

# **ENERGÍAS ALTERNATIVAS: MATERIALES AVANZADOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO, SOFC**

*José Juan Alvarado Flores<sup>1</sup>*

*Jaime Espino Valencia<sup>2</sup>*

## **RESUMEN**

El auto compromiso ambiental, la creciente demanda energética en el país y de la región centroamericana, que se agudiza por la crisis actual del petróleo, es la principal motivación para trabajar en conocer y desarrollar fuentes alternativas de energía que podrían contribuir en un futuro cercano a solventar la creciente necesidad energética del país y la región. En este sentido, la investigación, desarrollo y comercialización de energías alternativas de origen renovable se están expandiendo rápidamente. Las tecnologías y mercados relacionados con dispositivos electroquímicos para conversión de energía eléctrica a base de hidrógeno y celdas de combustible de tipo óxido sólido (SOFC), están apareciendo de manera sobresaliente dentro del esquema de los materiales avanzados. Es notorio que el estudio de este tipo de dispositivos, desde nuevos materiales hasta prototipos, ha cobrado mucha importancia en México. Las celdas de combustible tipo SOFC, presentan ventajas sobre otros tipos de celdas y dispositivos de conversión de energías tradicionales, ya que pueden llegar a generar energía eléctrica de forma directa en el orden de los megavatios, pueden integrarse con otros sistemas para aprovechar calor y potencia (CHP) e incrementar la eficiencia. Tienen la flexibilidad de admisión de diversos tipos de biocombustibles como el hidrógeno, etanol y biogás, sin producir gases contaminantes como el NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. El desarrollo de

---

<sup>1</sup> Doctorado, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 01 (443) 3 22 35 00, cedhryck@hotmail.com

<sup>2</sup> Doctorado, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 01 (443) 3 22 35 00, jespino@umich.mx

nuevos materiales nanoestructurados y sus crecientes aplicaciones en los últimos años, ha impulsado las investigaciones en Materiales y Nanotecnología en todo el mundo. Hoy en día, los investigadores en Materiales Avanzados estamos convencidos de que el descubrimiento y aplicación de nuevas tecnologías debe estar basado en la comprensión de los conceptos científicos básicos, los cuales a su vez, darán pautas para proponer conceptos nuevos que puedan optimizar el conocimiento de materiales avanzados. En este sentido, los materiales tipo perovskita como el cermet  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$  (LSCM), son una opción viable en la tecnología de las celdas SOFC. El material LSCM, ofrece una baja resistencia a la polarización y buena estabilidad en combustibles a base de hidrocarburos, sin embargo su conductividad electrónica debe ser incrementada, lo cual se contrarresta con la combinación de un metal como Ni o Cu. Esta perovskita es estable bajo condiciones redox, condiciones cíclicas con pequeños cambios de volumen, física y químicamente compatible con materiales interconectores como  $\text{LaCrO}_3$ . Los resultados obtenidos muestran que la síntesis por sol gel es una técnica adecuada para obtener cerámicos complejos con tamaño de partícula nanométricos y formación de las fases a más baja temperatura, los ánodos presentan alta porosidad después de sinterizarlos a  $1365\text{ }^\circ\text{C}$  y reducirlos a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$  en donde el NiO pasa a Ni. El estudio de difracción de rayos x a alta temperatura además de visualizar la transformación de NiO a Ni permitió evaluar la estabilidad de la fase perovskita en donde se encontró que es estable a temperaturas de operación de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , sin embargo, a temperaturas superiores, esta fase se transforma y se forma un compuesto identificado como  $\text{LaNiO}_3$ .

**Palabras clave:** Materiales compósitos, conductividad eléctrica, celdas SOFC.

## **1. ESTADO DEL ARTE DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE**

El crecimiento demográfico mundial está aumentando de manera asombrosa y junto con él, la demanda energética. Esto es preocupante debido a que no se cuenta con una fuente ilimitada de recursos naturales en la tierra, provocando con esto un desequilibrio ecológico muy grande. En la actualidad, gran porcentaje de los vehículos y plantas generadoras de electricidad utilizan el petróleo como fuente de combustible y se sabe que en algún momento se agotará completamente, de ahí, parte la necesidad de encontrar otros medios alternativos para obtener combustible. Además, asociado a la energía se presenta otro problema muy fuerte, la contaminación. Una alternativa para disminuir este tipo de problemas es la utilización de celdas de combustible. Estos dispositivos convierten la energía química de una reacción en electricidad sin necesidad de combustión, a través de la combinación electroquímica de un combustible gaseoso comúnmente hidrógeno, y un gas oxidante típicamente oxígeno; ofreciendo con ello una mejor eficiencia comparados con los más convencionales métodos termomecánicos (Sossina, 2003; Hengyong, 2004). Las celdas de combustible, son similares a las baterías de los automóviles que producen corriente eléctrica. El problema con las baterías es el tiempo de vida útil (limitado), ya que terminan siendo disfuncionales. En contraste a la batería, las celdas de combustible en teoría proporcionarán corriente eléctrica indefinidamente mientras están provistas de combustible. La experiencia en el uso de este tipo de fuentes de energía, sugiere que la calidad del aire en las ciudades mejorará considerablemente en los próximos años usando fuentes alternas de energía. Muchos de los científicos presentan pleno optimismo en que las celdas de combustible podrán prever la alta demanda energética de los próximos años y disminuir grandemente los problemas de contaminación asociados a las fuentes de energía actuales (Takashi et al, 2002). Además, la demanda energética actual requerida para el sostenimiento de nuestras necesidades diarias y la cada vez más evidente necesidad de proteger el medio ambiente, han promovido el desarrollo de nuevas fuentes de producción, almacenamiento y conversión de la energía. Actualmente, el mundo se encuentra

en un periodo de crisis energética, ya que dentro de algunos años, la producción mundial de petróleo convencional empezará a disminuir, al haber alcanzado el límite de producción, mientras la demanda mundial no deja de aumentar ([www.cne.es](http://www.cne.es)). El consumo de petróleo se cuantificó en el año 2004 en 82.5 millones de barriles al día (cada barril contiene 159 litros) (AIE 2004), constituyendo el 40% del consumo energético y de presentar un incremento anual de su consumo a escala mundial que se ha producido cada año en lo que va del siglo, siendo los EEUU el mayor contribuyente al haber incrementado su uso en un 20% en las últimas cuatro décadas. De ahí su continua atención sobre los conflictos del Oriente Próximo. El choque resultante de esta creciente hambre petrolera junto con la disminución de la producción, es inevitable. Por otro lado, existe un compromiso por parte de algunas organizaciones como la UE (Unión Europea), de cumplir el Protocolo de Kyoto (Kyoto Protocol To the United Nations Framework Convention on Climate Change) en un plazo determinado de tiempo ([www.unfccc.int](http://www.unfccc.int)). El Protocolo de Kyoto es un convenio sobre cambio climático, auspiciado por la ONU dentro de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). Adoptado en diciembre de 1997 y ratificado por la UE en abril de 2002, tiene como objetivo que los países industrializados reduzcan sus emisiones de gases con efecto invernadero (dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre) un 5% por debajo de los niveles de 1990. Este objetivo debe alcanzarse en el promedio de las emisiones que se realicen en el periodo 2008-2012. Para ello, la UE por ejemplo, se compromete a reducir sus emisiones en un promedio del 8% por debajo de los niveles de 1990. Para conseguir esto, es necesario el desarrollo de energías renovables que comprendan del 8-12% de la producción energética total en el año 2010. El gobierno de México, consciente de la necesidad de fomentar el desarrollo de energías renovables, aprobó el plan de acción 2009-2012 para el Aprovechamiento de Energías Renovables, que tiene como sustento la reforma energética de 2008. Así plantea la meta de aumentar el porcentaje de la capacidad instalada mediante fuentes de energía renovable del 3.3% actual (1,924.8

Megawatts) a 7.6 % en 2012 (PND 2006-12). Con estas acciones, se intenta promover un sistema energético diversificado y sostenible para potenciar fuentes de energía autóctonas y prescindir en lo posible de la dependencia de importación de las fuentes convencionales. En este ámbito, las celdas de combustible resultan sumamente interesantes como sistemas de conversión de energía debido a su elevada eficiencia, limpieza y versatilidad (G. Acres, 2001). Son electroquímicos capaces de convertir directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica (corriente continua). Frente a lo que sucede en las máquinas térmicas, estos dispositivos presentan un alto rendimiento, puesto que no están sujetas a las limitaciones del ciclo de Carnot (E. Lutz et al, 2002). Ofrecen, por tanto, una gran eficiencia en la conversión energética, independientemente del tamaño y, por tanto, de la potencia de la celda (Selman et al, 1993; Blomen et al, 1993). Debido a la transformación electroquímica en las celdas de combustible, se pueden obtener eficiencias potencialmente mayores, ya que no requiere de etapas intermedias (Yamamoto, 2000). Cabe resaltar que, las celdas de combustible no producen emisiones de contaminantes. Aunque cuando se usan combustibles fósiles, como metano o gas natural, se produce  $\text{CO}_2$  pero en cantidades mucho menores que con los motores convencionales. Su alta eficiencia hace que las cantidades emitidas de dióxido de carbono sean muy inferiores respecto a los sistemas de combustión interna; además, no emiten óxidos de nitrógeno. Debido a la gran variedad de materiales que se pueden utilizar es posible emplear diferentes combustibles, y al no presentar partes móviles, no producen ruido, ni requiere de un excesivo mantenimiento por no sufrir desgaste mecánico. La ausencia de ruido permite que se puedan colocar en un lugar cercano al que se consume la energía eléctrica; de esta manera se pueden realizar diseños a la medida debido a su gran modularidad.

La invención de las celdas de combustible como sistemas de conversión de energía tiene su inicio a mediados XIX. La primera celda de combustible fue desarrollada por el inglés Sir Williams R. Grove juez galés y honorable científico en 1839 (L.J.M.J. Blomen y Mugerwa, 1993),

quien demostró que se podía emplear hidrógeno y oxígeno con unos electrodos de platino sumergidos en ácido sulfúrico, formando de este modo una celda de combustible capaz de producir la suficiente energía eléctrica como para descomponer el agua por electrólisis. Sin embargo, el principio fue descubierto por Christian Friedrich Shonbein (Keiji et al, 2005), profesor de la Universidad de Basle desde el año 1829 a 1868. Así mismo pero en el año de 1802 Sir Humphrey Davy reporto algo similar. En 1899 Nernst demostró que los óxidos dopados con otros óxidos aumentan en gran medida su conductividad eléctrica (Mette, 2001).

Durante aproximadamente un siglo, las celdas de combustible quedaron en el olvido debido fundamentalmente a la dificultad de fabricar electrodos con buenas prestaciones y suficientemente fiables. Por otro lado, en el siglo XX se desarrollaron muy rápidamente otros dispositivos generadores de energía como las máquinas de vapor, los motores de combustión interna y los generadores eléctricos, que lograron imponerse con éxito dada la gran potencia que podían desarrollar y el bajo precio que presentaban. Fue al comienzo de la década de los 30 cuando un inglés, F. T. Bacon, retomó el estudio de las celdas de combustible y realizó el primer modelo de celda de hidrógeno-oxígeno en Cambridge. Estos trabajos, que se vieron interrumpidos durante la Segunda Guerra Mundial, llevaron a la construcción de un generador de 6 kW en 1959 (P. Grimes, 2000). Se descubrió entonces que la celda de combustible era un generador eléctrico silencioso que permitía realizar un proceso de combustión con un rendimiento muy superior al de las máquinas térmicas convencionales y, por otro lado, no existía impedimento teórico ni práctico alguno para que el oxígeno e hidrógeno, inicialmente utilizados por Bacon, pudieran ser sustituidos por aire y por un combustible líquido de precio reducido. El verdadero interés de las celdas de combustible aplicadas como generador eléctrico, no vino hasta comienzos de los años 60's, cuando los programas espaciales de los Estados Unidos (GEMINI Y APOLLO), demostraron con éxito la capacidad de las celdas de combustible de tecnología de electrolito polimérica y alcalina, respectivamente. Esto evitó el uso

del riesgoso generador nuclear y de la costosa energía solar. Este tipo de sistemas proporcionó de energía eléctrica y agua a las naves espaciales. La crisis del petróleo en 1973 aumentó el interés por las celdas de combustible como generadores de potencia eléctrica. En la última década la investigación en celdas de combustible que operan a alta temperatura ofrece perspectivas muy atractivas para la generación de electricidad en centrales de gran potencia. Más recientemente, ha surgido un interés creciente por las aplicaciones de las celdas de combustible para propulsión, principalmente en el sector urbano (B.D. McNicol et al, 2001). Las normativas de reducción de emisión de contaminantes cada vez más estrictas que vienen entrando en vigor para las grandes ciudades, orientan el desarrollo de los automóviles hacia vehículos de propulsión eléctrica que presentan emisión contaminante nula o casi nula. Las celdas de combustible, por tanto, presentan un amplio espectro de aplicaciones en campos de gran actividad económica, que explican el interés y la aplicación de los sectores industriales, eléctrico y gasista al nivel de investigación, desarrollo y financiación de proyectos de esta tecnología.

### **1.1. CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)**

Es una celda combustible altamente promisorio, la cual podría ser utilizada en grandes aplicaciones de alta potencia, industrial y estaciones centrales de generación de electricidad a gran escala. Algunos fabricantes ven el uso de las celdas SOFC también en vehículos automotores. Un sistema de óxido sólido generalmente utiliza un material cerámico de óxido de zirconio sólido y una pequeña cantidad de itria, en lugar de un electrolito líquido, permitiendo que las temperaturas de operación alcancen los 1000°C. Las eficiencias de operación podrían alcanzar el 60 y 85% con cogeneración y la salida de la celda hasta 100KW. Un tipo de SOFC usa un arreglo de tubos de varios metros de largo, y otras variaciones incluyen un disco comprimido. Los diseños comprimidos de celdas están próximos a su comercialización y están siendo producidos por varias compañías alrededor del mundo. Los proyectos demostrativos de

la tecnología tubular han producido tanto como 220 kW. Japón tiene dos unidades de 25W en línea y una planta de 100kW está siendo probada en Europa. Las celdas de combustible SOFC, son mejoradas día a día y podrán ser comercializadas en muy pronto para reducir el costo de la energía eléctrica libre de contaminantes (J. Molenda et al 2007 a). Se pueden fabricar desde pequeños dispositivos de 0.2 W hasta centrales de 100 y 300 kW. Sin embargo, la alta temperatura de operación y la naturaleza frágil de los componentes cerámicos de la celda han mermado su aplicación (Keiji et al, 2005). Las SOFC operaban a temperaturas de 1000°C, ya que el electrolito era un componente grueso (200µm) de zirconia estabilizada con itrio al 8% mol (YSZ). Recientemente se han disminuido estas temperaturas, desde 650 hasta 800°C, donde el componente de mayor espesor de la celda es el ánodo de aproximadamente 1mm de espesor y el electrolito <20µm. De esta manera se disminuyó su resistencia eléctrica. Las bajas temperaturas se ajustan mejor a la temperatura de operación de los reformadores ~700°C, además, permite el uso de colectores bipolares metálicos de acero inconel resistentes a la corrosión a alta temperatura. Los materiales en este sistema juegan el papel más importante, ya que de acuerdo a su estructura atómica pueden modificarse para aumentar la eficiencia en el transporte de electrones, necesarios para la generación de electricidad (Toshio et al, 2008).

Dependiendo de la configuración de la SOFC, los gases se pueden difundir en espacios anulares, radiales, o de forma paralela (A. B. Stanbouli, 2002). En los diseños radiales, los gases no fluyen en un espacio abierto a lo largo de la superficie del electrodo, ya que se difunden en la microestructura porosa del electrodo, desde el centro a la periferia del disco. Durante la operación de un proceso multiceldas con hidrógeno (formado típicamente de gas natural, propano o metanol) y circulación de aire por canales planos bajo placas bipolares, donde un lado de cada cara es expuesta a los gases; el oxígeno que entra en el compartimento del cátodo se fija por adsorción, difundiéndose a la interface electrodo-electrolito y se reduce



(es decir, aumento de electrones) por la carga electrónica entrante. Las especies iónicas móviles en las celdas del tipo SOFC son iones de oxígeno cargados negativamente. Los aniones de oxígeno emigran del electrolito a través de los sitios vacantes de átomos de oxígeno de la estructura del cerámico, llevando la carga negativa a la interface del electrolito-ánodo, donde se oxida el hidrógeno. De manera similar y debido a su afinidad química con el ión oxígeno, el hidrógeno que entra en el compartimento del ánodo se fija por adsorción al ánodo, donde se difunde a través del electrodo poroso a la interface del electrodo-electrolito y se oxida (es decir, pérdida de electrones). El voltaje de una celda está típicamente entre 0.6 a 0.8 voltios (A. B. Stanbouli, 2002). Las celdas de combustible de óxido sólido han mostrado gran confiabilidad operando continuamente; por ejemplo, un sistema de 100kW fabricado por Siemens-Westin-House ha producido exitosamente energía por más de 20,000 horas, sin ninguna degradación significativa del sistema. De cualquier modo, las temperaturas de operación intermitente de las SOFC, requieren materiales con estrictos requerimientos, por lo tanto el desarrollo de nuevos materiales de bajo costo de fabricación es actualmente el reto a vencer para la comercialización de este tipo de celda de combustible (Sossina, 2003 a). Otra ventaja que ofrecen las celdas de combustible de óxido sólido es que, debido a sus altas temperaturas de operación, son capaces de trabajar con una amplia variedad de combustibles como metano, monóxido de carbono, nafta, gasolina, keroseno, biogás o gases de la biomasa, entre otros (A. B. Stanbouli, 2002). La alta temperatura de operación permite además una alta eficiencia en la conversión energética, reformado interno y un calor residual de alta calidad para cogeneración. De hecho, tanto los sistemas simples como los híbridos de celdas de combustible de óxido sólido presentan las mayores eficiencias energéticas de entre los posibles sistemas de generación de energía (60%) con mínimas emisiones contaminantes.

## 1.2. MATERIALES PARA LAS CELDAS SOFC

La lista de posibles materiales que cumplan con todos los requisitos no es muy amplia y, de hecho, la búsqueda de nuevos materiales eficientes en las celdas SOFC centra los esfuerzos de decenas de grupos de investigación en todo el mundo. Cada uno de los componentes (ánodo, electrolito y cátodo) de un stack en una celda SOFC, tienen diferentes funciones para lo cual deben de cumplir con varios requisitos como: alta estabilidad (química, morfológica y dimensional) en ambientes óxido-reducción, compatibilidad química con otros componentes y conductividad aceptable. El electrolito y el interconector deben ser densos para separar los gases del combustible y el oxidante, por lo tanto el ánodo y el cátodo deben ser porosos para transportar el gas a los sitios de reacción. La zirconia estabilizada con itrya  $((Y_2O_3)_{0.08}-(ZrO_2)_{0.92})$  abreviado como YSZ), es el electrolito más común en las SOFCs debido a que el material posee un nivel adecuado para poder conducir los iones de oxígeno además de ser estable en atmósferas redox. El compuesto  $ZrO_2$  en su estado puro no sirve como electrolito debido a que su conductividad iónica es bastante baja, por lo mismo se dopa con  $Y_2O_3$  con lo cual se hace la sustitución de un apropiado catión trivalente como  $Y^{+3}$ . Esta sustitución no solo aumenta la concentración de las vacancias de oxígeno sino que además estabiliza la estructura cúbica tipo fluorita. Respecto al cátodo, los materiales tipo perovskita como  $Sr_xLa_{1-x}MnO_{3-\delta}$  (SLM) con  $x$  entre 0.15 y 0.50 se consideran como el material catódico estándar. El compuesto SLM es principalmente un conductor electrónico y se asume que la reacción de reducción del oxígeno toma lugar en la interface cátodo-electrolito y la fase gas de oxígeno. En lo que respecta al electrodo anódico, el cermet (metal-cerámico) níquel/zirconia estabilizada con itrya (Ni/YSZ) es hasta el momento el material anódico más estudiado.

El níquel se utiliza debido a que es uno de los metales más apropiados para las condiciones de operación de una SOFC como trabajar en ambientes de reducción y a una temperatura de  $1000^\circ C$  esta temperatura implica altos costos en materiales, particularmente los interconectores

y los materiales de construcción, en este caso la compatibilidad entre los diferentes materiales que conforman una celda de combustible de óxido sólido, por ejemplo un comportamiento a la expansión térmica, compatibilidad química y buena adhesión en las interfaces, deben estar totalmente satisfechos, los interconectores y los materiales de construcción representan el mayor costo de un stack. Otros materiales posibles son el cobalto y los metales nobles, pero considerando la volatilidad, estabilidad química, actividad catalítica y costos, el níquel representa el mejor candidato. El níquel representa un papel importante en la conductividad electrónica transportando los electrones del sitio de reacción al colector de corriente (Boer, 1998).

### **1.3. EL ÁNODO EN UNA CELDA SOFC**

En una SOFC, el ánodo o el electrodo del combustible es el sitio donde el combustible se reduce dentro de la celda, que puede ser cualquier especie susceptible de ser oxidada, generalmente se emplea hidrógeno o hidrocarburos ligeros. En el diseño planar el ánodo puede funcionar como soporte durante su fabricación al contrario de las celdas tubulares (F. Tietz, 2003), el rendimiento del ánodo en una celda SOFC está enfocado a ciertos requerimientos y son fabricados generalmente de un cermet compatible térmicamente con el electrolito utilizado para evitar problemas futuros en la celda como sinterización elevada y crecimiento de grano (S.P.S. Badwal y Foger, 1997).

Actualmente, las investigaciones más recientes de los materiales que destacan para utilizarse como ánodos de celdas tipo SOFC, están enfocadas al cermet poroso Ni/YSZ (YSZ: zirconia estabilizada con itria), a razón de ser el más común, debido a su bajo costo y otras características que lo distinguen. Es químicamente estable en atmósferas reductoras a alta temperatura y su coeficiente de expansión térmica es cercano al electrolito YSZ. Más importante aún, es la baja resistencia de transferencia de carga asociada a la actividad

electrocatalítica de Ni/YSZ (O.A. Marina et al, 2003, a). Se requiere una porosidad de más del 30% del volumen del ánodo para facilitar el transporte de los gases. El Níquel sirve como un excelente catalizador para la oxidación electroquímica y reformado del hidrógeno. Además mejora la conductividad eléctrica del ánodo. La YSZ favorece la dispersión de las partículas de Ni y actúa como un inhibidor de los polvos de Ni a la coalescencia de granos durante la operación de la celda. Adicionalmente, con esto se proporciona una pequeña contribución a la conductividad iónica, lo cual amplía efectivamente la triple frontera de fase. Finalmente, el coeficiente de expansión térmica del ánodo, se debe mantener de manera que coincida con los otros componentes de la SOFC (M. Mori et al, 1997). El cermet Ni/YSZ es actualmente el ánodo preferido, ya que el Ni y la YSZ son esencialmente inmiscibles entre sí y no reaccionan en un amplio rango de temperaturas. El níquel es el material anódico más común debido a que su costo es relativamente bajo y cubre la mayoría de los requerimientos de un ánodo para las celdas SOFC. Normalmente, el níquel se utiliza en concentraciones que van del 40 al 60% en el cermet anódico, lo cual hace compatible el coeficiente de expansión térmica con el compuesto YSZ. Para facilitar la transferencia de masa, generalmente los ánodos tienen porosidad entre 20 y 40% (A. B. Stanbouli, 2002) y se puede calcular con un analizador de área superficial, con la técnica de adsorción de gases o simplemente mediante observación con microscopía electrónica. A pesar de su popularidad, los ánodos base níquel presentan varios problemas, por ejemplo son incompatibles con ciertos electrolitos (B. Steele y Heinzl, 2001; J.M. et al, 2001) y combustibles (R. Gorte et al, 2000; R. Craciun et al, 1999). Específicamente, han demostrado reacciones desfavorables con los electrolitos de lantano (X. Zhang, et al, 2001) como es el caso del compuesto LSGM donde se han utilizado capas protectoras de  $\text{CeO}_2$ , GDC, o SDC (K. Huang y Goodenough, 2000). Otras desventajas importantes a considerar son pobre estabilidad redox, poca tolerancia al azufre (Y. Matsuzaki y I. Yasuda, 2000), deposición de carbón cuando se utilizan combustibles de hidrocarburos (por ejemplo  $\text{CH}_4$ ) y aglomeración de níquel (coalescencia de granos), después de una operación prolongada. Especialmente la baja

tolerancia a la deposición de carbón, hace a este material inapropiado para su operación en presencia de combustibles hidrocarburos (S.C. Singhal, 2003). En general, para resolver este problema se han desarrollado varios métodos. Por ejemplo se ha encontrado que manteniendo una temperatura de operación de hasta 750°C, se puede reducir considerablemente la formación de estos depósitos (B.C.H. Steele, 2000). Otra opción es evitar este tipo de material mejorando otros materiales. Como el compuesto Cu–CeO<sub>2</sub>–YSZ/SDC el cual ha demostrado que la adición de CeO<sub>2</sub> al cermet Cu–YSZ/SDC mejora significativamente el rendimiento de la celda, especialmente para combustibles de hidrocarburos (S. Park, et al, 2000). Algunos autores reemplazan el Ni del compuesto con compósitos de cerio dopados con Cu o samario (S. McIntosh, et al, 2003). A diferencia del Ni, el Cu no es catalíticamente activo para la formación de depósitos de carbón y es mejor colector de corriente, además, el cerio mejora la actividad catalítica para el reformado de hidrocarburos debido a las propiedades que presenta para almacenar y transportar oxígeno. Sin embargo el Cu no es tan buen electrocatalizador como el Ni, y se ha reportado que las densidades de potencia en electrolitos de YSZ para SOFC con ánodos base Cu son menores que en los ánodos con Ni. Cabe mencionar que el Cu tiene un punto de fusión relativamente bajo (1083°C), y no es compatible con muchas técnicas estándar de fabricación para SOFC ya que operan a altas temperaturas. Una forma de incrementar la actividad y estabilidad de ánodos con Cu es realizando una aleación del Cu con un segundo metal que posea una actividad catalítica mayor, para lo cual el Ni puede ser una mejor opción (A. Lashtabeg y Skinner, 2006). Aleaciones de Cu/Ni a 800°C en CH<sub>4</sub>, con una composición de 0, 10, 20, 50 y 100% de Ni, han demostrado un incremento en la densidad de potencia aunque se encontraron pequeños depósitos de carbón (H. Kim et al, 2002). Este incremento es atribuido al aumento de la conductividad electrónica en el ánodo, con esto se muestran los beneficios de tener una pequeña cantidad de carbón para incrementar el rendimiento de la celda. También se ha observado que las propiedades de las aleaciones Cu/Ni son muy diferentes a cualquiera de los cermets base Cu o Ni. Del mismo modo se ha examinado el

rendimiento de ánodos con mezclas de Cu y Ni o Cu y Co operando con H<sub>2</sub> y butano a 700 y 800°C, mejorando el rendimiento en H<sub>2</sub> a 973k comparado con los ánodos base Cu, además de reducir la formación de carbón, a diferencia de los ánodos base Ni o Co. Otro tipo de materiales bastante promisorio, son los tipo perovskita (ABO<sub>3</sub>) que están fabricados a base de lantano. Como los compuestos La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> y La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (con M=Mn, Fe, Co, Ni) son materiales con buena estabilidad y propiedades catalíticas (A. Atkinson et al, 2004), así como el cermet La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiO<sub>3</sub> (LST) que ha mostrado propiedades eléctricas y electrocatalíticas aceptables cuando se ha sinterizado en hidrógeno a 1650°, además que este material tiene una expansión térmica similar al compuesto YSZ (O.A. Marina et al, 2003, a). Sin embargo el futuro de los materiales tipo perovskita es incierto, debido a su elevado costo actual además de que el sobrepotencial del ánodo es menor comparado con otros componentes de la celda, es más probable que se invierta en materiales catódicos. Cabe mencionar que además de los materiales base níquel, cobre y lantano; se han desarrollado materiales base cerio, titanio, cobalto, platino y rutenio. Específicamente, se ha encontrado buen rendimiento con el ánodo CeO<sub>2</sub>/GDC obteniéndose un valor de 470mWcm<sup>-2</sup> a 1000°C (O.A. Marina et al, 2003, b).

#### **1.4. PEROVSKITA LA<sub>1-x</sub>SR<sub>x</sub>CR<sub>1-y</sub>MN<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCM)**

La perovskita es un mineral relativamente raro en la corteza terrestre. Se cristaliza en el sistema ortorrómbico. Fue descubierta en los Montes Urales de Rusia por Gustav Rose en 1839 y nombrada por el mineralogista ruso, L. A. Perovski (1792-1856). Actualmente, las perovskitas son de gran interés para el desarrollo de óxidos para ánodos de celdas SOFC, estos óxidos se simbolizan con la fórmula ABO<sub>3</sub>. En esta fórmula los sitios A y B representan cationes con una carga total de +6. Los cationes del sitio A de valencia más pequeña (como La, Sr, Ca y Pb, etc.) son grandes y residen en los espacios más grandes y tiene 12 oxígenos a su alrededor, los cationes del sitio B (como Ti, Cr, Ni, Fe, Co y Zr etc.) ocupan los espacios más pequeños del octaedro. La sustitución puede ser parcial o total de los cationes de A o B por cationes de

diferente valencia. Cuando la valencia de los cationes del sitio A y B (n+m) asciende a menos de 6, la falta de carga se balancea por las vacantes en los sitios de oxígeno (B.A. Boukamp, 2003). Recientemente, muchos nuevos compuestos con estructura tipo perovskita se han desarrollado como materiales anódicos en SOFC's. Por ejemplo, se ha reportado la perovskita  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , con deficiencia estequiométrica de oxígeno presenta un rendimiento electroquímico comparable al cermet Ni/YSZ y buena actividad catalítica para la electrooxidación del  $\text{CH}_4$  a altas temperaturas. La resistencia a la polarización del electrodo se aproxima a  $0.2\Omega\text{cm}^2$  a  $900^\circ\text{C}$  y con 97% de  $\text{H}_2$  y 3% de  $\text{H}_2\text{O}$ .

## **2. EXPERIMENTACIÓN**

### **2.1. SÍNTESIS POR SOLGEL**

Se prepararon en total 6 muestras, dentro de las cuales el contenido de níquel utilizado fue de 25, 35, 45, 55, 65 y 75 % en peso. Cada precursor fue disuelto por separado, la cantidad que se empleó de cada precursor se colocó en un vaso de precipitado de 50 ml, se añadieron los solventes y el vaso de precipitado se colocó sobre una plancha con regulador de temperatura y agitación, la temperatura se mantuvo a aprox.  $60^\circ\text{C}$  y agitación moderada. Una vez disuelto cada precursor, se mezclaron en un vaso de precipitado de 4000 ml y se añadió agua destilada hasta alcanzar un volumen de aprox. 3000 ml, se midió el PH de cada solución y se ajustó a un valor de 3 mediante la adición de ácido nítrico, después de esto se cubrió el vaso con papel aluminio, se colocó sobre una plancha y se dejó reposar bajo agitación moderada a una temperatura de aprox.  $90^\circ\text{C}$  durante 24 horas, para favorecer la gelación a las 24 horas se añadieron 4 ml de etilenglicol, a las 25 horas se retiró el papel aluminio y se disminuyó la temperatura a aprox.  $60^\circ\text{C}$  sin agitación. De este proceso se obtuvo una masa gelada la cual fue calcinada en una mufla a temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 y  $800^\circ\text{C}$  durante una hora a cada temperatura, a una velocidad de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Discos de 12 mm de diámetro fueron preparados mediante la técnica de compactación uniaxial, para aglutinar los

polvos de LSCM/Ni se utilizó alcohol polivinílico (1 gota por cada 0.5 gramos), para los de SDC solo 1 gota de agua destilada, los polvos se compactaron a una presión de 1 tonelada durante 15 segundos, una vez fabricados los discos se calcinaron a una temperatura de 800 °C con una rampa de 3 °C/min, después se sinterizaron a una temperatura de 1365 °C para los compuestos de LSCM/NiO y 1400 °C para el compuesto SDC con una rampa de 5 °C/min y 7 °C/min en el enfriamiento.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN

Para identificar la fase cristalina del compuesto  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-x} + \text{Ni}$  durante la síntesis de solgel, sinterización y reducción fue utilizada la técnica de DRX, las mediciones se llevaron a cabo en un difractómetro con radiación  $\text{CuK}\alpha$  y una geometría  $\theta$ - $2\theta$  (*philips X'pert pro*) en un rango de 20-80°. Para estudiar la cinética de transformación durante la reducción de NiO a Ni una pequeña cantidad de la muestra LSCM75 (75%Ni) fue mezclada en un mortero de ágata con etanol y varias gotas fueron colocadas sobre una platina de calentamiento de un difractómetro de rayos x con una radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  una geometría  $\theta$ - $\theta$  y un detector PSD (*siemens D5000*), el experimento se llevó a cabo a una temperatura de 800°C bajo atmósfera de hidrógeno, las mediciones se realizaron en intervalos de 20 minutos hasta completar 8 horas. Para observar los cambios morfológicos y la distribución de la porosidad los discos fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido (*JEOL JSM5800LV*), las muestras se recubrieron con una capa de Au-Pd, el voltaje utilizado fue de 15 Kv (kilovolts). La distribución y tamaño de partícula fueron analizadas en un microscopio electrónico de transmisión (*Philips CM200*), una pequeña porción de la muestra LSCM45 y de SDC fueron mezcladas con etanol, se mezclaron en un baño de ultrasonido, con un capilar fue depositada una gota de cada muestra en rejillas de Cu-grafito, y estas fueron analizadas a un voltaje de 200 Kv. La reducción de las muestras de LSCM/Ni se llevó a cabo en horno tubular marca Thermolyne, las 6 muestras (25-75 % Ni) fueron colocadas dentro de un tubo de cuarzo el cuál



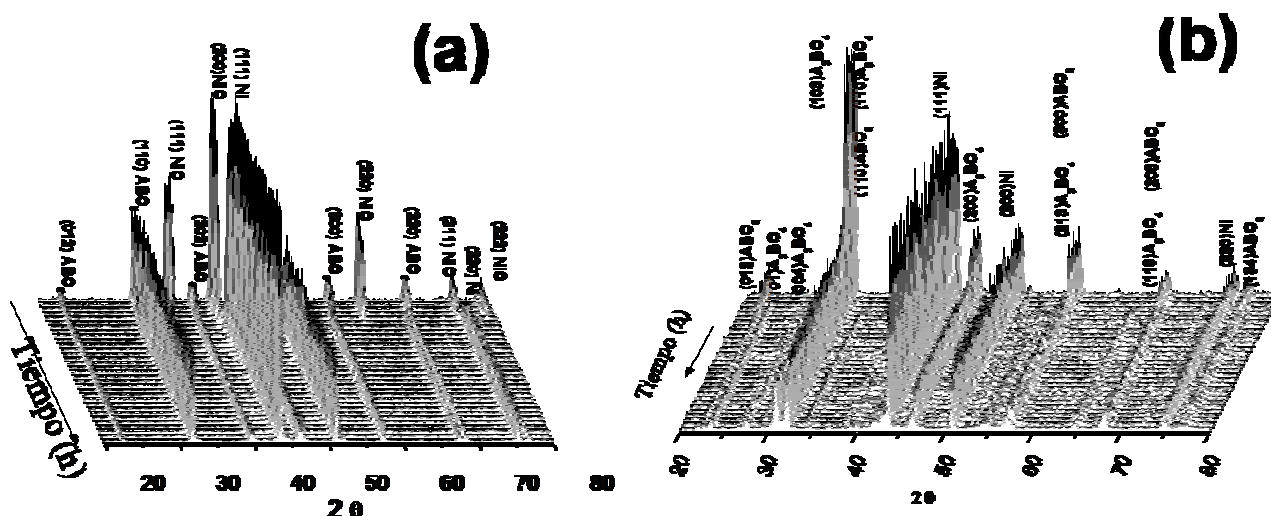
se introdujo dentro del horno, se hizo fluir hidrógeno (mezcla 10% H+90% N) a una velocidad de 0.25 L/min y se calentaron hasta una temperatura de 800 °C durante 8 horas. La conductividad eléctrica de los cermets  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ni}$  se obtuvo a través del método de cuatro puntas Van Der Pauw (Van Der Pauw, 1958) desde temperatura ambiente hasta 800°C, en un horno tubular horizontal equipado con un multímetro digital Hewlett Packard 34970A requerido para la adquisición de los datos para obtener la temperatura y la resistividad eléctrica. Todos los cermets se midieron con un flujo continuo de gas aproximadamente de 50cm<sup>3</sup>/min con 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Praxair, 99.9%).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y ANÁLISIS MORFOLÓGICO

La figura 1 muestra un gráfico de la intensidad relativa hkl contra el ángulo de difracción para la reacción de reducción isotérmica a una temperatura de 800°C. Se observa que la intensidad de la reflexión cristalográfica del plano (111)<sub>NiO</sub> disminuye mientras que el plano (111)<sub>Ni</sub> aumenta de forma simétrica y simultánea, después de un periodo de inducción de 10 min. Luego de 120 min, la intensidad del plano (111)<sub>NiO</sub> disminuye continuamente pero a una velocidad menor y la intensidad del plano (111)<sub>Ni</sub> aumenta a la misma velocidad. Este comportamiento no se obtiene cuando se tienen solo partículas de NiO bajo atmósfera reductora de H<sub>2</sub>; y por lo tanto hay un problema de difusión (Haifeng et al, 2009). Después del primer ciclo del proceso de reducción a 800°C en atmósfera H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>; claramente se confirma la fase perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}$  y la ausencia de cristales de NiO. Sin embargo cuando los ánodos son tratados en un segundo ciclo de reducción a 1050°C, la estructura cristalina de la perovskita es claramente alterada de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}$  a una estructura tipo A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> (ICSD, 2009) (Fig. 1b). A 800°C la fase perovskita es hexagonal y la celda unitaria consta de seis moléculas. Sin embargo, a 1050°C solo consta de dos moléculas por celda.

Figura 1. (a) DRX de la reducción isotérmica para  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}-\text{NiO}$  a  $800^\circ\text{C}$  y (b) a  $1050^\circ\text{C}$  en función del tiempo con atmósfera  $\text{N}_2-\text{H}_2$  (muestra LSCM6).

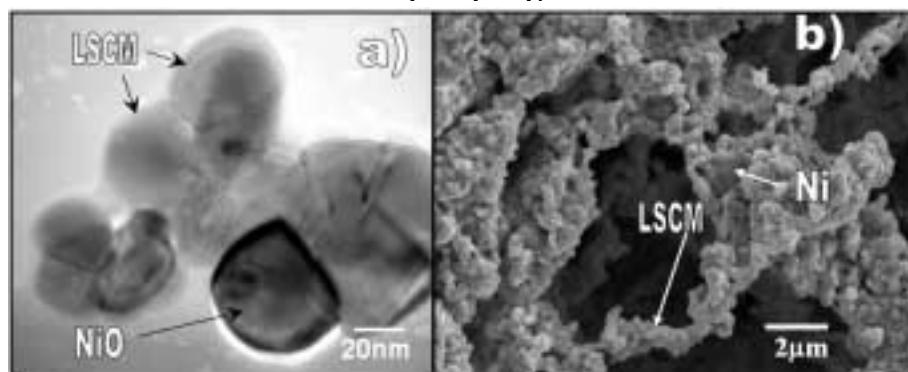


Fuente: Elaboración propia empleando XRD, 2011.

Esto conduce a una reducción en el contenido de oxígeno de 0.58% a 0.56%. Estudios recientes han demostrado que la estructura perovskita puede ser estabilizada con Ni en un bajo nivel de dopaje (V.V. Vashook, et al, 2008). Sin embargo, este indicó que las cantidades excesivas de Ni en solución sólida causa rompimiento de la simetría. Esta reducción de simetría debido a la transición de fase puede ser causada por la inclinación de las capas adyacentes del octaedro tipo  $\text{BO}_6$  cerca de los ejes de rotación de la perovskita hexagonal (A.M. Glazer, 1972; M.T. Dove, 1997). Además, la presencia de vacancias de oxígeno conduce a un aumento en la energía de adsorción de  $\text{H}_2$  y reduce sustancialmente la barrera de energía asociada con la ruptura de los enlaces H-H. Por lo tanto, el desplazamiento de los cationes ( $\text{La}^{3+} - \text{Sr}^{2+}$ ) y ( $\text{Cr}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$ ), puede inducir un mecanismo de transformación de fase a la nueva fase tetragonal. Entonces los planos cristalográficos de la perovskita comienzan a desaparecer y simultáneamente los planos cristalográficos de la estructura tetragonal  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{NiO}_{3.95}$  aparecen sin la formación de fases secundarias. Esta transformación de la estructura cristalina puede ser debida a la relativa estabilidad del  $\text{Mn}^{3+}$  sobre la superficie de la estructura

hexagonal (001), la cual induce el movimiento de cationes ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) y estabiliza la fase con vacancias de oxígeno a alta temperatura en atmósfera de  $\text{H}_2$ , reordenándose en una nueva estructura tetragonal  $\text{A}_2\text{BO}_4$  con una reducción de oxígeno del 2%. En la figura 2, se observa la microestructura del ánodo con 25% en peso antes y después del proceso de reducción. El análisis morfológico mostró que los cerámicos tienen la misma morfología y una perovskita con tamaño promedio de partícula de  $0.5\mu\text{m}$ . Con EDS, se observaron partículas con estructura perovskita alrededor de las partículas de NiO. Estas partículas de NiO, varían de tamaño entre 1 y  $2\mu\text{m}$ . Las observaciones concuerdan con el comportamiento de la cinética del proceso de reducción, debido a que obstruyen las partículas de perovskita.

**Figura 2. SEM de la muestra LSCM1 sinterizada a  $1365^\circ\text{C}$  por 1 hora. Antes (a) y después (b) del proceso**

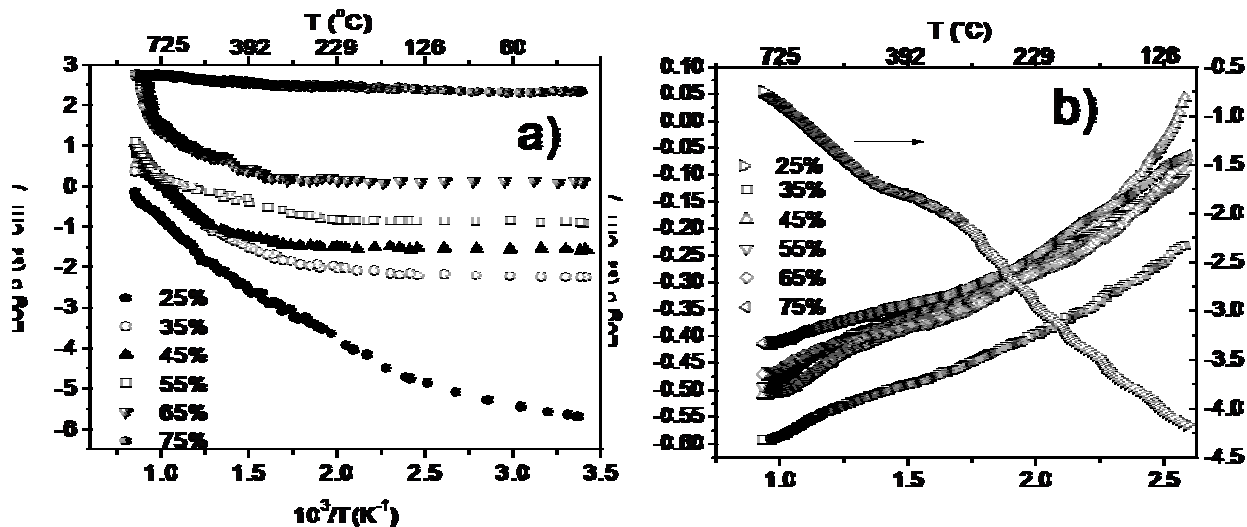


Fuente: Elaboración propia de acuerdo a SEM y TEM, 2011.

### 3.2. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

En la gráfica de la figura 3a, se muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica de los cerámicos desde la temperatura ambiente hasta  $800^\circ\text{C}$ . Se presenta un comportamiento tipo semiconductor para todas las muestras desde 25 hasta 75% en peso de Ni. El cambio de la conductividad eléctrica se atribuye al aumento en el contenido del Ni, porque cuando la cantidad de Ni aumenta, la conductividad eléctrica también. Las composiciones de Ni de 65 y 75% muestran la conductividad máxima en relación a la temperatura, sin embargo, las composiciones de Ni de 25 a 55% muestran la conductividad mínima en todo el rango de temperatura  $25\text{-}800^\circ\text{C}$ .

Figura 3. Conductividad eléctrica de los ánodos LSCM-XNi en atmósfera de H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. a) 800°C y b) 1050°C.



Fuente: Elaboración propia de acuerdo a conductividad electrónica, 2011.

Para las fases en base al compuesto  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{-Ni}$ , la tendencia experimental de los datos de conductividad, sugieren que los ánodos con 35 y 45% de Ni son los más adecuados para utilizarse en celdas SOFC (J. Molenda et al 2007). Además, otros estudios indican que el Ni aumenta la resistencia a la polarización en el ánodo, cuando su concentración excede el 50%. Por otro lado, los cerámicos cristalizados a 1050°C (Fig. 3b) muestran un comportamiento tipo semiconductor solo cuando la concentración de Ni fue de 25%. Sin embargo, cuando la concentración de Ni aumenta, cambia el perfil de la conductividad de semiconductor a un comportamiento tipo metálico. En este caso, el comportamiento metálico domina cuando la concentración de Ni aumenta de 35 a 75%. Por lo tanto, estos resultados sugieren un correcto comportamiento de conductividad en la medida que la concentración no sobrepase el 25%. Después de este valor el proceso es controlado por un comportamiento metálico. De acuerdo a estos resultados, se puede afirmar que, la ruptura de la simetría de la perovskita hexagonal ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}$ ) a la estructura tetragonal ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{NiO}_{3.95}$ ), muestra una drástica disminución de la conductividad eléctrica.

#### 4. CONCLUSIÓN

Se sintetizaron a través del método sol-gel compuestos tipo perovskita con adiciones de Ni. Se obtuvo la reducción de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{-NiO} \rightarrow \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{-Ni}$  a  $800^\circ\text{C}$  sin evidencia de estructuras cristalinas intermedias. Se encontró que existe un problema de difusión. Existe ruptura de simetría en la perovskita la cual puede ser producida debido a la introducción de cationes de  $\text{Ni}^{2+}$  en la solución sólida, cuando la temperatura aumenta cerca de  $1050^\circ\text{C}$ . Los resultados en conductividad eléctrica de los ánodos  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{-Ni}$ , permiten concluir que las muestras con 35% y 45% en peso de Ni, son los materiales más aceptables para aplicarse como ánodos en celdas de combustible de óxido sólido debido a su comportamiento.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- A. Atkinson**, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, (2004). Advanced anodes for high temperature fuel cells, *Nature* 3, 17–27.
- A. B. Stanbouli**, E. Traversa, (2002) *Renewable and Suitable Energy Reviews*, 6, 433.
- A. Lashtabeg**, S.J. Skinner, (2006). *J. Mater. Chem.* 16, 3160–3170.
- A. Stambouli**, E. Traversa, (2002). Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 6, 433–455.
- A.M. Glazer**, (1972). *Acta Cryst. B*28 (11), 3384.
- B. Steele**, A. Heinzl, (2001). Materials for fuel-cell technologies, *Nature* 414, 345–352.
- B.A. Boukamp**, (2003). *Nat. Mater.* 2, 294–296.
- B.C.H. Steele**, (2000). *Solid State Ionics* 129, 95–110.
- B.D. McNicol**, D.A.J. Rand, K.R. Williams, (2001). *J. Power Sources*, 100, 47.
- Blomen**, Leo J.M.J.; Mugerwa, Michael N. (1993). *Fuel Cells Systems*, Plenum Press, New York.
- Boer**, Baukje, (1998). Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes.
- E. Lutz**, R. S. Larson, J. O. Keller, (2002). *Inter. J. of Hydrogen Energy*, 27, 1103.
- F. Tietz**, (2003). Materials selection for solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Forum* 426–432, 4465–4470.
- G. Acres** (2001). *J. Power Sources*, 100, 60.
- H. Kim**, C. Lu, W.L. Worrell, J.M. Vohs, R.J. Gorte, J. (2002). *Electrochem. Soc.* 149, A247–A250.
- Haifeng Wang**, Feng Liu, Tao Zhang, Gencang Yang, Yaohe Zhou, (2009) *Acta Mater.* 57, 3072.
- Hengyong Tu**, (2004). Ulrich Stimming. *Journal of power sources*, 127, 284–293.
- Inorganic Crystal Structure Database ICSD version (2009)-1** (atomic positions).
- J. Molenda**, K. Swierczek, W. Zaj, ac, (2007). *Journal of power Sources* 173, 657–670.
- J.M. Ralph**, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, (2001). Improving Gd-doped ceria electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 575, 309.

- K. Huang**, J. Goodenough, (2000). A solid oxide fuel cell based on Sr and Mg LaGaO<sub>3</sub> electrolyte: the role of a rare earth oxide buffer, *J. Alloys Compd.* 303–304, 454–464.
- Keiji Yamahara**, Tal Z. Shoklapperab, Craig P. Jacoboson, Steven J. Visco. Lutgard C. De Jonghe, (2005). *Solid State Ionics* 176, 1359 – 1364.
- L.J. Van der Pauw**, (1958) *Philips Res. Rep.* 13, 1.
- L.J.M.J. Blomen**, M.N. Mugerwa, (1993) *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York.
- M. Mori**, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa, in: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), (1997). *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*, Aachen, Germany, 2–5 June 1997, p. 869.
- M.T. Dove**, (1997). *Am. Mineral.* 82 213.
- Mette Juhl Jorgensen**. (2001). Lanthanum manganate based cathodes for solid oxid fuel cells, reporte de Materials Research Department Riso National Laboratory, Denmark.
- O. Marina**, N. Canfield, J. Stevenson, (2003). Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum doped strontium titanate, *Solid State Ion.* 149, 21–28.
- O.A. Marina**, S. Primdahl, C. Bagger, M. Mogensen, (1997). Ceria-based anodes on a YSZ electrolyte: preparation and electrochemical performance, *SOFC V* 540.
- P. Grimes**, Battery (2000). *Conference on Applications and Advances. The Fifteenth Annual, 1999*, 41- 45."Historical pathways for fuel cells. The new electric century".
- PND**. Plan nacional de desarrollo 2006-2012. [www.cnnexpansion.com](http://www.cnnexpansion.com)
- R. Craciun**, S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang, W.L. Worrell, (1999). A novel method for preparing anode cermets for solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 146, 4019–4022.
- R. Gorte**, S. Park, J. Vohs, C. Want, (2000). Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell, *Adv. Mater.* 12, 1465–1469.
- S. McIntosh**, J.M. Vohs, R.J. Gorte, J. (2003). *Electrochem. Soc.* 150, A470–A476.
- S. Park**, J.M. Vohs, R.J. Gorte, (2000). *Nature* 404, 265–267. **S.C. Singhal**, K. Kendall, (2003). *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications*, Elsevier.

**S.P.S. Badwal**, K. Foger, (1997). Materials for solid oxide fuel cells, Mater. Forum 21, 187–224.

**Selman**, J.R.; Lin, Y.P. (1993). Electrochemical. Acta, 38(14) 2063-73.

**Sossina M. H.** (2003) Materials for fuel cells, Materials today, 6 (3), pp. 24-29.

**Sossina M. Haile.** (2003) Acta materialia, 51, 5981-6000.

**Takashi Hibino**, Atsuko Hashimoto, Masaya Tano, Masanori Suzuki, Shin-ichiro Yoshida, and Mitsuro Sanob, (2002), Journal of The Electrochemical Society, 149 (2) A 133-A136.

**Toshio Suzuki**, Yoshiro Funahashi, Toshiaki Yamaguchi, Yoshinobu Fujishiro, Masanobu Awano, (2008). Journal of Power Sources 175, 68-74. **V.V. Vashook**, D. Franke, J. Zosel, K. Ahlborn, L. Vasylechko, W. Fichtner, U. Guth, (2008). Solid State Ionics 179, 135.

**X. Zhang**, S. Ohara, H. Okawa, R. Maric, T. Fukui, (2001). Interactions of a La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO anode materials, Solid State Ion. 139, 145–152.

**Y. Matsuzaki**, I. Yasuda, (2000). Solid State Ionics 132, 261–269.

**Yamamoto**, O. (2000). Electrochim. Acta 45, 2423.

[www.cne.es](http://www.cne.es)

[www.unfccc.int](http://www.unfccc.int)