cristal puede transformarse entre tetragonal y cúbica y coexistencia de ambas fases, como se puede ver en el panel de la figura 6.11; este comportamiento se presenta tanto en el enfriamiento como en el calentamiento. El ESB presenta una estructura cúbica estable por encima de este rango de temperatura y por debajo es tetragonal completamente estable. En este escenario, la composición $x=0.1$ muestra una doble transformación cristalina

metaestable, como la que se presenta en el Bi_2O_3 sin agente estabilizante [123], donde la estructura tipo fluorita requiere la adición de energía para inducir una transformación de una estructura tetragonal a cúbica o disminuir su energía para volver a la estructura tetragonal. Estos resultados difieren de los obtenidos para Bi_2O_3 de otros autores, donde este proceso metaestable ocurre sólo en el proceso de enfriamiento [124]. Esto sugiere que esta transformación metaestable podría inducir una rápida nucleación y crecimiento en estructuras tetragonal, cúbicas o ambas debido a su mecanismo inestable, donde la nucleación ocurre por una reacción química rápida entre átomos vecinos, que induce cambios drásticos en la distancia inter-atómica (hkl , variación de los planos reticulares) para mantener una configuración de mínima energía.

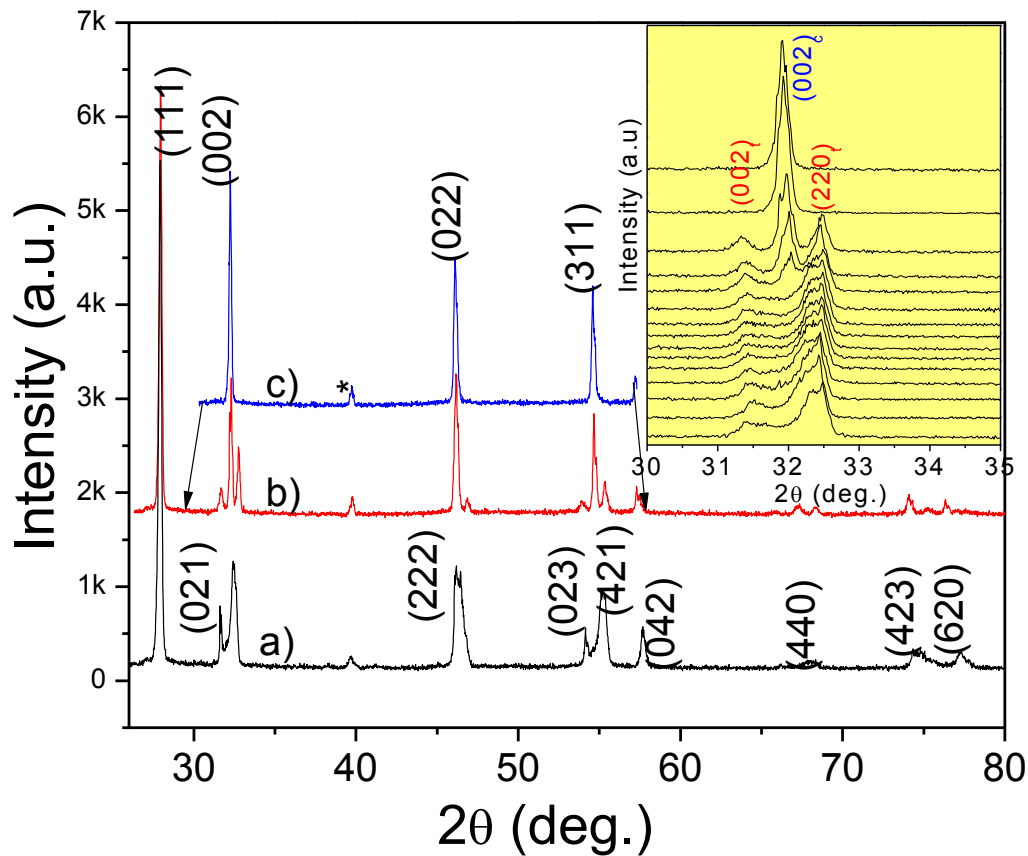


Figura 6.11. Comportamiento metaestable entre la estructura tetragonal y cúbica de Bi_2O_3 dopado con 10% de Er a) temperatura ambiente, b) 600 °C, c) 650 °C; * representa el portamuestra de Pt. El inserto muestra el TRXRD de 500 a 580 °C para la fase tetragonal, 580-620 °C fase tetragonal más cúbica, y por encima de 650 °C para una estructura cúbica completa.

En particular, del panel en la fig. 6.11, la tendencia de la red hkl de 500 °C a 580 °C presenta un cambio 2θ inversamente proporcional a medida que aumentaba la temperatura, mientras el plano cristalográfico $(002)_c$ aumenta su distancia entre planos (d_{hkl}), el plano (220) disminuye; como ambos planos son perpendiculares entre sí, se traduce en una expansión del volumen cristalográfico (ver tabla 6.1). En esta región de temperatura hay un aumento del volumen de la celda de 1.7%. Sin embargo, en la región metaestable, la estructura cúbica tuvo un aumento de 4.7% en comparación con la muestra dopada con la

máxima concentración de Er^{3+} . En este rango de temperatura, el volumen de la celda alcanza 175.2 \AA^3 (620°C). También es evidente que a temperatura ambiente, la simetría tetragonal es completamente estable, pero a alta temperatura sigue la tendencia del Bi_2O_3 [125]. Sin embargo, a 600°C donde prevalece la región metaestable, se produce un aumento de la longitud del enlace Bi/Er - O de 2.38 \AA a 2.42 \AA ; ligeramente más alto que lo publicado por otros autores en $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.2}$ [38]. Por lo tanto, a alta temperatura, la estructura cúbica en la región metaestable aumenta su longitud de enlace Ln-O en el tetraedro (Bi_3Ln), aumentando así, la tensión residual en el electrolito a alta temperatura. De acuerdo con los resultados de otros investigadores [126,127], esto podría estar relacionado con las propiedades de transporte electrónico e iónico, ya que un mayor componente de estrés residual puede conllevar a una menor energía de activación y, por lo tanto, mayor conductividad eléctrica en electrolitos para las celdas SOFC.

Por lo tanto, para determinar la contribución del componente de estrés residual en el electrolito, se aplicó el método de omega estrés con un máximo de $\sin^2\psi_{\text{max}} = 0.35$ con el objeto de obtener el estrés residual a diferentes temperaturas, ya que puede ocurrir por una rápida transformación de simetría de tetragonal a cúbica sobre una región metaestable. Aquí, el componente de tensión residual se determinó a partir de la ecuación 7 [128]; como esta ecuación tiene una dependencia lineal (deformación, sin esfuerzos cortantes), el componente de la tensión puede ser determinado a partir de la pendiente de la curva [129].

$$\varepsilon_{\phi\psi}^{(hkl)} = \frac{1}{2}S_2^{(hkl)}[\sigma_{11}\cos^2\phi\sin^2\psi + \sigma_{22}\sin^2\phi\sin^2\psi + \sigma_{33}\cos^2\psi] + \frac{1}{2}S_2^{(hkl)}[\tau_{12}\sin(2\phi)\sin^2\psi + [\tau_{13}\cos\phi\sin(2\psi) + \tau_{13}\sin\phi\sin(2\psi)] + S_1^{(hkl)}[\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}] \quad 7)$$

Donde el $S_1^{(hkl)} = -\nu/E$, y $1/2S_2^{(hkl)} = (1 + \nu)/E$ son las constantes elásticas de rayos x, que se determinaron a partir de la literatura de las constantes elásticas isotrópicas E y la relación ν de Poisson para las estructuras cúbica [130] y tetragonal [131].

La Figura 6.12a muestra la $d_{\phi\psi}^{(hkl)}$ contra $\sin^2\psi$ para $x = 0.1$ de la solución sólida de Bi_2O_3 dopada con Er graficadas a diferentes temperaturas y medidas por la técnica de estrés omega. Es claro que a altas temperaturas (550_t, 580_t, 580_c y 680_c °C; *t*-tetragonal, *c*-cúbica), todos los paneles presentan un comportamiento de estrés residual marcado por un tensor de esfuerzo a compresión, el cual se ha determinado midiendo la deformación de los planos cristalográficos (423) y (331) para las estructuras tetragonal y cúbica respectivamente. Es importante mencionar que no se encontraron esfuerzos cortantes en función de la temperatura por lo que sólo están presentes tensiones normales.

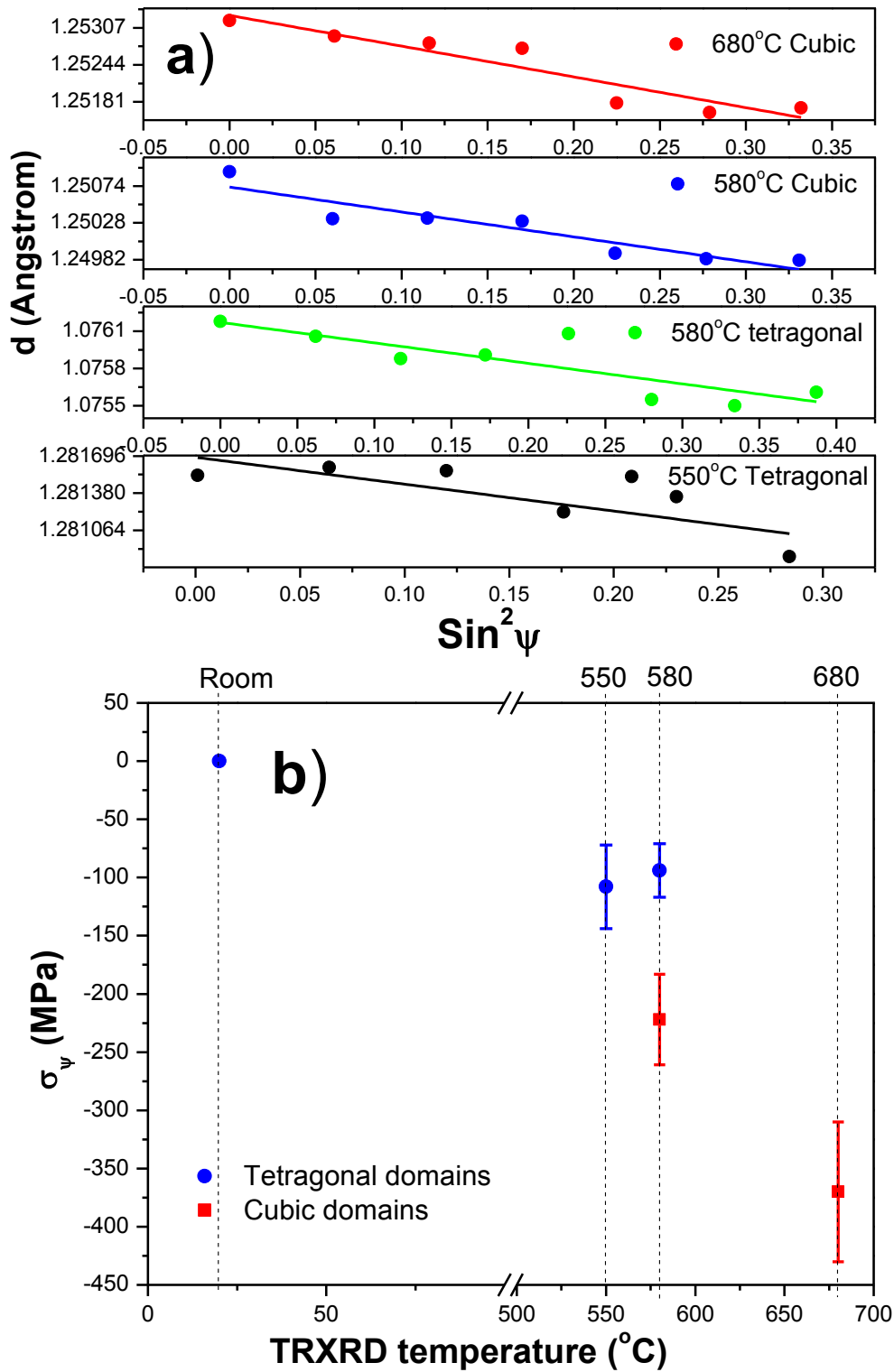


Figura 6.12. Componentes d vs $\sin^2 \psi$ en el modo de tensión residual compresiva (arriba).

Recuadro del comportamiento del estrés residual a diferentes temperaturas (abajo).

A 550 °C, donde la estructura tetragonal predomina desde temperatura ambiente, alcanza un componente de tensión a compresión de -108 MPa; como puede verse en la figura 6.12b una región amplia de dominios tetragonales de la solución sólida $\beta\text{-Bi}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{1.5}$ predomina sobre este régimen de temperatura. Sin embargo, en el régimen metaestable, donde el aumento de la simetría de tetragonal a cúbica podría interpretarse en términos de un estrés residual de estado metaestable, la temperatura (580 °C) induce dos diferentes componentes de tensión compresiva de aproximadamente -95 MPa y -222 MPa para dominios tetragonales y cúbicos, respectivamente (identificados en este trabajo como tensión baja y media). La diferencia obedece a la anisotropía de deformación de los planos reticulares ($h00$), ($0k0$) y ($00l$) de la estructura tetragonal (ver tabla 6.1). Como estos planos son perpendiculares entre sí, la deformación en ($h00$) y ($0k0$) será la misma, pero diferente de ($00l$) induciendo así, un bajo estado de estrés residual; mientras que en la simetría cúbica esto no ocurre, porque los tres ejes cristalográficos son los mismos, por lo tanto, un estado de estrés residual medio es obtenido para los dominios cúbicos (-222 MPa). Esto se produce en una estrecha región de temperatura entre 550 y 580 °C. Como se mencionó anteriormente, después de 560 °C la estructura cúbica es completamente estable, induciendo alta deformación isotrópica debido a la baja concentración de cationes de Er^{3+} . Por otro lado, se obtuvo un alto valor estrés residual a compresión de -370 MPa para los dominios de solución sólida $\delta\text{-Bi}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{1.5}$ por encima de 650°C, como un resultado de la evolución de la microestructura durante el calentamiento. También es importante mencionar que a partir de los resultados de Rietveld a temperatura ambiente y a alta temperatura, es evidente que el volumen de la celda unitaria aumenta con el aumento de la

temperatura. Aunque esto podría interpretarse como una clara evidencia de un comportamiento de estrés residual tensión, esto realmente no ocurre, porque la expansión del volumen cristalográfico determinado por el método Rietveld es sólo un promedio en todos los dominios y direcciones cristalográficas. Por otro lado, la distancia interplanar y la deformación de cualquier plano de la red (hkl), depende fuertemente de la orientación del dominio en la muestra con respecto al marco de ejes de referencia de muestra [132]. Por lo tanto, la tensión residual depende fuertemente de los ángulos de inclinación ψ y ϕ en la ecuación 7, por lo tanto es difícil conocer la magnitud de un componente de esfuerzo residual compresivo o de tensión mediante un simple patrón de XRD [133].

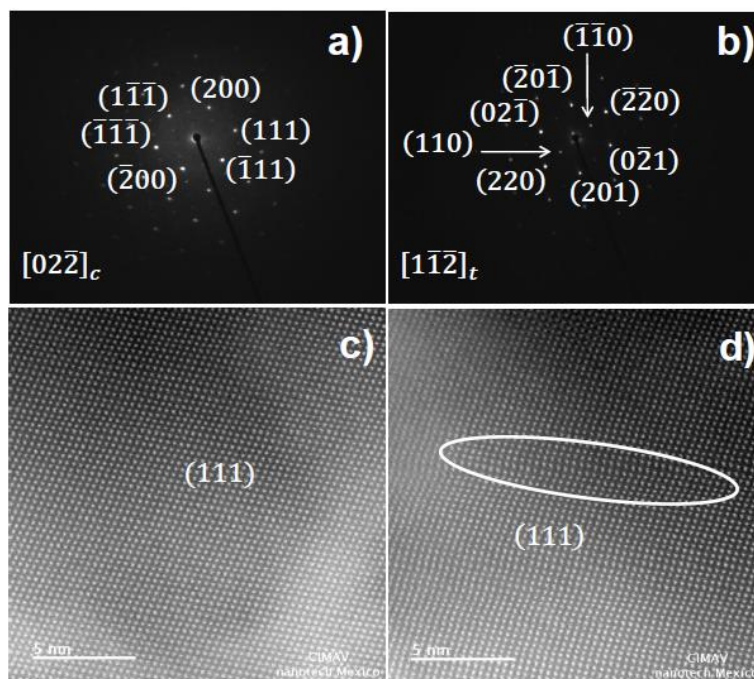


Figura 6.13. Imágenes TEM de estructura de tipo fluorita $Bi_{1-x}Er_xO_{1.5}$ dopado con Er: a) Patrón SAED en los ejes de zona para la estructura cúbica, b) Patrón SAED en los ejes de zona para estructura tetragonal ($x = 0.1$). Los insertos (c) y (d) representan las imágenes HRTEM sobre

crisales cúbicos y tetragonales respectivamente; donde, a) representa un dominio sin defectos; d) muestra una red distorsionada marcada en un círculo oblicuo.

La Figura 6.13a muestra un patrón representativo de difracción de electrones de área selecta (SAED) observando dominios cúbicos δ -(Bi_{1-x}Er_x)₂O₃, con los puntos de difracción indizados utilizando los cambios de la distancia interplanar obtenidos por el método de Rietveld para una simetría cúbica y un grupo espacial $Fm\bar{3}m$. El dominio δ ha sido orientado en el eje de zona $[02\bar{2}]$ y una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) fue tomada en la misma dirección cristalográfica (figura 6.13c). La red orientada produce una imagen perfecta de arreglo de orden atómico sin defectos, donde los planos de la red $\{111\}$ son observados. Esto es consistente con el estrés residual macroscópico a compresión de la solución sólida δ -Bi_{0,9}Er_{0,1}O_{1,5}, en el cual la deformación de la red hkl depende de la inclinación de dominio, confirmando un estado compresivo de estrés. Por otro lado, en la región metaestable donde la coexistencia de soluciones sólidas β y δ se produce, los dominios de las fases cúbica y la tetragonal tienen una interacción directa formando un estrés residual intrínseco debido a acumulación de defectos, como se puede ver en la figura 6.13b-d, donde la inclinación del dominio tetragonal en la dirección cristalográfica $[1\bar{1}\bar{2}]$ da una imagen HRTEM con acumulación de defectos en los planos $\langle 111 \rangle$, reduciendo así el estado metaestable de estrés residual compresivo.

La Figura 6.14 muestra los espectros de impedancia electroquímica de las electrocerámicas de Bi_{1-x}Er_xO_{1,5} dopadas con Er; x = 0,1, 0,13, 0,15, 0,2 y sinterizadas a 850 °C. El panel en la Figura 6.14a, muestra el espectro de impedancia compleja de Bi_{0,8}Er_{0,2}O_{1,5} medido en atmósfera de aire a 680, 720, 760 y 800 °C; como lo indica la figura, dos semicírculos son

claramente visibles, cuya resistencia disminuye a medida que la temperatura aumenta; la misma tendencia se observa para las muestras con $x < 0.2$. Se puede asumir que la impedancia que muestran los semicírculos se reduce conforme la concentración de Er es disminuida. Esto indica que un aumento en Er^{3+} afecta de manera negativa en la conductividad eléctrica, cuyo efecto puede ser amplificado por el aumento en la longitud en el límite de grano [134].

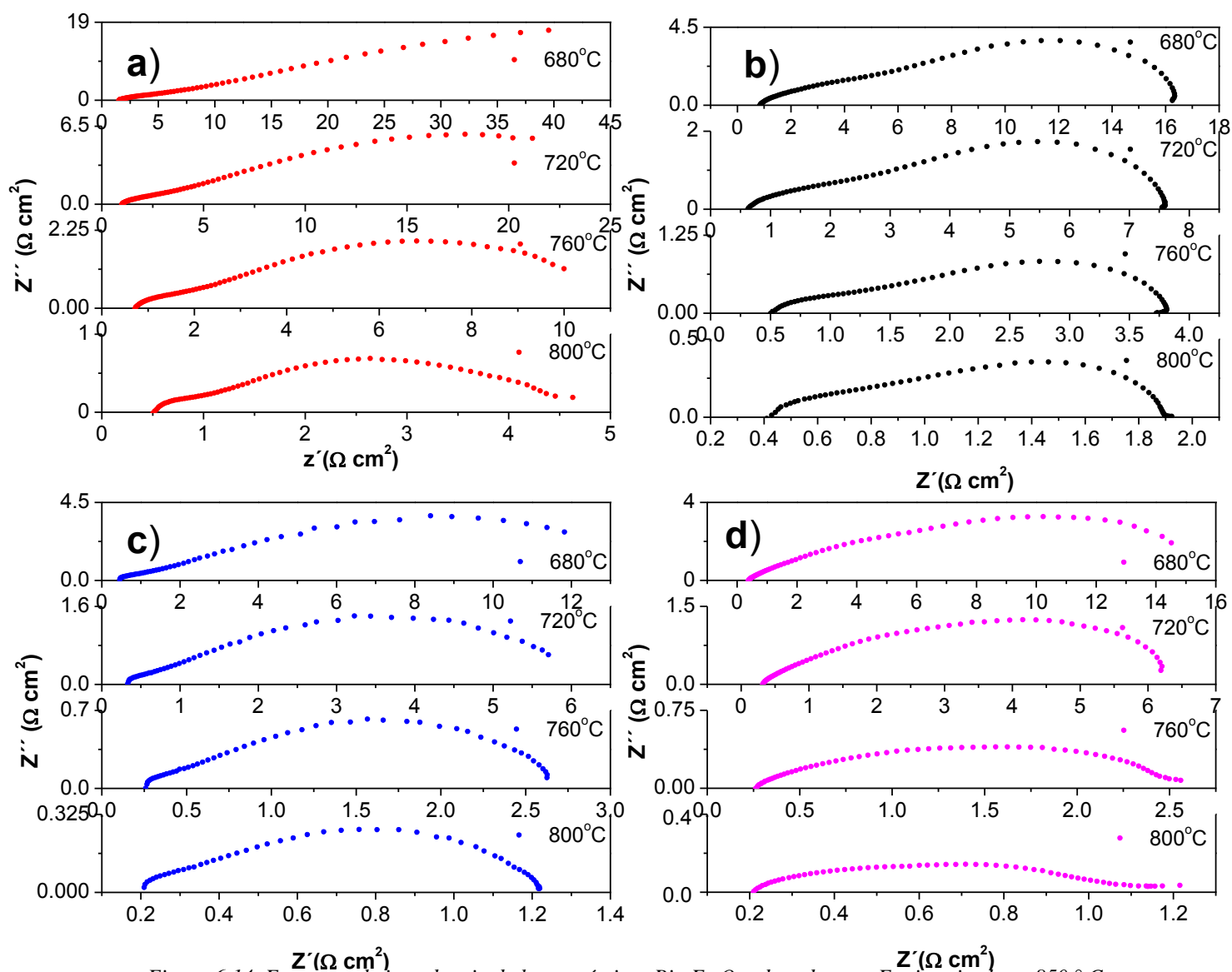


Figura 6.14 Espectros de impedancia de las cerámicas $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{1.5}$ dopadas con Er sinterizadas a 850°C

durante 3 h. (un) $x = 0.2$; (b) $x = 0.15$; (c) $x = 0.13$; y (d) $x = 0.1$

Es esencial destacar que a partir de los paneles de la figura 6.14, una reducción de cationes Er^{3+} podría tener una tendencia positiva con la movilidad iónica del oxígeno, lo que podría aumentar aún más con el aumento de la temperatura [4]. Como la movilidad iónica en los dominios de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es activada térmicamente, y depende en gran medida de los límites de grano, por lo tanto, una disminución del tamaño del grano afectará negativamente la conductividad iónica. La Figura 6.15 muestra las imágenes SEM del límite del grano de las electrocerámicas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{1.5}$. El análisis de la distribución del tamaño de cristal después del proceso de sinterización, revela que a medida que disminuye la concentración del catión Er^{3+} en la solución sólida, el tamaño del cristalito tiende a aumentar, alrededor de 6, 8, 9 y 10 μm para $x = 0.2, 0.13, 0.15$ y 0.1 respectivamente; luego entonces, un aumento de la concentración de cationes Er^{3+} induce una reducción de la difusión atómica y nucleación entre las fronteras de grano, reduciendo por efecto, su tamaño de cristal e incrementando la longitud de la frontera de grano. También es importante mencionar que los semicírculos de impedancia de la figura 6.14 se ajustaron usando el diagrama de circuito equivalente mostrado en el inserto de la figura 6.15, donde la resistencia del electrolito incluye la resistencia del interior del grano (GI) y límites de grano (GB). Esos gráficos de impedancia compleja mostraron una superposición entre la porosidad y las contribuciones de los límites del grano, dado como resultado un semicírculo ancho. Es importante mencionar que la resistencia de la interfaz electrodo-electrolito se consideró para el ajuste, pero no se empleó para calcular la conductividad total de la ecuación 8.

$$\sigma_{tot} = \frac{t}{R * A} \quad 8)$$

Donde t y A representan el espesor de la muestra y el área del electrodo, y R la resistencia del electrolito.

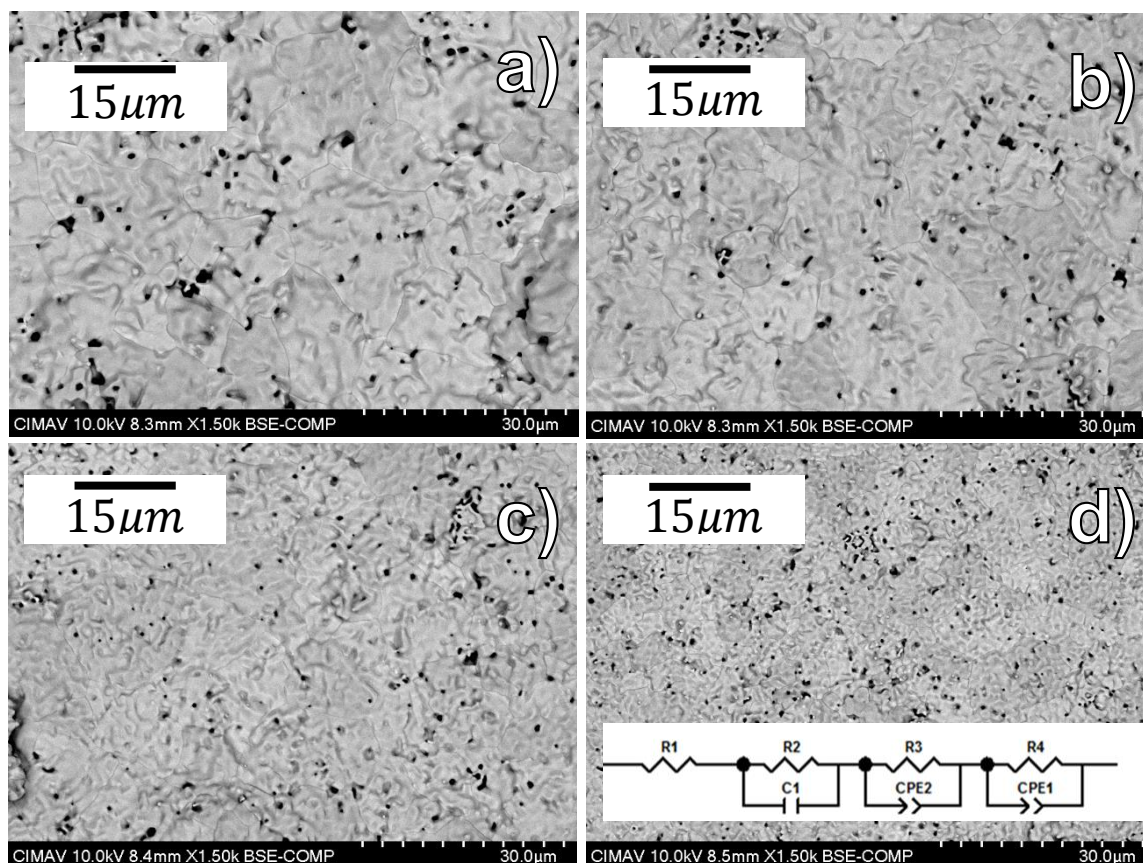


Figura 6.15 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de cerámicas $Bi_{1-x}Er_xO_{1.5}$ sinterizadas a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 h. (a) $x = 0.1$; (b) $x = 0.13$; (c) $x = 0.15$; y (d) $x = 0.20$.

La Figura 6.16 muestra las curvas de Arrhenius de ambas conductividades iónicas (GI y GB) calculadas contra el inverso de la temperatura como una función de la concentración de cationes Er^{3+} ; aquí, la conductividad iónica aumenta a medida que aumenta la temperatura, lo que indica su naturaleza semiconductor intrínseca. De la figura, debe señalarse que la conductividad iónica aumenta de 0.13 a 0.33 Scm^{-1} en el rango de

temperatura intermedia, IT cuando la concentración de Er^{3+} es reducida. Este aumento de conductividad iónica es atribuido al aumento nominal de defectos o vacancias, ya que el número de portadores de carga disponible depende de la concentración de defectos¹³⁵. Sin embargo, de acuerdo con los resultados de SEM, la mejora de la conductividad iónica también podría deberse a una disminución de la longitud de la frontera de grano mediante la reducción sistemática de la concentración de cationes Er^{3+} , lo cual induce un aumento del tamaño del grano en el Bi_2O_3 dopado con Er. Debido al aumento concentración de cationes Er^{3+} en la solución sólida, la impedancia GI y GB aumenta de la misma manera, lo que indica una tendencia negativa modulada por la concentración de erbio, la cual induce un aumento de la longitud de la frontera de grano. Aunque la acumulación de vacancias es positiva para la conductividad iónica, si no se promueve la difusión atómica y la nucleación entre los límites del grano, la conductividad de O^{2-} disminuirá. La conductividad iónica ha sido determinada previamente por otros autores como 0.23 Scm^{-1} y 0.52 Scm^{-1} a 650 y 880 °C respectivamente para solución sólida $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.5}$ [136]. Los valores ligeramente más bajos de conductividad iónica aquí obtenidos [137], podrían ser explicados por la porosidad en los electrocerámicos, que se atribuye al uso de un proceso de sol-gel modificado durante la síntesis. Esta porosidad alteró adversamente la resistencia de la GB. Sin embargo, la tendencia es positiva, ya que es modulada para la concentración de cationes Er^{3+} . El inserto en la figura 6.17 muestra los valores de energía de activación obtenidos en función de la concentración de Er^{3+} . El cálculo de la energía de activación se obtuvo usando la ecuación de Arrhenius, (ecuación 9) [138].

$$\ln(\sigma_T) = -\frac{E_a}{k} \frac{1}{T} + \ln A_0 \quad 9)$$

Donde A_0 , E_a , k y T , y son el factor preexponencial, energía de activación, constante de Boltzmann y temperatura respectivamente.

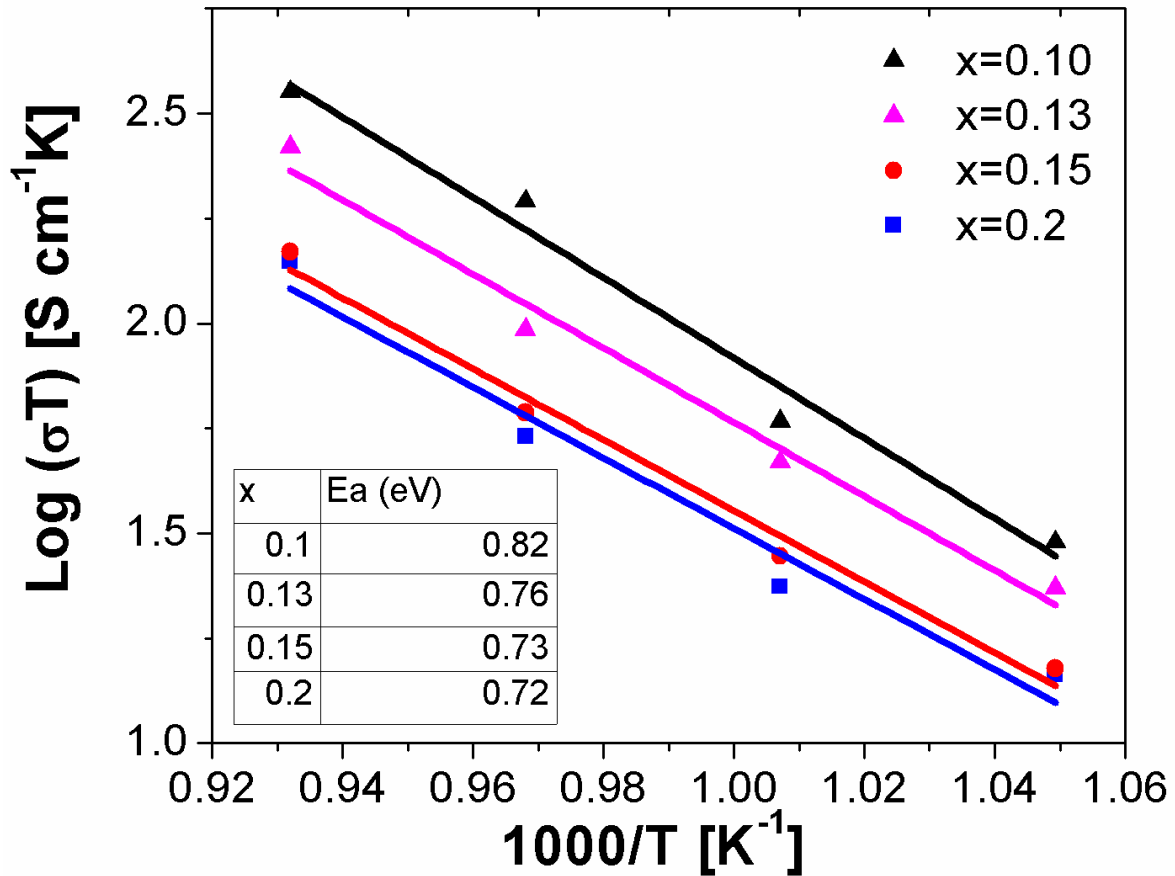


Figura 6.16 Conductividad iónica en forma logarítmica del $\text{Er}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_{1.5}$; (a) $x = 0.1$, (b) $x = 0.13$, (c) $x = 0.15$, (d) $x = 0.20$ después de un proceso de sinterización a 850°C durante 2 h.

La energía de activación del ion de oxígeno a través del intercambio de vacancias de oxígeno tiene una tendencia a aumentar ligeramente a medida que disminuye la concentración de Er^{3+} . La E_a varió entre 0.7 y 0.8 eV, lo cual es comparable con la E_a

obtenida para electrocerámicas en bulto de ESB de alrededor de 0.7 eV [9]. Esta tendencia se puede explicar por un cambio en grado de ordenación de la vacante de oxígeno [139], que tiende a disminuir a medida que disminuye la concentración de erbio.

En resumen, se han estudiado la baja concentración de Er^{3+} en electrolitos de Bi_2O_3 para aplicación en las celdas de combustible de óxido sólido. Por primera vez, el sólido $\delta\text{-(Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$, se ha estabilizado para una concentración de 13% mol de Er^{3+} , que mostró una mayor conductividad que 20% en moles a partir del estudio TRXRD, la concentración más baja de erbio induce un Bi_2O_3 estabilizado tetragonalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, a alta temperatura sobre una región de temperatura estrecha (550-580 °C), hay una coexistencia de tetragonal metaestable y estructura cúbica, esto ha sido constante bajo condiciones de enfriamiento y calentamiento. Aquí el componente del tensor de tensión compresiva solo actúa con tensión normal en ausencia de estrés cortante. Se puede alcanzar una alta tensión residual de compresión a 680 °C, donde los dominios $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ son completamente estables; esto fue consistente con los resultados de HRTEM.

La conductividad iónica aumenta cuando disminuye la concentración de dopaje de Er^{3+} la solución sólida, que está de acuerdo con los informes anteriores cuando x es mayor que $x = 0.2$. Los resultados indican que, aunque la electrocerámica con $x = 0.1$ produce policristales de bismuto tetragonal a temperatura ambiente, a alta temperatura aquellos se pueden transformar en el dominio cúbico con alta conductividad iónica.

6.4 Fabricación de la celda de combustible

Los resultados de las cintas cerámicas fabricadas por tape casting, en el molino de bolas a 48h de mezclado no fueron satisfactorios, ya que las cintas tendían a ser delgadas y sufrían deformaciones durante la sinterización, las cuales fueron atribuidas a una mezcla heterogénea de los componentes; en estas muestras, se formaron zonas con poros de aproximadamente $5\mu\text{m}$ a un lado de zonas donde casi no se encontraban poros, (figura 6.17 inciso A) esto llevó a concluir que la solución de los aditivos orgánicos no se realizó de manera satisfactoria, muy probablemente por las limitaciones del molino utilizado, ya que este era muy pequeño. Lo anterior, se realizó con la intención de hacer coladas con poco material, sin embargo esto limitaba el movimiento de la solución con el medio de molienda (bolas de YSZ), lo que daba como resultado una barbotina heterogénea.

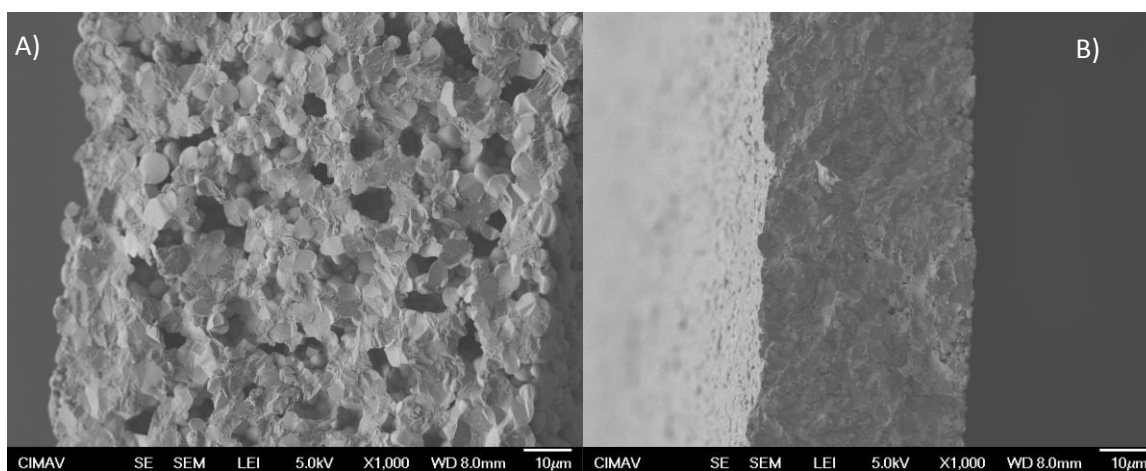


Figura 6.17 micrografías de las cintas obtenidas en molino de bolas después de una sinterización a 1000°C .

En el inciso B) de la figura 6.17 se puede observar un muestra fabricada con la primera metodología con molino de bolas enlistada en la sección 5. Resalta que es una muestra densa por lo que su desempeño como ánodo sería deficiente, esto debido a que no hubo una

disolución del PVA en la barbotina y este no se mezcló con las partículas del material. Con la intención de mejorar el mezclado y dar lugar a una barbotina más homogénea, se decidió cambiar a un mezclado en de molino de alta energía, usando una composición similar a la presentada en la tabla 5.1. No obstante la morfología exhibía zonas con poros de aproximadamente $5\mu\text{m}$ (figura 6.18)

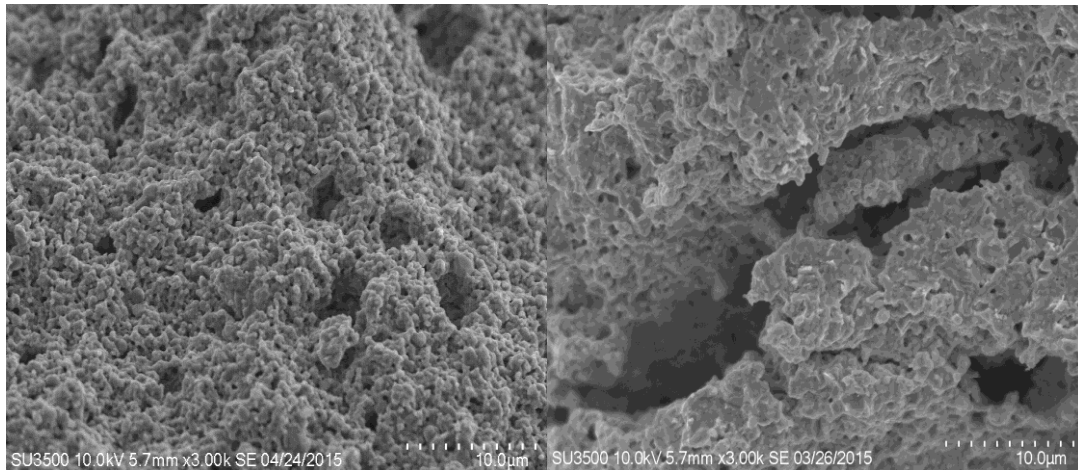


Figura 6.18 micrografías de cintas, fabricadas en molino de alta energía después de una sinterización a 1000°C .

Una microestructura heterogénea como la mostrada en la figura anterior, provoca torceduras en las cintas cerámicas, debido a que el material se contrae de forma diferente a través de toda la pieza cerámica, por lo que fue necesario ajustar la composición de la barbotina, un microestructura con zonas porosas y zonas más densas indica que los componentes como el dispersante y el surfactante, no cumplen eficientemente su trabajo, por lo que se decidió incrementar la cantidad de estos elementos, para generar una mejor suspensión de las partículas en el solvente; esto también aumentó la viscosidad de la mezcla con lo que fue posible incrementar el espesor de las cintas a $350\mu\text{m}$ aproximadamente. Para

aumentar la viscosidad se redujo en 0.2ml el agua utilizada. Por lo que para las cintas finales se utilizó la composición listada en la tabla 5.2.

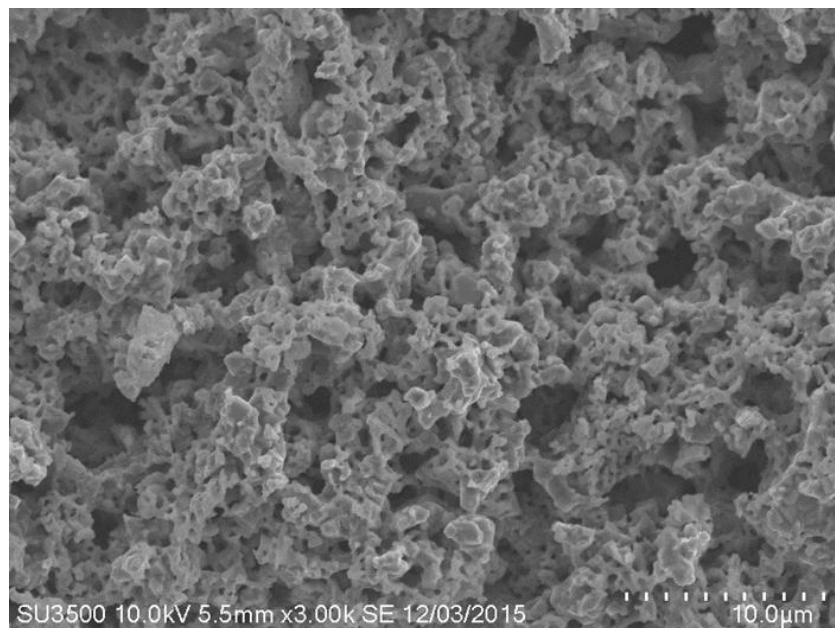


Figura 6.19 Micrografía de las cintas que se usaron para producir las celdas de combustible después de una sinterización a 1025°C.

La figura 6.19 muestra una microestructura más homogénea, por lo que la cinta obtenida se sinterizó sin problemas ni torceduras importantes, así que este método fue utilizado para la fabricación de las SOFC, sobre las cuales se depositó la capa intermedia entre el electrolito y el ánodo.

Las capas de GDC y ESB usadas para el electrolito se depositaron en vidrio para obtener las condiciones adecuadas a las cuales crecen de manera continua.

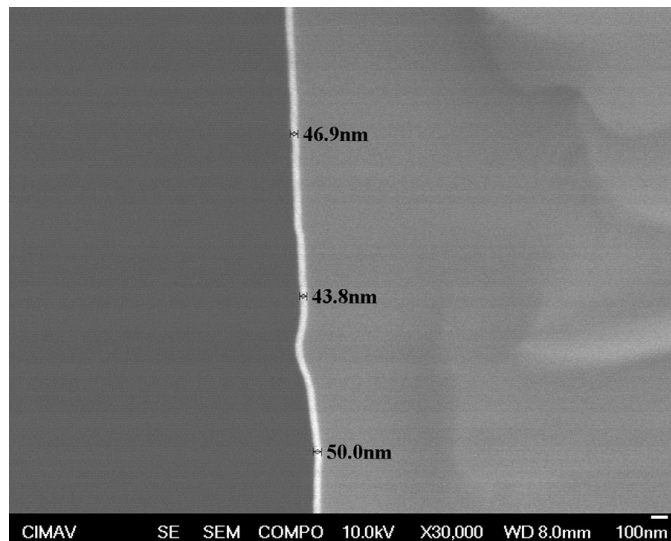


Figura 6.20 Micrografía de las películas de GDC en vidrio.

En la figura 6.20 se puede observar que el espesor alcanzado por las películas de GDC depositado a t_{amb} a 30W por 2h, fue de aproximadamente 50nm y se puede observar que es una película continua por lo que las condiciones usadas son adecuadas para la fabricación de un electrolito impermeable a los gases.

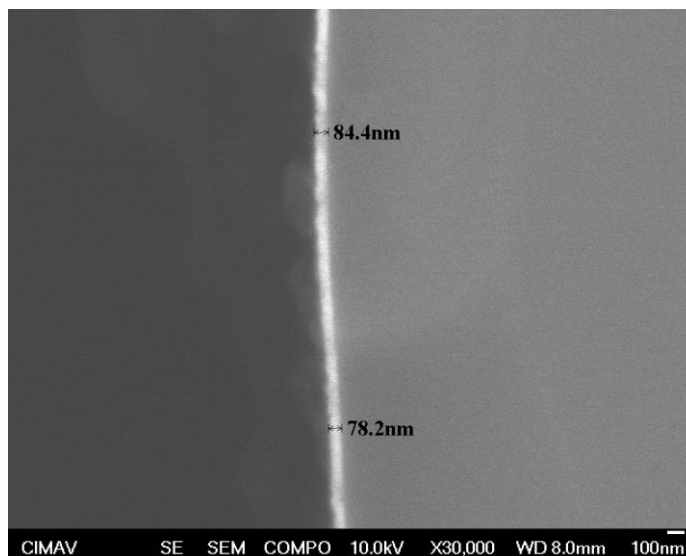


Figura 6.21 Micrografía de las películas de GDC en vidrio

En la figura 6.21 se observa que la muestra de ESB depositada en vidrio tiene un espesor mayor que aquella de GDC, esto se puede atribuir en parte a que la capa fue depositada a 350°C para favorecer su cristalinidad. De nuevo se encontró que la película era continua, por lo que es adecuada para fabricar un electrolito.

Una vez obtenidas las condiciones de depósito para los electrolitos, se realizó una prueba en una cinta cerámica. Para cubrir el ESB con GDC se usaron diferentes tamaños de máscara durante la deposición, para que las capas de GDC cubrieran un área mayor que aquellas de ESB.

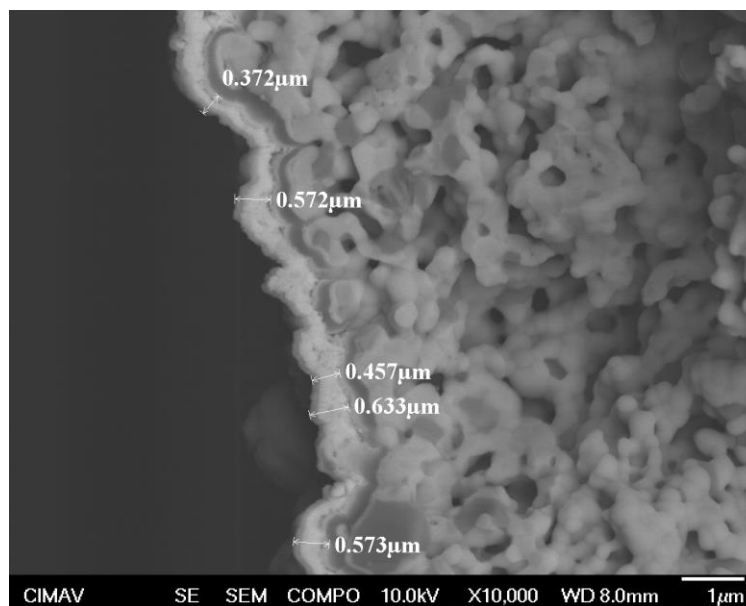


Figura 6.22 Sección transversal de la media celda con los electrolitos de ESB y GDC.

En la figura 6.22 se muestra la sección transversal de la cinta cerámica con las tres capas de electrolito depositadas por erosión catódica. Las tres capas tienen un promedio de 500nm de espesor y en las imágenes obtenidas se puede observar que es una película continua, por lo que podría funcionar como electrolito, evitando que los gases reactantes se mezclen y

transportando los iones O^{2-} del cátodo al ánodo. También se observó que las capas de GDC cubren la capa central de ESB, permitiendo su aislamiento de las atmosferas que puedan causar la reducción del Bi y una posible reacción con los demás componentes de la celda. Es importante resaltar que conforme se aproxima más al electrolito se nota un aumento en la densidad del material; esta capa es la que se depositó por screen printing y que trabajará como capa impermeable también y favorecerá la formación de la triple frontera de fase, lo que en teoría mejorará el desempeño de la celda de combustible. Esto permitió avanzar con la fabricación de la SOFC con el posterior depósito del cátodo, usando la mezcla de BSCNF/13ESB 1:1 que se preparó mezclando los dos polvos en un molino de bolas por 12h, y posteriormente mezclándolos con terpineol y etilcelulosa. La barbotina se aplicó con brocha en la celda para su posterior sinterización. Para así obtener a celda de combustible de óxido sólido soportada por el ánodo (Figura 6.23).

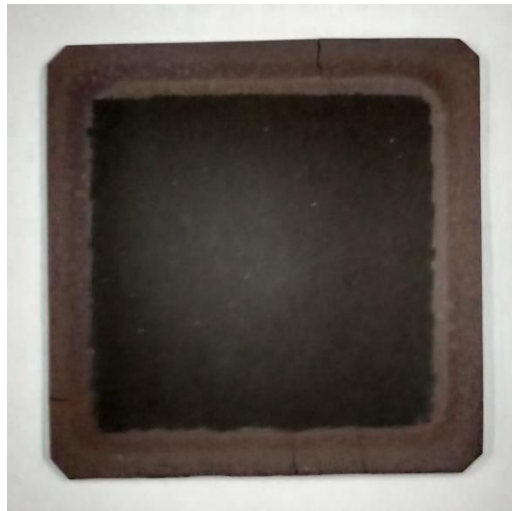


Figura 6.23 Celda de óxido sólido soportada por el ánodo fabricada completamente en el laboratorio.

Las técnicas como tape casting, screen printing y erosión catódica, fueron adecuadas para completar exitosamente la conformación de estas celdas de combustible de óxido sólido en el laboratorio.

7. Conclusiones

Nanopartículas de la fase perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) impregnadas con nanopartículas de $\text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$, han sido sintetizadas exitosamente. Los análisis isotérmicos e isocinéticos durante el proceso de transformación de amorfo a cristalino, indican una nucleación simultánea de las soluciones sólidas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ y SrCrO_4 , las cuales cristalizan en la simetría $Pm\bar{3}m$ y $P2_1/n$ respectivamente, ambas fases coexisten a una temperatura $\leq 650^\circ\text{C}$. De acuerdo con los resultados de espectroscopia Raman y del ajuste Rietveld, sólo 750°C son necesarios para reducir el grupo puntual de O_h^1 a D_{3d}^6 sin una pérdida en la estequiometría de la perovskita LSCM, la cual es obtenida por la distorsión del octaedro $\text{C}^{3+}/\text{Mn}^{3+}\text{-O}_6$, y que está inclinada en la dirección cristalográfica $[2\bar{2}1]$. Una baja cinética de transformación de la simetría $P2_1/n$ a $R\bar{3}c$ fue observada entre 980 y 1005°C , la cual fue debida a la substitución del Cr^{3+} , donde el catión trivalente requiere una energía de activación de $242 \pm 12\text{kJ/mol}$ para promover la completa cristalización de la perovskita. Estos resultados muestran que el modelo de JMA puede ser aplicado a estos materiales, ya que todos los análisis isocinéticos realizados ocurren en una cristalización de un solo paso. Las nanopartículas de CuO tienen un periodo de incubación más largo en relación con las de NiO , y una velocidad de reducción más lenta que las

nanopartículas de NiO mientras se incrementa la temperatura. Como parte del compuesto, el NiO necesita 92 kJ/mol para su reducción, mientras que el CuO sólo requiere 67 kJ/mol. Los electrocerámicos $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.13, 0.15, 0.2$) han sido sintetizados por sol-gel y analizado en este estudio, siendo la concentración de 13% de Er la mínima para estabilizar la fase δ . La estructura cúbica no sufrió cambios evidentes cuando se calcinaron las muestras de $X = 0.13, 0.15, 0.2$ a 650°C por 72h. De acuerdo con los hallazgos, se puede concluir que la electrocerámica con Bi_2O_3 estabilizada en fase tetragonal ($x=0.1$) a temperatura ambiente podría usarse como electrolito en aplicaciones SOFC, porque cuando se calienta por encima de 600°C se transforma en una simetría del grupo espacial $Fm\bar{3}m$ cúbico, con un alto esfuerzo de compresión (-370 MPa). La ausencia de tensión residual a tensión en el electrolito es adecuada para aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido, y su alta tensión isotrópica de la red hkl se puede utilizar en electrolitos más gruesos que 50 nm, ya que la región del sitio de coincidencia de la red entre el sustrato (en el orden atómico) y el ESB ha demostrado una buena estabilidad hasta 50 nm [140]. Una reducción de la concentración de Er^{3+} (radio catiónico más pequeño) puede reducir el efecto del límite de grano, lo que lleva a un aumento de la E_a de 0.72 a 0.82 eV para $x = 0.2, 0.1$ respectivamente. Con el aumento en la concentración de Er la conductividad decreció, por lo que el electrolito $\text{Bi}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{1.5}$ exhibió una mayor conductividad iónica de oxígeno incluso a temperaturas más bajas.

Es posible conformar celdas de combustible de óxido sólido SOFC con características adecuadas utilizando un ánodo fabricado por tape casting acuoso, una capa intermedia depositada por la técnica de screen printing, un electrolito denso y continuo compuesto de GDC/ESB depositado por erosión catódica, y un cátodo depositado por pintado de una suspensión cerámica.

Referencias

-
- ¹ Morus (2004) "[Grove, Sir William Robert \(1811–1896\)](#)", *Oxford Dictionary of National Biography*, Oxford University Press, online edn, May 2005.
- ² Schönbein, C. F. (1840). "On the Odour Accompanying Electricity and on the Probability of its Dependence on the Presence of a New Substance". *Philosophical Magazine*. **17**: 293–294.
- ³ Fuel Cells (SOFC): Alternative Approaches (Electrolytes, Electrodes, Fuels). K. Sasaki, Y. Nojiri, Y. Shiratori, and S. Taniguchi. Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. DOI:10.1007/978-1-4419-0851-3.
- ⁴ X. Zhu, C. Guan, Z. Lü, B. Wei, Y. Li, W. Su, A rapid preparation of acicular Ni impregnated anode with enhanced conductivity and operational stability, *Journal of Power Sources* (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.058.
- ⁵ Yu Chen, Yanxiang Zhang, Jeffrey Baker,† Prasun Majumdar, Zhibin Yang, Minfang Han, and Fanglin Chen. Hierarchically Oriented Macroporous Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell with Thin Ceria Electrolyte Film. *Applied materials & interfaces*, 5130pp. March 12, 2014.
- ⁶ W.Nernst, DRP 104872, 1897.
- ⁷ W. Nernst, *Z. Elektrochem.*, **6** (1899) 41.
- ⁸ Badwal, S. P. S.; Ciacchi, F. T.; Milosevic, D. *Solid State Ionics* 2000, 136-137, 91–99.
- ⁹ Performance of Ni/ScSZ cermet anode modified by coating with Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂ for a SOFC. Bo Huang, X.F. Ye, S.R. Wang, H.W. Nie, R.Z. Liu, T.L. Wen. *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1705–1714.
- ¹⁰ Development of Mesoporosity in Scandia-Stabilized Zirconia: Particle Size, Solvent, and Calcination Effects. James T. Cahill, Jesse N. Ruppert, Bryce Wallis, Yanming Liu, and Olivia A. Graeve. [dx.doi.org/10.1021/la4049743](https://doi.org/10.1021/la4049743) | *Langmuir* 2014, 30, 5585–5591
- ¹¹ Anode performance of Mn-doped ceria–ScSZ for solid oxide fuel cell. Guoqiang Cai, Renzhu Liu, Chunhua Zhao, Junliang Li, Shaorong Wang & Tinglian Wen. *J Solid State Electrochem* (2011) 15:147–152.
- ¹² The comparison of SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O_{3–δ}-CeO₂ and SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O_{3–δ}-YSZ composites for use in SOFC anodes. B. Bochertyn, J. Karczewski, S. Molin, T. Klimczuk, M. Gazda, P. Jasinski, D. J. Safarik, B. Kusz. *J Electroceram* (2012) 28:132–138 DOI 10.1007/s10832-012-9693-8.
- ¹³ H. Kurokawa, L. Yang, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco. *J. Power Sources*, 164 (2007), pp. 510–518.
- ¹⁴ J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, C. Savaniu, D. Marrero-Lopez, P. Nunez, W. Zhou, J.T.S. Irvine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007), pp. 1821–1830.
- ¹⁵ Rational design of mixed ionic and electronic conducting perovskite oxides for solid oxide fuel cell anode materials: A case study for doped SrTiO₃. Suwit Suthirakun, Guoliang Xiao, Salai Cheettu Ammal, Fanglin Chen, Hans-Conrad zur Loye, Andreas Heyden. *Journal of Power Sources* 245 (2014) 875e885.
- ¹⁶ Dragos Neagu, George Tsekouras, David N. Miller, Hervé Ménard, John T.S. Irvine, *Nat. Chem.* 5 (2013) 916-923.
- ¹⁷ J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, D. Marrero-Lopez, *Electro. Acta* 52 (1) (2006) 278-284.
- ¹⁸ Hong-Yan Sun, Wei Sen, Wen-Hui Ma, Jie Yu, Jian-Jun Yang, *Rare Met.* 34 (11) (2015) 797-801.
- ¹⁹ M. Hazzez, N. Jhaz, M. Boudard, M. Oumezzine, *Physica B* 487 (2016) 78-84.
- ²⁰ Xingbao Zhu, Yiqian Li, Zhe Lu, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 5057-5062.
- ²¹ Paul R. Mahaffy, Christopher R. Webster, Sushil K. Atreya, Heather Franz, Michael Wong, Pamela G. Conrad, Dan Harpold, John J. Jones, Laurie A. Leshin, Heidi Manning, Tobias Owen, Robert O. Pepin, Steven Squyres, Melissa Trainer, *Science* 341 (6143) (2013) 263-266.

-
- ²² S.W. Tao, J.T.S. Irvine, Nat. Mat. 2 (2003) 320-323.
- ²³ S.W. Tao, J.T.S. Irvine, Chem, Mater, 16 (2006) 5433-5460.
- ²⁴ J. Alvarado-Flores, M.H. Bocanegra-Bernal, I. Espitia-Cabrera, E. Torres-Moye, A. Reyes-Rojas, J. Mater, Sci. 47 (2012) 8118-8127.
- ²⁵ Shaow Zha, Philip Tsang, Zhe Cheng, Meilin Liu, J. Solid State Chem. 178 (2005) 1844-1850.
- ²⁶ X.C. Lu, J.H. Zhu, Solid State Ion 178 (2007) 1467-1475.
- ²⁷ Zha SW, Rauch W, Liu ML. Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} anode for GDC electrolyte-based low temperature SOFCs. Solid State Ionics 2004;166:241–50.
- ²⁸ GDC-impregnated Ni anodes for direct utilization of methane in solid oxide fuel cells. Wei Wang^a, San Ping Jiang, Alfred Ling Yoong Tok, Linghong Luo. Journal of Power Sources 159 (2006) 68–72.
- ²⁹ C.J. Fu, S.H. Chan, X.M. Ge, Q.L. Liu, G. Pasciak, A promising Ni–Fe bimetallic anode for intermediate-temperature SOFC based on Gd-doped ceria electrolyte, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 21, October 2011, Pages 13727-13734, ISSN 0360-3199, 10.1016/j.ijhydene.2011.07.119.
- ³⁰ Shidong Song, Minfang Han, Jianqiang Zhang, Hui Fan, NiCu–Zr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2–δ} anode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells using hydrocarbon fuels, Journal of Power Sources, Volume 233, 1 July 2013, Pages 62-68, ISSN 0378-7753, 10.1016/j.jpowsour.2013.01.022.
- ³¹ International journal of hydrogen energy 38 (2013) 3750-3756. Electrochemical performance of a copper impregnated NiCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} anode running on methane. Kai Zhao , Kang-Sik Lee , Min Chen, Bok-Hee Kim , Qing Xu , Byung-Guk Ahn, 5 February 2013.
- ³² international journal of hydrogen energy xxx (2013) 1-8. Ni-Cu/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ bimetallic cermets for electrochemical and catalytic applications. Lucía M. Toscani, M. Genoveva Zimicz, Jorge. R. Casanova , Susana A. Larrondo.
- ³³ J Solid State Electrochem (2012) 16:2071–2077. Performance of cathode-supported SOFC with Ni_{0.5}Cu_{0.5}–CGO anode operated in humidified hydrogen and in low-concentration dry methane. Gang Chen, Guoqing Guan, Yutaka Kasai, Hong-Xin You & Abuliti Abudula.
- ³⁴ A. Hornés, M.J. Escudero, L. Daza, A. Martínez-Arias, Electrochemical performance of SOFC with an anode based on Cu-Ni/CeO₂ for methane direct oxidation, *Journal of Power Sources* (2013), doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.159.
- ³⁵ Performance and carbon deposition over Pd nanoparticle catalyst promoted Ni/GDC anode of SOFCs in methane, methanol and ethanol fuels. Alireza Babaei, Lan Zhang, Erjia Liu, San Ping Jiang. International journal of hydrogen energy 37 (2012) 15301 -15310.
- ³⁶ Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes. S.P. Simner, J.F. Bonnett, N.L. Canfield, K.D. Meinhardt, J.P. Shelton, V.L. Sprenkle, J.W. Stevenson. Journal of Power Sources 113 (2003) 1–10.
- ³⁷ Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing. Hwan Moon, Sun Dong Kim, Sang Hoon Hyun, Ho Sung Kim. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 33 (2008) 1758 – 1768.
- ³⁸ Fabrication and evaluation of anode and thin Y₂O₃-stabilized ZrO₂ film by co-tape casting and co-firing technique. Shiru Le, Ke Ning Sun, Naiqing Zhang, Xiaodong Zhu, Hanxiao Sun, Yi Xing Yuan, Xiaoliang Zhou. Journal of Power Sources 195 (2010) 2644–2648.
- ³⁹ Powder dispersion and aqueous tape casting of YSZ-NiO composite. S. RAMANATHAN, K. P. KRISHNAKUMAR, P. K. DE, S. BANERJEE. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 39 (2004) 3339 – 3344.
- ⁴⁰ Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell. Changjing Fu, Siew Hwa Chan, Qinglin Liu, Xiaoming Ge, G. Pasciak. international journal of hydrogen energy 35 (2010) 01–307.
- ⁴¹ A novel multilayer aqueous tape casting method for anode-supported planar solid oxide fuel cell. Chengcheng Wang, Linghong Luo, Yefan Wu, Bingxue Hou, Liangliang Sun. Materials Letters 65 (2011) 2251–2253.
- ⁴² Aqueous tape casting and crystallization behavior of gadolinium-doped ceria. Yen-Pei Fu, Yen-Chun Liu, Shao-Hua Hu. Ceramics International 35 (2009) 3153–3159.

- ⁴³ Aqueous tape casting of 10 mol%-Gd₂O₃-doped CeO₂ nano-particles. L.H. Luo, A.I.Y. Tok *, F.Y.C. Boey. *Materials Science and Engineering A* 429 (2006) 266–271.
- ⁴⁴ G.Y. Meng, C.S. Chen, X. Han, P.H. Yang, D.K. Peng,, Conductivity of Bi₂O₃-based oxide ion conductors with double stabilizers, *Solid. State. Ion.* 28 (1988) 533-538.
- ⁴⁵ Deposition mechanism of convex YSZ particles and effect of electrolyte/cathode interface structure on cathode performance of solid oxide fuel cell. Xiao-Ming Wang , Cheng-Xin Li, Jiang-Yuan Huang, Guan-Jun Yang, Chang-Jiu Li. *international journal of hydrogen energy* xxx (2014) 1-8.
- ⁴⁶ Singhal, K. K. (2003). *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier Advanced Technology. Oxford.
- ⁴⁷ Pérez-Coll, D., et al., *Reducibility of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} in prospective working conditions*. *Journal of Power Sources*, 2007. 173(1): p. 291-297.
- ⁴⁸ Low-temperature preparation of dense (Gd,Ce)O_{2-δ}-Gd₂O₃ composite buffer layer by aerosol deposition for YSZ electrolyte-based SOFC. Jong-Jin Choi, Dong-Soo Park, Byeong-Geun Seong, Hong-Youl Bae. *international journal of hydrogen energy* 37 (2012) 9809-9815.
- ⁴⁹ Improved performance of solid oxide fuel cell with pulsed laser deposited thin film ceria–zirconia bilayer electrolytes on modified anode substrate. Jing Qian, Zhiwen Zhu, Junjie Dang, Guoshun Jiang, Wei Liu. *Electrochimica Acta* 92 (2013) 243–247.
- ⁵⁰ N.M Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger, Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity , *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (10)(1999) 1801-1826.
- ⁵¹ Serdar Yilmaz, Orhan Turkoglu, Ibrahim Belenli, Measurement and properties of the oxide ionic conductivity of pure β-phase in the binary system of (Bi₂O₃)_{1-x}(Sm₂O₃)_x, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 472-477.
- ⁵² Dilpuneet S. Aidhy, Susan B. Sinnott, Eric D. Wachman, Simon R. Phillpot, Effect of ionic polarizability on oxygen diffusion in δ-Bi₂O₃ from atomistic simulation, *Ionics.* 16 (2010) 297-303.
- ⁵³ Takahashi T, Iwahara H, Nagai Y, High oxide conduction in sintered Bi₂O₃ containing SrO, CaO or La₂O₃, *J. Appl. Electrochem.* 2(1972) 97-104.
- ⁵⁴ Harwig, H. A. and Gerards, A. G, Electrical properties of the α, β, γ, and δ phases of bismuth sesquioxide, *J. Solid. State. Chem.* 182(2009) 1222-1228.
- ⁵⁵ Dilpuneet S. Aidhy, Susan B. Sinnott, Eric D. Wachsmann, Simon R. Phillpot, Juan C. Nino, Structure of δ-Bi₂O₃ from density functional theory: A systematic crystallographic analysis, *J. Solid. State. Chem.* 182 (2009) 1222–1228.
- ⁵⁶ Jiang N, Wachsmann ED, Structural stability and conductivity of phase-stabilized cubic bismuth oxides, *J Am. Ceram. Soc.* 82(11) (1999) 3057-3064.
- ⁵⁷ H. A. Harwig, On the Structure of Bismuth sesquioxide: The α, β, γ, and δ-phase, *Anorg. Allg. Chem.* 444 (1978) 151-166.
- ⁵⁸ Reza Zamiri, Hamid-Reza Bahari-Poor¹, Azmi Zakaria, Raheleh Jorfi¹, Golnoush Zamiri¹, Avito Rebelo, Akrajas Ali Omar, Upconversion Properties of the Er-Doped Y₂O₃, Bi₂O₃ and Sb₂O₃ Nanoparticles Fabricated by Pulsed Laser Ablation in Liquid Media, *Chinese Phys. Lett.* 30 (11) (2013) 118103-4.
- ⁵⁹ Ismail Ermis, Mehmet Arı, Semra Durmus, Acer, Yılmaz Dagdemir, Phase stability and electric conductivity of Eu₂O₃–Tb₄O₇ co-doped Bi₂O₃ electrolyte, *Int. J. Hydrog. Energy.* 40 (2015) 9485-9490.
- ⁶⁰ Swagata Bandyopadhyay, Abhigyan Dutta, Thermal, optical and dielectric properties of phase stabilized δ – Dy-Bi₂O₃ ionic conductors, *J. Phys. Chem. Solids.* 102 (2017) 12–20.
- ⁶¹ Jin Goo Lee, Myung Geun Park, Hyon Hee Yoon, Yong Gun Shul, Application of GDC-YDB bilayer and LSM YDB cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J Electroceram.* 31 (2013) 231–237.
- ⁶² Jimin Xie, Xiaomeng Lu, Min Chen, Ganqing Zhao, Yuanzhi Song, Shuaishuai Lu, The synthesis, characterization and photocatalytic activity of V(V), Pb(II), Ag(I) and Co(II)-doped Bi₂O₃, *Dyes Pigment.* 77 (2008) 43-47.
- ⁶³ S. Durmuş, V. Çorumlu, T. Çıfci, I. Ermis, M. Arı, Electrical, structural and thermal properties of nanoceramic (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Tm₂O₃)_y ternary system, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5241–5246.
- ⁶⁴ Sea-Fue Wang, Yung-Fu Hsu, Wen-Chiao Tsai, Hsi-Chuan Lu, The phase stability and electrical conductivity of Bi₂O₃ ceramics stabilized by Co-dopants. *J. Power Sources.* 218 (2012) 106-112.
- ⁶⁵ Naixiong Jiang, Eric D. Wachsmann, Su-Ho Jung, A higher conductivity Bi₂O₃-based electrolyte, *Solid State Ion.* 150 (2002) 347– 353.

- ⁶⁶ M.Y. Tan, K.B. Tan, Z. Zainal, C.C. Khaw, S.K. Chen, Subsolidus formation and impedance spectroscopy studies of materials in the $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ binary system, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3403–3409.
- ⁶⁷ Cheng-Yen Hsieh, Hao-Sheng Wang, Kuan-Zong Fung, Effect of double doping on crystal structure and electrical conductivity of CaO and WO_3 -doped Bi_2O_3 . *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 3073–3079.
- ⁶⁸ Sepideh Arasteh, Amir Maghsoudipour, Masoud Alizadeh, Ali Nemati, Effect of Y_2O_3 and Er_2O_3 co dopants on phase stabilization of bismuth oxide, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3451–3455.
- ⁶⁹ Eric D. Wachsman and Kang Taek Lee. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science* 334, 935 (2011); DOI: 10.1126/science.1204090.
- ⁷⁰ Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC). Janne Patakangas*, Ying Ma, Yifu Jing, Peter Lund. *Journal of Power Sources* 263 (2014) 315e331.
- ⁷¹ M.L. Liu, H.X. Hu, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L109–L112.
- ⁷² Kang Taek Lee, Doh Won Jung, Hee Sung Yoon, Matthew A. Camaratta, Nicolas A. Sexson, Eric D. Wachsman, High Performance LSM-ESB Cathode on ESB Electrolyte for Low to Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *ECS Transactions*. 35 (1) 1861- 1869 (2011).
- ⁷³ Takashi SAITO and Rokuro MIIDA, Crystal Structure and Ionic Conductivity in Bi_2O_3 -Rich Bi_2O_3 - Ta_2O_5 Sintered Oxides, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 4838–4842.
- ⁷⁴ Simone Sanna, Vincenzo Esposito, Mogens Christensen, Nini Pryds, High ionic conductivity in confined bismuth oxide-based heterostructures, *APL Mater.* 4 121101 (2016) 01-05.
- ⁷⁵ Simone Sanna, Vincenzo Esposito, Christopher Graves, Johan Hjelm, Jens Wenzel Andreasen, Nini Pryds, Structural instability and electrical properties in epitaxial Er_2O_3 - stabilized Bi_2O_3 thin films , *Solid State Ion.* 266 (2014) 13–18.
- ⁷⁶ M. J. Verkerk, K. Keizer, A. J. Burggraaf, High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 - Er_2O_3 system, *J. Appl. Electrochem.* 10 (1980) 81-90.
- ⁷⁷ Celia L. Gomez, Sandra E. Rodil, High stability and ac-conductivity of cubic fluorite- Bi_2O_3 films synthesized by magnetron sputtering, *Solid State Ion.* 309 (2017) 100-109.
- ⁷⁸ Kazuki Shitara, Takafumi Moriasa, Akifumi Sumitani, Atsuto Seko, Hiroyuki Hayashi, Yukinori Koyama, Rong Huang, Donglin Han, Hiroki Moriwake, Isao Tanaka, First-Principles Selection of Solute Elements for Er Stabilized Bi_2O_3 Oxide-Ion Conductor with Improved Long-Term Stability at Moderate Temperatures, *Chem. Mater.* 29 (2017) 3763–3768.
- ⁷⁹ Albert S. Painter, Yi-Lin Huang, Eric D. Wachsman, Durability of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3$ - δ - $(\text{Er}_{0.2}\text{Bi}_{0.8})_2\text{O}_3$ composite cathodes for low temperature SOFCs, *J. Power Sources.* 360 (2017) 391-398.
- ⁸⁰ Tung Chou, Li-Der Liu, Wen-Cheng J. Wei, Phase stability and electric conductivity of Er_2O_3 - Nb_2O_5 co doped Bi_2O_3 electrolyte , *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 3087–3094.
- ⁸¹ Malzbender J, Fischer W, Steinbrech RW, Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 182 (2008) 594-598.
- ⁸² Yu Wang, Wenchun Jiang, Yun Luo, Yucai Zhang, Shan-Tung Tu, Evolution of thermal stress and failure probability during reduction and re-oxidation of solid oxide fuel cell, *J. Power Source.* 371 (2017) 65–76.
- ⁸³ Q. Shao, R. Fernandez-Gonzalez, J.C. Ruiz-Morales, L. Bouhala, D. Fiorelli, A. Younes, P. Nuñez, S. Belouettar, A. Makradi, An advanced numerical model for energy conversion and crack growth predictions in Solid Oxide Fuel Cell units, *Int. J. Hydrog. Energy.* 40 (2015) 16509-16520.
- ⁸⁴ Yakabe H, Baba Y, Sakurai T, Yoshitaka Y, Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs, *J. Power Sources.* 135 (2004) 9-16.
- ⁸⁵ Wei Kong, Wenxuan Zhang, Shundong Zhang, Qiang Zhang, Shichuan Su, Residual stress analysis of a micro-tubular solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy.* 41 (2016) 16173-16180.
- ⁸⁶ Q. Shao, L. Bouhala, D. Fiorelli, M. Fahs, A. Younes, P. Núñez, S. Belouettar, A. Makradi, Influence of fluid flow and heat transfer on crack propagation in SOFC multilayered like material with anisotropic porous layers, *Int. J. Solids. Struct.* 78 (79) (2016) 189–198.
- ⁸⁷ S.P.S. Badwal, K. Foger, Materials for solid oxide fuel cells, *Mater. Forum* 21 (1997) 187–224.
- ⁸⁸ E.D. Wachsman, P. Jayaweera, N. Jiang, D.M. Lowe, B.G. Pound, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 233–236.
- ⁸⁹ Weimin Guo, Jiang Liu. A novel design of anode-supported solid oxide fuel cells with Y_2O_3 -doped Bi_2O_3 , LaGaO_3 and La-doped CeO_2 trilayer electrolyte. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 8185–8188

- ⁹⁰ Growth of 20 mol% Gd-doped ceria thin films by RF reactive sputtering: The O₂/Ar flow ratio effect. Yu-Lin Kuo, Yong-Siou Chen, Chiapyng Lee. *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 3127–3135.
- ⁹¹ Gadolinia-doped ceria films deposited by RF reactive magnetron sputtering. Yu-Lin Kuo, Chiapyng Lee, Yong-Siou Chen, Hsuang Liang. *Solid State Ionics* 180 (2009) 1421–1428.
- ⁹² Thin film ceria–bismuth bilayer electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells with La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃-doped Y_{0.25}Bi_{0.75}O_{1.5} cathodes. Lei Zhang a, Changrong Xia a, Fei Zhao a,b, Fanglin Chen. *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 603–608.
- ⁹³ K. Nagasawa, S. Daviero-Minaud, N. Preux, A. Rolle, P. Roussel, H. Nakatsugawa, and O. Mentré. Ca₃Co₄O_{9-δ}: A Thermoelectric Material for SOFC Cathode. *Chem. Mater.* 2009, 21, 4738–4745 DOI:10.1021/cm902040v.
- ⁹⁴ Suryanarayana Pakalapati, Kirk Gerdes, Harry Finklea, Mingyang Gong, Xingbo Liu, Ismail Celik. Micro scale dynamic modeling of LSM/YSZ composite cathodes. *Solid State Ionics* 258 (2014) 45–60.
- ⁹⁵ Z. Shao, S.M. Haile, *Nature* 431 (2004) 170–173.
- ⁹⁶ Effect of pH value on the synthesis and characterization of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.2}d powders prepared by the citrate–EDTA complexing method. Ming Hung, Chen-Yu Liang, Chun-Jing Ciou, Ren-Zheng Song, Zu-Yu Lai. *J Mater Sci* (2010) 45:3824–3832.
- ⁹⁷ Samaria-Doped Ceria Electrolyte Supported Direct Carbon Fuel Cell with Molten Antimony as the Anode. Xiaoyong Xu, Wei Zhou, and Zhonghua Zhu. dx.doi.org/10.1021/ie403164c | *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 17927–17933.
- ⁹⁸ Strontium and iron-doped barium cobaltite prepared by solution combustion synthesis: exploring a mixed-fuel approach for tailored intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode materials. Francesca Deganello, Leonarda F. Liotta, Giuseppe Marci, Emiliana Fabbri, Enrico Traversa. *Mater Renew Sustain Energy* (2013) 2:8 DOI 10.1007/s40243-013-0008-z.
- ⁹⁹ Effect of pH value on the synthesis and characterization of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.2}d powders prepared by the citrate–EDTA complexing method. Ming Hung, Chen-Yu Liang, Chun-Jing Ciou, Ren-Zheng Song, Zu-Yu Lai. *J Mater Sci* (2010) 45:3824–3832 DOI 10.1007/s10853-010-4437-0.
- ¹⁰⁰ Nanostructured MIEC Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.6}Fe_{0.4}O₃Ld (BSCF5564) cathode for IT-SOFC by nitric acid aided EDTA/citric acid complexing process (NECC). Sanjeev V. Moharil, Bhagyashree S. Nagrare, Shabana P.S. Shaikh. *international journal of hydrogen energy* 37 (2012) 5208e5215.
- ¹⁰¹ Electrochemical and microstructural characteristics of nanoperovskite oxides Ba_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃d (BSCF) for solid oxide fuel cells. Mojgan Ahmadrezaei, Andanastuti Muchtara, Norhamidi Muhamada, C.Y. Tanc, Edy Herianto Majlana. *Ceramics International* 39 (2013) 439–444.
- ¹⁰² Ceria interlayer-free Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃LdSc_{0.1}Zr_{0.9}O_{1.95} composite cathode on zirconia based electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. Seong Oh Lee, Daehee Lee, Inyong Jung, Dongha Kim, Sang-Hoon Hyun, Joosun Kim, Jooho Moon. *international journal of hydrogen energy* 38 (2013) 9320–9329.
- ¹⁰³ Naixiong Jiang, Eric D. Wachsman, Su-Ho Jung, A higher conductivity Bi₂O₃-based electrolyte, *Solid State Ion.* 150 (2002) 347–353.
- ¹⁰⁴ Li Li, Donald J. Weidner, *nature* 454 (2008) 984–986.
- ¹⁰⁵ S.W. Tao, J.T.S. Irvine, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A252–A259.
- ¹⁰⁶ L. Krishna Bharat, L. Sivananda Reddy, Jae Su Yu, *Mater. Lett.* 144 (2015) 85–89.
- ¹⁰⁷ Christopher J. Howard, Harold T. Stokes, *Acta Cryst B* 54 (1998) 782–789.
- ¹⁰⁸ A.M. Glazer, *Acta Cryst. B* 28 (1972) 3384–3392.
- ¹⁰⁹ Mohammad A. Islam, James M. Rondinelli, Jonathan E. Spainer, *J. Phys. Condens. Matter* 25 (2013) 175902–175914.
- ¹¹⁰ W.J. Li, Bo Zhang, W. Lu, Y.P. Sun, Yuheng Zhang, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1749–1755.
- ¹¹¹ M.N. Iliev, M.V. Abrashev, H.G. Lee V.N. Popov, Y.Y. Sun, C. Thomsen, R.L. Meng, C.W. Chu, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2872–2877.
- ¹¹² Milko N. Iliev, Miroslav V. Abrashev, *J. Raman Spectrosc.* 32 (2001) 805–811.
- ¹¹³ S.K. Ghosh, M. Gaunguly, S.K. Rout, S. Chanda, T.P. Sinha, *Solid State Sci.* 30 (2014) 68–77.
- ¹¹⁴ M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103–1112.

-
- ¹¹⁵ D.D.L. Chung, W. Patrick, H. DeHaven, Arnold, Debastis Ghosh, x-ray Diffraction at Elevated Temperatures, a Method for in-situ process Analysis, John Wiley & Sons, 1993.
- ¹¹⁶ Janusz Nowotny, Mieczyslaw Rekas, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1) (1998) 67-80.
- ¹¹⁷ Donald J. Winzor, Craig M. Jackson, Mol. Recognit 19 (2006) 389-407.
- ¹¹⁸ Byoung I. Lee, Ravindra K. Gupta, Chin M. Wang, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 207-221.
- ¹¹⁹ J.Y. Kim, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel P.I. Lee, J. Am. Chem. Soc. 125 (35) (2003) 10684-10692.
- ¹²⁰ K. Harnisch, R. Lanzenberger, J. Non-Cryst. Solids 53 (3) (1982) 235-245.
- ¹²¹ B. Jankovic, B. Adnadevic, S. Mentus, Chem. Eng. Sci. 63 (2008) 567-575.
- ¹²² M. J. Verkerk, G. M. H. Van de Velde, A. J. Burggraaf, Structure and ionic conductivity of Bi₂O₃ substituted with lanthanide oxides, J. Phys. Chem. Solids. 43 (12) (1982) 1129-1136.
- ¹²³ S.E. Lin, W.C.J. Wei, Long-term degradation of Ta₂O₅-doped Bi₂O₃ systems, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 3081-3086.
- ¹²⁴ T Atou, H Faqir, M Kikuchi, H Chiba, Y Syono, A New High-Pressure Phase of Bismuth Oxide, Mater. Res. Bull. 33 (2) (1998) 289-292.
- ¹²⁵ Michel Drache, Pascal Roussel, Jean-Pierre Wignacourt, Structures and Oxide Mobility in Bi-Ln-O Materials: Heritage of Bi₂O₃. Chem. Rev. 107(1) (2007) 80-96.
- ¹²⁶ J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, E. Iborra, C. Leon, S. J. Pennycook, and J. Santamaria, Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial ZrO₂:Y₂O₃/SrTiO₃ heterostructures. Science 321 (2008) 676-680.
- ¹²⁷ Wei Liu, Hongqin Liu, Gang Ou, Wei Pan, Residual stress-dependent electric conductivity of sputtered co-doped CeO₂ thin-film electrolyte, J. Appl. Phys. 109 (2011) 084321-4.
- ¹²⁸ U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A. C. Vermeulen and E. J. Mittemeijer, Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction, J. Appl. Cryst. 38 (2005) 1-29.
- ¹²⁹ I. C. Noyan and J.B. Cohen, "Residual Stress - Measurement by Diffraction and Interpretation", Materials Research and Engineering, Springer-Verlag, New York Inc., 1987.
- ¹³⁰ Denis Music, Stephanos Konstantinidis, Jochen M Schneider, Equilibrium structure of δ -Bi₂O₃ from first principles, J Phys. Condens. Matter 21 (2009) 175403-7.
- ¹³¹ A. L. J. Pereira, O. Gomis, J. A. Sans, J. Contreras-García, F. J. Manjón, P. Rodríguez- Hernández, A. Muñoz, and A. Beltrán, β -Bi₂O₃ under compression: Optical and elastic properties and electron density topology analysis, Phys. Rev. B 93 (2016) 224111-13.
- ¹³² U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A. C. Vermeulen, J. Mittemeijer, Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction, J. Appl. Cryst. 38 (2004) 1-29.
- ¹³³ J. A. Bain, L. J. Chyung, S. Brennan, and B. M. Clemens, Elastic strains and coherency stresses in Mo/Ni multilayers, Phys. Rev. B 44 (1991) 1184-1192
- ¹³⁴ Seung-Seok Baeka, Naesung Lee, Byung-Kook Kim, Haejung Chang, Sun-Ju Song, Jun-Young Park, Addition effects of erbia-stabilized bismuth oxide on ceria-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature--solid oxide fuel cells, Int. J. Hydrog. Energy. 37 (2012) 16 823 -16834.
- ¹³⁵ Ryan D. Bayliss, Stuart N. Cook, Sakis Kotsantonis, Richard J. Chater, John A. Kilner, Oxygen Ion Diffusion and Surface Exchange Properties of the α - and δ -phases of Bi₂O₃, Adv. Energy Mater. 4 (10) (2014) 1301575-6.
- ¹³⁶ P. Shuk, H.-D. Wiemhoer, U. Guth, W. Gopel, M. Greenblatt, Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃, Solid State Ion. 89 (1996) 179-196.
- ¹³⁷ Kang Taek Lee, Ashley A. Lidie, Sang Yun Jeon, Gregory T. Hitz, Sun Ju Song, Eric D. Wachsman, Highly functional nano-scale stabilized bismuth oxides via reverse strike coprecipitation for solid oxide fuel cells, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 6199-6207.
- ¹³⁸ Dong Woo Joh, Jeong Hwa Park, Do Yeub Kim, Byung-Hyun Yun, Kang Taek Lee, High performance zirconia-bismuth oxide nanocomposite electrolytes for lower emperature solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 320 (2016) 267-273.
- ¹³⁹ J. R. Jurado, C. Moure, P. Duran, Preparation and electrical properties of oxygen ion conductors in the Bi₂O₃-Y₂O₃ (Er₂O₃) systems, Solid. State. Ion. 28-30 (1988) 518-523.

¹⁴⁰ Simone Sanna, Vincenzo Esposito, Jens Wenzel Andreasen, Johan Hjelm, Wei Zhang, Takeshi Kasama, Søren Bredmose Simonsen, Mogens Christensen, Søren Linderøth, Nini Pryds, Enhancement of the chemical stability in confined δ -Bi₂O₃, *Nat. Mater.* 14 (2015) 500–504.