

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES TIPO  
CERMET MODIFICADO PARA EL USO COMO ÁNODO DE CELDAS DE  
COMBUSTIBLE SOFC**

**MÓNICA VIVIANA SANDOVAL RINCÓN  
QUÍMICA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2012**

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES TIPO  
CERMET MODIFICADO PARA EL USO COMO ÁNODO DE CELDAS DE  
COMBUSTIBLE SOFC**

**MÓNICA VIVIANA SANDOVAL RINCÓN**

Trabajo de grado para optar el título de Magíster en Química

Director:

Dr. GILLES GAUTHIER

Codirector:

Dr. JOSÉ ANTONIO HENAO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2012**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento al doctor Gilles Gauthier, quien con su inmensa dedicación, carisma y conocimiento, me brindó el apoyo necesario para crecer como persona y como profesional, haciendo posible el desarrollo de esta investigación.

Al doctor José Antonio Henao por abrirme las puertas al grupo de investigación en química estructural GIQUE.

Al doctor Tulio Matencio, Jacqueline, Giraline, Eric y Antônio por recibirme y apoyarme en la estadía en el Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LAMPAC) de la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG).

A la doctora Célia Malfatti del Laboratório de Pesquisa em Corrosão de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul por sus aportes en el desarrollo del trabajo de investigación.

A los doctores Ángela Marcela Montaña Angarita y Dario Yesid Peña Ballesteros por la evaluación y aportes al presente trabajo.

A mis amigos Mario, José Luis, Cristian, Andelfo, José Hernando, Lina, Mónica y July, por su compañía y constante ayuda.

A toda mi familia y a Camilo por el amor y apoyo incondicional brindado en cada momento de estos años de estudio.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander a través del proyecto No. 5451 titulado “Producción de energía a partir de residuos provenientes de la transformación de la biomasa” y al programa PROSUL No. 490129/2010-2 - Edital MCT/CNPq No. 08/2010 por el apoyo económico brindado.

Al programa Jóvenes Investigadores e Innovadores 2010 de COLCIENCIAS por la beca de sostenimiento.

Finalmente, a todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron en la realización de este trabajo de investigación.

***Mónica Viviana Sandoval Rincón***

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. FUNDAMENTO TEÓRICO .....	19
1.1 CELDA DE COMBUSTIBLE .....	19
1.2 MODOS DE OPERACIÓN MÁS COMÚNES EN UNA SOFC .....	21
1.3 TIPOS DE COMBUSTIBLES UTILIZADOS EN CELDAS TIPO SOFC .....	25
1.4 MATERIALES EMPLEADOS EN LAS CELDAS TIPO SOFC.....	27
1.4.1 Electrólito .....	28
1.4.2 Cátodo .....	29
1.4.3 Ánodo .....	30
1.5 ZONA DE REACCIÓN (TPB: THREE-PHASE BOUNDARY) Y MECANISMO DE REACCIÓN ANÓDICA .....	33
1.5.1 Triple Phase Boundary (TPB) .....	33
1.5.2 Reacción anódica .....	34
1.6 EFECTO DE LOS ÓXIDOS BÁSICOS SOBRE EL RENDIMIENTO CATÁLITICO.....	37
1.7 EFECTO DE LA ADICIÓN DE UN CONDUCTOR PROTÓNICO <i>IN SITU</i> EN EL CERMET – HIPÓTESIS DEL ESTUDIO .....	38
1.7.1 Óxidos conductores protónicos – Caso del zirconato de bario dopado .	38
2. METODOLOGÍA .....	42
2.1 SÍNTESIS DE MATERIALES EN POLVO .....	42
2.2 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS (DRXP).....	43
2.2.1 Parámetros de pico.....	46
2.2.2 Criterios de ajuste.....	47

2.3 IMPREGNACIÓN Y FORMACIÓN <i>IN SITU</i> DE LA FASE DE INTERÉS SOBRE CELDAS COMERCIALES.....	50
2.4 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DE RAYOS-X DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDXS) .....	51
2.5 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS .....	52
3. RESULTADOS.....	56
3.1 EFECTO DEL BARIO SOBRE EL MATERIAL DE ÁNODO (Ni/YSZ).....	56
3.1.1. Determinación de las condiciones de formación de la fase conductora protónica tipo BZY .....	56
3.1.2. Refinamiento estructural .....	61
3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y ANÁLISIS ELEMENTAL POR EDXS...	68
3.3 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS (EIS) .....	74
CONCLUSIONES .....	88
RECOMENDACIONES.....	90
BIBLIOGRAFÍA.....	91
ANEXOS.....	101

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Funcionamiento de una celda SOFC .....	20
Figura 2. Sistema de cogeneración en una SOFC.....	22
Figura 3. Operación en (a) reformado interno indirecto, (b) reformado interno directo. ....	23
Figura 4. Combustibles potenciales para el funcionamiento de una SOFC y densidad de energía. ....	25
Figura 5. Cermet Ni/YSZ, zona TPB (three phase boundary) .....	34
Figura 6. “Spillover” de hidrógeno para el ánodo .....	36
Figura 7. Estructura perovskita tipo $ABO_3$ .....	38
Figura 8. Principio de operación de una celda SOFC, y aumento sobre las zonas de contacto triple (TPB) y mecanismo anódico más probable [33-39]. En verde, la fase conductora protónica que podría mejorar el comportamiento anódico.....	40
Figura 9. Curva termogravimétrica para el $Ba(NO_3)_2$ .....	43
Figura 10. Especificaciones de la celda comercial.....	50
Figura 11. Celdas comerciales: (a) después de la reducción y (b) después de la impregnación con $Ba(NO_3)_2$ .....	51
Figura 12. Esquema de la celda Probostat (NorECs) y equipo para medidas electroquímicas (LAMPAC).....	53
Figura 13. Comparación de los patrones de DRX de NiO impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 6h .....	57
Figura 14. Comparación de los patrones de DRXP de NiO impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 12 h .....	57
Figura 15. Comparación de los patrones de DRXP de YSZ impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 6 h .....	58

Figura 16. Comparación de los patrones de DRX de YSZ impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 12 h.....	58
Figura 17. Comparación de los patrones de DRXP de NiO/YSZ impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 6 h.....	59
Figura 18. Comparación de los patrones de DRXP de NiO/YSZ impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 12 h.....	60
Figura 19. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld para el polvo YSZ impregnado con 10 mol% de Ba y calcinado a 1300°C. Experimental (rojo), calculado (negro), diferencia (parte inferior). .....	64
Figura 20. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld para el polvo NiO/YSZ impregnado con 10 mol% de Ba y calcinado a 1300°C. Experimental (rojo), calculado (negro), diferencia (parte inferior). .....	64
Figura 21. Imagen SEM y espectros EDXS para la celda comercial (FC) .....	68
Figura 22. (a) Análisis EDXS lineal y (b) mapeo elemental para la celda comercial (FC).....	69
Figura 23. (a) Análisis EDS lineal y (b) mapeo elemental de grano para la celda comercial (FC) .....	70
Figura 24. Imagen SEM y espectros EDXS para la celda FCBaR.....	71
Figura 25. Análisis EDXS lineal para la celda FCBaR .....	72
Figura 26. Mapeo elemental para la celda FCBaR .....	72
Figura 27. Análisis EDXS lineal y mapeo elemental de grano para la celda FCBaR .....	73
Figura 28. Circuito equivalente empleado para el proceso anódico.....	75
Figura 29. Espectros de impedancia para la celda comercial NiO-YSZ/YSZ/Pt. (150 mL/min H <sub>2</sub> , 150 mL/min N <sub>2</sub> , 150 mL/min O <sub>2</sub> ). La línea continua corresponde a la simulación y los números indican el logaritmo de las frecuencias. ....	76
Figura 30. Diagrama de Arrhenius de las resistencias y energía de activación para cada una de las contribuciones elementales de la celda comercial NiO-YSZ/YSZ/Pt.....	78

Figura 31. Diagrama de Arrhenius de frecuencias para cada una de las contribuciones elementales de la celda comercial NiO-YSZ/YSZ/Pt. ....	79
Figura 32. Espectros de impedancia obtenidos a diferentes temperaturas para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 1 mol% Ba. La línea continua corresponde a la simulación y los números indican el logaritmo de las frecuencias. ....	79
Figura 33. Comparación de los diagrama de Arrhenius de frecuencias para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 1 mol% Ba (símbolos llenos) y NiO-YSZ/YSZ/Pt (símbolos vacíos).....	81
Figura 34. Espectros de impedancia obtenidos a diferentes temperaturas para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 10 mol% Ba. La línea continua corresponde a la simulación y los números indican el logaritmo de las frecuencias. ....	82
Figura 35. Comparación de los diagrama de Arrhenius de frecuencias para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 10 mol% Ba (símbolos llenos) y NiO-YSZ/YSZ/Pt (símbolos vacíos).....	83
Figura 36. Variación de las resistencias de polarización para la celda comercial y las celdas modificadas con bario. (a) Proceso I, (b) Proceso II, (c) Proceso III, (d) $R_p$ y energías de activación.....	84
Figura 37. Variación de las resistencias óhmicas ( $R_s$ ) para celda comercial y las celdas modificadas con bario.....	86
Figura A1. Voltaje vs Densidad de Corriente para una celda de combustible .....	101
Figura A2. ( $Z'$ ) y ( $Z''$ ) de la impedancia total ( $Z$ ) para un circuito en paralelo ( $RC$ ), que considera la resistencia del electrolito ( $R_{elec}$ ), a diferentes frecuencias ( $R_{elec} = 1 \text{ ohm}$ , $R=10 \text{ ohm}$ , $C = 0.0001 \text{ Fcm}^{-2}$ , $f_{máx} = 10^5 \text{ Hz}$ , $f_{min} = 10^{-2} \text{ Hz}$ ). ....	107

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tipos de celda de combustible.....	19
Tabla 2. Materiales comunes en las celdas SOFC y sus propiedades relevantes.	28
Tabla 3. Condiciones experimentales e identificación de las muestras .....	43
Tabla 4. Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld para los polvos YSZ y NiO/YSZ (Fuel Cell Materials) antes y después de la calcinación a 1300°C durante 12 h.....	62
Tabla 5. Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld para los polvos YSZ y NiO/YSZ (Fuel Cell Materials) impregnados con 10 mol% de Ba y calcinados a 1300°C durante 12 h.....	63
Tabla 6. Parámetros de las contribuciones elementales para la celda comercial NiO-YSZ/YSZ/Pt. ....	77
Tabla 7. Parámetros de las contribuciones elementales para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 1 mol% Ba.....	80
Tabla 8. Parámetros de las contribuciones elementales para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 10 mol% Ba.....	82

## LISTA DE ANEXOS

Pág.

ANEXO A. POLARIZACIÓN DEL ELECTRODO Y ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) .....	101
ANEXO B. RESULTADOS GRÁFICOS DE REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES POR MÉTODO DE RIETVELD .....	109

## RESUMEN

### TÍTULO

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES TIPO CERMET MODIFICADO PARA EL USO COMO ÁNODO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE SOFC\*

### AUTOR

MÓNICA VIVIANA SANDOVAL RINCÓN\*\*

### PALABRAS CLAVE

SOFC, ÁNODO, CERMET Ni/YSZ, PEROVSKITA, DIFRACCIÓN DE RAYOS X, ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

**CONTENIDO** : Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son dispositivos electroquímicos que transforman la energía de una reacción química en energía eléctrica y calor. Una SOFC opera a través de la oxidación electroquímica del combustible en el ánodo y reducción simultánea de oxígeno en el cátodo.

El ánodo más utilizado en las SOFC es un cermet de níquel y zirconia dopada con itrio (YSZ), este cermet Ni/YSZ es comúnmente usado debido a su bajo costo y alta estabilidad química en atmósfera reductora. Sin embargo, la actividad del cermet y el rendimiento de la celda son afectados por la formación de depósitos de carbono cuando se utilizan hidrocarburos.

En esta investigación se realizó la impregnación con bario del cermet Ni/YSZ, con el fin de generar un material conductor protónico *in situ* que mejorara la cinética de la reacción anódica, y de manera concomitante, pudiera evitar la formación de carbono por la presencia de una fase químicamente básica.

El documento despliega una presentación general del contexto del estudio, en el que se describe el funcionamiento del sistema SOFC, incluyendo las características requeridas en los materiales con un énfasis en el mecanismo de oxidación de combustibles en el ánodo.

Posteriormente se describen los medios experimentales y las técnicas de caracterización: estructural (DRXP) y análisis de Rietveld, microestructural (SEM-EDXS) y electroquímica (EIS). En la última parte se realiza una discusión general de los resultados, que contempla el análisis de las condiciones necesarias para la formación del material deseado; acompañado de la caracterización estructural. Seguidamente se presenta una visión microestructural (SEM-EDXS) que da información de la integración del bario en el seno de la estructura del cermet. Finalmente se presenta la caracterización electroquímica por EIS y el respectivo análisis del comportamiento de la celda modificada, en comparación con una celda que no contiene bario.

---

\* Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Gilles Gauthier. Codirector: José Antonio Henao

## ABSTRACT

### TITLE

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NEW MODIFIED CERMET-TYPE MATERIALS FOR USE AS ANODE IN SOLID OXIDE FUEL CELLS\*

### AUTHOR

MÓNICA VIVIANA SANDOVAL RINCÓN\*\*

### KEYWORDS

SOFC, ANODE, CERMET Ni/YSZ, PEROVSKITE, X-RAY DIFFRACTION, ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.

**CONTENT** : Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are electrochemical devices that transform the energy from chemical reactions into electricity and heat. An SOFC operates through (i) the electrochemical oxidation of a fuel at the anode and simultaneous (ii) reduction of oxygen (from air) at the cathode.

The most widely used anode for SOFCs is a cermet of nickel and yttria-stabilized zirconia (YSZ). Ni/YSZ cermets are commonly used due to low cost and high chemical stability in the reducing atmosphere. However, the activity of the cermet and the cell performance is affected due to kinetically favored reactions such as carbon deposition at the anode when directly using hydrocarbon fuels in the cell.

This research deal with barium doping within the Ni/YSZ cermet, in order to generate *in situ* a proton conducting material that may improve the kinetics of the anodic reaction, and concurrently, prevent carbon formation by the presence of a chemically basic phase.

The document displays an overview of the context of the study, which describes the operation of a SOFC system, including the characteristics required for the materials with an emphasis on the mechanism of fuel oxidation at the anode.

Subsequently, the experimental techniques are described, *i.e.* structural using X-Ray Powder Diffraction and Rietveld analysis, microstructural using SEM-EDXS and electrochemical (EIS). In the last part, a general discussion of the results is presented, which involves an analysis of the synthetic conditions that are necessary for the formation of the desired material, accompanied by structural characterization. Afterward an overview of the microstructure of the produced anode is shown, that gives information concerning the integration of barium within cermet structure. Finally, an electrochemical characterization is discussed, including a comparison between the initial and Ba-modified cells.

---

\* Research work

\*\* Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Gilles Gauthier. Codirector: José Antonio Henao

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, las sociedades desarrolladas económicamente se sustentan en un alto consumo energético basado en combustibles fósiles en vía de agotamiento, que generan a su vez un aumento en las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Para moderar esta prevista escasez de recursos energéticos y buscar en la medida de lo posible un mayor compromiso con el medio ambiente, se necesitan nuevas fuentes de energía que utilicen de manera más eficaz los recursos existentes. A ello podrían contribuir las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC's) que son dispositivos electroquímicos que convierten la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica. Esta tecnología consigue una eficiencia de conversión directa en electricidad de más de 70% y ofrece la posibilidad de ser operada tanto con hidrógeno como con combustibles más tradicionales, como hidrocarburos livianos, pero con un impacto medioambiental menor. Al utilizar combustibles hidrocarbonados puros, se generan sobre el material de ánodo clásico, el cermet Ni/YSZ<sup>3</sup>, depósitos de carbono que envenenan rápidamente la celda y bloquean la zona de reacción (TPB: Triple Phase Boundary<sup>4</sup>).

En esta investigación se realizó la impregnación con bario del cermet Ni/YSZ, con el fin de generar un material conductor protónico *in situ* que mejorara la cinética de la reacción anódica, y de manera concomitante, pudiera evitar la formación de coque por la presencia de una fase químicamente básica.

El documento está compuesto por tres capítulos. El primero despliega una presentación general del contexto del estudio. En él se describe el funcionamiento del sistema SOFC, la naturaleza de los componentes incluyendo las

---

<sup>3</sup> Ni/YSZ: 60 wt% NiO / 40 wt% Zr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>

<sup>4</sup> TPB: lugar del contacto entre un grano de níquel conductor electrónico, un grano de zirconia conductor iónico y un poro por el cual entra el combustible.

características requeridas en los materiales y un énfasis en el mecanismo de oxidación de combustibles en el ánodo (Ni/YSZ).

El segundo capítulo describe los medios experimentales y las técnicas de caracterización: *(i)* estructural (DRXP) y análisis de Rietveld, *(ii)* microestructural (SEM-EDXS) y *(iii)* electroquímica (EIS).

El tercer capítulo expone una discusión general de los resultados obtenidos en la investigación. La primera parte está dedicada al análisis de las condiciones necesarias para la formación del material deseado; acompañado por caracterización estructural por DRXP. Seguidamente se presenta una visión microestructural (SEM-EDXS) que da información de la integración del compuesto de bario en el seno de la estructura del cermet. La parte final recoge la caracterización electroquímica por EIS y el respectivo análisis del comportamiento de la celda modificada, en comparación con una celda que no contiene bario.

# CAPÍTULO 1

---

## ESTADO DEL ARTE

Este capítulo presenta una introducción general sobre el funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC), dando una atención particular a la parte anódica, especialmente al material de ánodo más usado Ni/YSZ. Adicionalmente, se despliega un conocimiento preliminar sobre el funcionamiento del ánodo y su papel en la reacción de oxidación electroquímica del hidrógeno. La última parte del capítulo muestra una revisión bibliográfica que respalda la hipótesis de este trabajo, la cual contempla el efecto de la adición de un conductor protónico y un componente básico *in situ* en el cermet Ni/YSZ.

# 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

## 1.1 CELDA DE COMBUSTIBLE

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica. Esta tecnología consigue una eficiencia de conversión directa en electricidad que oscila entre un 40 y un 60% y que, en el caso de cogeneración de electricidad y calor, puede llegar hasta el 85%, valores muy superiores a los clásicos ciclos termodinámicos (*e.g* ciclo de Carnot). Además, uno de los principales beneficios de estos dispositivos electroquímicos (no todos) es su versatilidad en la elección del combustible, pudiendo operar tanto con hidrógeno como con combustibles tradicionales con un impacto medioambiental menor [1,2].

Existen cinco tipos de celdas de combustible, clasificadas según el material del electrólito, el rango de temperatura de operación y el combustible (Tabla 1) [3,4].

Tabla 1. Tipos de celda de combustible

Tipo de celda	Abreviatura	Temperatura de operación (°C)	Combustible	Electrólito
Alcalina	AFC	100	H <sub>2</sub>	KOH acuoso
Electrólito polimérico	PEMFC	80-110	H <sub>2</sub>	Nafion <sup>™</sup>
Ácido fosfórico	PAFC	150-210	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Carbonato fundido	MCFC	550-650	H <sub>2</sub> y CO	KLiCO <sub>3</sub>
Óxido sólido	SOFC	600-1000	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , hidrocarburos	YSZ

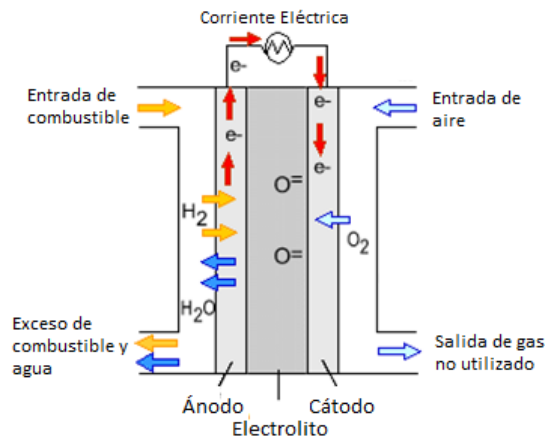
- Nafion: Tetrafluoroetileno sulfonado (C<sub>7</sub>HF<sub>13</sub>O<sub>5</sub>S.C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)

Fuente: HIRSCHENHOFER, J. [3]

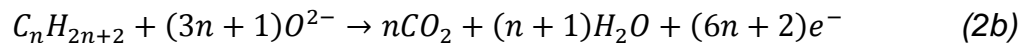
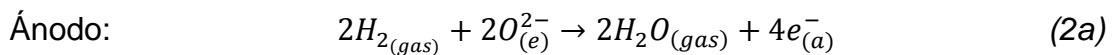
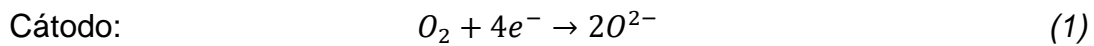
La estructura básica de una celda de combustible consiste en una capa de electrolito que está en contacto con un ánodo poroso (electrodo de combustible) y con un cátodo (electrodo de aire). En el caso de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC), el electrolito es una cerámica conductora de iones  $O^{2-}$ , aislante de electrones [5].

Las celdas SOFC's funcionan según los principios de operación que se muestran esquemáticamente en la Figura 1 y según las reacciones generales (1) y (2).

Figura 1. Funcionamiento de una celda SOFC



Fuente: BOSSEL, U. [6]



En el cátodo, el oxígeno molecular es reducido a aniones oxígeno, usando los electrones suplidos por el circuito externo, de acuerdo con la reacción (1). Impulsados por la diferencia en potencial químico de oxígeno entre el compartimiento de combustible y el de aire, los aniones oxígeno migran a través

del electrolito hacia el ánodo, donde son consumidos por la oxidación del combustible de acuerdo con las reacciones (2a) o (2b) según el tipo de combustible con el cual se alimenta la celda.

La SOFC es, por tanto, considerada una celda de concentración de oxígeno con un voltaje reversible (termodinámico)  $V_r$ , dado por la ecuación de Nernst (3), donde  $R$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura,  $F$  la constante de Faraday y  $pO_2$  la presión parcial de oxígeno para el electrodo.

$$V_r = \frac{RT}{4F} \ln \frac{pO_{2c}}{pO_{2a}} \quad (3)$$

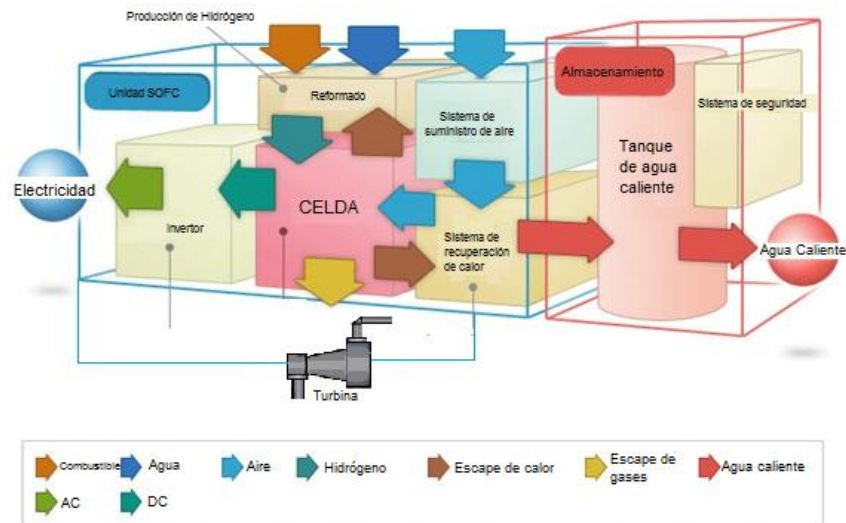
Para una determinada presión parcial de oxígeno en el cátodo,  $pO_{2c}$ , la magnitud de  $V_r$  depende de la presión parcial de oxígeno en el ánodo, y por tanto, del tipo y composición del combustible que lo alimenta. Idealmente, una celda individual que opera a 900°C con hidrógeno y oxígeno puede producir alrededor de 1V (valor determinado por la ecuación de Nernst). Aunque el voltaje útil, en torno al máximo de la densidad de corriente producida suele estar comprendido entre 0,6 y 0,7V. Entonces, para dar lugar a un voltaje y a una potencia alta, necesarios para una aplicación práctica, se deben combinar varias celdas en serie, dando lugar a “stacks” [7,8].

## 1.2 MODOS DE OPERACIÓN MÁS COMÚNES EN UNA SOFC

El funcionamiento de una SOFC, como se había mencionado anteriormente, además de generar energía, conlleva a la producción de calor de alta temperatura. Este calor de alta calidad puede ser usado de diferentes formas, por ejemplo en un sistema combinado de energía y calor (CHP), o para hacer funcionar una turbina y generar más electricidad, además de proveer el calor necesario para el proceso endotérmico de reformado interno del combustible (Figura 2). Estos

componentes incrementan significativamente la eficiencia total de una SOFC, comparada con una celda de baja temperatura [9].

Figura 2. Sistema de cogeneración en una SOFC



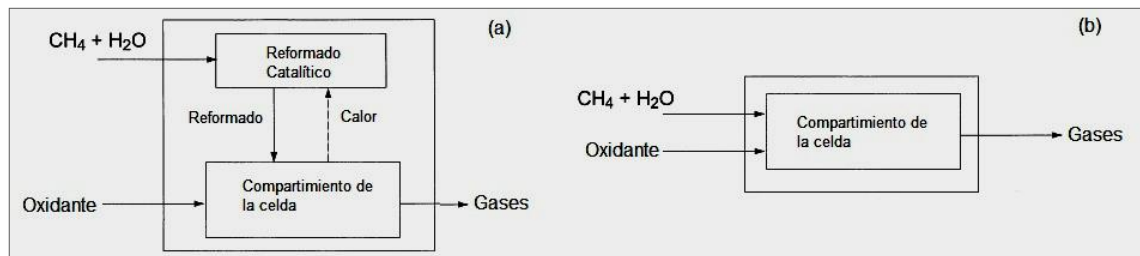
Fuente: Tokyo Gas Co., Ltd. [10]

En principio, el reformado interno del combustible es el preferido en un sistema SOFC, ya que conlleva a una eficiencia de conversión alta debido a que la energía térmica emitida en la reacción electroquímica es químicamente recuperada por la reacción endotérmica de reformado con vapor. Adicionalmente, disminuye la complejidad y costos del sistema por eliminación del reformado externo y reducción del sistema de enfriamiento.

En la operación con reformado interno indirecto (Figura 3a) el reformado catalítico está localizado dentro del compartimiento de la celda de combustible, donde la reacción de reformado es llevada a cabo en las inmediaciones del compartimento de la celda pero no en la superficie del electrodo. En el reformado interno directo (Figura 3b), el gas natural o el hidrocarburo es introducido directamente en la

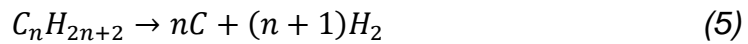
cámara de la celda, donde es convertido directamente en hidrógeno y monóxido de carbono [11].

Figura 3. Operación en (a) reformado interno indirecto, (b) reformado interno directo.

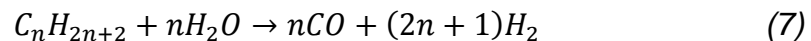


Fuente: ORMEROD, R. M. [12]

El reformado directo del combustible en el ánodo hace más simple y rentable el diseño de un sistema SOFC, y en principio, proporciona la mayor eficiencia al sistema con la menor pérdida de energía [12]. En el reformado directo, el ánodo debe cumplir con tres funciones: primero ser un catalizador de reformado de hidrocarburos (catálisis para la conversión de hidrocarburos a hidrógeno y monóxido de carbono), segundo actuar como un electrocatalizador responsable de la oxidación electroquímica de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  a  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , respectivamente, y finalmente ser un material eléctricamente conductor. A pesar de sus grandes beneficios, existen varios problemas asociados con el reformado interno en una SOFC, los cuales pueden conllevar a la desactivación y pérdida del rendimiento de la celda, y en algunos casos a una falla en el material, dando lugar a su rompimiento. El problema principal con el reformado interno es la deposición de carbono resultante de la pirolisis de los hidrocarburos, especialmente con un ánodo del tipo cermet de níquel, como se muestra en la ecuación (4) para el metano ( $\Delta H = 76 \text{ kJ/mol}$ ) y en la ecuación (5) para cualquier hidrocarburo.



Adicionalmente, estas reacciones son inhibidas por la adición de agua (vapor) al combustible, llamadas reacciones de reformado con vapor para el metano (6) y para cualquier combustible (7). Además de producir una disminución del potencial de la celda, estas reacciones de reformado son altamente endotérmicas; en el caso del metano reformado el calor de reacción es  $\Delta H=206$  kJ/mol. Sin embargo, la rápida reacción endotérmica de reformado con vapor acoplada con las reacciones electroquímicas lentas de oxidación en el ánodo Ni/YSZ (ecuación (2a)), generan inestabilidades en el sistema limitando sus propiedades características.

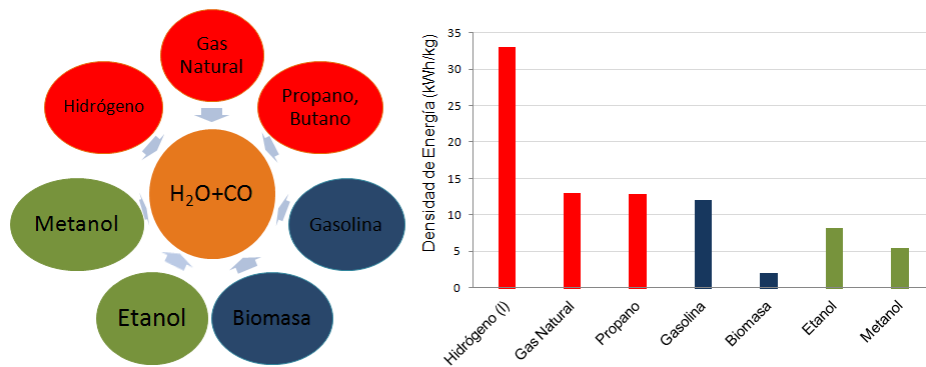


Una ventaja adicional de reformado interno directo es que las reacciones electroquímicas ayudan a impulsar la reacción de reformado hasta su finalización. No obstante, existe un problema adicional ocasionado por las altas presiones parciales del vapor que pueden causar la sinterización de las partículas de níquel en el ánodo, resultando en una reducción significativa de la actividad catalítica y pérdida del desempeño de la celda [13]. A pesar de todo, el tener presente estos tipos de inconveniencias crea un incentivo adicional para el desarrollo de ánodos que sean resistentes a la deposición de carbono, con una menor relación de vapor/combustible.

### 1.3 TIPOS DE COMBUSTIBLES UTILIZADOS EN CELDAS TIPO SOFC

Probablemente el problema más importante a tratar en el desarrollo de las pilas SOFC es el electrodo de combustible, porque a pesar de que el hidrógeno parece ser el combustible que presenta un buen comportamiento; éste es derivado normalmente de hidrocarburos con una disponibilidad y facilidad de distribución muy limitadas. Adicionalmente, existiría un beneficio ambiental si se crea un sistema generador de energía que permita utilizar los combustibles fósiles más eficientemente y sin generaciones de gases contaminantes (Figura 4).

Figura 4. Combustibles potenciales para el funcionamiento de una SOFC y densidad de energía.



Fuente: El autor.

El combustible más común es el gas natural, el cual es de bajo costo, limpio, abundante, fácilmente disponible y con una estructura de suministro ya existente en muchos lugares. Este gas varía en su composición, con una cantidad de metano entre 91% y 95%, pero también con una proporción significativa de diferentes hidrocarburos superiores. El gas natural puede ser internamente reformado por co-alimentación con vapor u oxígeno dentro de la pila SOFC a temperaturas tan bajas como 600°C. Sin embargo, la presencia de hidrocarburos

superiores y de compuestos que contienen azufre (producen envenenamiento), intensifica el problema generado por la deposición de carbono.

En aplicaciones a pequeña escala o donde no existe suministro de gas natural, se utiliza gas envasado (principalmente propano y butano), los cuales ofrecen unas ventajas prácticas sobre el gas natural. Dicho gas envasado puede ser internamente reformado en la pila SOFC. No obstante, los problemas de deposición de carbono son considerablemente más graves con estos hidrocarburos superiores. Así una SOFC operada con gas envasado es más susceptible a la desactivación y baja durabilidad, por lo tanto el desafío para evitar la deposición de vapor es aún mayor [14].

Para la celda SOFC de baja temperatura (600-700°C), también se han considerado combustibles líquidos como el metanol, tanto como fuente de hidrógeno como combustible directo [15]. A pesar de esto, el uso de metanol no ha sido explorado plenamente, debido a que solo se han creado sistemas de suministro en celdas estacionarias. Entonces, sería útil emplear MeOH para aplicaciones a pequeña escala, principalmente por éste es un líquido con densidad de energía volumétrica moderada (5,5 kWh/kg) que puede ser fácilmente almacenado y transportado con un contenido de impurezas bajo y con una cantidad de deposición de carbono aceptable; según predicciones realizadas por cálculos en el equilibrio.

El etanol también ha sido planteado como combustible para celdas SOFC, generalmente para aplicaciones a pequeña escala, particularmente en locaciones rurales. Una de las ventajas es que es considerado un combustible limpio, con una densidad de energía aceptable (8,2 kWh/kg) pero con un proceso de oxidación más difícil que el del hidrógeno o metanol. El uso directo de etanol se ha probado en celdas de combustible PEM utilizando ánodos de Pt-Ru similares a los de las

celdas de combustible que funciona directamente con metanol (DMFC), y sólo se logra obtener una oxidación parcial del combustible [16].

Recientemente, se ha demostrado también la posibilidad de utilizar el biogás generado a partir de residuos vegetales o gases de relleno en los sistemas SOFC. La dificultad que existe al utilizarlos radica en que poseen una composición variable y generalmente contienen una muy baja cantidad de metano, expulsando una gran cantidad de otros gases a la atmósfera y contribuyendo a la generación de efecto invernadero, perdiendo de algún modo un porcentaje de energía renovable. Aunque la eficiencia de una SOFC operada con biogás o con gases de relleno es menor que para una SOFC operando con gas natural, proporcionan una forma potencial de generación más limpia y eficiente de energía en comparación con los motores generadores por combustión, así como ofrece un uso valioso del biogás que actualmente es desperdiciado [14].

#### **1.4 MATERIALES EMPLEADOS EN LAS CELDAS TIPO SOFC**

La selección de los materiales para una celda SOFC está determinada por algunos requerimientos como: estabilidad (química y morfológica) en ambientes oxidantes y/o reductores y compatibilidad química con los otros componentes. El electrólito y los interconectores deben ser materiales densos que logren separar el gas oxidante del combustible, y el ánodo y el cátodo deben ser materiales porosos que permitan el transporte de los gases a los sitios de reacción. En la Tabla 2 se presenta una visión general de las características de cada uno de los materiales [17]. Existen diferentes revisiones científicas que reportan información extendida acerca de todos los materiales. En este trabajo solo se presenta una discusión corta acerca del electrólito y del cátodo, para dar más atención al material de ánodo.

Tabla 2. Materiales comunes en las celdas SOFC y sus propiedades relevantes

Componente	Composición	Conductividad iónica a 700°C (S/cm)	Dependencia de la conductividad
Ánodo	Ni/YSZ cermet	$\geq 10^{-2}$	Tamaño de partícula Ni/YSZ
Cátodo	$Sr_xLa_{1-x}MnO_{3-\delta}$	$\geq 10^{-2}$	Porosidad, contenido de Sr
Electrólito	$Y_2O_3-ZrO_2$	$\geq 10^{-2}$	Densidad, contenido de Itrio.
Interconectores	$LaCrO_3$		

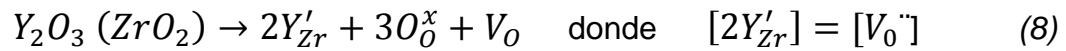
Fuente: LALANNE, C. [17]

### 1.4.1 Electrólito

El electrólito debe ser un material denso que pueda separar los compartimientos de aire y de combustible. Además, debe comportarse como un aislante electrónico con una alta conductividad iónica con el fin de permitir la fácil migración de los aniones oxígeno. Adicionalmente, el electrólito debe mantener estas propiedades en un rango amplio de  $p(O_2)$ , con una presión parcial de  $O_2$  cambiando desde  $\sim 1$  atm para el cátodo hasta  $\sim 10^{-20}$  atm para el ánodo [5]. Este material de electrólito determina en gran medida la temperatura de operación en una SOFC, ya que debe alcanzarse como mínimo la temperatura necesaria para lograr la suficiente conductividad iónica del material.

El material para electrólito usado comúnmente es la zirconia estabilizada con itrio (YSZ), la cual posee un nivel adecuado de conductividad de iones oxígeno encima de 800°C, además de exhibir una estabilidad adecuada en atmósferas reductoras y oxidantes. El dopaje con itrio fue creado para mejorar la conductividad iónica del óxido de zirconio puro ( $ZrO_2$ ) y evitar las transformaciones de fase que tenían lugar en el proceso de enfriamiento y calentamiento. Este dopaje con  $Y_2O_3$ , genera una sustitución directa de cationes trivalentes  $Y^{3+}$  en los sitios de los cationes  $Zr^{4+}$ , creando una gran concentración de vacancias de oxígeno por compensación de cargas (8) (escrita usando la notación de Kroger- Vink) [8]. Esta sustitución no solo crea una concentración grande de vacancias de oxígeno, sino que también

estabiliza la estructura cúbica tipo fluorita, extendiendo el rango de valores de la presión parcial de oxígeno necesaria para la conducción iónica ( $1$  a  $10^{-17}$  atm).



La cantidad mínima de  $Y_2O_3$  necesaria para estabilizar completamente la fase cúbica del  $ZrO_2$  se encuentra entre 8 y 10% a  $1000^\circ C$ , rango en el cual se reporta el máximo de conductividad ( $10$ - $15$  S/m). El material  $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$  posee un coeficiente de expansión térmica de  $10,9 \times 10^{-6} K^{-1}$ , el cual coincide satisfactoriamente con los coeficientes de expansión de los otros componentes de la celda, evitando así la generación de tensiones durante la fabricación y operación; esas podrían causar un agrietamiento o una delaminación en la estructura cerámica y por ende la destrucción de la celda [18].

#### 1.4.2 Cátodo

La función principal del cátodo es proveer sitios para la reducción electroquímica del gas oxidante. Este material de cátodo debe ser química y morfológicamente estable en atmósfera oxidante. El material de cátodo no puede tener ninguna transformación de fase disruptiva entre temperatura ambiente y la temperatura de fabricación. Además, debe poseer suficiente conductividad electrónica para soportar el flujo de electrones en el ambiente oxidante a la temperatura de operación ( $700$ - $1000^\circ C$ ). Debe ser químicamente compatible con los otros componentes de la celda, la interacción química o interdifusión elemental entre el cátodo y contiguos debe limitarse a fin de minimizar ocurrencias como la formación de una segunda fase aislante, reducción en la estabilidad, cambio en la expansión térmica, etc. Debe tener suficiente actividad catalítica, por lo tanto baja polarización electroquímica. Muchos óxidos dopados han sido propuestos como material de cátodo, pero los usados comúnmente son las manganitas de lantano ( $LaMnO_3$ ) dopadas con iones alcalinotérreos [19,20].

### 1.4.3 Ánodo

La función principal del ánodo en una celda SOFC, es suministrar sitios de reacción para la oxidación electroquímica del combustible. Así, el ánodo debe ser estable en ambiente reductor y tener suficiente conductividad electrónica y actividad catalítica para la reacción del combustible gaseoso en las condiciones de operación de la celda [21]. Puesto que la SOFC opera a altas temperaturas (600° a 1000°C), el ánodo debe ser química y térmicamente compatible con los otros componentes de la celda desde temperatura ambiente hasta la temperatura de operación, e incluso a temperaturas mayores utilizadas para la fabricación. Otro aspecto importante es la compatibilidad con los otros componentes de la celda que implica la ausencia de reacciones de contacto en el estado sólido, envolviendo interdifusión de los elementos constituyentes de estos materiales, o formación de capas con productos de reacción que podrían interferir con la funcionalidad del ánodo.

Para cumplir con sus funciones, es un requisito que el material del ánodo posea una buena conducción electrónica y sea electrocatalíticamente activo para mantener una densidad de corriente alta con baja pérdida de potencial. Además, es esencial que exista un contacto entre las dos fases: el electrólito transportador de los iones óxido y el ánodo sobre el cual reaccionan. En este modelo, por tanto, la reacción se localiza en la zona TPB (descrita posteriormente), la cual no debe estar limitada dimensionalmente por una interface planar de materiales sólidos, con el fin de que no existan pérdidas durante la operación. Esta zona debe estar deslocalizada para proveer una región de reacción “volumétrica” con poros para la difusión de los gases permitiendo así el transporte de iones y electrones. Una opción, es proporcionar un electrodo de una fase con conductividad mixta que permita tanto la movilidad de iones óxido como la de electrones dentro del ánodo [22]. Sin embargo, la alternativa más utilizada hasta la fecha es una mezcla de níquel y un material cerámico conductor de iones como la zirconia estabilizada con

itria, para dar lugar a un cermet (*Ni/YSZ*), el cual posee buenas conductividades (electrónica y iónica) y porosidad [23].

**1.4.3.1 Ánodo cermet Ni/YSZ.** El níquel en este cermet proporciona conductividad electrónica y actividad catalítica, tanto para la oxidación directa como para la reacción de metano reformado con vapor. La zirconia dopada YSZ provee tanto expansión térmica, que coincide con la del electrólito, como conductividad iónica, que extiende la zona de reacción en el ánodo. Adicionalmente, sirve como soporte estructural para prevenir la sinterización/crecimiento de granos de níquel y por ende mantener la porosidad. Debido a que NiO y YSZ no forman soluciones sólidas, incluso a altas temperaturas, estos pueden ser sinterizados para formar un compuesto NiO-YSZ, que después se reduce para formar un cermet poroso Ni-YSZ. La cantidad de Ni es típicamente el 30% en volumen, con la cual se logra un umbral de percolación que permite la conductividad electrónica [24].

Una de las desventajas del ánodo Ni/YSZ es la baja estabilidad redox, es decir al estar a temperaturas altas el níquel tiende a aglomerarse generando un deterioro en el rendimiento del ánodo. No obstante, el obstáculo más grande que evidencia este material es la formación de depósitos de carbono cuando se utiliza un hidrocarburo como combustible, ocasionados porque el níquel es un catalizador tanto de la reacción de reformado, como del craqueo de hidrocarburos que genera fibras de carbono en la superficie del cermet. El mecanismo para la formación de estos depósitos de carbono envuelve: descomposición de los gases sobre la superficie del níquel, disolución-difusión del carbono dentro de todo el volumen y precipitación del carbono en forma de nanofibras constituidas por grafito [25]. Debido a que estas reacciones comprometen más la superficie del níquel, la formación de fibras de carbono puede conllevar a la fractura de la celda debido a las tensiones mecánicas generadas por el crecimiento de dichas fibras.

Generalmente, para solucionar el problema de la deposición de carbono cuando se utilizan hidrocarburos, han sido adoptados diferentes métodos. El primero es la reducción de la temperatura de operación propuesto por Steele *et. al* [26] en el que encontraron que los derivados de carbono generados por la disociación de metano no son depositados en la mayoría de los óxidos hasta una temperatura de 750°C. Paralelamente, Murray *et al.* [27] depositaron una capa porosa de 0,5µm de  $(Y_2O_3)_{0.15}(CeO_2)_{0.85}$  (YDC) entre el electrolito YSZ y el ánodo Ni/YSZ, logrando una oxidación electroquímica directa de metano en la SOFC a más bajas temperaturas sin deposición de carbono hasta 650°C. Sin embargo, esta capa de Ni-ceria sólo reportó resultados exitosos con metano a baja temperatura.

La segunda propuesta para solucionar la deposición de carbono es mejorar el ánodo existente de Ni/YSZ. Por ejemplo, un material de ánodo de tipo Cu–CeO<sub>2</sub>–YSZ/SDC demostró que con la adición de CeO<sub>2</sub> al cermet Cu–YSZ/SDC mejora significativamente el rendimiento de la celda, especialmente para combustibles hidrocarbonados, sugiriendo que el CeO<sub>2</sub> promueve la oxidación de hidrocarburos [28]. Otro trabajo representativo fue el de Gorte *et al.* [29] en el cual se reemplazó el cermet de níquel por compuestos que contenían cobre y ceria o ceria dopada con samaria. A diferencia del níquel, el cobre no es catalíticamente activo a la formación de carbono, pero es eficaz como colector de corriente, mientras la ceria proporciona una alta actividad catalítica para el reformado de hidrocarburos debido a su capacidad de almacenamiento y transporte de oxígeno. Sin embargo, el cobre no es tan buen electrocatalizador como el níquel, y la densidad de poder reportada para una SOFC con un ánodo basado en Cu es menor que la reportada para los ánodos con níquel.

En tercer lugar, se puede disminuir o evitar la formación de carbono mediante la búsqueda de materiales de ánodos alternativos, principalmente introduciendo estructuras tipo fluorita pirocloro o perovskita [30,31], las cuales están empezando

a ser discutidas por diversos investigadores, especialmente; la adición de fases perovskita las cuales serán tratadas con más detalle posteriormente.

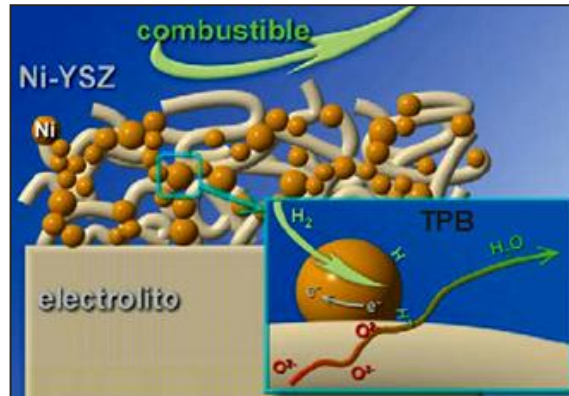
Entre los trabajos destacados sobre la modificación del cermet clásico Ni/YSZ se encuentra el presentado por YANG, L., *et. al.* en 2011 [32], en el cual reportaron la creación de un ánodo con interfaces nanoestructuradas de BaO/Ni, demostrando alta densidad de poder y alta estabilidad en  $C_3H_8$  y CO. En este caso, se manifestó que la creación de interfaces BaO/Ni promueve la adsorción de agua y facilita las reacciones de remoción de carbono promovidas por la misma.

## **1.5 ZONA DE REACCIÓN (TPB: THREE-PHASE BOUNDARY) Y MECANISMO DE REACCIÓN ANÓDICA**

### **1.5.1 Triple Phase Boundary (TPB)**

Debido a que el rendimiento de una SOFC depende en gran medida de la estructura del ánodo, es necesario considerar el funcionamiento del ánodo a escala microscópica [33]. Es bien conocido, que la reacción electroquímica sólo puede ocurrir en la zona de reacción llamada TPB (Three-Phase Boundary), la cual está definida como el conjunto de sitios donde el conductor de iones oxígeno (el electrólito), la fase metálica conductora de electrones y la fase gaseosa se encuentran en contacto. Teniendo en cuenta esto, si existe un rompimiento en la conectividad de alguna de las tres fases, la reacción no puede ocurrir y ese sitio no contribuye al funcionamiento de la celda. Una ilustración esquemática de la región entre el electrólito y el ánodo donde se encuentra la TPB se presenta en la Figura 5 [34].

Figura 5. Cermet Ni/YSZ, zona TPB (three phase boundary)



Fuente: Canales-Vázquez, J., 2006.

El concepto de TPB ha tenido implicaciones importantes para la optimización tanto del cátodo como del ánodo, teniendo siempre en cuenta que para facilitar la transferencia de  $O^{2-}$  hacia o desde el electrolito, es necesario tener caminos para el trayecto de los iones extendidos desde el electrolito hasta dentro del electrodo. Algunos investigadores han realizado un estudio detallado de la función de estos caminos en la parte catódica de una celda de combustible; proporcionando conceptos que pueden ser aplicados de manera aceptable en la parte anódica [35]. Es importante señalar que el material de electrolito dentro del electrodo es eficaz solamente si los granos de este se sinterizan juntos, ya que si las partículas de óxido son simplemente presionadas juntas a bajas temperaturas, existirán grandes resistencias de límite de grano que impedirán el flujo libre de aniones de oxígeno. Para eliminar dicha resistencia es necesario sinterizar a una temperatura mínima de  $1250^{\circ}C$ .

### 1.5.2 Reacción anódica

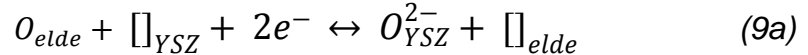
La reacción principal en el ánodo de una celda SOFC es la oxidación electroquímica del combustible sobre el material del electrodo (comúnmente Ni/YSZ) en contacto con el electrolito YSZ. La cinética primaria que describe los

diferentes procesos envueltos en la reacción global (2a) ha sido un tema de estudio discutido ampliamente. Sin embargo, a pesar del gran esfuerzo puesto en este campo, los mecanismos propuestos por diferentes autores varían considerablemente, no sólo en su complejidad, sino también en la vía general de la reacción.

Los mecanismos propuestos están enfocados en las reacciones de transferencia de carga que suceden en la celda, las cuales son principalmente “*spillover*” de oxígeno y “*spillover*” de hidrógeno; el término “*spillover*” se refiere a la transición de especies a través de una superficie.

#### 1.5.2.1 “Spillover” de oxígeno e hidroxilo

En el límite de las tres fases (TPB), los iones oxígeno ( $O^{2-}$ ) pueden saltar de la superficie del YSZ a la superficie del Ni en una reacción de transferencia de carga elemental (9a y 9b):



Los subíndices denotan la superficie a la cual está unida las especies, *elde* denota la superficie del ánodo o cátodo y  $\square$  significa los sitios libres de la superficie. De este modo, diferentes autores [36-37] han propuesto las reacciones químicas subsecuentes en la superficie del níquel de las especies de hidrógeno y oxígeno, incluyendo adsorción molecular de hidrógeno y desorción de agua. Alternativamente, también es posible que exista el “*spillover*” de iones hidroxilo (explícitamente  $OH^-$ ) desde la superficie del YSZ hacia la superficie del Ni (10):



### 1.5.2.2 “Spillover” de hidrógeno

Un mecanismo diferente para la reacción (2a) es el “*spillover*” de hidrógeno desde la superficie del Ni hasta la superficie del YSZ. Los átomos de hidrógeno generados por la reacción (11) pueden saltar ya sea a un sitio de ión oxígeno en una reacción de transferencia de carga (12) o a un sitio hidroxilo (13). El proceso de “*spillover*” de hidrógeno es ilustrado en la Figura 6 [38].

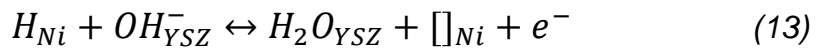
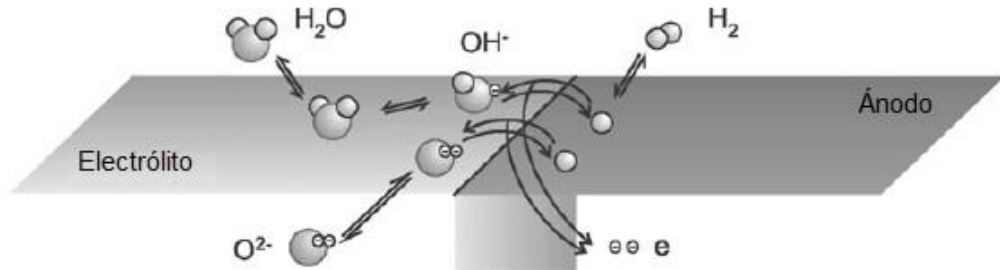


Figura 6. “*Spillover*” de hidrógeno para el ánodo



Bessler, W.G., 2007

Aunque no existe evidencia experimental directa del mecanismo de “*spillover*” de hidrógeno, la viabilidad de este mecanismo está apoyado en el transporte rápido en superficie, tanto del hidrógeno adsorbido en la superficie del Ni, como de los grupos  $OH^-$  adsorbidos en la superficie del YSZ [39,40].

Teniendo en cuenta la participación de los grupos  $OH^-$  en los mecanismos propuestos para la reacción en el ánodo, se podría plantear que en un aumento en el proceso de difusión de los grupos hidroxilo, influenciará el movimiento de cargar y mejorará la reacción anódica en la celda.

## 1.6 EFECTO DE LOS ÓXIDOS BÁSICOS SOBRE EL RENDIMIENTO CATÁLITICO

Las investigaciones enfocadas en la búsqueda de catalizadores aptos para la reacciones de reformado de hidrocarburos, han revelado que los materiales que contienen níquel a pesar de ser efectivos para catalizar dichas reacciones, presentan deposición de carbono generando pérdidas de estabilidad y actividad catalítica [41,42,43,44].

Un estudio realizado por Horiuchi [45] reportó el efecto de la adición de los óxidos de Na, K, Mg y Ca sobre un catalizador de Ni/ $\text{AlO}_3$  desde el punto de vista de la deposición de carbono en la reacción de reformado de metano, encontrando que la adición de los óxidos metálicos decrecen marcadamente la cantidad de carbono depositado. Dicho efecto, se presentó por modificación de la superficie del catalizador de níquel, donde el óxido metálico disminuye la habilidad del níquel para la reacción de deshidrogenación de metano, y por ende su facilidad para formar carbono.

Haciendo uso de los resultados reportados en los estudios netamente catalíticos, se empleó la idea de adicionar óxidos metálicos a los materiales de ánodo de las celdas de combustible, con el fin de observar el efecto en el rendimiento de la celda. Entre estos estudios se encuentra el realizado por Asamoto [46] en el cual indicó que la adición de CaO sobre un ánodo Ni/SDC genera un mejoramiento en la estabilidad del rendimiento de la celda e inhibe parcialmente la formación de carbono sobre el ánodo. Dicha supresión es atribuida a la basicidad de los óxidos alcalinos [47]. Un estudio más específico fue el reportado por Yang, L. *et. al.* en 2011 [32] el cual propuso nuevo ánodo con una interfase nanoestructurada de BaO/Ni, la cual no impide la transferencia de carga al ánodo mientras promueve el proceso de remoción de carbono, impidiendo su acumulación y por ende desactivación del ánodo.

## 1.7 EFECTO DE LA ADICIÓN DE UN CONDUCTOR PROTÓNICO *IN SITU* EN EL CERMET – HIPÓTESIS DEL ESTUDIO

### 1.7.1 Óxidos conductores protónicos – Caso del zirconato de bario dopado

Muchos óxidos, en particular aquellos con estructura cristalina tipo perovskita presentan propiedades de transporte de carga a través del movimiento de protones. En estos sistemas, la incorporación de protones se produce por un proceso de dos pasos. Inicialmente, el dopaje con un elemento trivalente sobre un sitio tetravalente en la perovskita  $A^{2+}B^{4+}O_3$  (Figura 7), crea vacancias de oxígeno en el sistema como consecuencia de los requisitos de electroneutralidad, como se muestra en la ecuación general (14), según notación de Kroger- Vink. El agua (gaseosa) presente en el ambiente es disociada en iones hidróxido y protones; los iones hidróxido son incorporados en las vacancias de oxígeno y un número igual de protones adicionales se asocian con dichas vacancias para formar iones hidroxilos (15). Una vez incorporados, los protones pueden migrar entre los iones de oxígeno, conduciendo a la observada conductividad protónica [48].

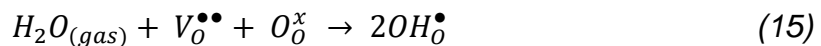
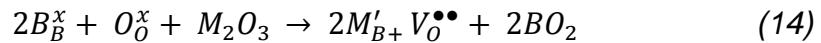
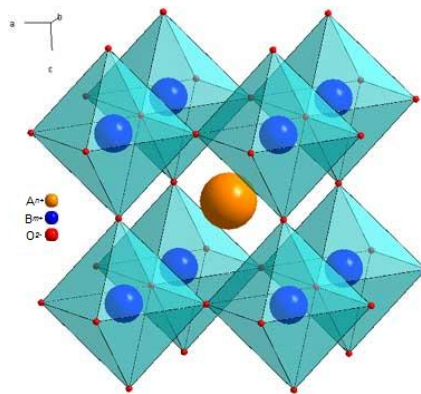
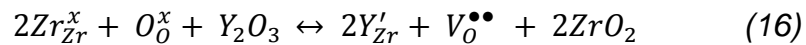


Figura 7. Estructura perovskita tipo  $ABO_3$



Fuente: CAVA, R.J. Disponible en: <http://www.princeton.edu>

El zirconato de bario BaZrO<sub>3</sub> especialmente dopado con itrio, tiene una atención especial entre los óxidos conductores protónicos debido a su estabilidad química, resistencia mecánica y conductividad protónica. En el caso específico del zirconato de bario dopado con itrio, el propósito es remplazar una porción de los iones Zr<sup>4+</sup> con iones Y<sup>3+</sup>, lo cual, por razones de transferencia de carga implica la generación de las vacancias de oxígeno deseadas. La reacción es formalmente escrita, según la notación de Kroger-Vink (16):

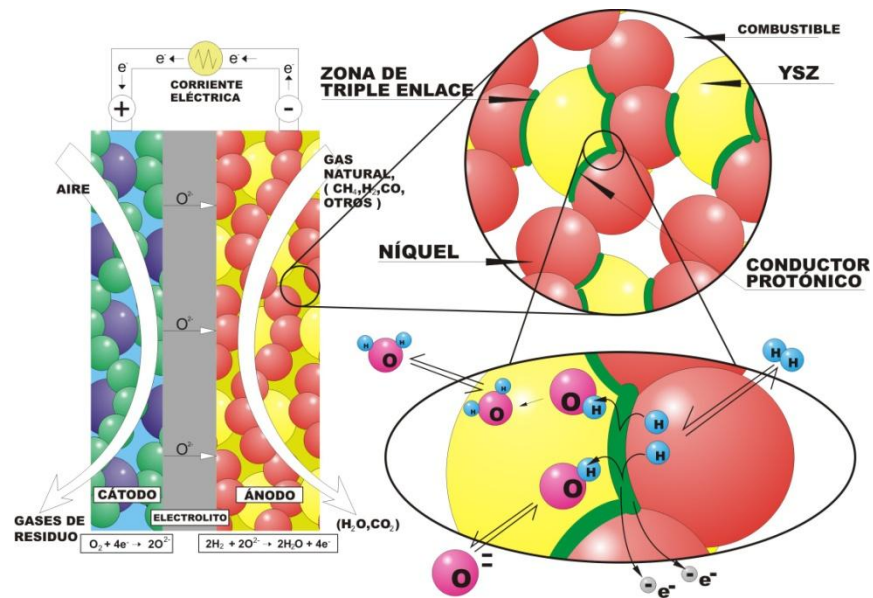


La mayoría de los conductores protónicos fueron estudiados inicialmente como materiales para el electrólito de las celdas SOFC's. Pero recientemente, estudios han expuesto que los ánodos tipo cermet que contienen un conductor protónico tipo perovskita mejoran la operación de las celdas de combustible SOFC's al funcionar con hidrógeno o con metano. Estos ánodos de triple fase muestran baja resistencia a la polarización del electrodo y alta durabilidad contra la deposición de carbono. Entre los trabajos más destacados se encuentra el reportado por JIN, *et.al.* [49, 50], en el cual se demostró que infiltración de un conductor protónico de zirconato de estroncio dopado con itrio (SZY) en el ánodo Ni/YSZ, mejora significativamente el rendimiento del ánodo; especialmente con se utiliza metano como combustible. De manera similar, YASUTAKE, *et. al* [51] demostraron que la adición de un conductor protónico de SrCeO<sub>3</sub> dopado con Yb a un ánodo Ni/GDC disminuye la formación de depósitos de carbón en la superficie anódica. De esta manera, el efecto de la adición de un conductor de protones depende tanto de las características de los materiales de ánodo (Ni/YSZ o Ni/GDC) como del potencial químico de oxígeno determinado por la microestructura del electrodo.

Como es sabido, las reacciones electroquímicas en una celda SOFC ocurren solo en el interior de la zona electroquímicamente activa (TPB), la cual puede ser modificada por la adición de un conductor protónico, que según su mecanismo de acción permitirá el fácil transporte de grupos OH<sup>-</sup> en la vecindad de los puntos

triples (Figura 8). Por ende, se espera que la transformación de la zona activa tenga un efecto positivo en el rendimiento electroquímico de la celda, además de evitar la formación de carbono en el caso de los combustibles coqueantes [52,53].

Figura 8. Principio de operación de una celda SOFC, y aumento sobre las zonas de contacto triple (TPB) y mecanismo anódico más probable [33-39]. En verde, la fase conductora protónica que podría mejorar el comportamiento anódico.



Fuente: El autor

# CAPÍTULO 2

---

## METODOLOGÍA

Este capítulo presenta los procedimientos utilizados para desarrollo de la tesis, comprendiendo: (i) síntesis de los materiales de interés por impregnación y posterior reacción a alta temperatura, (ii) caracterización estructural por difracción de rayos X (DRXP) empleando el método de Rietveld, (iii) enfoque microestructural por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX) y (iv) mediciones electroquímicas por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Adicionalmente, despliega el desarrollo matemático necesario para la obtención de los resultados presentados en el siguiente capítulo.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 SÍNTESIS DE MATERIALES EN POLVO

La formación *in situ* de la fase tipo perovskita con bario fue llevada a cabo por impregnación de tres polvos precursores: NiO (Fuel Cell Materials, referencia 312010),  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\delta}$  (8 mol%  $Y_2O_3$ , abreviado como 8YSZ; Fuel Cell Materials, referencia 312005) y NiO/YSZ (60 wt % NiO–40 wt % 8YSZ; abreviado como NiO/YSZ, Fuel Cell Materials, referencia 132301). Dichos polvos se mezclaron con 10 mol% de  $Ba(NO_3)_2$ , preparado por disolución de  $BaCO_3$  (ACS, Reag. 99% min. para análisis, Merck) en una solución  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $HNO_3$ , y la mezcla se secó usando un rotovaporador funcionando con vacío primario. En seguida, los polvos impregnados fueron calcinados en un horno tubular funcionando con un flujo de aire de aproximadamente  $10 \text{ L min}^{-1}$ . La temperatura mínima de conversión de  $Ba(NO_3)_2$  a BaO se determinó por medio de un análisis termogravimétrico, el cual fue realizado en una balanza TA Instruments Modelo 2050, en un rango de temperatura de  $25^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$ . En la curva termogravimétrica obtenida (Figura 9) se puede observar la pérdida de peso correspondiente a la eliminación de los grupos nitratos y por consiguiente la temperatura de descomposición de  $Ba(NO_3)_2$  a BaO ( $T=650^\circ\text{C}$ ).

Teniendo en cuenta lo anterior, el rango de temperatura para la síntesis de la fase perovskita con contenido de bario tendrá como valor mínimo  $700^\circ\text{C}$ ; ya que para dicho procedimiento es necesario el contacto entre el BaO y los demás componentes de la mezcla. En la Tabla 3 se presentan las condiciones de temperatura y tiempo de calentamiento utilizado en la síntesis de los materiales.

Figura 9. Curva termogravimétrica para el Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

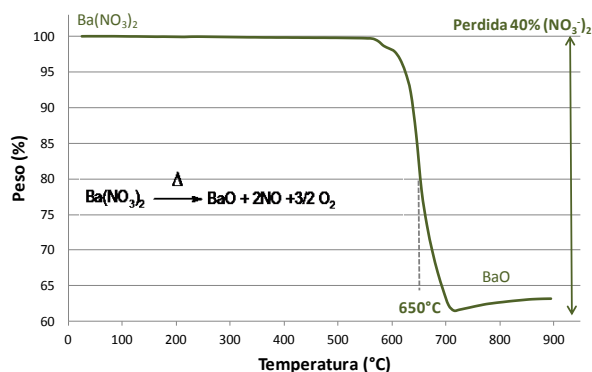


Tabla 3. Condiciones experimentales e identificación de las muestras

TRATAMIENTO		PRECURSOR		
Temperatura (°C)	Tiempo (h)	NiO	YSZ	NiO/YSZ
		Identificación		
700	6	NB76	YSZB76	MB76
900	12	NB912	YSZB912	MB912
1000	6	NB106	YSZB106	MB106
1000	12	NB1012	YSZB1012	MB1012
1100	6	NB116	YSZB116	MB116
1100	12	NB1112	YSZB1112	MB1112
1200	6	NB126	YSZB126	MB126
1200	12	NB1212	YSZB1212	MB1212
1300	12	NB1312	YSZB1312	MB1312

## 2.2 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS (DRXP)

La identificación de las fases presentes en cada una de las muestras fue realizada por difracción de rayos-X de muestras policristalinas usando los difractómetros SIEMENS D500 y BRUKER D8 ADVANCE (trabajando con radiación de Cu-K<sub>α1,2</sub> en geometría Bragg Brentano y DaVinci, respectivamente). La toma de datos se realizó bajo las siguientes condiciones: voltaje 40 (kV), corriente 30 mA, rendija de divergencia 0,6 mm, muestreo 0,01526° en 2theta, rango de medición 15-70° en

2theta para análisis cualitativo y de 10-140° en 2theta para análisis de Rietveld, tiempo de muestreo 0,2 segundos para análisis cualitativo y 1 segundo para análisis de Rietveld. La identificación cualitativa de las fases se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

El refinamiento estructural fue llevado a cabo por el método de Rietveld. Este método es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para este modelo deben ser similares a los valores finales, teniendo en cuenta que la secuencia en la que los parámetros son refinados influye notoriamente en el resultado final.

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental. En esta tesis, el refinamiento fue realizado usando el programa FullProf [54] y su interface gráfica WinPLOTR [55]. Los valores de desviaciones estándar fueron calculados tomando en cuenta la corrección de la ecuación de Bérar y Lelann [56].

Los algoritmos implementados al método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción, algunas de estas variables de gran utilidad son [57-58]:

- Las características del instrumento (curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental y características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas y desplazamientos atómicos).

- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio, microtensiones y defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción y fracciones de fase). Los parámetros refinados fueron: función del background, posición zero-point, factor de escala, parámetros de la celda unidad, contribución a la forma del pico, parámetros  $U$ ,  $V$  y  $W$  y coeficientes asimétricos.

El método de Rietveld se fundamenta en una función de mínimos cuadrados, que busca encontrar el menor valor posible del residuo  $S_y$  definido como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (17)$$

Donde;  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  es la intensidad experimental observada en el paso  $i$ -ésimo del difractograma y  $y_{ci}$  en la intensidad calculada para el paso  $i$ -ésimo. La definición matemática de  $y_{ci}$  se muestra en la ecuación (18), la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{f=1}^N S_f \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{fk} \cdot Lp_{fk} \cdot O_{fk} \cdot M \cdot |F_{fk}|^2 \cdot \Omega_{ifk} \quad (18)$$

Donde:

$y_{bi}$  representa la intensidad del *background* en el punto  $2\theta_i$ ,

$S_f$  representa el factor de escala de la fase  $f$ ,

$j_k$  es el factor de multiplicidad de la  $k$ -ésima reflexión,

$Lp_k$  contiene los factores de corrección de Lorentz-polarización,

$O_{fk}$  es un factor de corrección que describe el efecto de orientación preferencial,

$M$  es una función de corrección de absorción y/o microabsorción,

$|F_{fk}|$  es el factor de estructura correspondiente al pico  $k$  de la fase  $f$ ,

$\Omega_{ifk}$  describe la función de forma de los picos.

La primera sumatoria corresponde a todas las fases cristalinas presentes en la muestra y la segunda sumatoria a todas las reflexiones  $k_1$  a  $k_2$  que contribuyen al  $i$ -ésimo paso.

### 2.2.1 Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El refinamiento correcto de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra (dependientes de la intensidad integrada) tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que  $H$  (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función  $H$  puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro  $H$  de cada pico no sea una de las variables en el ajuste, en lugar se ajustan los coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con  $2\theta$ . En esta tesis, para modelar la forma del pico, fue aplicada la función Pseudo-Voigt y para definir la evolución de la anchura de los picos respecto al ángulo de difracción se aplicó la función de Caglioti (ecuación 19).

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (19)$$

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos experimentales y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables  $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$  de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto  $(x_{m-n+1}, \dots, x_m)$  variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden

ser tomados de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la *ICSD* (*International Centre Structural Database*) (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>), la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*) (ver [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)) y la *IUCr* (*International Unión Crystallographic*) en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

### 2.2.2 Criterios de ajuste

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas, es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros ( $x_1, \dots, x_{m-n}$ ) incorrectos. Sin embargo, aún contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas ( $y_i$ ) y las calculadas ( $y_{cal}$ ). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste del refinamiento, y se calculan a partir de los valores residuales  $R_p$  (R-patrón),  $R_{wp}$  (R-patrón pesado),  $R_{exp}$  (R-esperado), y factor de bondad  $\chi^2$  cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum |y_i|} \quad (20)$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (21)$$

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (21)$$

$$\chi^2 = GOF = \left[ \frac{S_y}{(N - P)} \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (23)$$

Donde  $R_p$  representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable

de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el *background* como en los máximos. Sin embargo, su valor es siempre bajo ya que al no estar pesado suele representar más al *background* (la mayor parte de los puntos en un perfil de difracción) que a los máximos de difracción.

$R_{wp}$  es el principal parámetro de ajuste ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del  $R_p$ , incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el *background*). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados, ya que da un indicio de la calidad del refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

$R_{exp}$  es el llamado  $R$  esperado, es el cociente entre los grados de libertad del sistema y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades. Es una cota inferior de  $R_{wp}$  cuando la calidad de los datos de difracción es buena.

$\chi^2$  es el parámetro utilizado para realizar el *test* de bondad de ajuste (GOF: *goodness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de  $S_y$  dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$ . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se están intentando ajustar. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el  $R_B$  (Factor  $R$  - Bragg) y el  $R_F$  (Factor  $R$ -structure) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas  $I_c$  (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas  $I_o$  (determinadas

mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$R_B = \sum |I_o - I_c| / \sum |I_o| \quad (24)$$

$$R_F = \sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}| / \sum |I_o^{1/2}| \quad (25)$$

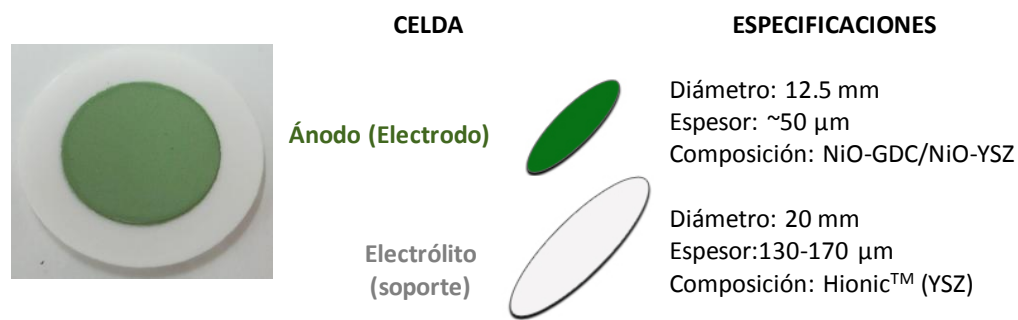
Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, dan un indicio de sí el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de estos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva  $y_i$  vs.  $2\theta$  cuando es representada junto con la curva  $y_{ci}$  vs.  $2\theta$ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar, la curva de diferencia de intensidades  $(y_i - y_{ci})$  vs.  $2\theta$  (Interfase grafica WinPLOTR). En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc., en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con la interfase gráfica que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática [59].

### 2.3 IMPREGNACIÓN Y FORMACIÓN *IN SITU* DE LA FASE DE INTERÉS SOBRE CELDAS COMERCIALES.

Una vez realizados los análisis por difracción de rayos-X de cada una de las muestras sintetizadas, se lograron establecer las condiciones necesarias para la formación de una fase tipo perovskita con contenido de bario. Empleando estas condiciones de temperatura y tiempo, se procedió a efectuar el proceso de impregnación en la parte anódica de celdas comerciales producidas por Fuel Cell Materials (NexTech Materials) con el fin de realizar las mediciones electroquímicas. Las especificaciones de dichas celdas se presentan en la Figura 10.

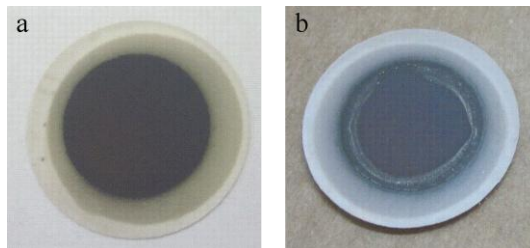
Figura 10. Especificaciones de la celda comercial



Debido a que la parte anódica de la celda comercial posee una porosidad baja que impide el ingreso de nitrato de bario, se hizo necesario realizar un proceso de reducción previo antes de la impregnación con el fin de convertir el NiO a níquel metálico, y de esta manera aumentar la porosidad (Figura 11(a)). Dicho proceso se realizó a 800°C con 10% $\text{H}_2$  y 90% $\text{N}_2$  y un flujo de 100mL/min durante 5 horas, en un horno tubular vertical.

Posteriormente, se realizó la impregnación con nitrato de bario en concentraciones de 1, 5 y 10% mol. Este proceso se efectuó por goteo y evaporación de dichas soluciones sobre el ánodo, hasta alcanzar la concentración correspondiente (Figura 11(b)).

Figura 11. Celdas comerciales: (a) después de la reducción y (b) después de la impregnación con  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$



Una vez realizada la impregnación se procedió a calcinar las muestras a las condiciones correctas encontradas en la síntesis de materiales en polvo, es decir; a una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  con un tiempo de calentamiento de 6 horas en aire (ver la parte de los resultados para la optimización de este tratamiento).

Ya que las celdas comerciales poseen únicamente ánodo y electrólito, se hizo necesario adicionar un lado catódico o contraelectrodo (comúnmente platino). La parte opuesta del ánodo fue pintada con tres capas de tinta de platina (Platinum ink 6082 Metalor) disuelta en terpineol y calcinada a  $800^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

## **2.4 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DE RAYOS-X DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDXS)**

La obtención de imágenes por SEM depende de la capacidad que tiene la muestra para emitir electrones; por ende fue necesario realizar un recubrimiento con carbono para garantizar que posean conductividad para la generación de

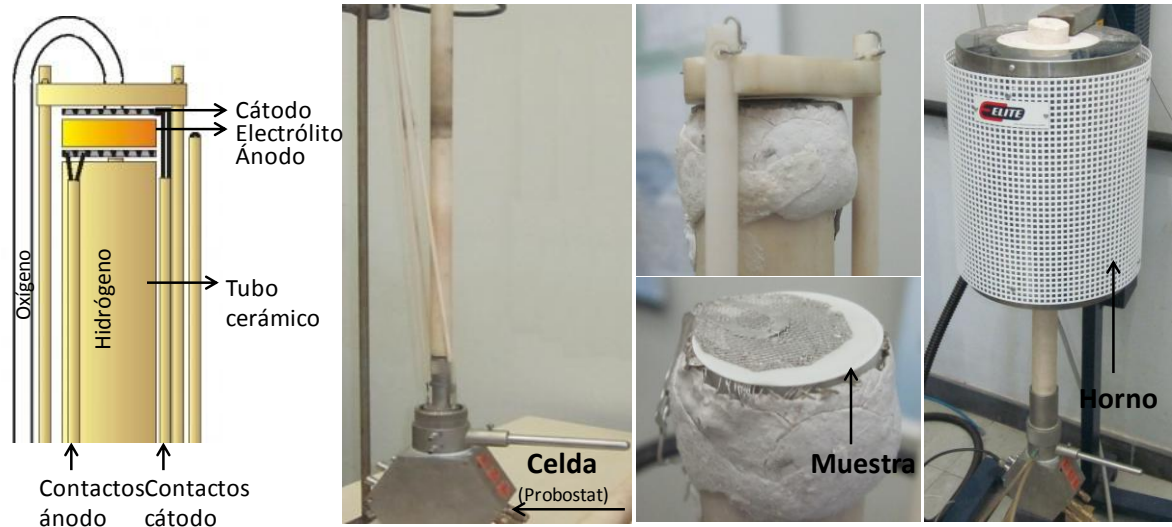
imágenes. Las imágenes y los análisis elementales fueron adquiridos en un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL - JSM 5800 y JEOL - JSM 6510LV, empleando una tensión de 20 kV. Dichos análisis fueron realizados con la colaboración del Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) de la Escola de Engenharia/Departamento de Metalurgia de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

## **2.5 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS**

La fundamentación teórica que explica la polarización del electrodo medida por espectroscopía de impedancia electroquímica (IES) es presentada en el Anexo A. Las características del electrodo fueron registradas en función de la polarización anódica empleando un horno con un sistema Probostat de la empresa NorECs (*Norwegian Electro Ceramics AS*) con analizador de respuesta en frecuencia acoplado a un potenciostato Autolab (PGSTAT 30) con Booster de 20A. La colección, almacenamiento y procesamiento de los datos se realizaron por medio del programa FRA (Eco Chemie B.V, 2004). Estos experimentos se llevaron a cabo gracias a la colaboración del Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LAMPAC) de la Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

Los espectros de impedancia fueron tomados a diferente temperatura (850°C a 650°C) con un flujo de H<sub>2</sub> (150 mL/min), N<sub>2</sub> (150 mL/min) y O<sub>2</sub> (150mL/min), empleando un rango de frecuencia de 0,1 a 10<sup>5</sup> Hz bajo un voltaje de circuito abierto (OCV), con una amplitud de excitación de 10 mV. Los detalles del montaje de la muestra y del equipo medición son mostrados claramente en la Figura 12.

Figura 12. Esquema de la celda Probostat (NorECs) y equipo para medidas electroquímicas (LAMPAC)



Los diagramas de impedancia experimentales se analizaron utilizando el software comercial Zview<sup>®</sup> (Scribner Associates), empleando circuitos eléctricos en paralelo conectados en serie. En esta tesis, el fenómeno de polarización fue descrito por una combinación de resistencias  $R$  en paralelo con elementos de fase constante CPE. El CPE es un elemento que puede explicar fenómenos de difusión [60], cambios en la superficie del electrodo o distribución de los reactivos en la superficie. Sin embargo, aún existe controversia para la explicación del origen del CPE, siendo atribuida de manera general a las desigualdades en la superficie, distribución no uniforme en las velocidades de reacción y en la distribución de la corriente [61]. Matemáticamente, la impedancia CPE (simbólicamente  $Q$ ) está descrita como:

$$Z(\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^p} \quad (26)$$

El parámetro  $p$  varía entre 0,5 y 1, por lo tanto la gráfica de Nyquist para un CPE no es una línea vertical como en el capacitor, en lugar posee una inclinación de un ángulo  $p \cdot 90^\circ$ . Si  $p$  es 1 la ecuación es idéntica a la de un capacitor. Sin embargo, un CPE no es un elemento físico y no está descrito por una ecuación eléctrica simple, por lo tanto se requiere calcular un capacitor equivalente  $C_i$  por medio de la siguiente ecuación:

$$C_i = \frac{R_i^{\frac{1-p}{p}} Q_i^{\frac{1}{p}}}{s} \quad \text{donde} \quad Q_i = T^{\frac{1}{p}} \quad (27)$$

Donde  $T$  y  $p$  son los parámetros específicos reportados en Zview<sup>®</sup> para un CPE. El valor de la frecuencia característica para cada semicírculo, está descrita por la ecuación mostrada a continuación:

$$f_i = \frac{1}{2\pi(R_i Q_i)^{1/p}} \quad (28)$$

Los fenómenos en la ciencia de materiales son clasificados como procesos de activación térmica (energía requerida para que el proceso tome lugar). En estos procesos activados térmicamente la barrera energética para que el proceso ocurra se conoce como energía de activación, la cual esta relaciona directamente con los valores de resistencia según la ecuación (29):

$$R = R_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad \text{así} \quad \ln R = \ln R_0 - \frac{-E_a}{kT} \quad (29)$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación,  $T$  es la temperatura en Kelvin,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $R_0$  es una constante. Así, el gráfico de Arrhenius cuasi lineal (no completamente lineal debido al efecto de la temperatura en la microestructura) del  $\ln$  de la resistencia vs. el inverso de la temperatura absoluta durante el calentamiento, genera una pendiente que corresponde a la energía de activación [62,63].

# CAPÍTULO 3

---

## RESULTADOS

En este capítulo se realiza una discusión general de los resultados que se obtienen en la presente tesis. En primer lugar, la caracterización por DRXP ofreció la información necesaria para encontrar las condiciones de temperatura y tiempo de calentamiento óptimas para la formación *in situ* de una fase conductora BZY. Al mismo tiempo que el refinamiento estructural por el método Rietveld permitió conocer el tipo de estructura presente. Seguidamente, la microscopía SEM acoplada con EDXS dio a conocer la disposición de la fase tipo BZY en la estructura del cermet. Finalmente, el análisis de espectros de impedancia obtenidos por EIS demostró que la formación de una fase conductora protónica de bario genera efectos favorables que disminuyen la polarización de la celda.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 EFECTO DEL BARIO SOBRE EL MATERIAL DE ÁNODO (Ni/YSZ)

##### 3.1.1. Determinación de las condiciones de formación de la fase conductora protónica tipo BZY

Esta primera etapa consistió en determinar las condiciones óptimas para la preparación de una fase conductora protónica de zirconato de bario *in situ* en el material de cermet Ni/YSZ en forma de polvo. Los parámetros modificados fueron la temperatura y el tiempo de calcinación.

Los patrones de DRX de los materiales obtenidos después de la impregnación con bario y calcinación para cada uno de los polvos precursores NiO, YSZ y NiO/YSZ, se reportan en las Figuras 13 a 18.

Cuando la impregnación y el tratamiento térmico fueron realizados sobre el polvo de NiO (Fig. 13) con una temperatura y tiempo de calcinación de 700°C y 6h se manifiesta la formación de BaNiO<sub>3</sub> y BaCO<sub>3</sub> (resultado de la recarbonatación de óxido de bario sin reaccionar). Desde 1000°C hasta 1200°C se presenta reactividad del óxido de bario con óxido de níquel para formar niquelatos de bario tales como BaNiO<sub>3</sub>, BaNiO<sub>2,36</sub> y BaNiO<sub>2,55</sub>. Sin embargo, cuando el tiempo de calentamiento es aumentado a 12 horas (Fig. 14) y la temperatura es 1200°C o 1300°C, se aprecia solamente la fase NiO y una fase muy débil de BaNiO<sub>2,55</sub>, que sugiere la inestabilidad de las fases de niquelato de bario a estas temperaturas, con posible volatilización del óxido bario.

Figura 13. Comparación de los patrones de DRX de NiO impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 6h

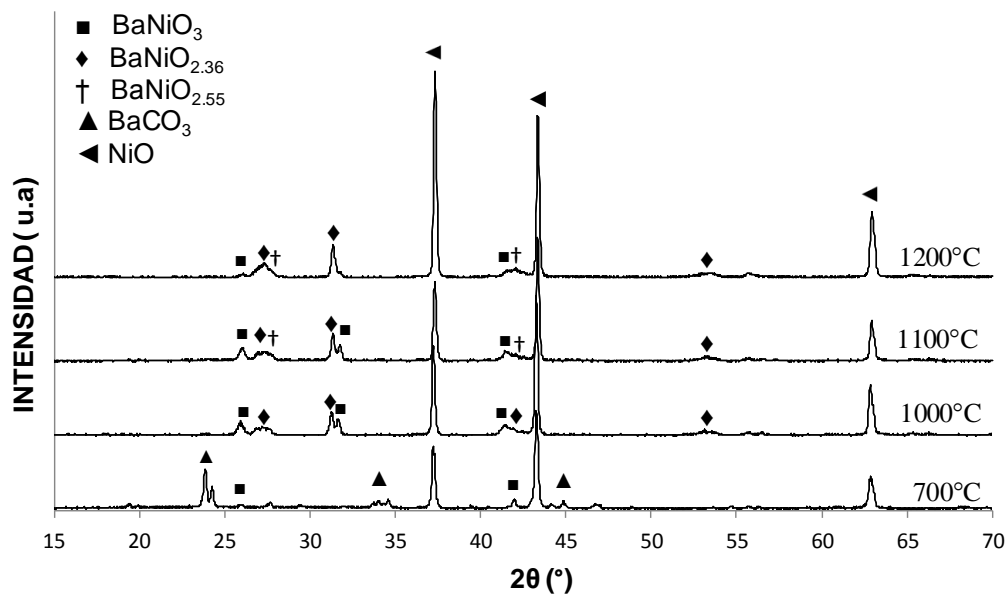
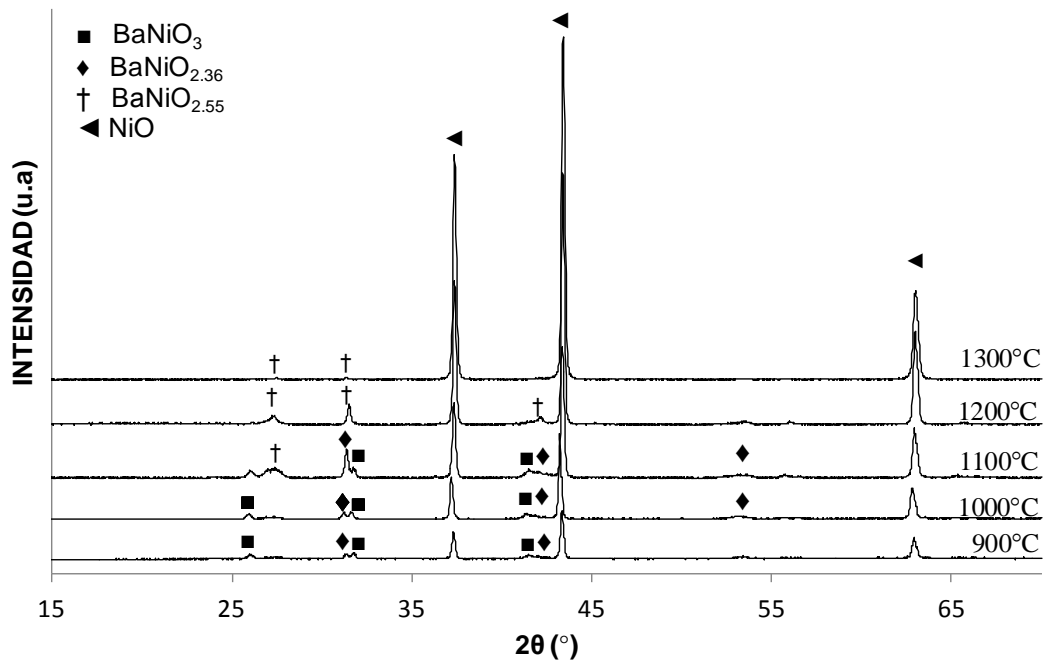


Figura 14. Comparación de los patrones de DRXP de NiO impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 12 h



En las Figuras 15 y 16 se presentan los patrones de DRXP para los materiales obtenidos a partir de YSZ usando diferentes temperaturas de calcinación con 6 y 12 horas de calentamiento, respectivamente.

Figura 15. Comparación de los patrones de DRXP de YSZ impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 6 h

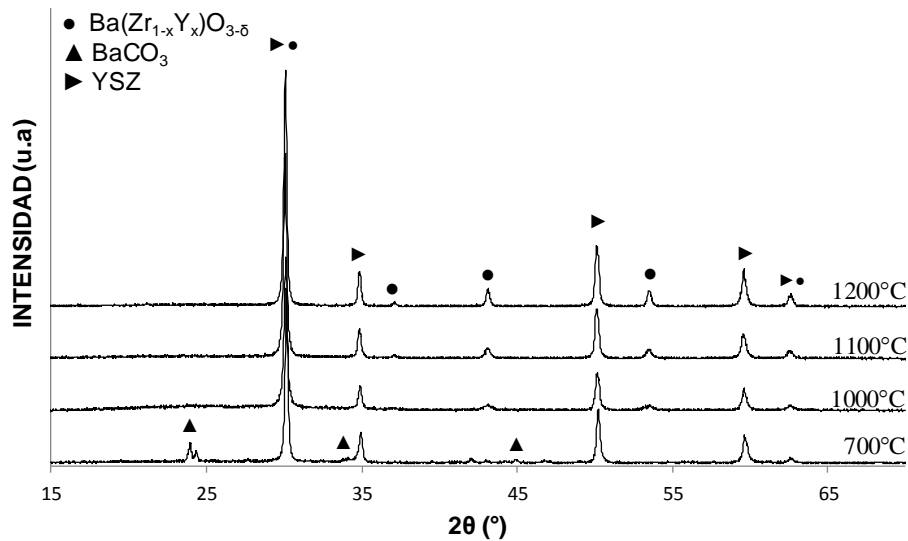
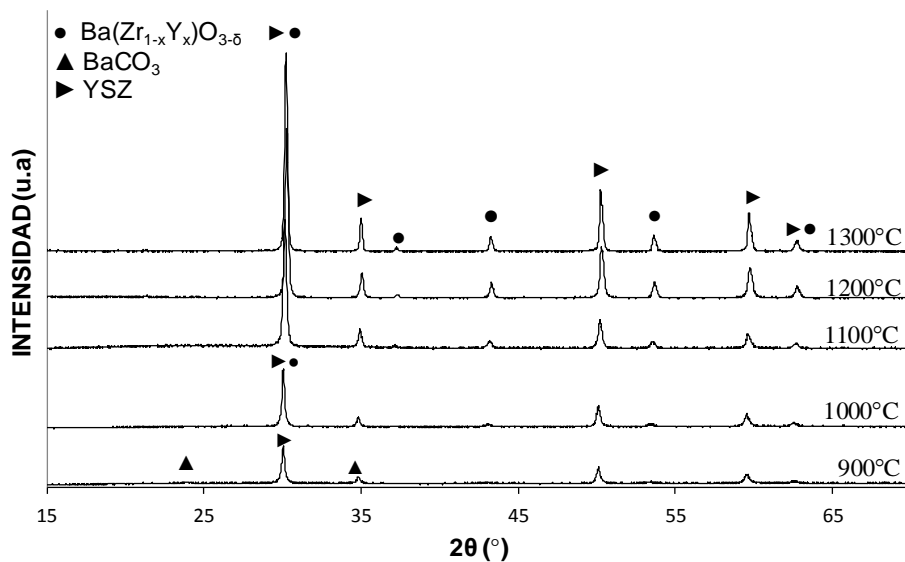


Figura 16. Comparación de los patrones de DRX de YSZ impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 12 h



Los difractogramas de los productos obtenidos a partir de YSZ, empleando 6 y 12 horas de calentamiento (Fig. 15 y 16) indican que a partir de 1000°C se da lugar a la formación de una fase tipo perovskita  $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$ , para la cual el aumento de la temperatura incrementa la cristalinidad. Cuando el proceso es realizado a 1300°C y 12 horas se consigue una fase más cristalina, sin pérdida de la estabilidad. Este comportamiento es opuesto al presentado anteriormente para las fases de niquelato de bario, las cuales se desestabilizan con el aumento del tiempo de calcinación.

Para comprobar la existencia de la fase conductora protónica de bario en el material NiO/YSZ, se presentan en las Figuras 17 y 18 los difractogramas de los productos obtenidos cuando la impregnación y calcinación se realizan esta mezcla, con 6 y 12 horas de calentamiento, respectivamente.

Figura 17. Comparación de los patrones de DRXP de NiO/YSZ impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 6 h

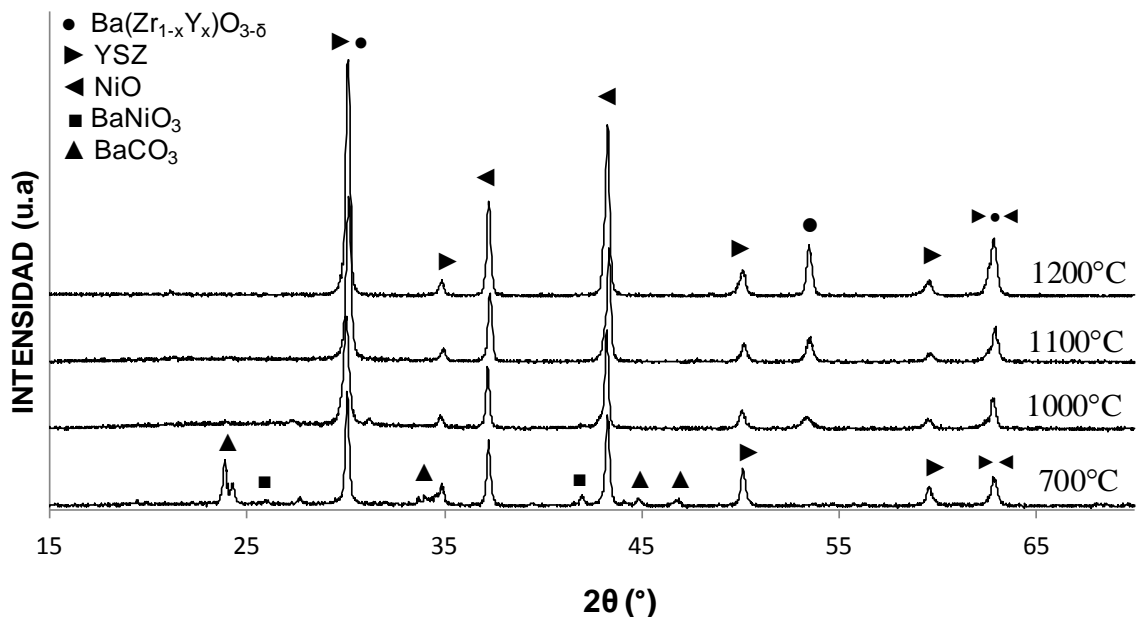
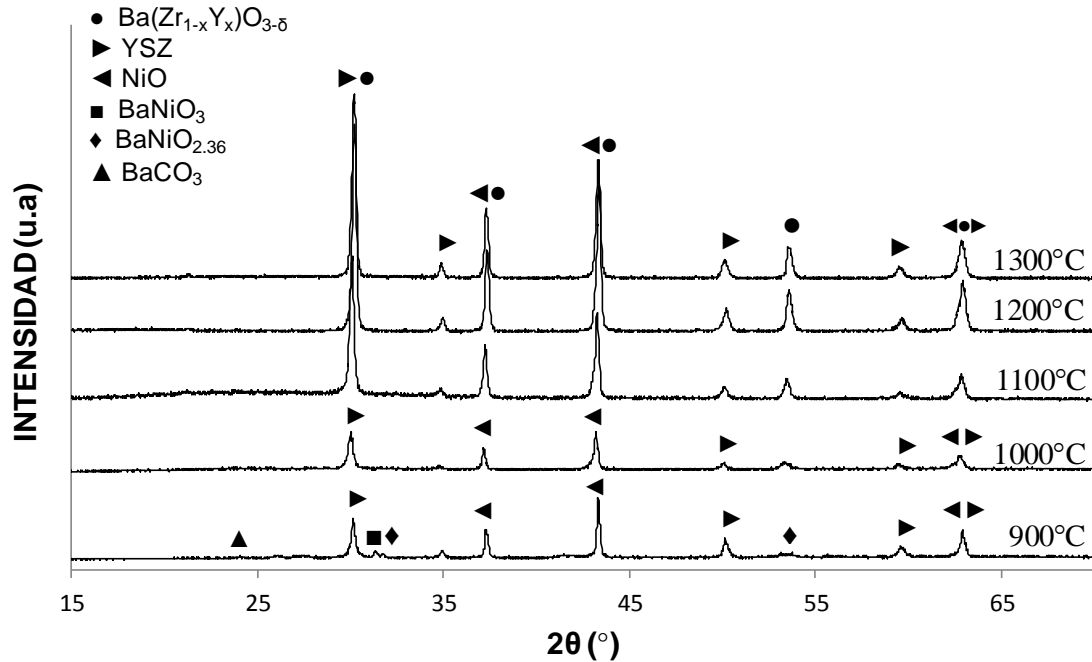


Figura 18. Comparación de los patrones de DRXP de NiO/YSZ impregnado con Ba y calcinado a diferentes temperaturas durante 12 h



Al realizar la impregnación sobre el cermet NiO/YSZ (Fig. 17-18), se demostró la formación *in situ* de una fase conductora protónica de tipo  $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$ , coexistiendo a partir de 1100°C únicamente con los dos polvos precursores. Es importante notar que no existe una diferencia substancial en las fases formadas a 6 y 12 horas de calentamiento; sucintamente, la fase conductora protónica estará presente en cualquiera de los dos casos.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por DRXP tanto de los polvos precursores como del cermet, se establece que BaO reacciona inicialmente con NiO, presentándose siempre la formación de diferentes fases de niquelato de bario, favorecidas a bajas temperaturas (700°C-1000°C). Adicionalmente, para el caso en cual se realiza la impregnación sobre el cermet NiO/YSZ, BaO reacciona primero con NiO, pero luego tiene preferencia a reaccionar con YSZ debido a la desestabilización de la fase de niquelato, para obtener un fase de tipo  $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}$

$xY_x)O_{3-\delta}$ , la cual permanece en el cermet. Esto indica que a altas temperaturas se formará privilegiadamente la fase conductora protónica de interés.

### 3.1.2. Refinamiento estructural

Con el fin de precisar la naturaleza y estequiometría de las fases presentes, se muestra a continuación los resultados del refinamiento Rietveld para los materiales de partida YSZ y NiO/YSZ y para las muestras obtenidas después de la impregnación. Tanto los materiales de partida como los productos fueron calcinados a 1300°C durante 12 horas.

Utilizando el análisis cualitativo mostrado anteriormente y la información estructural ofrecida por la base de datos, se seleccionaron como punto de partida para el refinamiento las siguientes estructuras: YSZ (ICSD card No. 075316 - grupo espacial  $Fm-3m$ ), BaZrO<sub>3</sub> (ICSD card No. 027048 - grupo espacial  $Pm-3m$ ) y NiO (ICSD card No. 024014 - grupo espacial  $Fm-3m$ ). Los parámetros refinados fueron: función del background, desplazamiento de la muestra según el eje z, factor de escala, parámetros de la celda unidad, contribución gaussiana y lorentziana a la forma del pico, parámetros  $U$ ,  $V$  y  $W$ , coeficientes de asimetría de los picos a bajos theta y factores de desplazamientos atómicos isotrópicos  $B_{iso}$ . El proceso de refinamiento fue evaluado constantemente tras la observación tanto de los valores de  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$ , como de la concordancia gráfica entre el perfil simulado y el experimental (Anexo B, Figuras B1 a B6). En las Tablas 4 y 5 se recopilan los parámetros refinados y los valores residuales de cada refinamiento, tanto para los materiales de partida (Tabla 4) como para los productos obtenidos después de la impregnación (Tabla 5).

Tabla 4. Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld para los polvos YSZ y NiO/YSZ (Fuel Cell Materials) antes y después de la calcinación a 1300°C durante 12 h

Material de Partida	YSZ material de partida	NiO/YSZ material de partida		YSZ calcinado 1300°C/12 h	NiO/YSZ calcinado 1300°C /12 h	
	YSZ	YSZ	NiO	YSZ	YSZ	NiO
<b>Sistema Cristalino</b>	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
<b>Grupo espacial</b>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>
<b>Z</b>	4	4	4	4	4	4
<b><i>a = b = c</i> (Å)</b>	5,1402 (3)	5,1409 (1)	4,1774 (6)	5,1377 (3)	5,1336 (6)	4,1770 (4)
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	135,82 (5)	135,87 (4)	72,89 (1)	135,62 (1)	135,29 (3)	72,88 (1)
<b><i>Rp</i> (%)</b>	3,72		1,34	5,36		4,09
<b><i>Rwp</i> (%)</b>	5,06		1,82	7,32		5,38
<b>RB (%)</b>	4,07	2,43	2,37	4,63	2,46	1,96
<b><i>Rexp</i> (%)</b>	2,41		1,02	4,77		5,02
<b><i>χ</i><sup>2</sup></b>	4,41		3,21	2,35		1,15

Los datos obtenidos después del refinamiento Rietveld para los materiales de partida muestran que, en ambos casos, los valores para las constantes celda de cada una de las estructuras son semejantes a los reportados en la base de datos. Teniendo en cuenta los valores de desviación estándar, la fase YSZ no presenta ninguna modificación en la mezcla NiO/YSZ.

Después de realizada la calcinación a 1300°C se presentan algunas modificaciones: (i) para la fase YSZ sola, las constantes de celda disminuyen desde  $a = 5,1402(3)$  Å hasta  $5,1377(3)$  Å. Este comportamiento ha sido explicado anteriormente y está basado en una correlación que implica la disminución de las constantes de celda de YSZ y pérdida de peso (ATG) con el aumento de la temperatura, debido a la eliminación de grupos OH<sup>-</sup> residuales en el material, la cual es sustentada de cierta manera por la existencia de vacancias de oxígeno en la estructura [64,65]. (ii) En la mezcla NiO/YSZ, las constantes de celda para la

fase YSZ decrecen notoriamente desde 5,1409(1) Å hasta 5,1336(6) Å. Esta disminución está influenciada posiblemente por dos factores: eliminación de grupos OH<sup>-</sup> planteada anteriormente y efecto de una segunda fase NiO. Según los trabajos reportados para este material el decrecimiento evidente de las constantes de celda en la mezcla NiO/YSZ se debe a que existe solubilidad (< 5 mol% por encima de 1200°C) de NiO en YSZ [66,67], causada por la incorporación de iones Ni<sup>2+</sup> más pequeños en las posiciones de iones más grandes Zr<sup>4+</sup> y Y<sup>3+</sup> ( $R_{Zr^{4+}}^{VIII}=0,98$  Å;  $R_{Y^{3+}}^{VIII}= 1,155$  Å  $R_{Ni^{2+}}^{VI}= 0,80$  Å [68]).

En la Tabla 5 y Figuras 19 y 20 se muestran los resultados del refinamiento para los polvos impregnados con 10 mol% de Ba y calcinados a 1300°C.

Tabla 5. Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld para los polvos YSZ y NiO/YSZ (Fuel Cell Materials) impregnados con 10 mol% de Ba y calcinados a 1300°C durante 12 h

Material de partida	YSZ		NiO/YSZ		
	YSZ	BZY	YSZ	BZY	NiO
<b>Productos</b>					
<b>Sistema Cristalino</b>	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
<b>Grupo espacial</b>	<i>Fm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>
<b>Z</b>	4	1	4	1	4
<b>a = b = c (Å)</b>	5,1409 (7)	4,1915 (2)	5,1521 (8)	4,1896 (3)	4,1787 (3)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	135,86 (1)	73,643 (7)	136,76 (3)	73,541 (8)	72,970 (8)
<b>Rp (%)</b>		2,8		1,82	
<b>Rwp (%)</b>		3,72		2,46	
<b>RB (%)</b>	1,62	3,08	2,69	0,74	4,92
<b>Rexp (%)</b>		2,72		1,74	
<b>χ<sup>2</sup></b>		1,87		2,01	

Figura 19. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld para el polvo YSZ impregnado con 10 mol% de Ba y calcinado a 1300°C. Experimental (rojo), calculado (negro), diferencia (parte inferior).

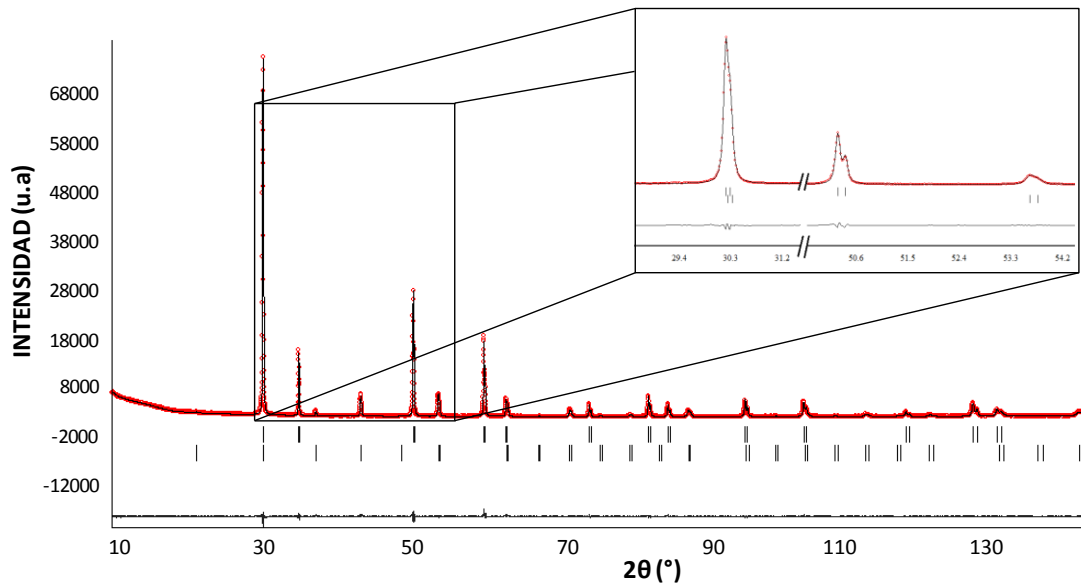
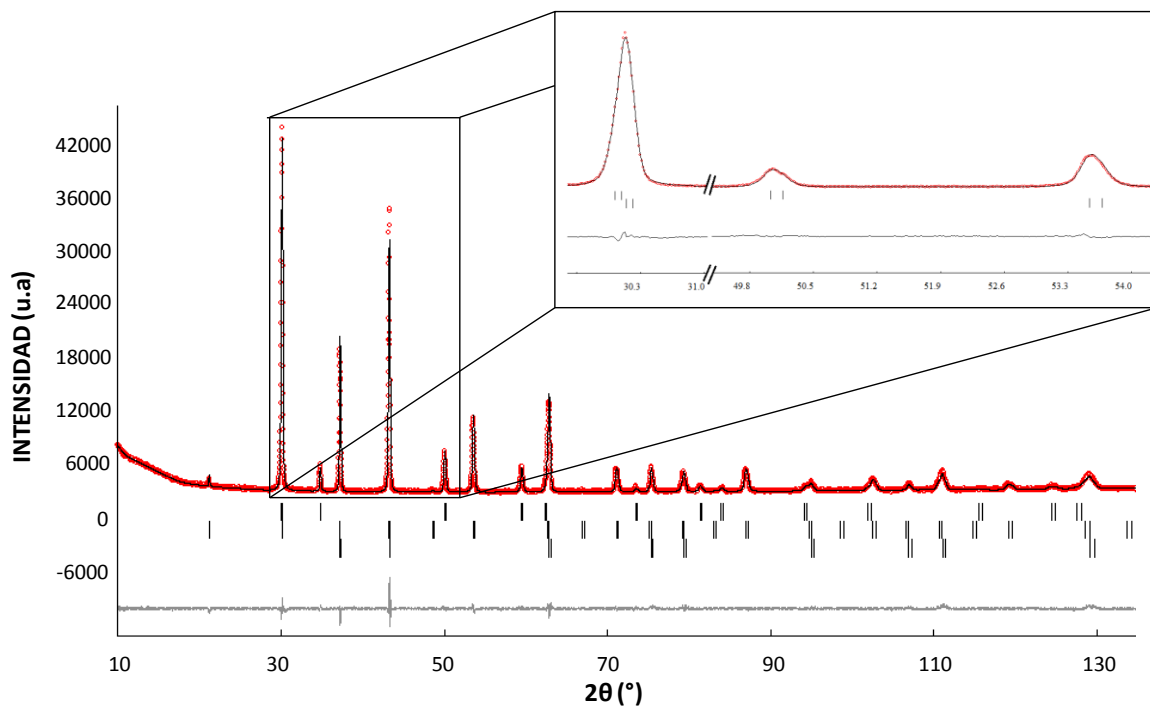


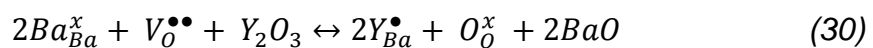
Figura 20. Resultado gráfico del refinamiento Rietveld para el polvo NiO/YSZ impregnado con 10 mol% de Ba y calcinado a 1300°C. Experimental (rojo), calculado (negro), diferencia (parte inferior).



Los datos obtenidos después del refinamiento por el método Rietveld para los polvos impregnados con Ba indican la presencia del conductor protónico tipo  $Ba(Zr_{1-x}Y_x)O_{3-\delta}$  como fase minoritaria. En el caso de la impregnación sobre YSZ, se presentan los siguientes aspectos:

(i) Teniendo en cuenta los valores de desviación estándar, las constantes de celda para la fase mayoritaria YSZ permanecen constantes (5,1409(7) Å) respecto a las reportadas en la Tabla 4 para YSZ puro (5,1402(3) Å).

(ii) La fase que contiene bario es establecida como una fase conductora protónica BZY ya que las constantes de celda obtenidas ( $a = 4,1915(2)$  Å) son superiores a las de  $BaZrO_3$  no dopado ( $a = 4,1815$  Å, ICSD n.º 27048). Esta expansión refleja cambios en la composición debidos a la sustitución del catión  $Zr^{4+}$  por el catión más grande  $Y^{3+}$  ( $R_{Zr^{4+}}^{VI} = 0,86$  Å;  $R_{Y^{3+}}^{VI} = 1,032$  Å [68]). De manera subsiguiente, y considerando (según (i)) que la estequiometría de YSZ se mantiene constante ( $Zr_{0,85}Y_{0,15}O_{1,965}$ ), cabe notar que las constantes de celda para la fase conductora protónica son menores que las reportadas para estructuras  $Ba(Zr_{0,85}Y_{0,15})O_{1,965}$  (4,211 Å [69], 4,215 Å y 4,216 Å [70]). La disminución en las constantes de celda se puede explicar por deficiencia de bario en la estructura y es apoyada por publicaciones que establecen que este tipo de óxidos pueden tolerar una alta deficiencia de bario en el sitio A sin modificar la estructura tipo perovskita [71,72]. Paralelamente, es necesario tener en cuenta que cuando existe una relación  $[Ba]/([Zr] + [Y]) < 1$  la literatura indica que en lugar de generarse pares de vacancias de Ba y O, lo que sería una situación muy inestable, la perovskita adopta un arreglo en el cual el itrio es particionado tanto en los sitios A como B; esta conducta es explicada por la reacción (30):



Debido a que el itrio es más pequeño que el bario ( $R_{Y^{3+}}^{VI}=1,032 \text{ \AA}$ ,  $R_{Ba^{2+}}^{XII}=1,74 \text{ \AA}$ ; [68]) el dopaje particionado sobre los dos sitios puede ocasionar el decrecimiento del volumen de la celda respecto a una composición en la cual  $([Ba]/([Zr] + [Y]) = 1)$  [73]. Como consecuencia de tal fenómeno, la concentración en vacancias de oxígeno (y de hecho la conductividad protónica) puede disminuir en el material BZY.

Es necesario aclarar que los resultados obtenidos no son suficientes para establecer un valor determinado para la subestequiometría en bario, ni para definir cuanto itrio fue transferido a la posición de los cationes A. Esta limitación no deja de lado la importancia de tener en el material una estructura tipo conductora protónica con deficiencias de oxígeno, lo cual fue el objetivo del estudio.

Por lo que se refiere a los productos obtenidos de la impregnación del cermet clásico NiO/YSZ (Tabla 5), se pueden observar algunas variaciones en los valores de las constantes de celda como se discute a continuación:

(i) Existe un aumento en las constantes de celda de la fase YSZ ( $a = 5,1521(8) \text{ \AA}$ ) respecto a YSZ reportado en el caso anterior ( $a = 5,1409(8) \text{ \AA}$ ) cuando el tratamiento se realizó empleando como material de partida YSZ puro. Esto se manifiesta por cambios en la concentración relativa de itrio en la estructura, para este caso por aumento del contenido de  $Y^{3+}$ . Con base a la literatura es posible calcular el contenido de itrio de esta fase YSZ cúbica según la ecuación (31), donde  $a [\text{\AA}]$  es el parámetro de red [74].

$$YO_{1,5}(\text{mol } \%) = \frac{(a-5,1159)}{0,001647} \quad (31)$$

De esta manera, el contenido de  $YO_{1,5}$  en la fase obtenida sería 22 mol%, es decir, la estequiometría de la fase YSZ sería en realidad  $Zr_{0,78}Y_{0,22}O_{1,89}$ .

(ii) En el cermet Ni/YSZ, la fase que contiene bario presenta constantes de celda menores ( $a = 4,1896(3) \text{ \AA}$ ) a las reportadas en el caso precedente ( $a = 4,1915(2) \text{ \AA}$ ). Considerando que existe subestequiometría en bario como se demostró anteriormente y teniendo en cuenta el análisis realizado para los polvos precursores tratados a la temperatura de síntesis (Tabla 4), se puede suponer que la disminución en las constantes se debe a la disminución de la cantidad de  $\text{Y}^{3+}$  por incorporación en la fase YSZ e incorporación de iones  $\text{Ni}^{2+}$  más pequeños ( $R_{\text{Ni}^{2+}}^{\text{VI}} = 0,80 \text{ \AA}$  [68]) en los sitios  $\text{Y}^{3+}$  o  $\text{Zr}^{4+}$  ( $R_{\text{Y}^{3+}}^{\text{VIII}} = 1,155 \text{ \AA}$   $R_{\text{Zr}^{4+}}^{\text{VIII}} = 0,98 \text{ \AA}$ ; [68]).

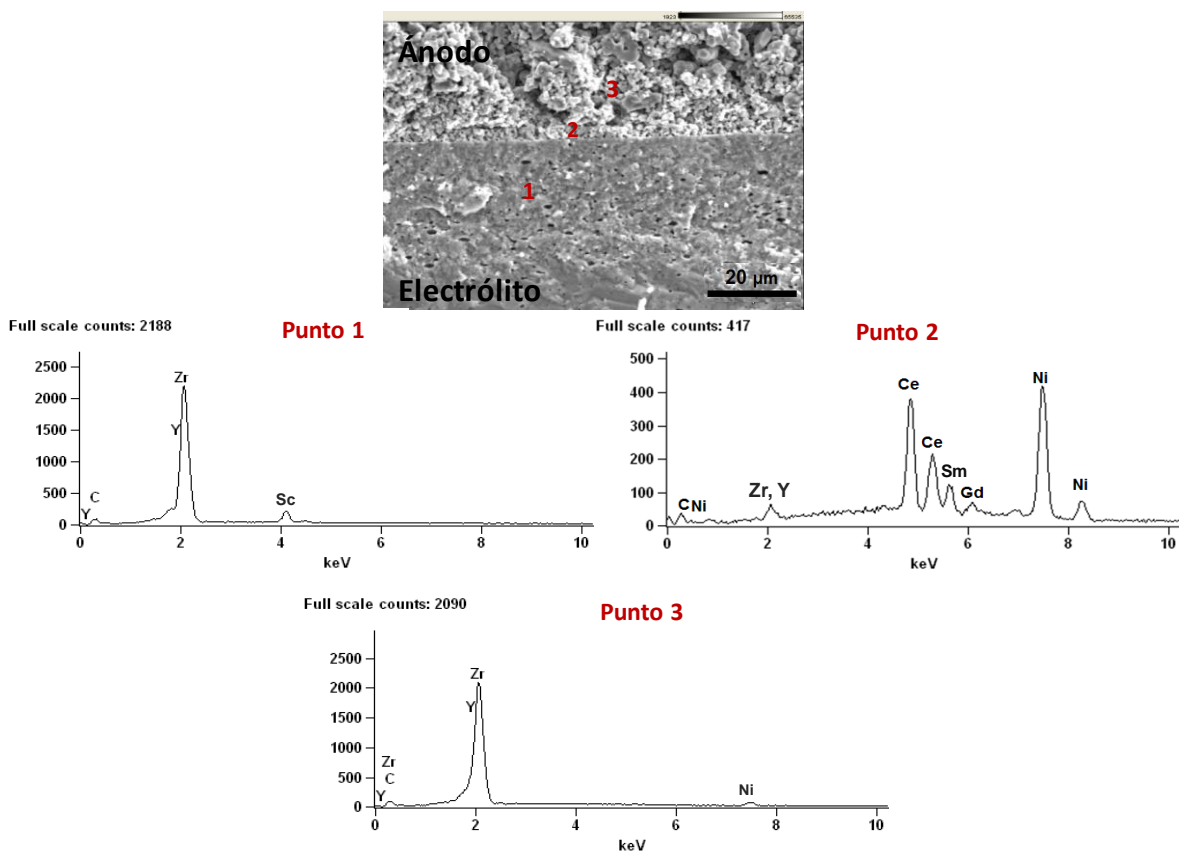
(iii) Las constantes de celda para el óxido níquel ( $a = 4,1787(3) \text{ \AA}$ ) coexistente con el conductor protónico, no presentan una variación significativa respecto al óxido de níquel puro ( $a = 4,1774(6) \text{ \AA}$ ). Este comportamiento es normal ya que la cantidad de NiO presente en el cermet es grande (60%) y la solubilidad de los iones  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  o  $\text{Zr}^{4+}$  debe ser baja, pudiéndose considerar que el bario tiene preferencia a reaccionar con YSZ permitiendo que NiO cumpla su función de conductor de electrones en el cermet.

Teniendo en cuenta el análisis estructural, es posible concluir que la formación de una fase conductora protónica BZY *in situ* en el cermet es efectiva empleando las condiciones de temperatura y tiempo establecidas en esta investigación. Es importante aclarar que es difícil establecer la estequiometría exacta tanto para BZY como para YSZ por las tendencias de difusión de los diferentes iones presentes, ya que cada uno de los cationes involucrados pueden moverse fácilmente ocupando diferentes sitios en las estructuras.

### 3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y ANÁLISIS ELEMENTAL POR EDXS

Con el fin de observar la distribución de bario en la microestructura del ánodo, a continuación se presentan las fotografías SEM y los análisis por EDXS tomados en dos medias celdas (ánodo/electrólito) identificadas como: (FC) celda comercial y (FCBaR) celda impregnada con 10 mol% Ba, calcinada en aire a 1300°C durante 6 horas y reducida en 5% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> a 850°C durante 6 horas.

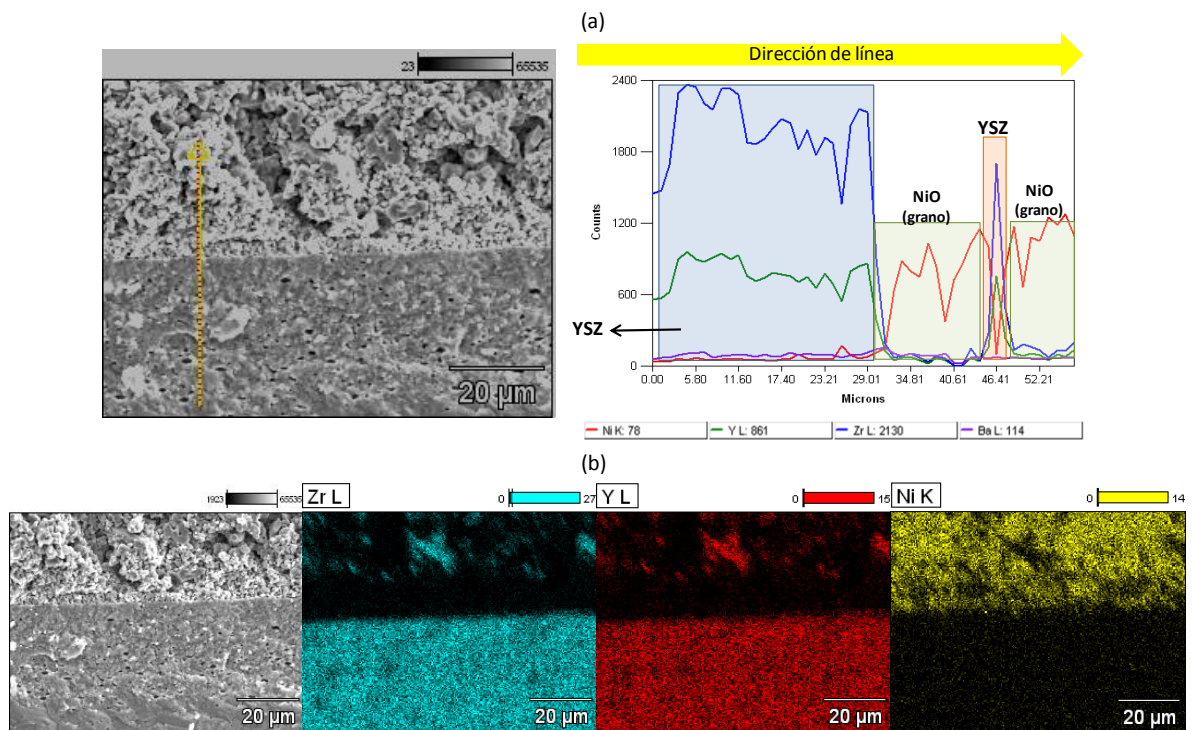
Figura 21. Imagen SEM y espectros EDXS para la celda comercial (FC)



Como se observa en la Figura 21 la celda en estudio está formada por tres capas: una capa densa (electrólito - punto 1) constituida de manera elemental por un alto contenido de Y (L $\alpha$ , 1,92 keV) y Zr (L $\alpha$ , 2,04 keV) y un contenido bajo de Sc (K $\alpha$  4,1 keV), una intercapa ánodo-electrólito de aproximadamente 10 μm (punto 2)

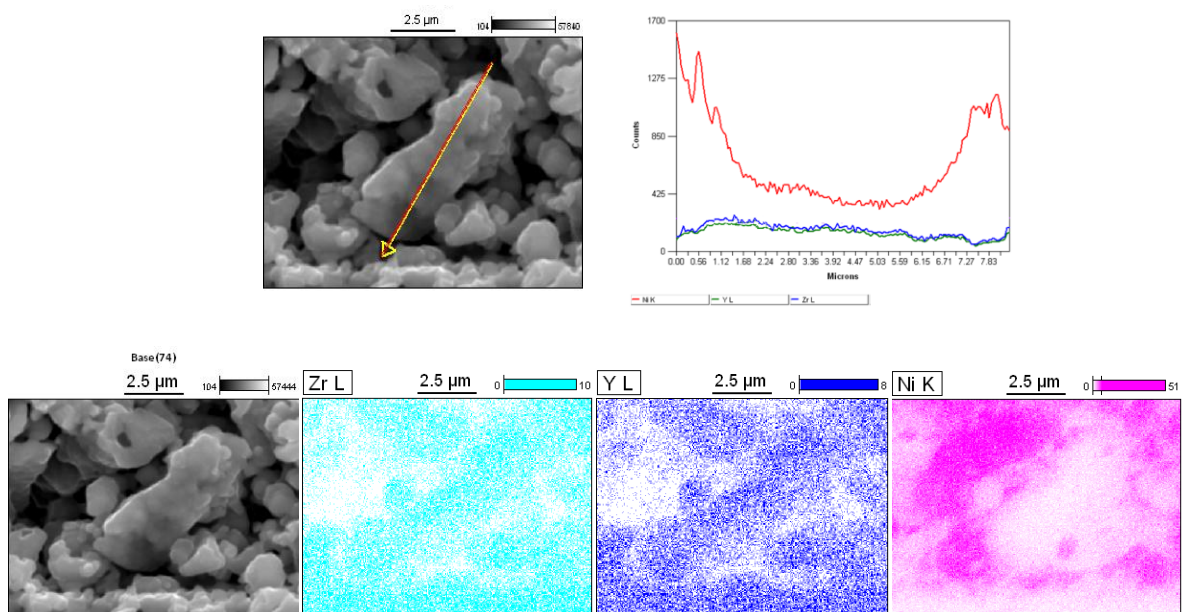
constituida principalmente por Ni (K $\alpha$ , 7,48 keV), Ce (L $\alpha$ , 4,84 keV), Gd (L $\alpha$ , 6,06 keV), Sm (L $\alpha$ , 5,64 eV), con una baja proporción de Zr e Y, y una capa menos densa (ánodo-punto 3) compuesta por Zr, Y y Ni (cermet clásico). La Figura 22 presenta la distribución de los elementos constituyentes de las dos capas predominantes de la celda, para las cuales el análisis EDXS lineal (Figura 22a) confirma la interacción Y-Zr tanto en electrólito como en el ánodo y la existencia de la fase de níquel (como NiO) entre la red de YSZ. El mapeo de concentración atómica (Figura 22b) ratifica la red YSZ (celeste-rojo) y la dispersión continua y uniforme de Ni (amarillo) en el ánodo, lo cual es consistente con la morfología del cermet. Cabe señalar que en este estudio preliminar, no se tomó en cuenta la intercapa delgada ánodo-electrólito ya que sería necesario un estudio adicional para conocer el efecto del bario en este material conformado principalmente por Ce y Gd.

Figura 22. (a) Análisis EDXS lineal y (b) mapeo elemental para la celda comercial (FC)



Al realizar un acercamiento mayor se obtiene un análisis EDXS lineal de grano (Figura 23a) en el cual se confirma que no existe interacción notable entre níquel y YSZ, adicionalmente el mapeo elemental de grano (Figura 23b) afirma que los granos de YSZ (celeste-azul) están rodeados uniformemente por níquel (morado).

Figura 23. (a) Análisis EDS lineal y (b) mapeo elemental de grano para la celda comercial (FC)

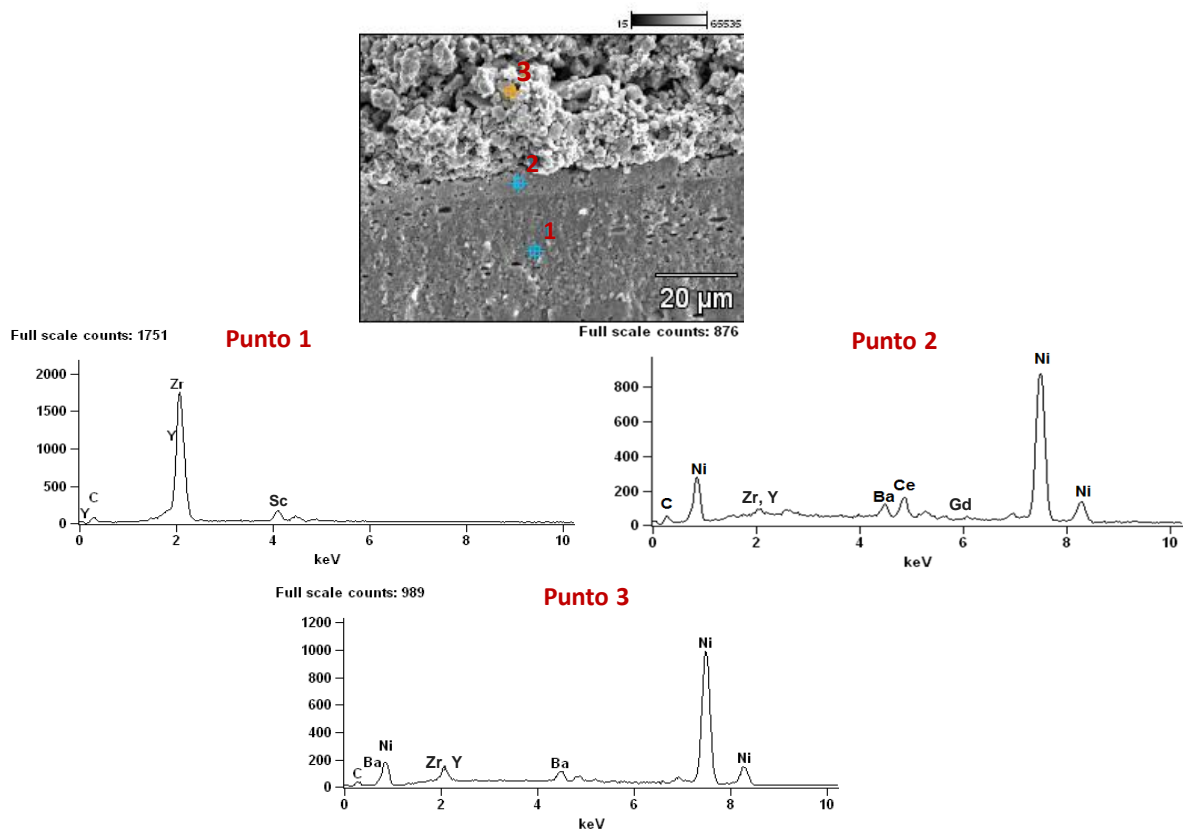


A continuación se presentan los análisis SEM-EDXS para la celda (FCBaR) en la cual el ánodo fue reducido en hidrógeno para convertir NiO a Ni y observar la distribución real de BZY en el cermet.

Los espectros EDXS de la Figura 24 indican la composición elemental de cada una de las capas de la celda: en el ánodo (punto 3) es evidente la presencia de Ba ( $L\alpha$ , 4,47 keV) acompañado de los elementos ya descritos en la celda comercial

(Y, Zr y Ni), adicionalmente la intensidad de la señal del níquel aumenta notoriamente cuando éste se encuentra en su estado reducido. El electrolito (punto1) no es afectado por la adición de bario ya que su estructura densa no permite la penetración de la solución utilizada en la impregnación. Según estos resultados el bario ingresa a la intercapa ánodo-electrolito (punto 2), sin embargo, en este estudio no se tiene en cuenta dicha incorporación que daría paso a un nuevo estudio en el cual se verifique la formación de una nueva fase posiblemente conformada por Ba, Ce y Gd.

Figura 24. Imagen SEM y espectros EDXS para la celda FCBaR



Los resultados de EDXS lineal (Figura 25) muestran las señales de Ni y Zr (Y) claramente separadas unas de otras y las señales de Y, Zr y Ba solapadas entre sí. Estos resultados indican que el níquel se encuentra separado de los otros materiales del ánodo y que el solapamiento de la señal de bario con las señales

de Zr e Y es el indicador de la existencia de BZY. El mapeo de concentración atómica (Figura 26) confirma la distribución uniforme de BZY (verde) en la totalidad del ánodo.

Figura 25. Análisis EDXS lineal para la celda FCBaR

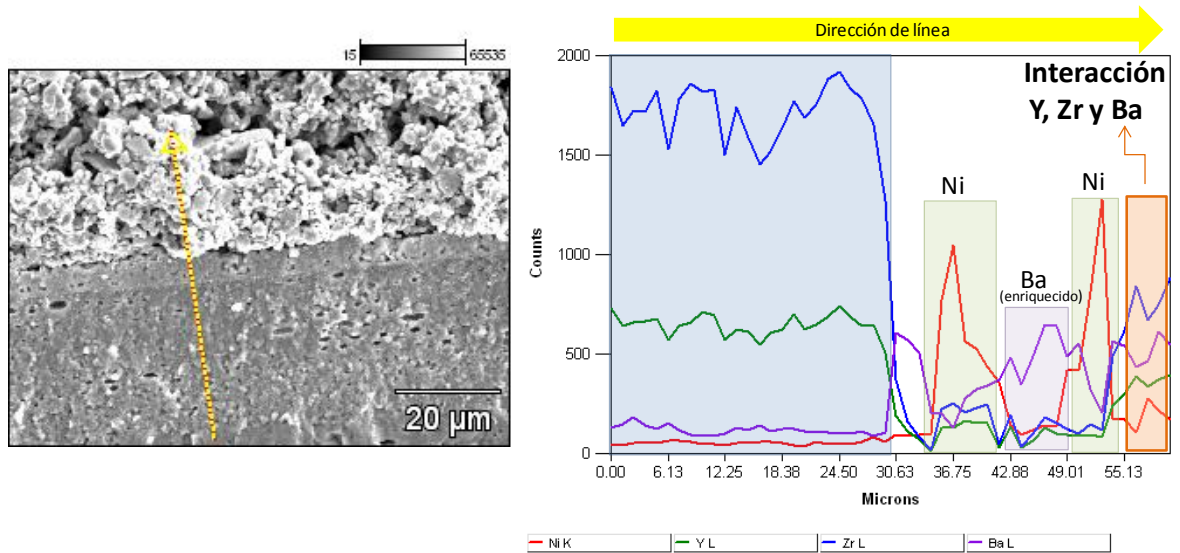
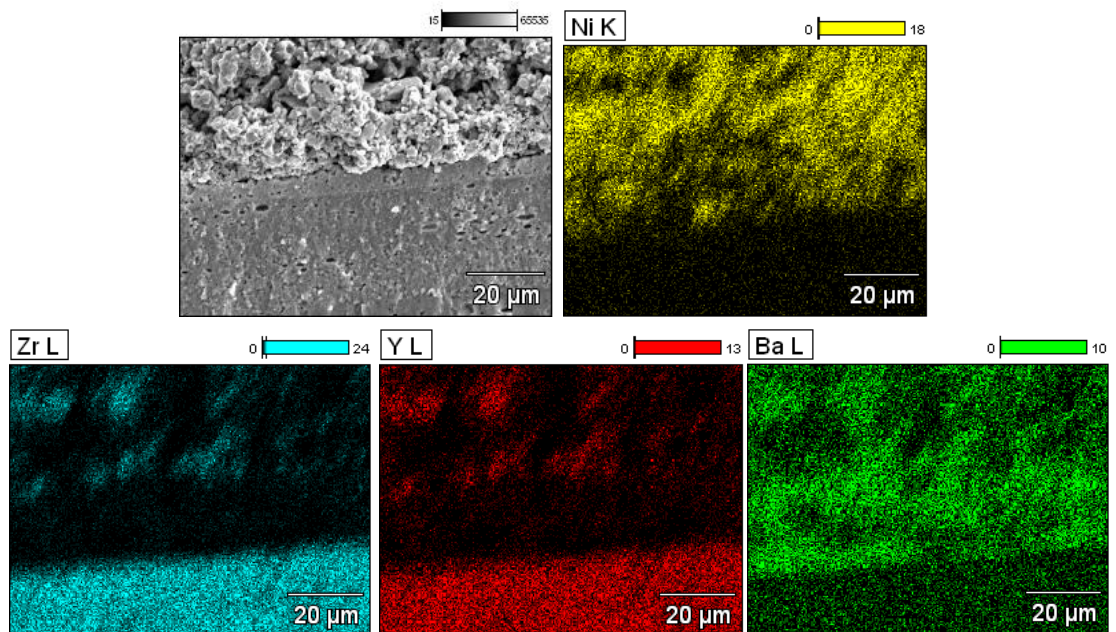
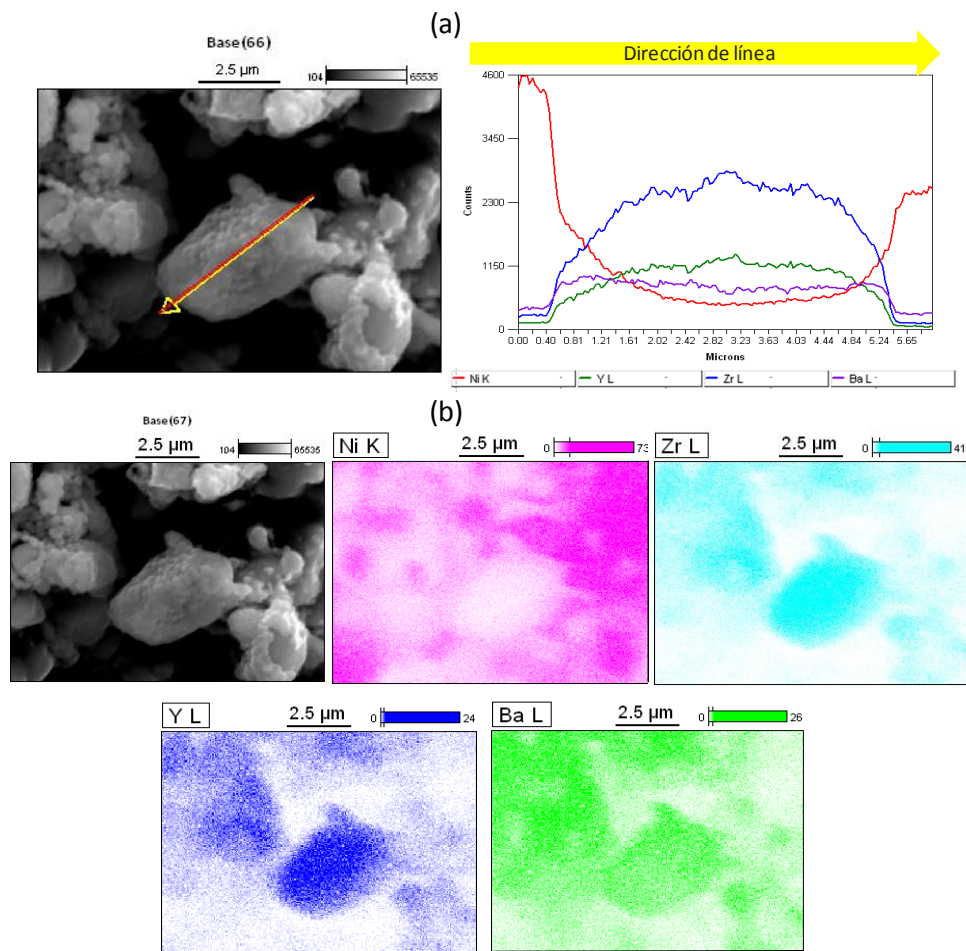


Figura 26. Mapeo elemental para la celda FCBaR



Al realizar un acercamiento mayor, el análisis EDXS lineal de grano (Figura 27a) ratifica la interacción de la fase BZY con los granos de YSZ; además, el mapeo elemental (Figura 27b) permite inferir que Ni y YSZ forman dos caminos diferentes que mantienen separadas la conducción electrónica y la conducción iónica. Adicionalmente, se corrobora que la fase BZY (verde) se encuentra siempre estrechamente conectada con la red de YSZ (celeste-azul) creando un camino adicional para la conducción de protones.

Figura 27. Análisis EDXS lineal y mapeo elemental de grano para la celda FCBaR

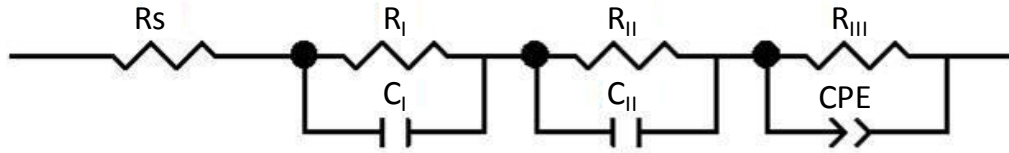


### 3.3 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS (EIS)

Los resultados de EIS obtenidos en este estudio han sido cotejados directamente con los reportados en la bibliografía para el ánodo Ni/YSZ, ya que en ambos casos dichos espectros están conformados por tres arcos, los cuales hacen referencia a que por lo menos tres procesos contribuyen a la resistencia de polarización. De manera general: (i) un arco a frecuencia alta (1-10kHz) que se deriva de un proceso activado térmicamente y ha sido atribuido a la transferencia de carga a través de la interface entre YSZ y Ni (capacitancia de doble capa que correspondería al “spillover” de protones) y a la difusión de especies cargadas al TPB [1-2], (ii) un arco pequeño a frecuencia media (10-100Hz) el cual no ha sido explicado claramente, pero algunos autores los atribuyen a la difusión del gas encima del ánodo y (iii) un arco a frecuencia baja (1 Hz) el cual según la literatura no está relacionado directamente con la conversión del gas al ánodo.

Los procesos que contribuyen a los espectros de impedancia fueron descritos empleando circuitos equivalentes, lo que permitió condensar los datos y relacionar el aspecto gráfico con valores que describen el comportamiento. Los datos de impedancia fueron ajustados con el software Zview<sup>®</sup> usando circuitos equivalentes conectados en serie  $R_s(RC)_I(RC)_{II}(RQ)_{III}$ , donde la notación I, II y III esta asignada al proceso respectivo en orden descendiente de frecuencia. Para los semicírculos a alta y media frecuencia se emplearon circuitos compuestos por dos parámetros: una resistencia R unida a un capacitor C conectados en paralelo y para el semicírculo a baja frecuencia fue necesario un elemento de fase constante Q (CPE por Constant Phase Element) conectado en paralelo con una resistencia (Figura 28).

Figura 28. Circuito equivalente empleado para el proceso anódico.



Para comparar el efecto de la adición de bario en el ánodo, inicialmente se tomaron espectros de impedancia OCV de 800°C a 650°C para la celda comercial NiO-YSZ/YSZ/Pt (NexTech Materials), con las décadas en frecuencias características marcadas en escala log encima de los espectros (Figura 29). Para el proceso III, los valores de capacitancia fueron obtenidos mediante la ecuación (28) a partir de los datos adquiridos empleando como modelo un CPE. En la Tabla 6 se muestran los valores para cada uno de los parámetros del modelo.

Los datos de la Tabla 6 muestran un comportamiento normal tras el incremento de la resistencia con la disminución de la temperatura. Los valores de resistencia indican que el proceso II genera una polarización menor (0,005(5) - 0,23(6)  $\Omega \text{ cm}^2$ ) que los procesos I y III, siendo estos dos últimos los que contribuyen significativamente a la resistencia de polarización total Rp.

Figura 29. Espectros de impedancia para la celda comercial NiO-YSZ/YSZ/Pt. (150 mL/min H<sub>2</sub>, 150 mL/min N<sub>2</sub>, 150 mL/min O<sub>2</sub>). La línea continua corresponde a la simulación y los números indican el logaritmo de las frecuencias.

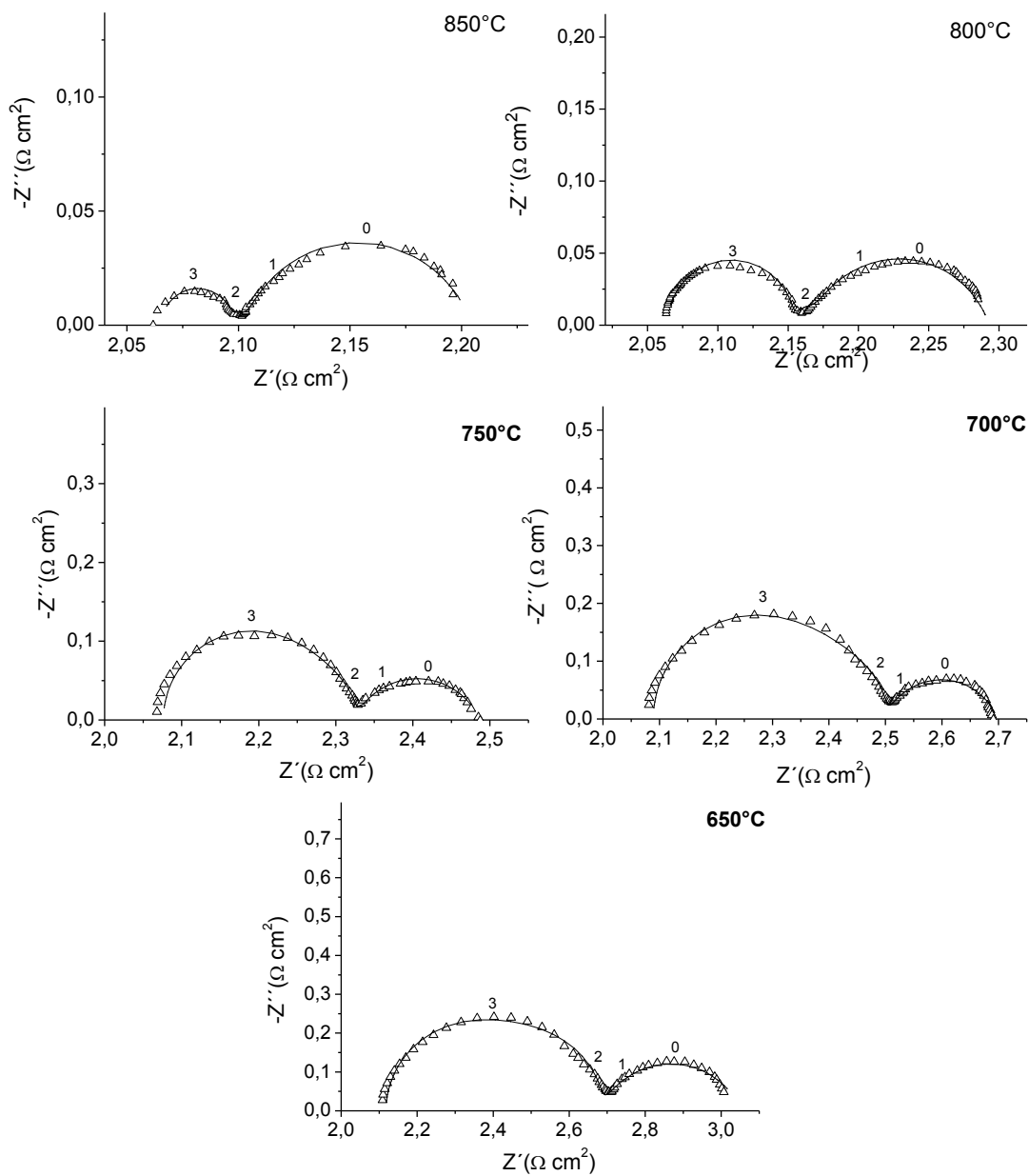
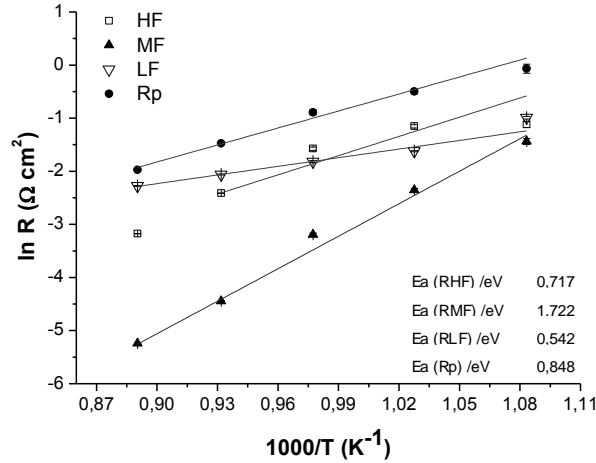


Tabla 6. Parámetros de las contribuciones elementales para la celda comercial NiO-YSZ/YSZ/Pt.

		850°C	800°C	750°C	700°C	650°C
<b>I</b> (HF)	R / $\Omega \text{ cm}^2$	0,031 (3)	0,090 (3)	0,20 (3)	0,31 (3)	0,32 (6)
	C / $\mu\text{F cm}^{-2}$	498 (4)	207 (2)	128 (1)	104 (6)	101 (1)
	f° / kHz	7,6 (3)	6,4 (1)	4,52 (3)	3,63 (3)	3,60 (6)
<b>II</b> (MF)	R / $\Omega \text{ cm}^2$	0,005 (5)	0,012 (6)	0,04 (3)	0,09 (3)	0,23 (6)
	C / $\text{mF cm}^{-2}$	70 (4)	105 (1)	3,9 (6)	2,5 (1)	1,5 (3)
	f° / Hz	323,3 (6)	212,3 (1)	969,6 (3)	809,5 (3)	965,5 (6)
<b>III</b> (LF)	R / $\Omega \text{ cm}^2$	0,103 (6)	0,127 (9)	0,16 (1)	0,19 (1)	0,37 (2)
	C / $\text{F cm}^{-2}$	0,64 (5)	0,47 (6)	0,39 (9)	0,30 (5)	0,15 (5)
	f° / Hz	1,82 (4)	2,00 (6)	1,87 (8)	1,99 (5)	2,19 (5)
$R_p$ / $\Omega \text{ cm}^2$		0,14 (2)	0,22 (2)	0,41 (4)	0,60 (4)	0,93 (8)

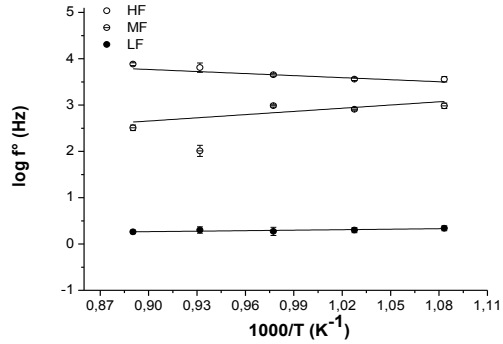
La activación térmica ( $E_a$ ) fue obtenida a partir de las resistencias reportadas en la Tabla 6 al trazar una gráfica tipo Arrhenius, asumiendo una aproximación lineal en la cual las energías de activación fueron calculadas según la ecuación (29) y son presentadas en la Figura 30. Según el estado del arte, el análisis de la energía de activación se basa principalmente en el proceso I y en la resistencia total  $R_p$ . Para nuestro caso, la energía de activación para el proceso I es  $E_a^I=0,717$  eV y, para la resistencia de polarización total, vale  $E_a^{\text{tot}}=0,848$  eV, acorde a lo reportado en la literatura con (0,5 - 0,7 eV) y (~ 0,8 eV), respectivamente [69]. Estos valores característicos de energía de activación aportan un indicio de los procesos de movimiento de cargas ocurridos en el material.

Figura 30. Diagrama de Arrhenius de las resistencias y energía de activación para cada una de las contribuciones elementales de la celda comercial NiO-YSZ/YSZ/Pt.



Respecto a las frecuencias calculadas, la frecuencia característica para cada uno de los procesos es prácticamente constante con la disminución de la temperatura (Figura 31); de este modo la frecuencia para cada arco es tomada como evidencia de que los componentes (RC) o (RQ) representan el mismo proceso a cada temperatura. Adicionalmente, los valores de frecuencia son acordes a los reportados para el ánodo Ni/YSZ (en el orden de 10kHz proceso I, 100Hz proceso II y 1Hz proceso III en valores promedio) [70, 71]. Las capacitancias obtenidas para cada uno de los procesos son semejantes a las reportadas para Ni/YSZ: para el proceso I ( $C_I$ ) se encuentran en un rango de 100 a 210  $\mu\text{F cm}^{-2}$  (reportadas: 150 a 700  $\mu\text{F cm}^{-2}$ ), para el proceso II ( $C_{II}$ ) en un rango de 1 a 100 mF  $\text{cm}^{-2}$  (reportadas: 9 a 200 mF  $\text{cm}^{-2}$ ) y para el proceso III ( $C_{III}$ ) en un rango de 0,15 a 0,5 F  $\text{cm}^{-2}$  (reportado: 0,2 y 2,5 F  $\text{cm}^{-2}$ ) [69].

Figura 31. Diagrama de Arrhenius de frecuencias para cada una de las contribuciones elementales de la celda comercial NiO-YSZ/YSZ/Pt.



Con el objetivo de observar el efecto sobre las propiedades electroquímicas tras la introducción de bario *in situ* en el cermet (en la forma de una fase de tipo conductor protónico), se presentan a continuación las medidas por EIS de las celdas impregnadas con 1 y 10 mol% de Ba.

Figura 32. Espectros de impedancia obtenidos a diferentes temperaturas para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 1 mol% Ba. La línea continua corresponde a la simulación y los números indican el logaritmo de las frecuencias.

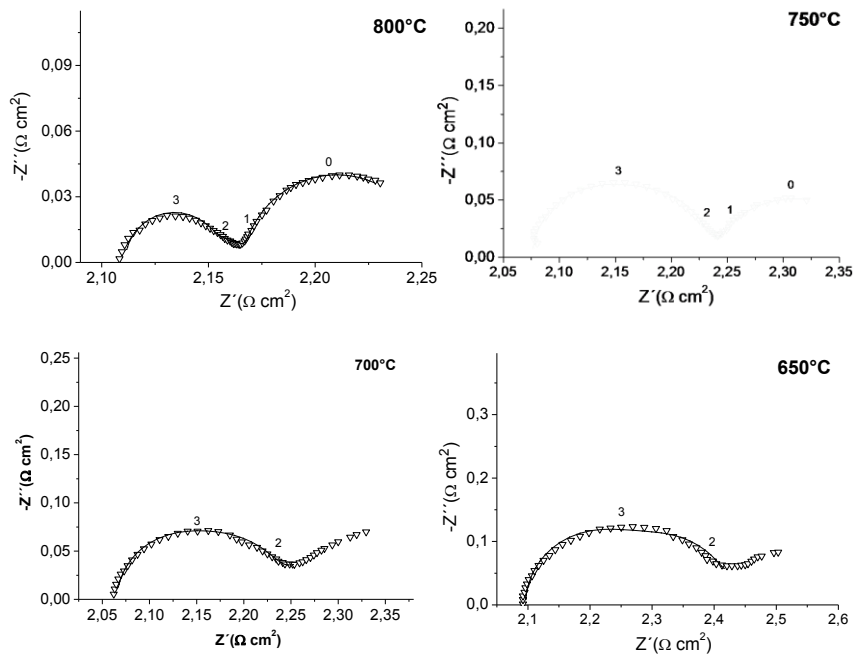
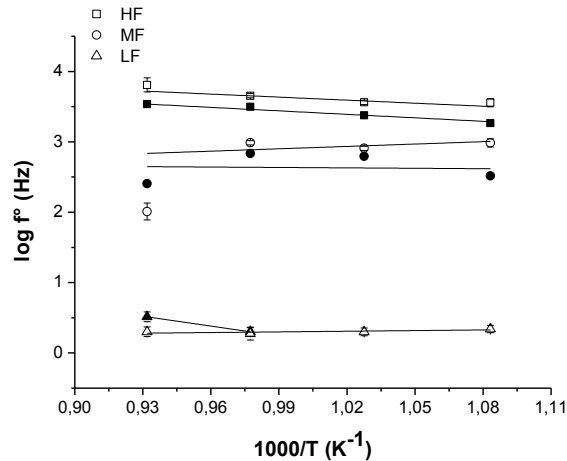


Tabla 7. Parámetros de las contribuciones elementales para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 1 mol% Ba.

		800°C	750°C	700°C	650°C
<b>HF</b>	R / $\Omega \text{ cm}^2$	0,044 (3)	0,08 (1)	0,090 (6)	0,17 (2)
	C / $\mu\text{F cm}^{-2}$	796 (1)	436 (3)	558 (9)	367 (4)
	f° / kHz	3,4 (3)	3,15 (1)	2,37 (6)	1,84 (2)
<b>MF</b>	R / $\Omega \text{ cm}^2$	0,012 (3)	0,061 (1)	0,071 (3)	0,14 (2)
	C / $\text{mF cm}^{-2}$	40 (3)	2,9 (1)	2,7 (4)	2,5 (1)
	f° / Hz	254 (1)	682,7 (1)	623,8 (3)	327,7 (1)
<b>LF</b>	R / $\Omega \text{ cm}^2$	0,088 (9)	0,161 (2)		
	C / $\text{F cm}^{-2}$	0,42 (7)	0,37 (6)		
	f° / Hz	3,27 (6)	2,00 (6)		
<b>R<sub>p</sub> / <math>\Omega \text{ cm}^2</math></b>		0,14 (1)	0,30 (2)		

Conforme se presenta en la Figura 32 y Tabla 7, al adicionar una fase conductora protónica al ánodo (1 mol% Ba) se observa disminución en la resistencia de polarización total  $R_p$  (0,14(1) y 0,30(2)  $\Omega \text{ cm}^2$  a 800°C y 750°C, respectivamente) respecto a la encontrada para el cermet clásico (0,22(2) y 0,41(4)  $\Omega \text{ cm}^2$ ). De manera similar con lo reportado para el cermet sin modificar, la mayor contribución a la resistencia total es aportada por los procesos I y III. Específicamente, los valores de resistencia de polarización para el proceso I se encuentran en un rango de 0,044(3) a 0,17(2)  $\Omega \text{ cm}^2$ , menor al reportado anteriormente para la celda comercial (0,090(3) - 0,32(6)  $\Omega \text{ cm}^2$ ). Igualmente, la resistencia de polarización disminuye de manera general para los procesos II y III. La semejanza en los valores de frecuencia característica indica que en la celda modificada ocurren los mismos tres procesos electroquímicos presentados en la celda comercial (Figura 33).

Figura 33. Comparación de los diagrama de Arrhenius de frecuencias para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 1 mol% Ba (símbolos llenos) y NiO-YSZ/YSZ/Pt (símbolos vacíos).



A continuación se presentan los resultados de EIS para la celda impregnada con 10 mol% Ba. Dichos análisis se realizaron con el objeto de observar el efecto sobre la polarización del ánodo tras la adición de una mayor cantidad de bario (10 mol% Ba) y por ende un aumento en la formación de una fase conductora protónica tipo BZY (Figura 34, Tabla 8).

Según los datos reportados en la Tabla 8, la resistencia de polarización total se reduce notablemente con la adición de 10 mol% de bario, presentando una disminución desde valores de 0,14(2) a 0,41(4)  $\Omega \text{ cm}^2$  para la celda comercial hasta 0,072(3) a 0,269(6)  $\Omega \text{ cm}^2$  para la celda impregnada (850°C a 750°C), con un disminución promedio del 41%. De manera individual, se observa que los valores de las resistencias para el proceso I (HF) se encuentran en un rango de 0,010(2) a 0,126(3)  $\Omega \text{ cm}^2$ , los cuales son menores a los reportados para la celda comercial (0,031(3) a 0,20(3)  $\Omega \text{ cm}^2$ ). El proceso III fue el más afectado por la adición de bario ya que presentó un decrecimiento considerable en las resistencias de polarización desde 0,103(6) a 0,16(1)  $\Omega \text{ cm}^2$  para la celda comercial hasta 0,053(2) a 0,116(5)  $\Omega \text{ cm}^2$  para la celda impregnada a 10%, es decir una reducción de 37%, aproximadamente. Adicionalmente, los valores de frecuencia reportados

en la Tabla 8 indican que en celda modificada con 10 mol% Ba persisten los tres procesos característicos de la celda comercial (Figura 35).

Figura 34. Espectros de impedancia obtenidos a diferentes temperaturas para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 10 mol% Ba. La línea continua corresponde a la simulación y los números indican el logaritmo de las frecuencias.

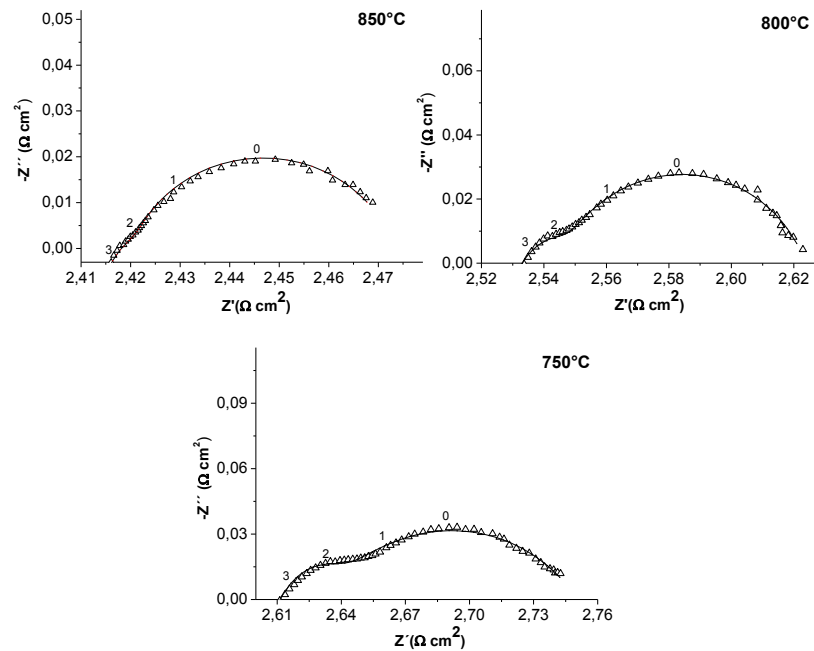
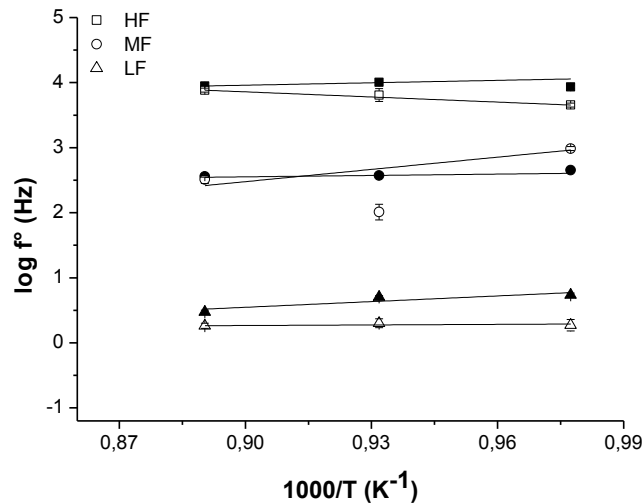


Tabla 8. Parámetros de las contribuciones elementales para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 10 mol% Ba.

		850°C	800°C	750°C
HF	R /Ω cm <sup>2</sup>	0,010 (2)	0,066 (3)	0,126 (3)
	C /μF cm <sup>-2</sup>	1,39E-03 (9)	1,80E-04 (2)	1,11E-04 (1)
	f° /kHz	8,89 (2)	10,11 (3)	8,58 (3)
MF	R /Ω cm <sup>2</sup>	0,009 (1)	0,019 (1)	0,027 (2)
	C /mF cm <sup>-2</sup>	0,03 (1)	0,017 (3)	0,010 (2)
	f° /Hz	361,51 (1)	374,54 (4)	452,21 (3)
LF	R /Ω cm <sup>2</sup>	0,053 (2)	0,078 (2)	0,116 (5)
	C /F cm <sup>-2</sup>	0,75 (3)	0,30 (2)	0,18 (3)
	f° /Hz	2,97 (3)	5,03 (2)	5,46 (3)
R <sub>p</sub> / Ω cm <sup>2</sup>		0,072 (3)	0,163 (4)	0,269 (6)

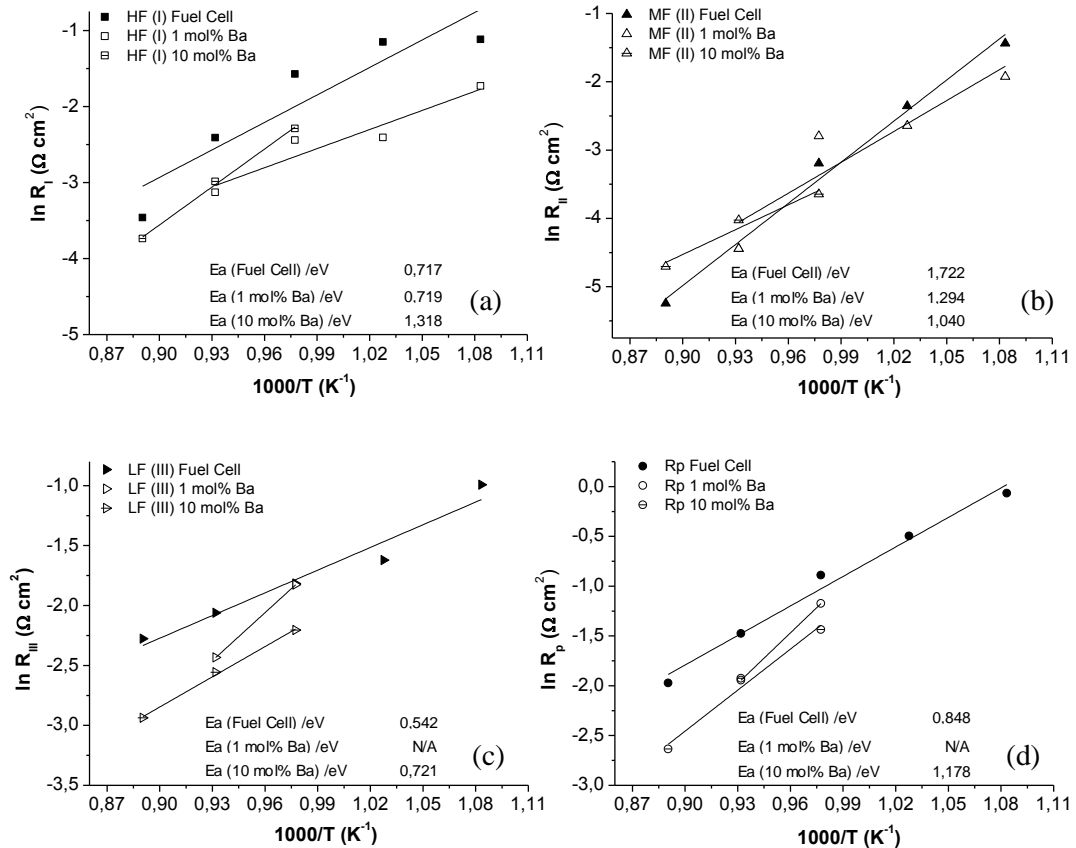
Figura 35. Comparación de los diagrama de Arrhenius de frecuencias para la celda NiO-YSZ/YSZ/Pt impregnada con 10 mol% Ba (símbolos llenos) y NiO-YSZ/YSZ/Pt (símbolos vacíos).



La Figura 36, relaciona de manera general el efecto de la adición de una fase conductora protónica sobre las resistencias de polarización individuales y totales, con los valores de energías de activación respectivas.

Según el estado del arte que explica el fenómeno de polarización para el cermet Ni/YSZ, no existe una certeza científica sobre la contribución del proceso II a la polarización del ánodo, sugiriendo únicamente que este proceso limitante está relacionado con la difusión de los gases [70,71]. En nuestro estudio (Figura 36b), la resistencia (II) no es afectada notoriamente por la adición de la fase conductora protónica al cermet, es decir, globalmente, la difusión de los gases entrante (H<sub>2</sub>) y saliente (H<sub>2</sub>O) no es un fenómeno realmente limitante en ningún caso y se puede afirmar que, con la impregnación, no se modifica la microestructura del ánodo de manera que se impida la difusión de esos gases.

Figura 36. Variación de las resistencias de polarización para la celda comercial y las celdas modificadas con bario. (a) Proceso I, (b) Proceso II, (c) Proceso III, (d)  $R_p$  y energías de activación.

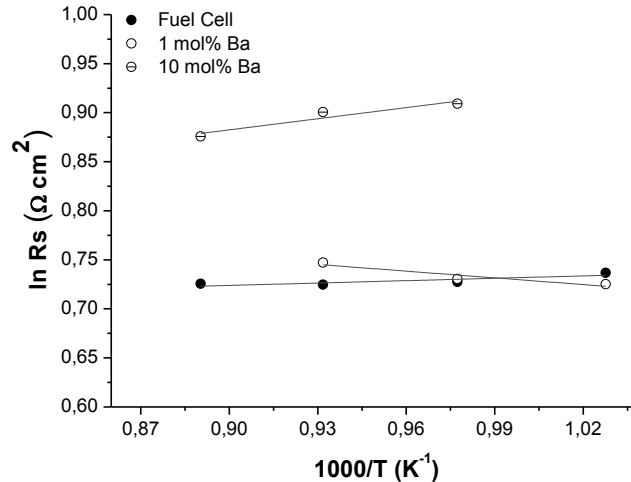


La contribución a la polarización relacionada con el proceso III (Figura 36c) ha generado una discusión científica en la cual algunos autores mencionan que la conversión de los gases no guarda una relación directa con el rendimiento del ánodo, sino que es función de la disposición geométrica, la posición del electrodo de referencia y la velocidad del flujo del gas [71,72]. Por tanto, en este estudio no se enfatiza en dar una explicación a este tipo de polarización, ya que la contribución más importante que permitió analizar el efecto de una fase conductora protónica estuvo relacionada con el proceso I.

Como lo muestra la Figura 36a, en el caso de la celda impregnada con 1 mol% de bario, la energía de activación obtenida para el proceso I de transferencia de carga ( $E_a^I=0,719$  eV) es similar a la reportada para la celda comercial ( $E_a^I=0,717$  eV), lo cual sugiere que los procesos de activación influyentes son los mismos en ambos casos, siendo ratificado con los valores constantes de frecuencia característica mostrados en la Figura 33. En otros términos, la presencia de la fase BZY no ha modificado aparentemente el mecanismo de transferencia de carga al ánodo pero ha mejorado su eficiencia electrocatalítica. Cabe anotar también que la similitud de energías de activación permite concluir que la microestructura del ánodo no ha sido modificada de manera importante por la adición de una baja cantidad de BZY (ver discusión al respecto más abajo).

En el caso de la celda impregnada con 10 mol% de bario, la energía de activación encontrada para el proceso I de transferencia de carga ( $E_a^I=1,318$  eV) es superior a las obtenidas tanto para la celda comercial como para la celda con 1 mol% Ba (Figura 36a). Este aumento en la energía de activación da un indicio de que la formación de una cantidad grande de BZY (10 mol%) se acompaña de un posible cambio en la microestructura del ánodo, volviéndola más gruesa, es decir con partículas de Ni de tamaño mayor, y quizás de contacto reducido [73]. Una prueba tentativa del cambio en la microestructura puede ser relacionada con la variación en las resistencias óhmicas ( $R_s$ ) mostradas en la Figura 37.

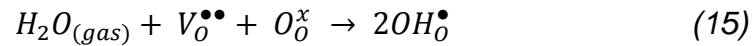
Figura 37. Variación de las resistencias óhmicas ( $R_s$ ) para celda comercial y las celdas modificadas con bario.



Como se observa, la adición de 10 mol% Ba genera un aumento de  $R_s$  (p. ej. para  $850^{\circ}C$  aumenta desde  $2,066$  (3)  $\Omega\text{ cm}^2$  para la celda comercial hasta  $2,401$  (2)  $\Omega\text{ cm}^2$ , y para  $800^{\circ}C$  aumenta desde  $2,064$  (2)  $\Omega\text{ cm}^2$  hasta  $2,461$  (3)  $\Omega\text{ cm}^2$ ), el cual puede ser asociado al cambio microestructural en las partículas de níquel ligado a la adición de BZY. Este fenómeno ha sido descrito en publicaciones anteriores, en las que refieren que la adición excesiva de BZY separa las partículas de níquel (las cuales supuestamente crecen en tamaño), creando una interrupción en los caminos de conducción y por ende un aumento en la resistencia óhmica [56, 73]. A pesar de esta modificación microestructural, la cual tiene un efecto nefasto sobre el proceso I, es interesante concluir que la sola presencia de la fase BZY produce globalmente una disminución favorable en la resistencia de polarización, total como ya se comentó anteriormente.

De manera tentativa, uno puede tratar de entrar en más detalles del proceso I y precisar el mecanismo de transporte por el cual la adición de BZY genera un efecto beneficioso en la celda [69,73]. Considerando el mecanismo de conducción descrito en la ecuación (15), se plantea que la formación de una fase conductora

protónica *in situ* en el cermet influencia posiblemente la formación de iones hidroxilo, los cuales hacen parte de una reacción gas-sólido explicada por el mecanismo “spillover” de hidrógeno desde la superficie del Ni hasta la superficie del YSZ (ecuación (13), Figura 6), propuesto por W. Bessler [38,39].



Teniendo en cuenta lo anterior, podría inferirse que la disminución de la resistencia de polarización adscrita al proceso I está relacionada con la modificación de la zona de reacción (TPB). Esta modificación dada por la adición de un conductor protónico ocasionaría una modificación en el movimiento de cargas influenciado por un aumento en el transporte tanto de hidrógeno adsorbido en la superficie del Ni, como de los grupos OH<sup>-</sup> adsorbidos en la superficie del YSZ [30,31].

En conclusión a esas mediciones por EIS, la cantidad adicionada de bario, y por ende la cantidad de fase conductora protónica producida *in situ* en el cermet, tiene un efecto diferente en cada uno de los procesos que dan lugar a las tres contribuciones de polarización, generando siempre una disminución en la resistencia de polarización total. La adición de 1% y 10% de bario disminuye la resistencia asociada al proceso I; sin embargo, es notable que la adición de 1 mol% de bario genera un efecto más favorable en esta etapa limitante, con una disminución de la resistencia de aproximadamente 52%, respecto al cermet sin modificar. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede concluir que existe probablemente un óptimo de concentración entre 1 y 10% de bario impregnado en el ánodo, valor que sería interesante determinar en un trabajo futuro.

## CONCLUSIONES

La fase conductora protónica BZY se formó *in situ* mezclada con niquelatos de bario por impregnación del cermet Ni/YSZ tras un tratamiento térmico a temperaturas inferiores a 1000°C. Al utilizar una temperatura de calcinación superior 1300°C el conductor protónico solo coexistió con YSZ y NiO, ya que BaO reaccionó preferiblemente con la zirconia, sugiriendo la desestabilización de las fases de niquelato formadas a menor temperatura. El análisis estructural por el método de Rietveld basado en la variación de las constantes de celda para cada una de las fases en estudio, dio conocer que la fase BZY presenta subestequiometría en bario, la cual no afecta notoriamente su estructura tipo conductora protónica con deficiencias de oxígeno.

Al emplear el método de impregnación con bario y calcinación sobre celdas (ánodo-electrólito), la fase conductora protónica BZY se encontró integrada de manera uniforme en la estructura del cermet, sin afectar el material de electrólito. Las interacciones de Ba con Y y Zr obtenidas por EDXS mostraron que la adición de la fase BZY no afecta los caminos separados de conducción electrónica dada por Ni y de conducción iónica dada por YSZ, esenciales para el funcionamiento del ánodo. Adicionalmente, se corroboró que la fase BZY se encuentra siempre estrechamente conectada con la red de YSZ, creando posiblemente un camino adicional para la conducción de protones.

En conclusión, la cantidad de fase conductora protónica producida *in situ* en el cermet tuvo un efecto diferente en cada uno de los procesos que dieron lugar a las tres contribuciones de polarización, generando siempre una disminución en la resistencia de polarización total. Basándonos en la similitud de las energías de activación obtenidas en la caracterización electroquímica, se pudo inferir que la

adición de una baja cantidad de BZY (1% de impregnación) no modifica la microestructura del ánodo, pero afecta únicamente, y de manera favorable, su eficiencia electrocatalítica. Para el caso en el cual se forma una cantidad más alta de BZY (10% de impregnación) existió un aumento en las energías de activación que sugirió un cambio en la microestructura del ánodo, quizás por aumento en el tamaño de partícula de Ni o por disminución de contacto entre las mismas. No obstante, es interesante concluir que la sola presencia de la fase BZY produce globalmente una disminución favorable en la resistencia de polarización, a pesar de la modificación microestructural.

Al considerar el mecanismo de conducción protónica característico para un material tipo BZY, se planteó que la disminución en la resistencia de polarización adscrita al proceso de transferencia de carga está relacionada con la modificación de la zona de reacción (TPB) por adición de esta fase BZY *in situ* en el cermet. Al parecer, esta modificación influye en el movimiento de cargas el cual sería afectado por presencia de grupos  $\text{OH}^-$  adsorbidos en la superficie de YSZ.

## RECOMENDACIONES

Con el fin de centralizar el análisis electroquímico en el comportamiento del ánodo, sería recomendable realizar mediciones por EIS en celdas simétricas, para de este modo eliminar la contribución de la conversión de gas de los espectros de impedancia. En un trabajo futuro sería interesante también encontrar una concentración óptima de impregnación en el rango de 1 y 10 mol% de bario para la cual la fase BZY mejore el comportamiento electrocatalítico de la celda, sin modificar de manera relevante la microestructura del ánodo. Adicionalmente, para comprobar el efecto de la adición del bario sobre el comportamiento anódico cuando se utilizan combustibles hidrocarbonados, podría realizarse un estudio catalítico de los materiales ante las reacciones de oxidación y/o vaporeformado de combustibles sencillos como metano.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] ZHU, W. Z and DEEVI, S. C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. En: Journal Material Science and Engineering A. July, 2003, vol. A362, p. 228–239.
- [2] WEIL, K. S. The state of the art in sealing technology for solid oxide fuel cells. En: Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. August, 2006, vol. 58, p. 37-44.
- [3] HIRSCHENHOFER, J., *et. al.* Fuel cell handbook, 4 ed. Parsons Corporation, U.S, 1998.
- [4] LARMINE, J. and ANDREWS, D. Fuel cell systems explained. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000.
- [5] SUN, C. and STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. En: Journal of Powder Sources. June, 2007, Vol. 171, p. 247–260.
- [6] BOSSEL, U. Facts and figures, final report on SOFC data, IEA Programme of R, D&D on advanced fuel cells, Annex II: Modelling & Evaluation of Advanced SOFC, Operating Agent Task II. Berne, 1992.
- [7] GORTE, R. and McINTOSH, S. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. En: Chemical Review. May, 2004, vol.104 N°10, p. 4845-4866.
- [8] ATKINSON, A., *et. al.* Advanced anodes for high temperature fuel cells. En: Nature Materials. January, 2004, vol. 3, p. 17-27.

- [10] TOKYO GAS Co., Ltd. Disponible en internet: [http://www.tokyo-gas.co.jp/techno/challenge/001\\_e.html](http://www.tokyo-gas.co.jp/techno/challenge/001_e.html).
- [11] KIKUCHI, R. and EGUCHI, K. Solid oxide fuel cell as a multi-fuel applicable power generation device. En: Journal of the Japan Petroleum Institute. November, 2004 N° 4, p. 225-238.
- [12] ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. En: Chemical Society Reviews. February, 2003 N° 32, p. 17-28.
- [13] SIMWONIS, D.; TIETZ, F. and STÖVER, D. Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells. En: Solid State Ionics. July, 2000 N° 132, p. 241-251.
- [14] SINGHAL, S. and KENDALL, K. High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications. Elsevier, UK, 2003.
- [15] LIEBHAFSKY, H. A. and CAIRNS, E.J. In fuel cells and fuel batteries - a guide to their research and development. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA, 1968, p. 692.
- [16] MASSIMILIANO, C. and HILL J. M. Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes. En: Energies. June, 2009 N° 2, p. 377-410.
- [17] LALANNE, C. Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC: réalisation et tests de cellules. Thèse, L'Université Bordeaux 1. Francia, October, 2005.

- [18] YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: Fundamentals aspects and prospects. En: Electrochimica Acta. July, 2000, vol. 45 N°15-16, p. 2423-2435.
- [19] MINH, N. Q. and TAKAHASHI, T. Science and technology of ceramic fuel cells. Elsevier Science, U.S, 1995.
- [20] MIZUSAKI, J., *et. al.* Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . En: Solid State Ionics. July 2000, vol. 132 N°3, p.167-180.
- [21] GOODENOUGH, J. B. and HUANG, Y. H. Review alternative anode materials for solid oxide fuel cells. En: Journal of Power Sources. August, 2007, vol. 173, p.1-10.
- [22] LEE, J. H., *et al.* Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet. En: Solid State Ionics. December, 2002, vol. 148, p. 1-2.
- [23] GROSS, M. D.; VOHS, J. M and GORTE, R. J. A strategy for achieving high performance with SOFC ceramic anodes. En: Electrochemical and Solid-State Letters. January, 2007, vol. 10 N°4, p. B65-B69.
- [24] DEES, D.W., *et. al.* Conductivity of porous  $\text{NiZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  cermets. En: Journal of the Electrochemical Society. September, 1987, vol. 134, p. 2141–2146.
- [25] TOEBES, M. L., *et. al.* Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers. En: Catalysis Today. 2002, vol. 76, p. 33-42

- [26] STEELE, B. C. H. Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. En: Solid State Ionics. April, 2000, vol. 129 N° 1-4, p. 95-110.
- [27] PERRY MURRAY, E.; TSAI, T. and BARNETT, S. A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. En: Nature. August, 1999, vol. 400, p. 649-651.
- [28] VOHS, J. M., *et al.* SOFCs for direct oxidation of hydrocarbon fuels with samaria-doped ceria electrolyte. En: Journal of the Electrochemical Society. February, 2003, vol.150, p. A354-A358.
- [29] HE, H.; VOHS, J. M. and GORTE, R. J. Effect of Synthesis conditions on the performance of Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ anodes in SOFC's. En: Journal of the Electrochemical Society. September, 2003, vol.150 N° 11, p. A1470-A1475.
- [30] BERNARD A. B. The amazing perovskite anode. En: Nature Materials. May, 2003, vol. 2, p. 294-295.
- [31]. SAUVET, A. L. and FOULETIER, J: Electrochemical properties of a new type of anode material.  $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3-\delta}$  for SOFC under hydrogen and methane at intermediate temperatures. En: Electrochimica Acta. December, 2001, vol. 47 N° 6, p. 987-995.
- [32] YANG, L. *et al.* Promotion of water-mediated carbon removal by nanostructured barium oxide/nickel interfaces in solid oxide fuel cells. En: Nature Communications. June, 2011 2:357 doi: 10.1038/ncomms1359.
- [33] HORITA, T., *et al.* Imaging of oxygen transport at SOFC cathode/electrolyte interfaces by a novel technique. En: Journal of Power Sources. January, 2002, vol. 106 N° 1-2, p. 224-230.

- [34] RUIZ-MORALES, J. C., *et. al.* Il Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). En: Anales de Química. 2006, vol. 102 N° 4, p. 5-14.
- [35] HERBSTTRITT, D.; MÜLLER, A.C. and WEBER, A. Analytical and FEM-modeling approach for a 3-dimensional of cathode/ solid electrolyte interface. En: Proceedings of the Eight International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells. 2003, p. 1330-1337.
- [36] BIEBERLE, A. and . GAUCKLER, L. J. State-space modeling of the anodic SOFC system Ni, H<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>OIYSZ. En: Solid State Ionics. October, 2001, vol.146, p. 23-41.
- [37] BESSLER, W. G. A new computational approach for SOFC impedance from detailed electrochemical reaction-diffusion models. En: Solid State Ionics. January, 2005, vol. 176, p. 997-1011.
- [38] BESSLER, W. G.; GEWIS, S. and VOGLER, M. A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells. En: Electrochimica Acta. August, 2007, vol. 53, p. 1782-1800.
- [39] BESSLER, W. G.; WARNATZ, J. and GOODWIN, D. G. The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes. En: Solid State Ionics. October, 2007, vol. 177, p. 3371-3383.
- [40] CAO, G. X. and NABIHIAN, E. Diffusion of hydrogen on Ni (111) over a wide range of temperature: Exploring quantum diffusion on metals. En: Physical Review Letters. November, 1997, vol. 79 N° 19, p. 3696-3699.

- [41] KING, D.L., *et. al.* Effect of nickel microstructure on methane steam-reforming activity of Ni–YSZ cermet anode catalyst. En: Journal of Catalysis. 2008, Vol. 258, p. 356-365.
- [42] De LIMA, S.M., *et. al.* Evaluation of the performance of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared from LaNiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol. En: Applied Catalysis A: General 377. 2010, p. 181-190.
- [43] COSTA-NUNES, O., GORTE, R.J. and VOHS, J.M. Comparison of the performance of Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ and Ni–YSZ composite SOFC anodes with H<sub>2</sub>, CO, and syngas. En: Journal of Power Sources. 2005, Vol. 141, p. 241-249.
- [44] GIRONA, K., *et. al.* Carbon deposition in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> operated SOFC: Simulation and experimentation studies. En: Journal of Power Sources. 2012, p. 381-391.
- [45] HORIUCHI, T., *et. al.* Suppression of carbon deposition in the CO<sub>2</sub>-reforming of CH<sub>4</sub> by adding basic metal oxides to a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. En: Applied Catalysis A: General. 1996 N° 144, p. 111-120.
- [46] ASAMOTO, M., *et. al.* Improvement of Ni/SDC anode by alkaline earth metal oxide addition for direct methane–solid oxide fuel cells. En: Electrochemistry Communications. May, 2009 N°11, p. 1508-1511.
- [47] LA ROSA, D., *et. al.* Mitigation of carbon deposits formation in intermediate temperature solid oxide fuel cells fed with dry methane by anode doping with barium. En: Journal of Power Sources. February, 2009 N° 193, p. 160-164.
- [48] HAILE, S.M; YAMAZAKI, Y and HERNANDEZ-SANCHEZ, R. Cation non-stoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: phase behavior, microstructure,

and proton conductivity. En: Journal of Materials Chemistry. July, 2010 vol. 20, p. 8158-8166.

[49] JIN, Y., *et. al.* Electrochem. Improvement in durability and performance of nickel cermet anode with  $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  in dry methane fuel. En: Solid State Letters. 2009 vol. 12, p. B8-B10.

[50] JIN, Y., *et. al.* Improved electrochemical properties of Ni/YSZ anodes infiltrated by proton conductor SZY in solid oxide fuel cells with dry methane fuel: Dependence on amount of SZY. En: Chemical Engineering Science. 2010 vol. 65, p. 597-602.

[51] YASUTAKE, H., *et. al.* Effect of proton conductor  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  on electrochemical characteristics of nickel/gadolinium-doped ceria anode in dry methane. En: Journal of the Electrochemical Society. 2010 vol. 157 N° 1, p. B1370-B1375.

[52] SHIMADA, H., *et. al.* Highly dispersed anodes for solid oxide fuel cells using NiO/YSZ/BZY triple-phase composite powders prepared by spray pyrolysis. En: Solid State Ionics. 2011 vol. 193, p. 43-51.

[53] SHIMADA, H., *et. al.* Effect of yttrium-doped barium zirconate on reactions in electrochemically active zone of nickel/yttria-stabilized zirconia anodes. En: Journal of the Electrochemical Society. 2011 vol. 158 N° 11, p. B1341-B1347.

[54] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent Developments of the Program FullProf, *Commission on Powder Diffraction (IUCr)*. Boletín 26, pp. 12-19, 2001. Disponible en <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.

[55] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. y ROISNEL, T. WinPLOT: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), pp. 118-123, 2000, Ed. Delhez, R. y Mittenmeijer, E.J.

[56] BÉRAR, J. F., and LELANN, P. E.S.D's and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations. En: Journal of Applied Crystallography. 1991, vol. 24, p. 1-5.

[57] CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. Ed. Wesley. United States of America. 1956

[58] PETRICK S. C. y CASTILLO R. B. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, 2004.

[59] PINILLA, J. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de rayos-X de muestras policristalinas, tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2005.

[60] BAGOTSKY, V.S. Fundamentals of electrochemistry. 2<sup>a</sup>. Ed. Wiley Interscience. Rusia. 2006.

[61] JIANG, S.P. and BADWAL, S.P.S. An electrode kinetics study of H oxidation on Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> cermet electrode of the solid oxide fuel cell. En: Solid State Ionics. 1999, vol. 123, p. 209-224.

[62] BARSOUKOV, E. and MacDONALD, J.R. Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications. 2<sup>a</sup>. Ed. Ed. Wiley Interscience. United States of America. 2005.

[63] MEDOZA, J., DURÁN, R. y GENESCÁ, J. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Notas. Instituto mexicano de petróleo. Facultad de química, Universidad Nacional de Mexico. 2001

[64] BUKAEMSKIY, A.A., BARRIER, D. and MODOLO G. Physical properties of 8 mol% ceria doped yttria stabilised zirconia powder and ceramic and their behaviour during annealing and sintering. En: Journal of the European Ceramic Society. 2006, vol. 26, p 1507-1515.

[65] BUKAEMSKIY, A.A., BARRIER, D. and MODOLO G. Thermal and crystallization behaviour of 8YSZ–CeO<sub>2</sub> system. En: Journal of Alloys and Compounds. 2009, vol. 472, p. 286-293.

[66] KUZJUKEVICS, A. and LINDEROTH, S. Influence of NiO on phase stabilization in 6 mol% yttria-stabilized zirconia. En: Materials Science and Engineering. 1997, vol. A232, p. 163-167.

[67] KUZJUKEVICS, A. and LINDEROTH, S. Interaction of NiO with yttria-stabilized zirconia. En: Solid State Ionics. 1997, vol. 93, p. 255-261.

[68] SHANNON, R.D. Revised effective ionic radio and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. En: Acta Crystallographica. 1976, vol. A 32, p. 751-767.

[69] PRIMDAHL, S and MOGENSEN, M. Oxidation of hydrogen on Ni/Yttria-stabilized zirconia cermet anodes. En: Journal of the Electrochemical Society. 1997, vol. 144 (10), Issue 10, p. 3409-3419.

[70] PRIMDAHL, S and MOGENSEN, M. Fuel cell anodes gas diffusion impedance in characterization of solid oxide. En: Journal of the Electrochemical Society. 1999, vol. 146 (8), p. 2827-2833.

[71] PRIMDAHL, S. and MOGENSEN. M. Gas Conversion Impedance: A test geometry effect in characterization of Solid Oxide Fuel Cell anodes. En: Journal of the Electrochemical Society. 1998, vol. 145 (71), p. 2431-2438.

[72] M. MOGENSEN and T. LINDEGAARD: En: Solid Oxide Fuel Cells III, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV93-4. 1993, p. 484.

[73] BROWN, M., PRIMDAHL, S. and MOGENSEN, M. Structure/Performance relations for Ni/yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells. En: Journal of the Electrochemical Society. 2000, vol. 147 (2), p. 475-485.

[74] BAGOTSKY, V.S. Fundamentals of electrochemistry. 2<sup>a</sup>. Ed. Wiley Interscience. Rusia. 2006.

[75] BARSOUKOV, E. and MacDONALD, J.R. Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications. 2<sup>a</sup>. Ed. John Wiley & Sons, Inc. United States of America. 2005.

[76] ORAZEM, M.E and TRIBOLLET, B. Electrochemical impedance spectroscopy. Ed. John Wiley & Sons, Inc. United States of America. 2008.

## ANEXO A

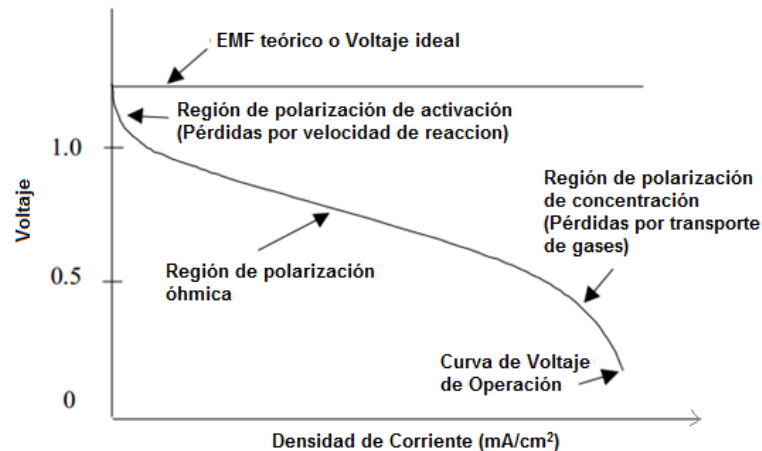
### POLARIZACIÓN DEL ELECTRODO Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La medida clave del rendimiento de una celda de combustible es el voltaje de salida como función de la densidad de corriente extraída, o curva de polarización (Figura A1). Dicha polarización es una pérdida de voltaje o sobrepotencial que se puede dividir en una serie de términos originarios de diversos fenómenos, que se producen cuando circula una corriente finita en una celda. La medida de voltaje,  $E$ , puede ser escrita como:

$$E = E_{eq} - E_L - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{dif}$$

Donde  $E_{eq}$  es el potencial en el equilibrio,  $E_L$  es la pérdida de voltaje debido a las fugas a través del electrólito,  $\eta_{act}$  es el sobrepotencial de activación debido a las reacciones lentas en el electrodo,  $\eta_{ohm}$  es el sobrepotencial debido a la resistencia óhmica en la celda y  $\eta_{dif}$  es el sobrepotencial debido a las limitaciones de difusión de masa.

Figura A38. Voltaje vs Densidad de Corriente para una celda de combustible



El  $E_{eq}$  o potencial estándar ideal de una celda de combustible  $H_2/O_2$  es 1,229 volts a condiciones estándar. Según la gráfica A1 las pérdidas debidas a la polarización de activación son dominantes para valores de densidad de corriente baja y las pérdidas óhmicas varían directamente con la corriente, aumentando en todo el rango debido a que la resistencia de la celda se mantiene esencialmente constante. Las pérdidas por transporte de gases ocurren igualmente en todo el rango de densidad de corriente; sin embargo, estas pérdidas son predominantes en el límite más alto de corriente, donde se hace difícil proporcionar un flujo suficiente de reactivos a los sitios de reacción de la celda [74].

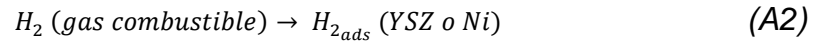
Teniendo en cuenta esto, se presentan tres tipos de pérdidas por polarización descritas a continuación:

- Polarización de activación: Este tipo de polarización está presente cuando la velocidad de una reacción electroquímica en la superficie del electrodo es controlada por la cinética lenta del electrodo. En otras palabras, la polarización de activación está directamente relacionada con la velocidad de las reacciones electroquímicas. Existe una gran similitud entre las reacciones químicas y electroquímicas en la que ambos casos implican una barrera de activación que debe ser superada por las especies que reaccionan. En el caso de una reacción electroquímica con  $\eta_{act} > 50-100$  mV,  $\eta_{act}$  esta descrita por la ecuación A1 de Tafel, donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de electrones en el electrodo y  $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio.

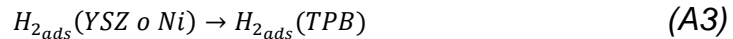
$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad \text{Ecuación de Tafel} \quad (A1)$$

Entonces, la polarización de activación asociada a las reacciones ocurridas en el electrodo describen a las reacciones de transferencias de carga como un paso fundamental, donde las especies neutras son convertidas en iones, o los iones son convertidos en especies neutras. Para el caso del ánodo Ni/YSZ, la reacción global ya conocida envuelve los siguientes pasos:

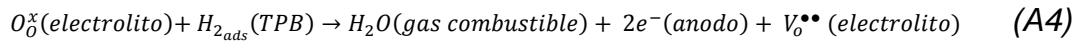
1. Adsorción de H<sub>2</sub> sobre la superficie de YSZ o Ni



2. Difusión superficial de H<sub>2</sub> al TPB



3. Reacción electroquímica anódica



Así mismo, el sobrepotencial de activación anódico ( $\eta_{act}^a$ ) dependerá también de las propiedades del material, de la microestructura, de la atmósfera, de la temperatura y de la densidad de corriente.

- Polarización óhmica: Todos los materiales (excepto los superconductores) poseen una resistencia al movimiento de carga eléctrica, descrita de manera simple por la ley de Ohm. Al asumir un comportamiento ideal entre voltaje y la densidad de corriente es posible describir a la resistividad como una propiedad del material, donde el transporte de iones óxido a través del electrólito estará gobernado por la resistividad iónica del mismo. De manera similar, el transporte de electrones a través de los electrodos (ánodo y cátodo) estará regido por su respectiva resistividad electrónica.

En muchas SOFC's la principal contribución de  $\eta_{ohm}$  es del electrólito, por ejemplo la resistividad iónica de YSZ es mucho más grande que la resistividad electrónica del cátodo (*p. ej.* LSM) y del ánodo (*p. ej.* Ni/YSZ). La resistividad iónica de YSZ a 800°C es aproximadamente 50 Ω cm, la del LSM es  $\sim 10^{-2}$  Ω cm y la de Ni/YSZ es  $\sim 10^{-4}$  Ω cm. Así, la contribución del electrólito será notada en las celdas soportadas en el mismo.

- Polarización de concentración: Como es bien conocido, en las celdas de combustible, las especies reactivas son gaseosas: para el ánodo H<sub>2</sub> (o H<sub>2</sub> + CO)

y para el cátodo  $O_2$ . En el ánodo,  $H_2$  (o  $H_2 + CO$ ) debe ser transportado desde el vapor de combustible a través del ánodo poroso, hasta (o muy cerca) de la interface ánodo-electrólito. El hidrógeno reacciona luego con los iones oxígeno para formar  $H_2O$  (o  $H_2O + CO_2$ ) y liberar electrones hacia el ánodo, para su posterior transporte hacia el cátodo por medio del circuito eléctrico.  $H_2O$  (o  $H_2O + CO_2$ ) formado debe ser transportado desde la interface electrólito-ánodo a través del ánodo poroso hasta el vapor de combustible.

De esta manera, la “resistencia” física para el transporte de especies gaseosas a través del ánodo en una densidad de corriente dada será reflejada como una pérdida de potencial eléctrico. Esta pérdida es conocida como polarización de concentración  $\eta_{conc}^a$  y es función de la microestructura, las presiones parciales y la densidad de corriente.

### **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), por sus siglas en inglés, se basa en el uso de una señal eléctrica alterna (CA) aplicada a un electrodo con el fin de determinar la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental usado comúnmente se aplica una pequeña señal de potencial ( $E$ ) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente ( $i$ ) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en términos de potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias” [75].

En la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos análogos, formados por componentes tales como

resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. De manera general, la impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente ( $i$ ) y el potencial ( $E$ ) está dada por la ley de ohm (ecuación A5).

$$E=IR \quad \text{Ley de Ohm} \quad (A5)$$

En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es presentada de la siguiente forma:

$$E=IZ \quad (A6)$$

Donde  $Z$  representa la impedancia del circuito con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplica. La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna, la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase, así un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario.

Cuando la señal alterna se aplica, en primera instancia, se crea una capa de difusión que depende del tiempo. Debido a que la corriente neta que circula en el sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de unos ciclos. Esta situación ha sido resuelta considerando que la impedancia puede ser expresada como una combinación en serie de una resistencia y un capacitor, de la siguiente manera:

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad C_s = \frac{1}{\sigma\omega^{1/2}} \quad (A7)$$

Donde  $R_{ct}$  se denomina la “resistencia de transferencia de carga” y  $C_s$  es una pseudo capacitancia. Recordando que en la vecindad del potencial  $E_e$ , la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal, se puede demostrar que para una difusión hacia una superficie plana la expresión para la transferencia de carga está dada por la ecuación (A8), donde el cambio en la densidad de corriente puede ser calculado conociendo el valor de  $R_{ct}$ .

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (A8)$$

Entonces, la impedancia total ( $Z$ ) del sistema estará dada por:

$$Z = R_s - \frac{1}{j\omega C_s} = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} + \frac{\sigma}{j\omega^{1/2}} \quad (A9)$$

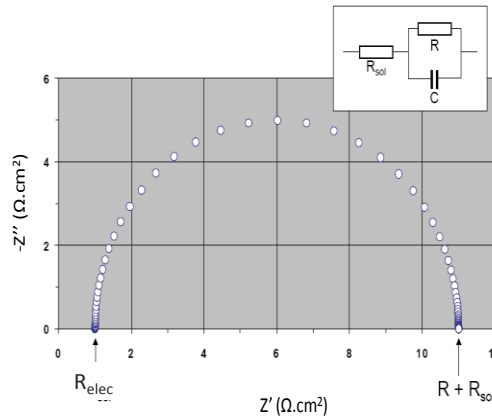
Por otra parte, en una celda electroquímica existe también una resistencia eléctrica asociada a la resistencia del electrólito entre el punto en el cual se mide el potencial y el electrodo de trabajo. Esta resistencia también se hará manifiesta en la impedancia total del sistema. Para determinar este valor de capacitancia y resistencia fue creado un método denominado “análisis de impedancia en el plano complejo” en el cual se considera un circuito simple en serie de una resistencia y una capacitancia, con una impedancia igual a:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (A10)$$

Puede verse que la parte real de  $Z$  es simplemente  $R$  y que la parte imaginaria correspondiente es  $1/\omega C$ . Si la parte real es trazada en el eje  $x$  y la parte imaginaria en el eje  $y$  se obtiene una gráfica de Nyquist (Figura A2). Es necesario mencionar que en los estudios electroquímicos la componente imaginaria de la impedancia total ( $Z$ ) suele presentarse, multiplicado por  $-1$ . Así, en la mayoría de los sistemas electroquímicos  $Z''$  (eje  $y$ ) tiene valores negativos.

El siguiente paso que permite obtener la simulación de una reacción electroquímica y que complica el análisis es agregar una resistencia en serie al circuito paralelo RC, que representa la resistencia del electrólito  $R_{elec}$  (Figura A2). Esta situación tiene el efecto de transportar el semicírculo a valores mayores en el eje de la impedancia real ( $Z'$ ) del gráfico.

Figura A39. ( $Z'$ ) y ( $Z''$ ) de la impedancia total ( $Z$ ) para un circuito en paralelo ( $RC$ ), que considera la resistencia del electrólito ( $R_{elec}$ ), a diferentes frecuencias ( $R_{elec} = 1$  ohm,  $R=10$  ohm,  $C = 0.0001$  Fcm<sup>-2</sup>,  $f_{máx} = 10^5$  Hz,  $f_{min} = 10^{-2}$  Hz).



En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario considerar que suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden reproducir con la misma precisión la respuesta que se obtiene experimentalmente de una celda electroquímica. Los elementos más comunes que representan los circuitos se despliegan en la Tabla A1 [76].

Tabla A1. Elementos eléctricos comunes en el análisis de espectros de impedancia

Elemento Equivalente	Impedancia
R	R
C	$1/j\omega C$
L	$j\omega L$
W (Infinite Wamburg)	$1/Y_0(j\omega)^{1/2}$
O (Finite Wamburg)	$Tan(B(j\omega)^{1/2})/ Y_0(j\omega)^{1/2}$
Q (CPE)	$1/ Y_0(j\omega)^p$

El elemento CPE es común en la simulación del comportamiento de una celda electroquímica, un CPE es el análogo de un capacitor imperfecto, según la ecuación descrita un CPE siempre es  $-(90 \cdot p)^\circ$  con  $n$  desde 0 hasta 1, cuando  $p = 0,5$  es un elemento de Warburg y cuando  $n = 1$  es una capacitancia pura. Sin embargo, el origen del CPE no ha sido explicado totalmente [61].

## ANEXO B

### RESULTADOS GRÁFICOS DE REFINAMIENTOS ESTRUCTURALES POR MÉTODO DE RIETVELD

En las Figuras B1 a B4, los difractogramas experimentales están representados por una línea punteada, los calculados por una línea sólida y la diferencia por una línea azul.

Figura B1. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld de YSZ (material de partida).

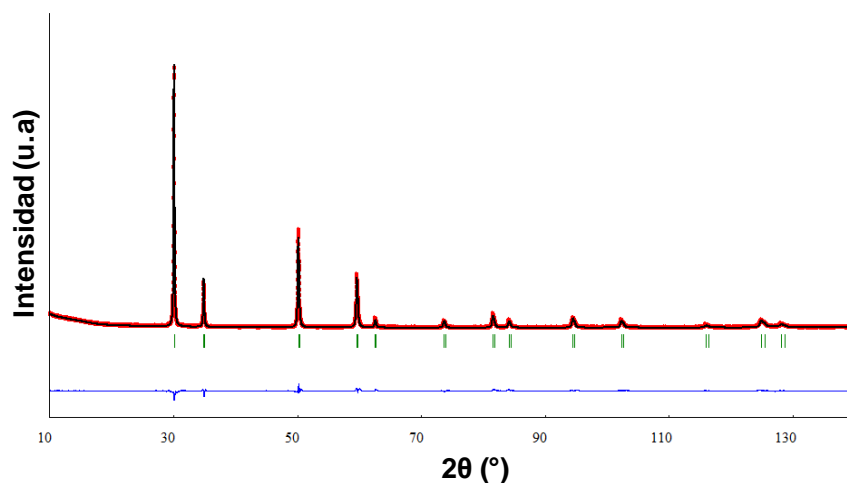


Figura B2. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld de Ni/YSZ (material de partida).

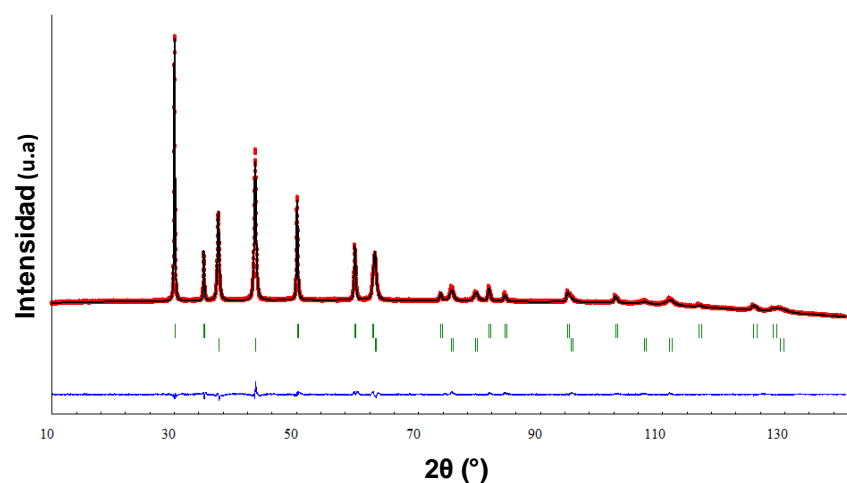


Figura B3. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld de YSZ calcinado a 1300°C y 12 horas.

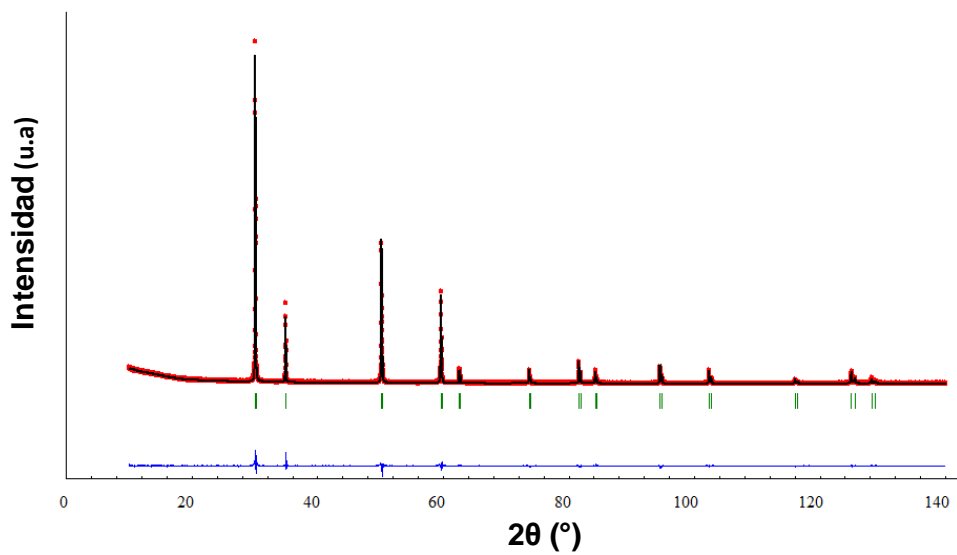


Figura B4. Resultados gráficos del refinamiento Rietveld de Ni/YSZ calcinado a 1300°C y 12 horas.

