

II. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)

Resumen: En un trabajo previo se dio una visión general de las pilas de combustible y los distintos tipos existentes. En el presente trabajo describimos las pilas de combustible de alta temperatura, conocidas como pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). Detallamos las características principales de las mismas, haciendo un breve repaso de cada uno de sus componentes: ánodo, cátodo, electrolito y materiales interconectores. Por otra parte, también se incluye una breve descripción de diferentes métodos para la preparación de los materiales, así como de algunas de las técnicas electroquímicas más habituales para su caracterización.

Introducción

Las pilas de combustible permiten la generación directa de energía eléctrica a partir de la oxidación electroquímica de un combustible, evitando las limitaciones dictadas por el ciclo de Carnot que rigen el tradicional proceso de combustión. Así pues, se tratan de dispositivos que permiten un uso más eficiente de la energía química de un combustible, convirtiéndose en uno de los temas de investigación a los que mayores esfuerzos en I+D dedican las primeras potencias mundiales. A pesar de que el desarrollo a gran escala de las pilas de combustible es relativamente reciente, su funcionamiento básico fue descrito hace ya más de 150 años. En enero de 1839, Christian Friedrich Schönbein^[1a] publicó su artículo acerca de la pila de combustible de hidrógeno-oxígeno, y paralelamente, en febrero, publicaba William Grove^[1b] su descubrimiento de que la reacción hidrógeno-oxígeno podría ser utilizada para generar electricidad. Poco después, en 1842, Grove^[1c] presentó el funcionamiento básico de las pilas de combustibles que es el que conocemos hoy en día. Las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) se desarrollaron fundamentalmente a partir de 1930 por parte de investigadores suizos.^[2]

Las pilas SOFC^[3] tienen dos características fundamentales: el electrolito y los electrodos son sólidos y la versatilidad en la elección de combustibles y oxidantes a diferencia de la mayoría de pilas de combustible existentes.^[3-7] A pesar de que la temperatura de trabajo de las SOFCs es relativamente elevada, algo que encarece notablemente los costes, en contrapartida ofrece una serie de ventajas que las hacen especialmente atractivas para la generación estática de energía en *stacks* con capacidades de hasta varios MW. Entre estas ventajas se encuentra la posibilidad de aprovechar el calor que desprende el dispositivo para la evaporación de agua, que a su vez puede convertirse también en electricidad (sistemas de co-generación); o la ya mencionada versatilidad en la elección de los combustibles, permitiendo la presencia de especies como el CO, considerados como un veneno en las



Juan Peña-Martínez, (izq) Domingo Pérez-Coll, Juan Carlos Ruiz-Morales,^{a*} David Marrero-López, (drcha.) Pedro Núñez Coello, (abajo)



Belén Ballesteros Pérez, (izq.) Pedro Gómez-Romero, Jesús Canales-Vázquez,^{b*}(drcha.)

pilas que operan a más baja temperatura como es el caso de las pilas poliméricas (PEMFC), e incluso también presentan la posibilidad de usar hidrocarburos (principalmente metano) como combustibles.

En el presente artículo pretendemos ofrecer un breve resumen de aspectos tan importantes como los requisitos y elección de los diferentes componentes de las pilas SOFC, sin olvidarnos de su caracterización electroquímica, ni de un aspecto práctico muy importante como es la producción de capas delgadas. Todo ello se ha realizado con el fin de que toda la información recopilada pueda ser de utilidad al lector, independientemente de su experiencia en este campo. No obstante, puede encontrarse información más detallada en las referencias.^[4-7]

2. Componentes

Las SOFC son dispositivos relativamente sencillos, ya que constan fundamentalmente de un electrolito sólido con dos electrodos adheridos (ánodo y cátodo). Agrupaciones de estas monoceldas se conectan en serie para dar lugar a pilas o *stacks*, mediante el empleo de placas bipolares (interconectores) que se encargan de conectar el cátodo de una pila con el ánodo de la siguiente.

Existe una serie de requisitos comunes a todos los componentes de una pila SOFC y que se resumen brevemente a continuación:

- Los componentes no deben reaccionar entre sí en las condiciones de fabricación y operación (temperatura y presión parcial de oxígeno), para evitar la posible formación de fases secundarias en las interfases, que pueden producir caídas óhmicas en la pila.
- La microestructura no debe evolucionar con el tiempo a la temperatura de trabajo, ya que de lo contrario se produciría una variación de la respuesta de la pila durante su funcionamiento.
- Los materiales deben presentar coeficientes de expansión térmica semejantes para minimizar roturas o separación de los mismos por fatiga mecánica.
- Es deseable que los componentes sean baratos y que su procesado sea sencillo de cara a su producción a gran escala y bajo coste.

En los siguientes apartados se recogen a grandes rasgos los requisitos específicos para cada componente, así como los materiales que hasta la fecha presentan las mejores prestaciones.

Dpto. Química Inorgánica. Universidad de La Laguna.
38200 La Laguna, Tenerife

^{a*} C-e: jcrui@ull.es

Instituto de Ciencia de los Materiales de Barcelona. Campus UAB
08193 Bellaterra. Barcelona

^{b*} C-e: jcanales@icmab.es

2.1. Electrolito

2.1.1. Requisitos

Un electrolito conductor de iones óxido permite la difusión de los mismos desde el cátodo al ánodo, donde participarán en la oxidación electroquímica del combustible, por contra, un electrolito protónico, permitirá la difusión de protones desde el ánodo al cátodo, en donde intervendrán en la reducción del oxidante. Por tanto, el electrolito podría ser *a priori* cualquier conductor iónico de O^{2-} o H^+ . Sin embargo, las especiales condiciones de trabajo en las pilas SOFC hacen que existan una serie de requisitos adicionales a cumplir, que se recogen a continuación.

• **Conductividad.** Es necesario que el electrolito presente una elevada conductividad iónica con el fin minimizar las caídas óhmicas, Figura 1, y que ésta sea estable con el tiempo y no sufra efectos de envejecimiento. Por otra parte, el electrolito debe presentar una conductividad electrónica despreciable para evitar el paso directo de electrones a través de él y las consecuentes pérdidas de voltaje.^[4]

• **Sinterabilidad.** Una función fundamental del electrolito es la de actuar como separador físico del ánodo y del cátodo, evitando el contacto entre los diferentes gases. Por ello, el electrolito debe presentar una densidad relativa próxima al 100%.

2.1.2. Materiales

Entre los materiales con potenciales propiedades para ser utilizados como electrolitos en SOFCs, destacan los óxidos con estructura tipo fluorita, donde la incorporación de elementos aliovalentes genera vacantes aniónicas que permiten el transporte de especies iónicas. Entre ellos, hay que destacar los derivados de ZrO_2 y CeO_2 .

El óxido de zirconio (ZrO_2) sin dopar no es un buen conductor iónico y presenta una estructura monoclinica a temperatura ambiente con una transición de fase reversible a 1170°C. Sin embargo, la incorporación de iones aliovalentes, tales como Y^{3+} , Sc^{3+} o Ca^{2+} ,^[8] permite la estabilización de la fase fluorita cúbica a temperatura ambiente y, además, genera un aumento drástico en la concentración de vacantes iónicas, convirtiéndolo en uno de los mejores conductores iónicos a alta temperatura. Las denominadas zirconas estabilizadas son los materiales más empleados como electrolito en el diseño de dispositivos SOFCs, (especialmente la composición $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ abreviada como YSZ), debido a su mayor estabilidad a alta temperatura (800–1000°C) y durante tiempos de operación elevados. Sin embargo, el hecho de trabajar a altas temperaturas encarece notablemente estos dispositivos, ya que impone unas condiciones bastante restrictivas a los demás componentes, impidiendo, por ejemplo, el empleo de aceros como materiales interconectores.

A temperaturas más bajas se pueden emplear otros materiales que presentan también estructura tipo fluorita: los derivados del CeO_2 .^[9] De modo similar a lo que ocurre en las zirconas, el óxido puro no contiene vacantes intrínsecas y no es un conductor iónico. Sin embargo, la introducción de otras especies trivalentes (Gd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} y Nd^{3+}) o divalentes (Ca^{2+} y Ba^{2+}) da lugar a fases que presentan valores de

conductividad iónica superiores a las zirconas a temperaturas moderadas (400–600 °C). El principal inconveniente de estas fases es la reducción del Ce(IV) a Ce(III) por encima de 600°C y en condiciones reductoras, lo que provoca un aumento importante de la contribución electrónica a la conductividad total. Esto trae consigo una caída de potencial que afecta a las prestaciones de la pila. Por ello, la estabilidad frente a la reducción en la ceria es uno de los parámetros más estudiados en este tipo de electrolito, para lo que se han empleado diversos sustituyentes en un rango determinado de concentraciones. Aunque existen ciertas discrepancias en la bibliografía, las composiciones óptimas parecen ser $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$, $Ln = Sm^{3+}$, Gd^{3+} ($x=0.1-0.2$).^[9]

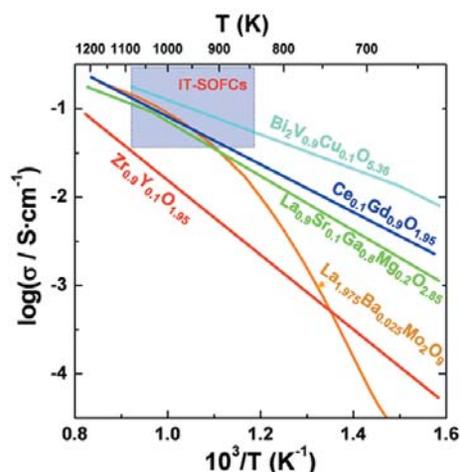


Figura 1. Representación de Arrhenius de la conductividad para los electrolitos más importantes.

En los últimos años se han publicado, además, numerosos trabajos de investigación en otros electrolitos con estructuras diferentes de la fluorita. Entre ellos destacan las perovskitas (de fórmula general ABO_3), y especialmente los derivados del galato de lantano (p.e. $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$) descubiertos por Ishihara *et al.*^[10a-d] La conductividad iónica de los derivados del galato de lantano es mayor que la de las zirconas a temperaturas intermedias y no presenta los problemas de reducción de la ceria. El problema de estas fases radica, sin embargo, en la extrema dificultad de obtener compuestos monofásicos debido a la formación de fases secundarias durante la síntesis.^[10e]

Otras perovskitas que han sido investigadas son los derivados de $BaCeO_3$ y $BaZrO_3$, substituidos en la posición B por Y^{3+} , Yb^{3+} y otros cationes trivalentes de tierras raras.^[11] Estas fases son conductores protónicos a temperaturas inferiores a 600°C y permitirían trabajar en pilas SOFC donde la generación de H_2O se produciría en el cátodo, lo que evitaría la dilución del combustible. Sin embargo, estas fases presentan problemas relacionados con la estabilidad, especialmente con su aparente baja resistencia a la carbonatación, a pesar de que en los últimos años se han publicado trabajos con fases más estables gracias a la optimización de la microestructura (partículas core-shell),^[12a] o a la utilización de nuevos métodos de síntesis.^[12b]

Los compuestos de la familia BIMEVOX basada en óxido de bismuto y con estructura tipo Aurivillius (p.e. $Bi_2V_{0.86}Ni_{0.14}O_{5.29}$) son los materiales con mayores valores

II. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)

de conductividad iónica en todo el rango de temperaturas, sin embargo, su aplicación es complicada debido a su baja estabilidad en condiciones reductoras.^[13]

Debemos también citar a los compuestos basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (fases LAMOX),^[14] que presentan conductividad iónica elevada en la región intermedia de temperaturas. Desafortunadamente, estudios recientes^[15] demuestran que este material, además de presentar una estabilidad limitada en condiciones reductoras debido a la presencia de molibdeno, tiene tendencia a reaccionar con los materiales más habitualmente empleados como electrodos en la construcción de pilas, por lo que su uso como electrolito se encuentra fuertemente restringido.

Finalmente conviene mencionar otros materiales prometedores, que se encuentran actualmente en fase de investigación, como son los derivados de las estructuras tipo: *Brownmilleritas* $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$, *apatitos* $\text{La}_{9,33+x}\text{□}_{0,67-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ y *cuspidinas* $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+1/2x})\text{O}_2$.^[16]

2.2.  nodo

En el ánodo se produce la oxidación electroquímica del combustible, que puede ser cualquier especie susceptible de ser oxidada, aunque generalmente se emplea hidrógeno o hidrocarburos ligeros. Cuando se emplea H_2 como combustible y electrolitos que conducen O^{2-} , se genera H_2O en la interfase ánodo-electrolito, mientras que en el caso de usar hidrocarburos, se produce H_2O y CO_2 como productos finales, aunque también se pueden generar otras especies intermedias en diferentes estados de oxidación como CO y C.

2.2.1. Requisitos

- **Conductividad.** Debe presentar una alta conductividad electrónica, en el rango de temperaturas y presiones parciales de oxígeno de trabajo, para minimizar las pérdidas óhmicas. Por otra parte, es preferible que sea un conductor mixto, que pueda conducir tanto electrones como iones óxido, de manera que se consiga extender la llamada frontera triple (Triple Phase Boundary, TPB) más allá de la interfase electrodo-electrolito, Figura 2. Esto se traduciría en una mayor superficie activa para la oxidación del combustible y, por tanto, mayor eficiencia de los dispositivos SOFCs.

- **Porosidad.** El material empleado debe ser poroso para permitir el transporte gaseoso de las moléculas de combustible a los sitios de reacción. El límite inferior de la porosidad ven-

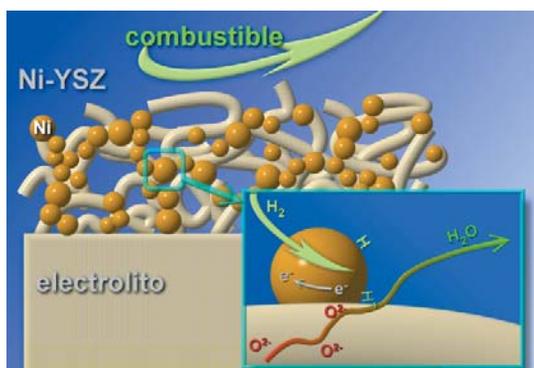


Figura 2. Esquema de un cermet de Ni-YSZ, mostrando las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la TPB.

dr a dado por consideraciones del transporte de masas, mientras que el límite superior dependería de la resistencia mecánica de los componentes, así como de la presencia de suficientes caminos de conducción. Un diseño adecuado de la microestructura puede llegar a ser tan importante como unas buenas propiedades intr secas del material. De hecho, estudios recientes han demostrado que un control preciso de la microestructura puede permitir la obtención de pilas con mejores rendimientos,^[17] Figura 3.

- **Tolerancia al carbón.** El empleo de hidrocarburos implica que uno de los posibles productos intermedios durante la oxidación electroquímica sea el carbón. La aparición de depósitos de carbono puede ser beneficiosa si se consigue controlar su tamaño, ya que pueden ayudar a mejorar el contacto eléctrico entre las partículas que constituyen el ánodo. Sin embargo, su crecimiento descontrolado puede derivar en el bloqueo de los sitios activos y posteriormente en la rotura del ánodo y, por tanto, del dispositivo.

- **Actividad catalítica.** La presencia de actividad catalítica hacia la oxidación electroquímica del combustible en el ánodo permitiría un uso más eficiente del mismo.

- **Resistencia al envenenamiento.** Los combustibles que se emplean habitualmente presentan una cierta cantidad de contaminantes, fundamentalmente sulfuros. Así pues, un buen material de ánodo debe operar en presencia de estos compuestos sin que por ello bajen sus prestaciones.

2.2.2. Materiales (Composites cerámico-metal, cermets)

La lista de posibles materiales de ánodo que cumplan con todos los requisitos descritos anteriormente no es muy amplia^[18] y, de hecho, la búsqueda de nuevos materiales eficientes en pilas SOFC centra los esfuerzos de decenas de grupos de investigación en todo el mundo. Una de las estrategias más empleadas es la de producir *composites*, es decir, nuevos materiales que resultan de la combinación de dos o más materiales con el fin de combinar sus propiedades.

Las excelentes propiedades catalíticas del Pt hacen que pudiera ser considerado como un candidato componente del ánodo. Sin embargo, su elevadísimo coste ha derivado en la búsqueda de otros materiales. Así, los cermets (composites de cerámica y metal) de Ni-YSZ son los  nodos más utilizados en la tecnología SOFC, ya que presentan alta conductividad electrónica (debida al Ni), alta conductividad iónica (debido al soporte de YSZ) y excelente actividad catalítica para la oxidación electroquímica de combustibles. Entre los inconvenientes, hay que destacar la tendencia a formar depósitos de

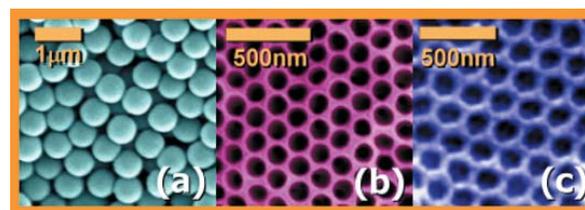


Figura 3. (a) Microesferas de poli-metil metacrilato (PMMA) de diámetro ~500 nm utilizadas para controlar la microestructura de los materiales cerámicos. (b) Microestructura de la YSZ y (c) ceria dopada con gadolinio moldeada a partir de un proceso de sol-gel y esferas de PMMA. Un control similar se consigue para materiales de electrodo.^[15a]

carbano al trabajar con hidrocarburos, que pueden provocar la fractura de la pila tras unas pocas horas de operación. Una posible solución a este problema es trabajar a menor temperatura y con un mayor grado de humedad, variando la relación combustible/vapor de agua que llega al ánodo. Por otra parte, estos cermets son muy sensibles al envenenamiento por azufre, lo que obliga a trabajar con combustibles de alta pureza encareciendo todo el proceso. Finalmente, hay que añadir que estos cermets tienden a sufrir problemas de sinterización de las partículas de Ni, efecto que es más grave cuando mayores son las temperaturas de trabajo y mayor es el tiempo de operación. A estos inconvenientes, hay que añadir que el Ni se genera a partir de NiO, que es tóxico y potencialmente cancerígeno,^[19] por lo que habría que evitar su uso.

Una de las soluciones adoptadas para superar estos problemas ha sido la investigación de cermets alternativos, como los propuestos recientemente por R. J. Gorte y col.,^[20a] en los que el rol del Ni es llevado a cabo por Cu y CeO₂ dentro de una matriz de YSZ. El Cu se supone que actúa únicamente como colector de corriente, mientras que el CeO₂ proporciona fundamentalmente sitios activos para la oxidación del combustible. Este tipo de cermet evita en gran medida la aparición de los depósitos de carbón y el envenenamiento por azufre, aunque todavía se encuentran en fase de investigación y es posible que parte de su buen funcionamiento sea debido a que el Cu-YSZ en verdad también parece exhibir una apreciable actividad catalítica.^[20b-c] Además de los ya comentados, se ha investigado el uso de otros cermets por sus propiedades catalíticas para la oxidación electroquímica de hidrocarburos ligeros, tales como Ru, Rh o Co/YSZ, aunque sus propiedades no son mucho mejores que las del Ni/YSZ. Otra alternativa interesante es la de emplear como material cerámico los derivados del óxido de cerio substituidos por lantánidos junto con un colector de corriente, aunque los resultados tampoco mejoran significativamente los de los cermets tradicionales.^[21]

2.2.3. Materiales (Cerámicos)

Una alternativa al uso de cermets, que ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años, es el empleo de óxidos mixtos. Entre los materiales con mejores prestaciones se encuentran (La,Sr)(Cr,Mn)O₃ propuestos por Scott Barnett^[22a] (Northwestern University, EEUU) y John Irvine^[22b] (University of St Andrews, Reino Unido) para diferentes relaciones Cr/Mn, con resultados comparables a los cermets de Ni-YSZ en pilas alimentadas con hidrógeno. Sin embargo, estas fases precisan de un colector de corriente y existe la posibilidad de formación de depósitos carbonáceos tras largos periodos de operación con metano. Otros posibles materiales de ánodo son las fases derivadas del SrTiO₃ substituido con diferentes elementos y de fórmula general (La,Sr)(Ti,M)O₃ (M=Ga, Mn, Sc).^[23] Recientemente, se ha demostrado que operan en pilas alimentadas con metano, ofreciendo un rendimiento extraordinario y generando voltajes de circuito abierto estables y superiores a 1.2V. Estas fases también requieren del empleo de colectores de corriente, aunque se ha demostrado que no favorecen la formación de depósitos de carbano y que presentan una notable tolerancia a combustibles que contienen impurezas de azufre. Finalmente

cabe destacar un nuevo material recientemente descubierto, Sr₂MgMoO_{6-δ}, que presenta alta conductividad electrónica, alta estabilidad, resistencia al azufre y rendimientos apreciables operando en la configuración de una cámara (*single chamber*),^[24] sin embargo, la presencia de molibdeno podría plantear problemas de reactividad con los otros componentes de la celda.

2.3. Cátodo

En el cátodo ocurre la reducción del oxígeno, proceso que consta de varias etapas que ocurren en el seno del material y en su superficie, y que depende fundamentalmente de la presión parcial del oxígeno, temperatura y características del electrodo. Asimismo, las características del electrolito, sobre el que se deposita el electrodo, también pueden afectar a este proceso. El uso de conductores iónicos en el cátodo, al igual que en el ánodo, ayuda a mejorar las áreas de reacción disminuyendo las pérdidas por polarización.

2.3.1. Requisitos

En este caso las condiciones de trabajo son oxidantes, aunque los requisitos son similares a los del ánodo.

- **Conductividad:** los materiales candidatos deben presentar una elevada conductividad electrónica e iónica para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el O₂ y permitir el flujo de los iones O²⁻ hacia la interfaz cátodo/electrolito.
- **Actividad Catalítica:** los materiales candidatos deben poseer actividad catalítica para promover la reducción del oxígeno molecular y generar los iones  xido.
- **Porosidad:** el cátodo debe ser poroso con el fin de permitir la llegada de flujo del oxidante a los sitios activos. Al igual que sucede con el ánodo, existe un rango de porosidad en el que se debe trabajar. Fuera de estos límites, el dispositivo pierde eficiencia.

2.3.2. Materiales

Las altas temperaturas de trabajo de las pilas SOFC (600–1000 C) hacen que los candidatos a operar como cátodos sean compuestos con conductividad electrónica o mixta. Los metales nobles como Pt o Pd, aunque presentan propiedades adecuadas para ser utilizados como cátodos, tienen un coste demasiado elevado para fines prácticos.

En la actualidad, los materiales de cátodo más empleados son las manganitas de lantano y estroncio (LSM), generalmente La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (x=0.2-0.5) con altos valores de conductividad electrónica tipo-*p* del orden de 200 Scm⁻¹ a 1000 C.^[4] Los elevados coeficientes de difusión de ion óxido en este material, hacen que presente buenas prestaciones en pilas de combustible operando entre 800 y 1000  C. Sin embargo, existen algunos inconvenientes derivados de su uso. El LSM presenta una resistencia de polarización elevada a baja temperatura, además de cierta incompatibilidad química con el electrolito estándar (YSZ), dando lugar a la formación de fases aislantes como La₂Zr₂O₇,^[25] que producen una ca da del rendimiento tras largos periodos de operación.

La búsqueda de materiales que favorezcan la reducción del

II. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)

oxígeno ha llevado al desarrollo de nuevas fases, principalmente con estructura tipo perovskita. Entre ellas cabe destacar las ferritas con fórmula general $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ y las cobaltoferritas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$.^[26] Estos materiales son conductores mixtos y presentan una notable actividad catalítica hacia la reducción del oxígeno, aunque la compatibilidad química de estos materiales con la YSZ es aún cuestionable. No obstante, la aplicación de dichos cátodos con electrolitos que operan a baja temperatura, como la ceria dopada, si es posible, de hecho, la fase de composición $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) ha sido recientemente propuesta^[27] como una buena alternativa para temperaturas inferiores a 600 C.

2.4. Electrodo simétricos ( nodo-Cátodo)

En teoría sería posible que un mismo material cumpla los requisitos requeridos para ser utilizado, simultáneamente, como ánodo y cátodo, dando lugar a las pilas de combustible simétricas (SFC). Las ventajas de este tipo de configuración serían numerosas, por ejemplo, el ensamblaje de los componentes podría hacerse en una sola etapa del procesado térmico, los posibles envenenamientos reversibles, por especies sulfuradas o bien los posibles depósitos de carbono se podrían eliminar simplemente cambiando el flujo de los gases, es decir donde circulaba el combustible ahora pasa oxidante y viceversa, con lo cual se logra "limpiar" la microestructura, regenerándose los electrodos; adicionalmente, los problemas de reactividad y compatibilidad serían menores que en la configuración tradicional y, además, cabe esperar que los costes de producción se redujeran significativamente. Recientemente se ha verificado dicho concepto^[28] y se ha descubierto que las fases derivadas de las cromitas $(\text{La,Sr})(\text{Cr,Mn})\text{O}_{3-\delta}$ son candidatos adecuados para diseños de pilas SFC. La primera pila de este tipo^[28] ha demostrado que puede generar hasta 500mW/cm² trabajando con hidrógeno y 300mW/cm² cuando se utiliza metano como combustible.

2.5. Interconectores

Los interconectores se encargan de conectar el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente y de separar los flujos de gases entre celdas adyacentes. A continuación se describen los requisitos más importantes que deben poseer los materiales interconectores:

- **Conductividad:** El interconector debe ser un conductor electrónico en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno, ya que estará en contacto simultáneo con la atmósfera reductora del ánodo y con la oxidante del cátodo.
- **Estabilidad y Compatibilidad:** El interconector debe ser química, morfológica y dimensionalmente estable en atmósferas oxidantes y reductoras, puesto que se encuentra en contacto simultáneo con el combustible y el oxidante. Los materiales candidatos deben ser químicamente compatibles con los demás componentes de la celda y además deben ser tolerantes a ciertos niveles de contaminantes que se encuentran en el combustible. El coeficiente de expansión térmica del interconector debe ser similar al resto de componentes de la celda para evitar roturas por estrés.

- **Sinterabilidad:** El interconector debe ser impermeable al paso de gases desde temperatura ambiente hasta la temperatura de operación de las pilas SOFC, para evitar la mezcla del combustible y el oxidante.

Estas condiciones tan restrictivas hacen que el número de posibles candidatos para operar a las altas temperaturas de las pilas SOFC sea bastante reducido. Actualmente los derivados de la cromita de lantano, LaCrO_3 , son los materiales más empleados como interconectores, especialmente los que sustituyen el Cr por Fe con el fin de minimizar las pérdidas, del primero, por volatilización.^[29] No obstante, hay que señalar que una reducción de la temperatura de trabajo por debajo de los 700 C implicaría la posibilidad de emplear aceros inoxidables, lo que a su vez daría lugar a una reducción significativa en los costes de fabricación.

3. Técnicas para la producción de capas delgadas

El campo de investigación de las pilas SOFC es muy amplio y no se limita únicamente a la búsqueda de materiales que produzcan las mejores prestaciones. Así, el ensamblaje de una pila y la posterior optimización del proceso se convierten en aspectos fundamentales para producir los mejores resultados y una posible comercialización.

La obtención de electrolitos delgados es clave para la producción de pilas que ofrezcan altas densidades de corriente y potencia. Los primeros diseños de pilas SOFC empleaban como soporte el electrolito, lo que obligaba a emplear electrolitos con un espesor mínimo de 100  m con el fin de obtener una mínima garantía de resistencia mecánica, aunque esta configuración requiere generalmente de una temperatura de trabajo próxima a los 1000 C para obtener un alto rendimiento de la pila. El empleo de electrolitos más delgados favorecería la disminución de la resistencia iónica, pero a expensas de una mayor fragilidad mecánica. Es por ello que en el caso de pilas SOFC que trabajen con electrolito delgado se hace necesario un cambio de configuración, actuando uno de los electrodos como soporte, Figura 4.

Con los electrodos sucede algo semejante, y es recomendable trabajar con capas delgadas, controlando con precisión el grosor, para obtener los mejores resultados. Por esta razón, a continuación, se describen brevemente algunos de los procesos más utilizados para la obtención de electrolitos y electrodos delgados, que aparecen recogidos con más detalle en la bibliografía disponible,^[30-31] junto con la descripción de otras técnicas que también se emplean para la producción de capas delgadas como son: *Electrochemical Vapor Deposition (EVD)*, *Spray Pyrolysis*, *Laser Spraying*, *Physical Vapor Deposition (PVD)*, *Slurry Coating*, *Slip Coating*, *Filter Pressing*, *Electrophoretic Deposition (EPD)*, *Transfer Printing*, etc...

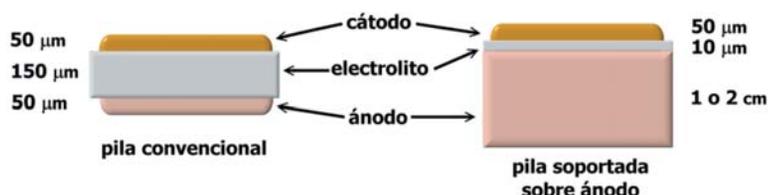


Figura 4. Configuración y grosores t picos para una pila convencional y una soportada sobre ánodo.

3.1. Tape casting

El tape-casting consiste en extender sobre una superficie plana un slurry obtenido al mezclar el material cerámico con aditivos orgánicos adecuados. Éstos consisten en disolventes, dispersantes, binder (aglomerante) y plastificantes, que se van añadiendo a la mezcla en diversas etapas mediante un molino de bolas. Una vez obtenido el slurry de viscosidad adecuada, se produce una capa de grosor uniforme mediante un sencillo dispositivo conocido como *doctor blade*, en el que mecánica o manualmente el slurry contenido en un depósito se extiende mediante unas cuchillas regulables. La cinta obtenida se seca para formar el *cuero verde*, de apariencia flexible, debido a los aditivos, y de fácil manejo. Esta capa se corta según la forma deseada, y seguidamente se sinteriza a altas temperaturas para producir una capa cerámica densa cuyo grosor oscila entre 25 y 2000 μm .

3.2. Screen-printing (serigrafía)

En este caso la suspensión, constituida por la muestra, binders y plastificantes, se presiona, a través de un polímero serigrafado (malla) con la forma del electrodo que se desea imprimir sobre el electrolito. El tamaño de las partículas, forma y composición de la suspensión debe optimizarse en cada caso, así como la temperatura y tiempo de calcinación para obtener una fijación adecuada al sustrato. Las capas resultantes presentan un grosor que oscila entre 10 y 100 μm .

3.3. Spin-coating

En este proceso se fija el sustrato, generalmente el electrolito, sobre una base rotatoria que se hace girar a velocidad constante. A continuación se dejan caer gotas de una disolución, normalmente muy diluida y alcohólica, de la muestra. Con este proceso se consiguen capas muy homogéneas que pueden tener un espesor de tan sólo 50 nm. Repitiendo este proceso numerosas veces se puede controlar el grosor final deseado. Generalmente el grosor buscado se sitúa entre 500 nm y 1 μm , y se utiliza especialmente para depositar capas *buffer*, empleadas fundamentalmente para evitar reacciones entre electrodo y electrolito. Este proceso es muy económico.

3.4. Chemical Vapor Deposition (CVD)^[31]

Es un proceso químico, en fase vapor, en el que un sustrato es expuesto a uno o más precursores volátiles, que reaccionan y/o descomponen en la superficie del sustrato produciendo el depósito deseado. La técnica de CVD permite obtener depósitos homogéneos y uniformes, así como controlar la reproducibilidad del mismo. La velocidad de la deposición oscila entre 1–10 $\mu\text{m}/\text{h}$. Las principales desventajas son la alta temperatura necesaria para que transcurra la reacción, gases corrosivos y sobre todo que el equipamiento es caro.

3.5. Pulse Laser Deposition (PLD)

En esta técnica se hace incidir el haz de un láser sobre una muestra *target* (diana), que es transformada del estado sólido a plasma, y luego éste se deposita perpendicularmente sobre el sustrato donde condensa al estado sólido. Sus ventajas son que permite depositar casi cualquier tipo de material, mantiene la estequiometría de los sistemas multicomponentes y es relativamente fácil depositar capas de diferentes materiales, simplemente sustituyendo el *target*. En cuanto a sus

inconvenientes, destaca la facilidad con que aparecen grietas en el depósito y su alto coste económico.

4. Técnicas de caracterización electroquímica

El desarrollo y optimización de nuevos materiales que ofrezcan las mejores prestaciones dentro de las pilas SOFC, es una de las áreas de investigación que más atención reciben por parte de los mejores grupos de investigación a nivel mundial. Se trata no sólo de evaluar el potencial de las diversas fases, sino también comprender por qué unos materiales se comportan mejor que otros y en qué magnitud. Por ello, es muy importante llevar a cabo una completa caracterización estructural y electroquímica de los posibles candidatos. La caracterización estructural es común a cualquier línea de investigación dentro de la Química del Estado Sólido y/o de la Ciencia de Materiales e incluye técnicas como la difracción de rayos-X y de neutrones, análisis térmico (TGA-DTA-DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), etc.

La caracterización electroquímica presenta técnicas más específicas que, a menudo, son de uso menos rutinario en laboratorios de estado sólido/ciencia de materiales, por lo que a continuación se ofrece una breve descripción de algunas de las más importantes.

4.1. Determinación de la conductividad total

La conductividad es una magnitud característica de cada material y se puede determinar conociendo la resistencia eléctrica al paso de una corriente. Para un conductor electrónico puro, con una geometría determinada, la resistencia eléctrica se puede calcular mediante la ley de Ohm, siendo la conductividad: $\sigma=L/(SR)$, donde L es el espesor de la muestra, S su superficie y R la resistencia eléctrica. Sin embargo, para un conductor iónico, este método de dos contactos no se puede utilizar. Al aplicar un potencial constante los iones óxidos y las vacantes se mueven hacia el electrodo positivo y negativo respectivamente, lo cual provoca que a la resistencia del material se sume una resistencia de polarización. Debido a esto se recurre a otras técnicas como son la espectroscopia de impedancia compleja o el método de Van der Pauw.

4.1.1. Espectroscopia de impedancia compleja

Este método, ampliamente detallado por J. R. Macdonald,^[32] se basa en la aplicación sobre la muestra de un campo eléctrico alterno y de frecuencia variable. La magnitud medida se conoce como impedancia y se define como el cociente entre el voltaje aplicado y la corriente que circula por la muestra, siendo la impedancia una magnitud compleja:

$$\tilde{Z}(\omega) = |Z|e^{(-i\theta)} = |Z|\cos\theta - i|Z|\sin\theta = Z' - iZ''$$

La representación de la parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real en el plano complejo de impedancias, se conoce como *diagrama Nyquist*. En el caso de materiales policristalinos (el caso más común), cada uno de los procesos resistivo-capacitivo del material se manifiesta como un semicírculo en el *diagrama Nyquist*. Así, pueden aparecer en los espectros de impedancia varios arcos relacionados con el transporte de la carga a través del material: el primero de ellos a alta frecuencia asociado al interior de grano (*bulk*) y el de frecuencias intermedias a la frontera de grano (*grain bound-*

II. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)

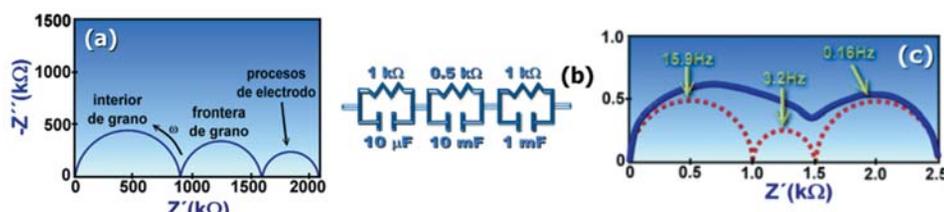


Figura 5. (a) Diagrama Nyquist de un material con diferentes contribuciones a la impedancia. (b) Circuito equivalente formado por tres elementos RC en serie. (c) Espectro de impedancia simulado con los valores de resistencia y capacidad mostrados en el circuito equivalente. Los valores de frecuencia de relajación se muestran en el gráfico.

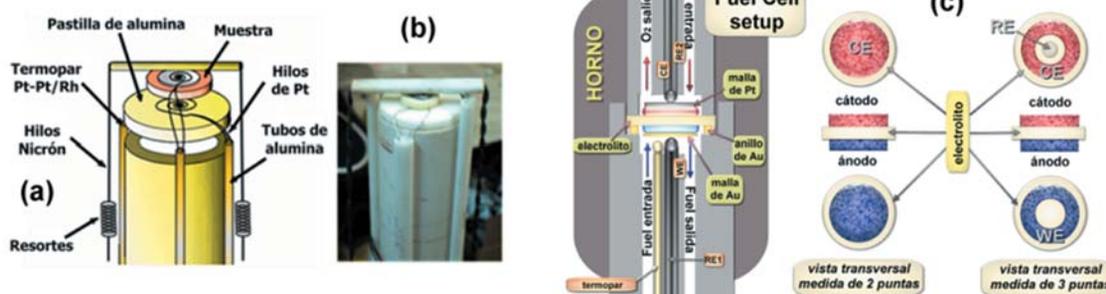


Figura 6. Esquema de las diferentes partes de la celda de impedancias (a) y fotografía de la celda (b). (c) Setup para medidas de resistencias de polarización y rendimiento de una pila, en 2 o 3 puntas. WE: Electrodo de trabajo; CE: Contra-electrodo, RE: Electrodo de referencia

dary), así como arcos asociados a otros procesos que suceden a muy bajas frecuencias, como por ejemplo los fenómenos de transporte de masas y de transferencia de carga que ocurren en la interfase electrodo/electrolito, Figura 5(a). Estos últimos se suelen denominar *procesos de electrodo*.

Para el caso ideal mostrado en la Figura 5(a), donde los procesos aparecen separados, la resistencia de cada una de las contribuciones corresponde con el diámetro de cada semicírculo. La capacidad de estos procesos también se puede determinar a partir de la frecuencia de los máximos del espectro de impedancia, denominada frecuencia de relajación: $f_{max} = 1/(2\pi RC)$.

En la mayoría de los casos experimentales, los diferentes procesos en un espectro experimental de impedancias no aparecen separados y se acude al denominado ajuste con circuitos equivalentes. En materiales policristalinos se pueden utilizar combinaciones de elementos RC en serie para estudiar el material, tantos como procesos aparezcan en el espectro de impedancias.^[33] De esta manera se podrían extraer los valores de capacidad y resistencia de cada uno de ellos por separado, Figura 5(b-c). La asignación de cada circuito RC a un determinado proceso se hace a partir de los valores de capacidad, tal y como se recoge en la Tabla 1, y se han propuesto diferentes representaciones alternativas^[35] que permiten resolver procesos que aparecen muy solapados.

Las medidas de impedancia se realizan generalmente en una celda de 4 puntas^[15] como la que se ilustra esquemáticamente en la Figura 6(a-b). El diseño de la celda puede cambiarse en función de las necesidades y así se pueden realizar

medidas en celdas simétricas con el fin de evaluar la resistencia de polarización (R_p), bajo determinadas condiciones, de un material de electrodo, Figura 6(c). Alternativamente, se puede trabajar en una configuración de tres electrodos para analizar por separado la respuesta de uno de los componentes de una pila de combustible en condiciones reales de trabajo (atmósfera asimétrica).

4.2. Medida de la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno

Cuando se estudian conductores iónicos o mixtos, la identificación de los defectos cristalinos en función de parámetros tales como la temperatura y la presión parcial de oxígeno (pO_2) es un aspecto crítico. Estudiando la dependencia de la conductividad frente a estos parámetros, es fácil saber qué defectos dominan bajo ciertas condiciones, determinándose si la conductividad es mayoritariamente iónica o electrónica.

Si la conductividad apenas varía en un amplio rango de presi nes parciales de oxígeno, generalmente, el material presenta una contribución predominantemente iónica. En el caso de que la conductividad aumente o disminuya con la pO_2 , se habla de conductores con contribución electrónica tipo- p o tipo- n , respectivamente. En general, un mismo material podría presentar ambas contribuciones dependiendo del rango de pO_2 . Así, en ambientes reductores se puede dar el caso de conductividad electrónica tipo- n , mientras que en ambientes oxidantes la conductividad electrónica predominante es del tipo- p , Figura 7(a).

La celda para realizar estas medidas consta principalmente de un horno tubular, cuyo tubo interior es estanco a los gases, Figura 7(b). El horno se cierra herméticamente a través de dos tapas metálicas. En la tapa superior se coloca un tubo de YSZ que funciona como sensor de oxígeno. En la tapa inferior se encuentra la celda electroquímica sobre la que se sitúa la muestra, con las conexiones eléctricas y el termopar. Las

Tabla 1. Valores t picos de capacidad para los diferentes procesos de un material cerámico.^[34]

Proceso	Capacidad (Fcm ⁻¹)
Interior de grano	10 ⁻¹²
Fases secundarias	10 ⁻¹¹
Límite de grano	10 ⁻⁸ - 10 ⁻¹¹
Reacciones electroquímicas	10 ⁻³ - 10 ⁻⁶

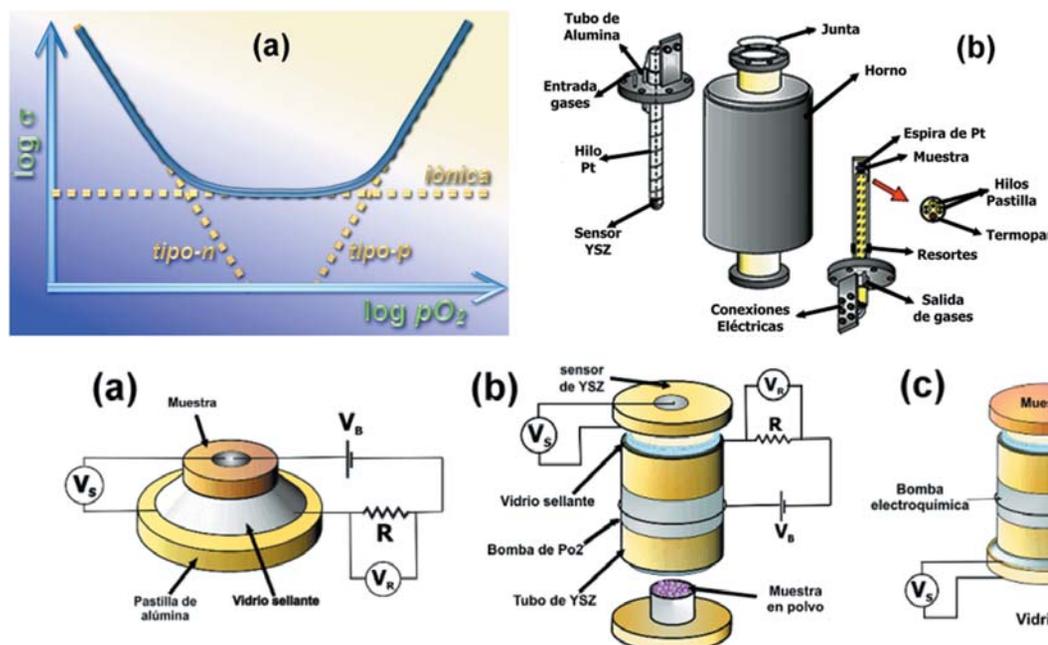


Figura 7. (a) Dependencia de la conductividad total y las diferentes contribuciones para un conductor mixto con la presión parcial de oxígeno. (b) Esquema de las diferentes partes de una celda de pO_2

Figura 8. Esquema de las celdas de (a) ion-blocking, (b) titulación coulombimétrica y (c) permeabilidad.

medidas se realizan generalmente, previa reducción de la muestra en $5\%H_2$, durante el proceso de reoxidación del material mediante difusión lenta de oxígeno en el interior de la celda, o bien mediante el control preciso de una mezcla CO/CO_2 .

4.3. Otras técnicas electroquímicas

Existen otras técnicas que facilitan información acerca de la naturaleza de los portadores de carga y estabilidad de los materiales. Su uso puede ser fundamental a la hora de evaluar el efecto de la introducción de dopantes y observar como afectan a las contribuciones electrónicas. Entre otras, habría que destacar^[6,9h,15a] las medidas de "ion-blocking", la titulación coulombimétrica y las medidas de permeabilidad de iones óxido, Figura 8.

El método de "ion-blocking" permite, mediante el bloqueo de la contribución iónica, determinar la dependencia de la conductividad electrónica con el potencial de polarización aplicado, y a partir de éste, obtener los valores de conductividad electrónica tipo- p y tipo- n en función de la presión parcial de oxígeno. La técnica de titulación coulombimétrica se usa para el estudio de la pérdida de estequiometría de oxígeno en un óxido cualquiera, tanto en función de la pO_2 como de la temperatura. Además, permite obtener el rango de estabilidad de materiales que son inestables en condiciones reductoras. Las medidas de permeabilidad se basan en estudiar el flujo de oxígeno, en circuito abierto, que ocurre en un conductor mixto (iónico + electrónico) bajo un gradiente de pO_2 , lo cual permite determinar una pequeña contribución electrónica en conductores iónicos, o bien una pequeña contribución iónica en conductores electrónicos.

Conclusiones

Las pilas de combustible SOFC son dispositivos para la generación eficiente de electricidad en módulos que pueden llegar a tener una capacidad de hasta varios MW. Esto ha traído

consigo un notable aumento de la actividad científica en la investigación y desarrollo de nuevos componentes que mejoren las prestaciones actuales.

La relativamente elevada temperatura de trabajo es el factor que determina tanto la elección de los componentes como las técnicas para la caracterización de los mismos. La lista de materiales candidatos que permiten una operación eficiente y duradera es reducida, ya que siempre se observan márgenes de mejora bien sea en conductividad electrónica y/o iónica, estabilidad, actividad catalítica o compatibilidad. Por otra parte, esta misma temperatura de operación implica que sea una tecnología actualmente cara, por lo que una de las líneas más explotadas es la búsqueda de componentes que permitan trabajar a temperaturas más bajas (IT-SOFCs, del inglés intermediate temperature SOFCs). Una nueva vía interesante puede ser la de investigar materiales que puedan funcionar tanto de ánodo como cátodo, simultáneamente, dando lugar a diseños de pilas más sencillos, baratos y eficientes (pilas simétricas).

Mientras tanto, todos los días aparecen un sinfín de trabajos de investigación en los que se dan a conocer nuevos materiales y métodos para su caracterización, que poco a poco hacen que la comercialización de las pilas SOFC para la generación limpia y eficiente de energía esté cada vez más próxima.

Referencias

- [1] a) C. F. Schönbein, *Philos. Mag. Ser. 3*, **1839**, 14, 43–45; b) W. R. Grove, *Philos. Mag. Ser. 3*, **1839**, 14, 127–130; c) W. R. Grove, *Philos. Mag. Ser. 3*, **1842**, 21, 417–420.
- [2] E. Baur and H. Preis, *Z. Elektrochem.* **1937**, 43, 727–732.
- [3] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martinez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. N nuez Coello, B. Ballesteros Pérez, P. Gómez-Romero, P. N nuez, *An. Quim.* **2006**, 102(3), 22–30.
- [4] N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, **1995**.

II. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)

- [5] K. C. Wincewicz and J. S. Cooper, *J. Power Sources* **2005**, *140*, 280–296.
- [6] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. N nez, B. Ballesteros-Pérez, *Pilas de Combustible de  xidos S lidos*, CCPC, en prensa **2006**.
- [7] S. C. Singhal and K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier, Oxford, **2004**.
- [8] a) D. W. Strickler, N. G. Carlson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1964**, *47*, 122–127; b) S. P. S. Badwal, *Solid State Ion.* **1992**, *52*, 23–32; c) O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai and Y. Nakamura, *Solid State Ion.* **1995**, *79*, 137–142; d) S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi and D. Milosevic, *Solid State Ion.* **2000**, *136-137*, 91–99.
- [9] a) H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ion.* **1996**, *83*, 1–16; b) B. C. H. Steele, *High Conductivity Solid State Ionic Conductors*, World Scientific, Singapore, **1989**; c) R. Gerhardt-Anderson and A. S. Nowick, *Solid State Ion.* **1981**, *5*, 547–550; d) J. A. Kilner and R. J. Brook, *Solid State Ion.* **1982**, *6*, 237–252; e) D. Pérez-Coll, P. N nez, J. C. C. Abrantes and J. R. Frade, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1551–1557; f) J. C. C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. N nez and J. R. Frade, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2761–2766; g) D. Pérez-Coll, P. N nez, D. Marrero-López, J. C. C. Abrantes and J. R. Frade, *J. Solid State Electrochem.* **2004**, *8*, 644–649; h) D. Pérez-Coll, Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna, (Tenerife) España, **2005**; i) D. Pérez-Coll, P. N nez, J. R. Frade, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*(3), A478–A483.
- [10] a) T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3801–3803; b) T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *Solid State Ion.* **1995**, *79*, 147–151; c) T. Ishihara, Y. Hiei and Y. Takita, *Solid State Ion.* **1995**, *79*, 371–375; d) T. Ishihara, H. Matsuda, M. Azmin bin Bustam and Y. Takita, *Solid State Ion.* **1996**, *86-88*, 197–201; e) J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales and P. N nez, *Electrochim. Acta* **2006**, DOI:10.1016/j.electacta.2006.09.004.
- [11] a) T. Ibino, K. Mizutani, T. Yajima and H. Iwahara, *Solid State Ion.* **1992**, *57*, 303–306; b) H. Iwahara, T. Yahima, T. Hibino and H. Ushida, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1687–1691; c) H. Iwahara, *Solid State Ion.* **1992**, *52*, 99–104; d) H. Uchida, H. Yoshikawa and H. Iwahara, *Solid State Ion.* **1989**, *34*, 103–110; e) K. D. Kreuer, *Solid State Ion.* **1997**, *97*, 421–427; f) N. Bonanos, K. S. Knight and B. Ellis, *Solid State Ion.* **1995**, *79*, 161–170; g) K. J. de Vries, *Solid State Ion.* **1997**, *100*, 193–200; h) K. D. Kreuer, *Solid State Ion.* **1999**, *125*, 285–302; i) K. D. Kreuer, S. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock and J. Maier, *Solid State Ion.* **2001**, *145*, 295–306.
- [12] a) C. D. Savaniu, J. Canales-Vázquez and J. T. S. Irvine, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 598–604; b) S. Tao and J. T. S. Irvine, *Adv. Mater.* **2006**, *18*(12), 1581–1584.
- [13] a) T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai, *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 244; b) T. Takahashi, T. Esaka, *H. Iwahara J. Appl. Electrochem.* **1977**, *7*, 303; c) A. Watanabe, M. Drache, J. P. Wignacourt, P. Conflat, J. C. Boivin, *Solid State Ion.* **1993**, *67*, 25–28.
- [14] a) P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux and Y. Laligant, *Nature* **2000**, *404*, 856–858; b) D. Marrero López, J. C. Ruiz-Morales, P. N nez, J. C. C. Abrantes, J. R. Frade, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2377–2385; c) D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vázquez, J. C. Ruiz-Morales, John T. S. Irvine, P. N nez, *Solid State Ion.* **2005**, *176*, 1807–1816.
- [15] a) D. Marrero-López, Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna, (Tenerife) España, **2006**; b) D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, P. N nez, J. C. C. Abrantes, J. R. Frade, *J. Solid State Electrochem.* **2004**, *8*, 638–643; c) D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, J. C. Ruiz-Morales, J. T. S. Irvine, P. N nez. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4385–4395.
- [16] a) J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Diaz, Y. Z. Zhen, *Solid State Ion.* **1990**, *44*, 21–31; b) J. E. H. Sansom, D. Richings, P. R. Slater. *Solid State Ion.* **2001**, *139*, 205–210; c) E. J. Abram, D. C. Sinclair, A. R. West, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1978–1979; d) L. León-Reina, E. R. Losilla, M. Martínez-Lara, S. Bruque, M. A. G. Aranda, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1142–1149; e) A. Chesnaud, O. Joubert, M.-T. Caldes, S. Ghosh, Y. Piffard, L. Brohan, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5372–5379; f) M. C. Martín-Sede o, E. R. Losilla, L. León-Reina, S. Bruque, D. Marrero-López, P. N nez, M. A. G. Aranda, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4960–4968.
- [17] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J. Pe a Martínez, J. T. S. Irvine and P. N nez, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 540–542.
- [18] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. B. Mogensen, S. Singhal, J. Vohs, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 17–27.
- [19] a) A. D. Ottolenghi, J. K. Haseman, W. W. Payne, H. L. Falk and H. N. MacFarland, *J. Natl. Cancer Inst.* **1974**, *54*(5), 1165–1172; b) P. J. Haley, G. M. Shopp, J. M. Benson, Y. S. Cheng, D. E. Bice, M. I. Luster, J. K. Dunnick, and C. H. Hobbs, *Fundam. Appl. Toxicol.* **1990**, *15*, 476–487.
- [20] a) R. J. Gorte, H. Kim, and J. M. Vohs, *J. Power Sources* **2002**, *106*, 10–15; b) W-P. Dow, Y-P. Wang and T-J. Huang, *Journal of Catalysis* **1996**, *160*, 155–170; c) M. Labaki, J.-F. Lamonier, S. Siffert, E. A. Zhilinskaya and A. Abouka s, *Kinetics and Catalysis* **2004**, *45*, 227–233.
- [21] a) H. Sasaki, M. Suzuki, S. Ootoshi, A. Kajimura and M. Ippommatsu, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*(1), L12–L13; b) K. Sato, I. Nakamura, T. Uchijima, T. Hayakawa, S. Hamakawa, T. Tsunoda, *Solid State Ion.* **2000**, *136*, 753–756; c) J. Nicole, D. Tsiplakidos, C. Pliangos, X. E. Verykios, C. Comminellis and C. G. Vayenas, *J. Catal.* **2001**, *204*(1), 23–34; d) A. Ringuede, J. A. Labrincha, J. R. Frade, *Solid State Ion.* **2001**, *141*, 549–557; e) A. Ringuede, D. Bronine and J. R. Frade, *Electrochim. Acta* **2002**, *48*(4), 437–442.
- [22] a) J. Liu, B. D. Madsen, Z. Ji, and S. A. Barnett, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*(6), A122–A124; b) S. Tao and John T. S. Irvine, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 320–323.
- [23] a) J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, C. D. Savaniu, D. Marrero-López, W. Zhou and J. T. S. Irvine, *Nature* **2006**, *439*, 568–571; b) J. Canales-Vázquez, J. C. Ruiz-Morales, J. T. S. Irvine and W. Zhou, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1458–A1465; c) J. Canales-Vázquez, S. W. Tao and J. T. S. Irvine, *Solid State Ion.* **2003**, *159*, 159–165; d) A. Ovalle, J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López and J. T. S. Irvine, *Solid State Ion.* **2006**, *117*, 1997–2003.
- [24] Y-H. Huang, R. I. Dass, Z. Xing, J. B. Goodenough, *Science* **2006**, *312*, 254–257.
- [25] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2710–2727.

- [26] a) Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 2656–2661; b) B. C. H. Steele, *Solid State Ion.* **1996**, *86–88*, 1223–1234; c) S. P. Jiang, *Solid State Ion.* **2002**, *146*, 1–22; d) L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi and Y. Takeda, *Solid State Ion.* **2003**, *158*, 55–65; e) S. Carter, A. Selcuk, R. J. Charter, J. Kajda, J. A. Kilner and B. C. H. Steele, *Solid State Ion.* **1992**, *53–56*, 597–605; f) T. Inagaki, K. Miura, H. Yoshida, R. Maric, S. Ohara, X. Zhang, K. Mukai and T. Fukui, *J. Power Sources* **2000**, *86*, 347–351.
- [27] Z. Shao and Sossina M. Halle, *Nature* **2004**, *431*, 170–173.
- [28] a) J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña Martínez, D. Marrero-López and P. N n ez, *Electrochimica Acta* **2006**, *52*(1), 278–284; b) J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, B. Ballesteros, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.T.S. Irvine and P. N n ez, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, (in press).
- [29] a) D. S. Patil, N. Venkatramani, B. C. Mutsuddy and V. K. Rohatgi, *Solid State Ion.* **1992**, *52*, 189–196; b) K. Q. Huang, P. Y. Hou and J. B. Goodenough, *Solid State Ion.* **2000**, *129*, 237–250; c) R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs and C. Wang, *Adv. Materials* **2000**, *12*, 1465–1469.
- [30] J. Will, A. Mittendorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis and L. J. Gauckler, *Solid State Ion.* **2000**, *131*, 79–96.
- [31] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, London, **2002**.
- [32] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, **1987**.
- [33] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, *30*, 2657–2670.
- [34] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair and A.R. West, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 132–138.
- [35] a) J. C. C. Abrantes, J.A. Labrincha, J. R. Frade, *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 955–964; b) J. C. C. Abrantes, J. A. Labrincha, J. R. Frade, *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 965–976; c) D. C. Sinclair, A. R. West, *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*(8), 3850–3856; d) H. Schichlein, A. C. M ller, M. Voigts, A. Kr gel, E. Ivers-Tiff , *J. Appl. Electrochem.*, **2002**, *32*(8), 875; e) J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, John T. S. Irvine and P. N n ez, *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 1299–1318; f) J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, P. N n ez and John T. S. Irvine, *Solid State Ion.* **2005**, *176*, 2011–2022.



17th International Biohydrometallurgy Symposium



2-5 September 2007, Frankfurt/Germany
and Excursion 6-7 September 2007

Call for Papers

<http://www.dechema.de/ibs2007>



TOPICS

The following topics will be featured in the technical programme:

Environmental protection including:

- Mine Water Treatment
- Sulfate and Metal Reduction
- Biosorption
- Bioaccumulation
- Leaching

Remediation processes

Biohydrometallurgy and Environment including:

- Genetics, Biochemistry and Molecularbiology
- Kinetics
- Modelling
- Bioreactor Design
- Biogeochemical Processes
- Microbial Ecology
- Biocorrosion
- Energy Technology