



# BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE Cerámica y Vidrio

[www.elsevier.es/bsecv](http://www.elsevier.es/bsecv)



## Análisis de la estructura perovskita

### **La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Cr<sub>y</sub>Mn<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido**

José Juan Alvarado Flores

Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México

#### INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

##### Historia del artículo:

Recibido el 23 de mayo de 2016

Aceptado el 28 de septiembre de 2016

On-line el 31 de octubre de 2016

##### Palabras clave:

Estructura perovskita

Ánodo

Celda de combustible SOFC

Materiales compuestos y energías alternas

#### R E S U M E N

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son complejos dispositivos que ofrecen grandes ventajas sobre la manera convencional en la que se produce la energía eléctrica. Muchas de estas ventajas giran alrededor del impacto medioambiental y en particular de la eficiencia energética. Sin embargo, el progreso en el campo de estos dispositivos que funcionan a temperaturas elevadas requiere la continua búsqueda de nuevos materiales con avanzadas propiedades, optimización en su fabricación, tecnologías de vanguardia para el procesamiento de sus principales componentes (ánodo-electrólito-cátodo-sellos) y bajos costos de fabricación. En este sentido, el material de estructura perovskita La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Cr<sub>y</sub>Mn<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCM) es eficiente, estable en ambientes redox, tiene bajo costo de fabricación y es óptimo para aplicaciones en celdas SOFC. Sus propiedades se comparan favorablemente con el compuesto Ni/YSZ al utilizar hidrógeno como combustible, y cuando se utiliza metano, se requiere de solo el 3% de humedad para prevenir la formación de carbón, que es mucho menor en comparación a cuando se utiliza en Ni/YSZ (50% de humedad). El material LSCM permite que una celda SOFC funcione a temperaturas intermedias alrededor de 700 °C. En este artículo se hace una breve revisión sobre las excelentes propiedades y potencial que presenta esta perovskita.

© 2016 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

### **Analysis of the perovskite structure La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Cr<sub>y</sub>Mn<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> with potential application as an anode for solid oxide fuel cells**

#### A B S T R A C T

##### Keywords:

Perovskite structure

Anode

Fuel cell SOFC

Composite materials and alternative energies

Solid oxide fuel cells (SOFC) are complex devices that offer great advantages over conventional manner in which electrical energy is produced. Many of these advantages revolve around the environmental impact and particularly energy efficiency. However, progress in the field of these devices operating at high temperatures require the continuous search for new materials with advanced properties, optimization in manufacturing, cutting edge technologies for the processing of its main components (anode-electrolyte-cathode-seal)

and low manufacturing costs. Here, the perovskite structure material  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM) is efficient, stable redox environments, has low manufacturing cost and is optimized for SOFC applications. Its properties compare favorably with the compound Ni/YSZ using hydrogen as a fuel; and when methane is used, it requires only 3% moisture to prevent carbon formation, which is much lower compared to when used Ni/YSZ (50% moisture). The LSCM material allows a SOFC cell operate at intermediate temperatures around 700 °C. This article provides a brief review of the excellent properties and potential presented by this perovskite.

© 2016 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## Introducción

Hoy en día, entre las celdas de combustible que están disponibles en el mercado, las de óxidos sólidos representan una de las tecnologías más prometedoras para la producción de energía limpia a partir de hidrógeno, biomasa y/o biorrefinerías [1]. Los avances en el desarrollo de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) dependen principalmente del tipo y de la estructura de los materiales que la conforman: ánodo (oxidación del combustible), electrolito (conducción iónica), cátodo (reducción de oxígeno), interconectores y sellos.

El níquel, que es un excelente catalizador en la oxidación de hidrógeno y en el reformado de metano con vapor durante el funcionamiento de una celda SOFC, se ha utilizado por mucho tiempo junto a cermetes como la zirconia estabilizada con ítrio (YSZ) (30% Ni-YSZ) [2]. Su mayor desventaja es que provoca el cracking (desintegración) catalítico del hidrocarburo, promoviendo la formación de carbono [3] (deshidrogenación) a partir de hidrocarburos en condiciones de reducción. Este mecanismo involucra quimisorción de carbón sobre la superficie del níquel, disolución del carbón en el bulk de níquel, así como grafito de carbono proveniente de alguna partícula de níquel sobresaturada de carbón [4]. Considerando lo anterior, y a menos de que exista una cantidad suficiente de vapor de agua presente para eliminar el carbón formado en la superficie del níquel a una velocidad lo suficientemente rápida, el ánodo puede ser destruido en su totalidad, y a pesar de que frecuentemente se utilizan diversos cálculos termogravimétricos con software avanzado para predecir las condiciones en las que se tendría la formación de carbón, este se puede formar aun cuando no ha sido predicho termodinámicamente [5].

A fin de superar los problemas y limitaciones del ánodo más común (Ni-YSZ), la mayoría de las investigaciones actuales se han enfocado en desarrollar materiales que sean catalíticamente activos para la oxidación de metano u otro tipo de hidrocarburo, así como permanecer lo más inactivo posible en las reacciones del cracking que pueden propiciar depósitos de carbón. Tal desarrollo se rige por varios factores, destacando el mejorar el rendimiento de la celda para reducir la resistencia del electrodo y el aumentar el tiempo de vida de los ánodos a temperatura intermedia entre 600-800 °C [6]. Un aspecto importante a considerar en el rendimiento de una celda SOFC es el envenenamiento del ánodo por azufre, que es uno de los motivos principales para incursionar en el desarrollo de nuevos materiales. En la actualidad se han realizado varios intentos para mejorar el rendimiento, centrando su desarrollo en varias clases de materiales que incluyen espinelas [7,8],

perovskitas [9-12], bronces de tungsteno [13] y fluoritas [14,15].

Las perovskitas ( $\text{ABX}_3$ ) son uno de los mejores materiales para optimizar tanto el transporte iónico-electrónico como las propiedades catalíticas del ánodo en una celda SOFC. Presentan una amplia gama de propiedades: aceptable compatibilidad química y térmica con los componentes adyacentes a la celda, son excelentes catalizadores [16], son materiales magnéticos y eléctricos [17,18] y tienen buena estabilidad estructural y dimensional en ciclos redox. Debido a su alto potencial en la disposición de oxígeno, presentan baja actividad al cracking de hidrocarburos, así como mayor resistencia a las impurezas (azufre) presentes en el combustible. A pesar de que la conductividad electrónica de estos óxidos es menor que la del cermet Ni-YSZ, es plausible su uso como colector de corriente (capa delgada) debido a que requiere un valor mínimo de conductividad ( $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), además de mantener al mínimo las pérdidas eléctricas por debajo de  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

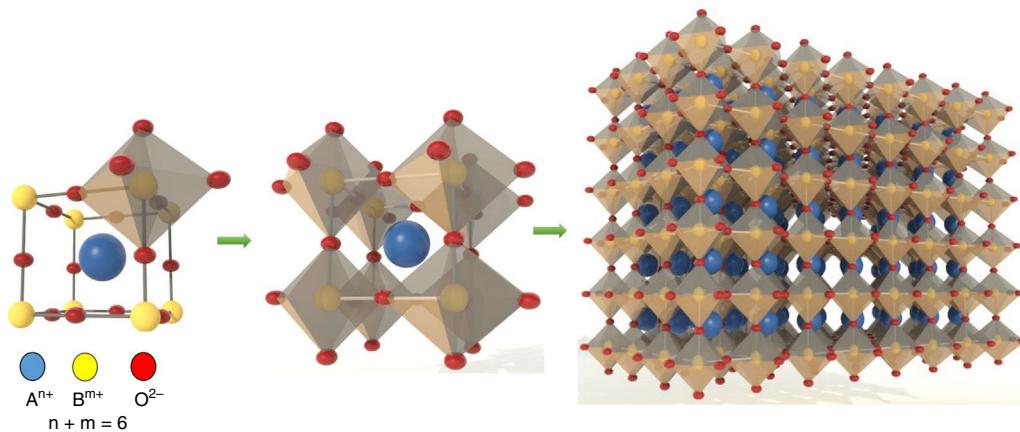
Recientemente se ha reportado un enfoque particularmente exitoso con 2 ocupaciones en el sitio B de la estructura perovskita basado en manganitas de cromo-lantano [19]. Su éxito proviene de las excelentes propiedades de la manganita de lantano en la catálisis de la oxidación junto con la estabilidad y la conductividad de la cromita. Dentro de las perovskitas con mayor potencial anódico y que han sido objeto de estudio de diversos investigadores en los últimos años está el material  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM), que debido a la introducción de elementos de transición como el manganeso (Mn) en el sitio B presenta baja resistencia de polarización y alta estabilidad en contacto con hidrocarburos [20], por ejemplo en el reformado de metano, mejorando así las propiedades catalíticas del sistema [3]. La perovskita LSCM es relativamente estable bajo condiciones redox, condiciones cíclicas con pequeños cambios de volumen, física y químicamente compatible con materiales interconectores como el compuesto  $\text{LaCrO}_3$  [21]. En este sentido, el presente estudio mostrará las características y las propiedades de la perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ .

## Generalidades de la estructura perovskita

El mineral perovskita fue descubierto en 1839 en los montes Urales de Rusia por el mineralogista y químico alemán Gustav Rose. Fue nombrado en honor al dignatario, mineralogista y oficial militar ruso Lev Alexeievich Perovski. En la naturaleza existen solo unos pocos compuestos perovskita [22] (tabla 2). En la ciencia de los materiales avanzados, la estructura

**Tabla 1 – Propiedades y aplicaciones de perovskitas**

Propiedad	Aplicación	Material
Conductividad protónica	Electrólito SOFC	BaCeO <sub>3</sub> , SrCeO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub>
Conductividad iónica	Electrólito sólido Sensor de hidrógeno	(La, Sr)(Ga, Mg)O <sub>3-δ</sub>
Conductividad mixta	Producción/extracción de H <sub>2</sub> Electrodo para SOFC Transductor piezoelectrónico	La(Sr, Cr, Ca)MnO <sub>3-δ</sub> , LaCoO <sub>3</sub> (La, Sr)(Co, Fe)O <sub>3-δ</sub> BaTiO <sub>3</sub> , Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub> Pb(Mg, Nb)O <sub>3</sub>
Catalítica	Catálisis	LaFeO <sub>3</sub> , La(Ce, Co)O <sub>3</sub>
Eléctrica/dieléctrica	Capacitor de multicapa Resonador dieléctrico	BaTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub>
Ferroeléctrico/piezoelectrónico	Resistor de película delgada Termistor, actuador	
Magnética	Resistor de película delgada Memoria magnética	GdFeO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub>
Óptica	Ferromagnetismo Modulador electro-óptico	(Pb, La)(Zr, Ti)O <sub>3</sub> YAlO <sub>3</sub> , KNbO <sub>3</sub>
Superconductividad	Láser Superconductor	Ba(Pb, Bi)O <sub>3</sub> , BaKBiO <sub>3</sub> YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>

**Figura 1 – Estructura cúbica de la perovskita.****Tabla 2 – Compuestos tipo perovskita en la naturaleza**

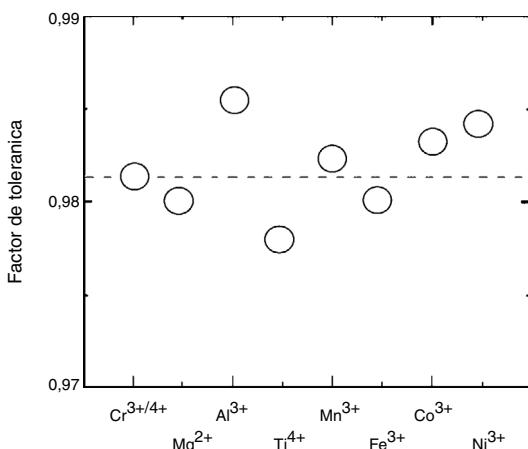
Tipo	Fórmula general	Lugar de origen
Latrapita	Ca(Fe,Nb)O <sub>3</sub>	Oka, Quebec, Canadá
Loparita	(Na,Ce)TiO <sub>3</sub>	Khibiny, Península de Kola, Rusia
Luesita	NaNbO <sub>3</sub>	Lueshe, República Democrática del Congo
Macedonita	PbTiO <sub>3</sub>	Crni Kamen, Macedonia
Perovskita	CaTiO <sub>3</sub>	Distrito Zlatoust, Montes Urales, Rusia
Tausonita	SrTiO <sub>3</sub>	Complejo de Murun, Yakutia, Rusia

perovskita es una de las mejores que existen; sin embargo, también presentan algunas desventajas (tabla 3). La estructura de la perovskita (fig. 1) puede ser muy complicada debido a la inclinación que presentan los octaedros y el ordenamiento de los elementos de los sitios A y B [23,24]. Cristalográficamente pertenece a la familia ternaria y su fórmula general es ABX<sub>3</sub> [25,26]. Está constituida a partir de un denso

empaquetamiento de aniones X (preferencialmente oxígeno) con 2 tipos de sitios: uno con coordinación 6 y otro con coordinación 8 o 12. Los sitios hexagonales pueden albergar pequeños cationes de uno, 2, 3, 4, 5 o 6 estados de oxidación, mientras que en los sitios con la coordinación 6 o 12 se pueden localizar cationes de mayor tamaño de una, 2 o 3 valencias. Los compuestos resultantes de estructura perovskita poseen elevada estabilidad (factor de Goldschmidt [27] =  $0,77 \leq t \leq 1,00$  [28]), manteniendo sin cambios la estructura básica; además, las valencias, la estequiometría y las vacancias pueden variar ampliamente (fig. 2). Tienen una amplia gama de fórmulas químicas, propiedades y aplicaciones (tabla 1). En la coordinación octaédrica cúbica cada catión A está rodeado de 12 aniones X, y cada catión B está rodeado por 6 aniones X (fig. 1) [29]. Cada anión X está rodeado por 2 cationes del sitio B y 4 del sitio A. Los cationes más grandes A y los oxígenos forman una red cúbica de cara centrada (FCC). Los cationes más chicos, B, ocupan los sitios octaédricos en la red FCC y solo están rodeados por iones X. Los cationes B ocupan las esquinas que se comparten con los octaedros y están compartidos con las

**Tabla 3 – Ventajas y desventajas de varios óxidos de estructura perovskita**

Perovskitas	Iónica/electrónica/mixta	Ventajas	Desventajas
Cromitas	Predominantemente electrónicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estabilidad alta (<math>0,21 \cdot 10^{-22}</math> atm a <math>1.000^{\circ}\text{C}</math>)</li> <li>• Conductividad electrónica aceptable (<math>0,6\text{-}1,0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}</math> a <math>1.000^{\circ}\text{C}</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja densidad (&lt;60%) y conductividad iónica</li> </ul>
Ferritas	Mixta iónica-electrónica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muestran alta conductividad iónica (<math>0,05 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}</math> a <math>900^{\circ}\text{C}</math>) y electrónica (<math>100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}</math> a <math>1.000^{\circ}\text{C}</math>)</li> <li>• Alta actividad para la reducción de oxígeno con flujo de oxígeno (<math>1,8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coeficiente de expansión térmico alto (<math>23,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}</math> para <math>T &gt; 600^{\circ}\text{C}</math>)</li> <li>• Se descompone en <math>\text{La}_2\text{O}_3</math> y Fe en atmósfera reductora (<math>\leq 10^{-17}</math> atm) a <math>1.000^{\circ}\text{C}</math></li> <li>• Las ferritas son más propensas a la distorsión de la red debido a la posibilidad de una desproporción de Fe debido al cambio del estado de valencia (<math>\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{4+}</math>)</li> </ul>
Manganitas	Predominantemente electrónicas	Alta conductividad eléctrica ( $83 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $800^{\circ}\text{C}$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se descompone en <math>\text{La}_2\text{O}_3</math> y <math>\text{MnO}</math> en atmósfera reductora (<math>\leq 10^{-15}</math> atm) a <math>1.000^{\circ}\text{C}</math></li> <li>• Baja conductividad iónica (<math>1,10 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}</math> a <math>900^{\circ}\text{C}</math>)</li> </ul>
Niquelitas	Predominantemente electrónicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conductividad eléctrica aceptable (<math>10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}</math> a <math>800^{\circ}\text{C}</math>)</li> <li>• Alta actividad para la reducción de oxígeno con flujo de oxígeno (<math>1,6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No es estable y se descompone el <math>\text{La}_2\text{NiO}_4</math> y <math>\text{NiO}</math> en atmósfera reductora (<math>&lt; 10^{-0,6}</math> atm) a <math>1.000^{\circ}\text{C}</math></li> <li>• Se presenta Ni metálico cuando se realiza un fuerte dopado (50%)</li> </ul>
Cobaltitas	Mixta iónica-electrónica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta actividad para la reducción de oxígeno con flujo de oxígeno (<math>0,3\text{-}3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}</math>).</li> <li>• Alta conductividad eléctrica (<math>103 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}</math> a <math>1.000^{\circ}\text{C}</math>) y conductividad iónica <math>10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}</math> a <math>900^{\circ}\text{C}</math> y densidad (<math>\geq 90\%</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coeficiente de expansión térmica elevado (<math>20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}</math>)</li> <li>• Se descompone en <math>\text{La}_2\text{CoO}_4</math> y <math>\text{CoO}</math> en atmósfera reductora a <math>1.000^{\circ}\text{C}</math>.</li> <li>• Similar a las ferritas, las cobaltitas son más propensas a la distorsión de la red debido a la posibilidad de una desproporción de Co que se presenta a partir del cambio del estado de valencia (<math>\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{4+}</math>)</li> </ul>



**Figura 2 – Factor de tolerancia de la perovskita  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  vs dopantes en el sitio B (M=Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) [80].**

caras de los dodecaedros que rodean los cationes A. Los cationes A y B están separados uno del otro por iones X. Debido a su capacidad para acomodar una gran cantidad estequiométrica de vacancias de oxígeno [3], a su estabilidad y a su carácter mixto iónico-electrónico (cromitas, manganitas y titanatos) [30-33] permiten el dopado de varios iones con diferentes estados de oxidación, mejorando su conductividad y su actividad catalítica, y en este sentido es que han adquirido gran

importancia para utilizarse en tecnologías de celdas SOFC [34,35].

### Perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$

El óptimo desarrollo de materiales de estructura perovskita [36,37] con potencial aplicación en celdas SOFC ha llevado a una intensa investigación de nuevos materiales conductores libres de níquel o en cantidades muy reducidas y que, además, sean resistentes al azufre. En este sentido se destacan los compuestos:  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  (LST;  $x=0,3\text{-}0,4$ ) [38,39], itria dopada con  $\text{SrTiO}_3$  [40],  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  (LSV;  $x=0,5$ ) [41,42],  $\text{Ce}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Vo}_x$  ( $x=3, 4$ ) y sus variaciones en el dopaje [43,44], pirocloros  $\text{Gd}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$  ( $x=0,6$ ) [45], estructuras tipo  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$  (LSCM;  $x=0,25, y=0,5$ ) [19], e incluso materiales con estructura de doble perovskita como  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{2-x}\text{MoO}_6$  (SMMO;  $x=1$ ) [46,47] y  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{4/3}\text{Mo}_{2/3}\text{O}_6$  [48].

De los materiales antes mencionados, el compuesto  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$  (LSCM), con sus diversas variaciones en el dopaje ( $x, y$ ), ha demostrado un importante avance en investigación y desarrollo de perovskitas basadas en manganitas, por ejemplo, donde el Mn en la manganita de lantano se reemplaza por Cr [49]. A baja presión parcial de oxígeno, la reducción del Mn produce vacancias, generando conductividad iónica. Y dado que el Cr presenta una coordinación hexagonal con deficiencia de oxígeno [50], la

introducción de cationes con bajo número de coordinación como el Mn puede mejorar la actividad catalítica aumentando la conductividad iónica [3]. Además, la adición de estroncio mejora la estabilidad en ambientes reductores y disminuye la resistencia de polarización [51]. Por ejemplo, el óxido  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  es un material anódico eficiente y estable en ambientes redox, óptimo para aplicaciones en celdas SOFC, y además muestra un rendimiento electroquímico comparable al compuesto Ni-YSZ [19,49,50,52-54]. Es importante mencionar que, al aumentar el contenido de Sr en la perovskita LSCM, la conductividad eléctrica también lo hace debido a la formación de portadores de carga y a la conversión  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  [20]. Sin embargo, el aumento del Sr también incrementa la reactividad química cuando se utiliza esta perovskita con electrólitos base zirconia, y en algunos casos puede resultar la formación de fases resistentes, por ejemplo, el compuesto  $\text{SrZrO}_3$ , que se produce debido a la reacción química con el electrólito en alta temperatura ( $T > 1.200^\circ\text{C}$ ) [55].

La perovskita LSCM es estable en diferentes atmósferas (combustible-aire); sin embargo, puede presentarse un cambio de volumen alrededor del 1%, y en una atmósfera altamente reductora su conductividad electrónica se reduce bastante ( $\sim 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). De acuerdo a estudios de catálisis, se ha demostrado que el material LSCM presenta buen rendimiento electroquímico en metano ( $\text{CH}_4$ ) humidificado, sin necesidad de utilizar exceso de vapor [56]. Cuando se utiliza  $\text{CH}_4$ , se requiere solo el 3% de humedad para prevenir la formación de carbón, que es mucho menos comparado con el material Ni/YSZ, que requiere cerca del 50% de humedad [52].

Debido a su estabilidad en contacto con aire y/o combustible, la perovskita LSCM se ha empleado como electrodo en celdas SOFC de diseño simétrico, abriendo la posibilidad de desarrollar una celda de combustible reversible [57]. Para compensar la falta de actividad catalítica de este material puede emplearse la adición de un conductor iónico como YSZ, GDC o YSZ/CGO en la conformación del ánodo. Esta alternativa mejora enormemente la unión del material LSCM con el electrólito, reduciendo al mismo tiempo la resistencia a la polarización del electrodo y mejorando la actividad catalítica para la oxidación del combustible [58]. La sustitución con cerio (Ce) es otra alternativa que se ha utilizado para mejorar su conductividad. Tal es el caso del cermet  $\text{Ce}_x\text{La}_{0.75-x}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{CeLSCM}$ ,  $x = 0, 0,10, 0,25, 0,375$ ) [59], donde se observó que para un valor de  $x=0$  y  $y=0,375$  se tiene un aumento de conductividad de 18,3 a  $35,4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, a  $900^\circ\text{C}$ . Cabe destacar que ambos compuestos LSCM y CeLSCM fueron estables en condición de operación como ánodos en una SOFC y demostraron un comportamiento de conductividad tipo p (semiconductor) en una atmósfera de argón e hidrógeno. Esta conductividad fue disminuyendo con la presión parcial de oxígeno. En atmósfera de argón, el material aumenta su conductividad eléctrica proporcionalmente con el contenido de Ce hasta un valor de  $35 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $900^\circ\text{C}$ . Sin embargo, en hidrógeno se obtuvo solo  $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $900^\circ\text{C}$  independientemente de la cantidad de cerio incluida. Cabe señalar que cuanto más alto fue el contenido de cerio, menor fue la resistencia a la polarización y mayor la densidad de corriente anódica.

Recientemente se han realizado otros intentos para mejorar la conductividad eléctrica de la perovskita LSCM a partir de la adición de una fase eléctricamente conductora, por ejemplo, de CuNi, solo Cu o solo Ni. Tal es el caso del material  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}-\text{xCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$  (LSCM + XCuNi) [60], donde se reportó una alta estabilidad en condiciones reductoras para la perovskita LSCM, independientemente de la cantidad de Cu-Ni. Sin embargo, y de acuerdo a las pruebas de conductividad eléctrica, el material LSCM + XCuNi presentó comportamiento metálico para las muestras de 45-75% de XCuNi, y solo los ánodos con 25 y 35% fueron aceptables para utilizarse en una celda SOFC debido a su comportamiento de semiconductor. Respecto a las adiciones con níquel solamente, se investigaron una serie de ánodos tipo  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}-25-75\%\text{Ni}$  [61]. En este caso, todas las muestras mostraron un comportamiento semiconductor; sin embargo, al incrementar la temperatura de operación hasta  $1.050^\circ\text{C}$  en atmósfera de hidrógeno, el material presentó una rotura simétrica originando otra fase no deseada, y solo la muestra con 25% de Ni mostró un comportamiento semiconductor. Se determinó que, de acuerdo a la compatibilidad con materiales para una celda SOFC y su comportamiento a  $800^\circ\text{C}$ , solo las muestras con 35 y 45% de Ni serían las más aceptables. Recientemente se han realizado otros esfuerzos para mejorar la conductividad de este material, realizando experimentos a través de la variación en el dopaje para  $x=0,8, y=0,5$  en la perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$  adicionando una fase de cobre de 25-45% en peso ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta} + 25-45\%\text{Cu}$ ) [62]. De acuerdo a los resultados, se concluyó que las muestras con 25 y 35% de cobre fueron los mejores ánodos para ser utilizados en una celda SOFC a  $800^\circ\text{C}$ .

La perovskita de composición  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , similar a los interconectores de una SOFC, se ha utilizado debido a su estabilidad y conductividad electrónica en altas temperaturas, así como en un amplio rango de composiciones de gas. Los autores indican que el estroncio (Sr) se combinó con la cromita de lantano ( $\text{LaCrO}_3$ ) para asegurar la compatibilidad del coeficiente de expansión térmica e incrementar la conductividad electrónica [63]. El Mn se agregó para mejorar la sinterización. Es bien conocido el uso del material  $\text{LaCrO}_3$  como ánodo en una celda SOFC; sin embargo, se presentan elevadas resistencias de polarización y, por lo tanto, densidades de potencia relativamente bajas debido a su capacidad de catálisis en las reacciones electroquímicas del ánodo. Para superar este gran inconveniente, los investigadores han realizado algunas modificaciones, por ejemplo, combinar la perovskita  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  con una fase conductora iónica tipo  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC), lo cual puede mejorar la adherencia con electrólitos GDC, y sobre todo aumenta el rendimiento electroquímico debido al aumento de la densidad en la triple frontera de fase. Adicionalmente también se ha incluido una pequeña cantidad de níquel de aproximadamente 5% en peso para obtener el compuesto LSCM-GDC-Ni, demostrándose buena estabilidad, pero una conductividad relativamente baja de  $\sim 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Otros elementos que los investigadores han considerado para ánodos en celdas SOFC en adición a la perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$  alterna al Mn y al Ni son el hierro (Fe) y el cobalto (Co). Estas perovskitas se han sintetizado a partir del método sol-gel de acuerdo a la conformación

$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) [64] con el fin de utilizarse como ánodos en un sistema SOFC y en atmósfera de  $\text{CO}/\text{CO}_2:\text{O}_2$ . La comparación de todas las perovskitas se realizó a 900 y 1.000 °C. En ambas temperaturas la variación del rendimiento se registró de acuerdo a la siguiente secuencia y en base a la sustitución del catión del sitio B:  $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$ . Estos resultados indicaron que la perovskita  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$  mostró una densidad de corriente de 8,4 y 16 mA cm<sup>-2</sup> así como una densidad de potencia de 1,4 a 2,4 mW·cm<sup>-2</sup> a 900 y 1.000 °C, respectivamente, que puede considerarse aceptable para utilizarse en una SOFC. Sin embargo, los resultados indicaron valores más altos en densidad de corriente y de potencia para al material  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  de 14 y 24 mA·cm<sup>-2</sup> así como de 2,6 y 4 mW·cm<sup>-2</sup>, respectivamente, en ambas temperaturas. Claramente se observa que la actividad catalítica de las perovskitas aumenta cuando la conductividad del ion involucrado es mayor [65]. Cabe resaltar que el dopado del sitio B de las cromitas de lantano-estroncio con metales de transición origina vacancias de oxígeno y por lo tanto mejora la actividad electrocatalítica del monóxido de carbono (CO) utilizado, y como se comentó anteriormente se tiene un efecto benéfico adicional al realizar tal sustitución en la perovskita para el reformado con metano, así como para la oxidación de CO.

En este contexto se ha sintetizado la perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (LSCM;  $x=0.25$ ) como posible ánodo en celdas SOFC, demostrado ser estable en atmósferas reductoras, además de mostrar baja resistencia de polarización [48,50]. Cabe recordar que las cromitas-manganitas de lantano dopadas con estroncio no catalizan la deposición de carbón y permiten el reformado de metano sin exceso de vapor [66]. Actualmente se han reportado varios estudios relacionados al rendimiento de estos materiales en celdas SOFC y la influencia que representan el Cr y el Mn en la composición [19,58].

Sin embargo, los estudios referidos a la influencia del contenido de Sr [20], deterioro térmico y optimización microestructural de la perovskita pueden contribuir fuertemente al conocimiento de esta perovskita para aplicaciones en celdas SOFC. En este sentido, se han realizado investigaciones evaluando el comportamiento del material  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  de acuerdo al contenido de Sr en el rango de  $0.3 \leq x \leq 0.5$  [55] en conjunto con electrolitos base zirconia, analizando su estabilidad durante diferentes ciclos redox, obteniendo su resistividad eléctrica en diferentes atmósferas. Los principales resultados mostraron que en la composición con  $x=0.5$  ( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ) fue donde se observó la mayor conductividad eléctrica sin tener la presencia de alguna reacción con el material YSZ. Además, esta composición exhibe un comportamiento estable durante ciclos de oxidación y reducción entre la temperatura ambiente y la temperatura de operación de la SOFC. De acuerdo al análisis de difracción de rayos X (XRD), se observó un aumento directamente proporcional respecto al parámetro de red  $a$  de la estructura cristalina de la perovskita con la concentración de Sr, mientras que el parámetro  $c$  no tuvo cambios significativos. Lo anterior puede asociarse al tamaño del radio iónico de ciertos cationes como el  $\text{Mn}^{4+}$  (0,53 Å) que son más pequeños comparados con  $\text{Mn}^{3+}$  (0,645 Å), así como con el enlace Mn-O, lo cual compensa la sustitución

de los cationes de  $\text{Sr}^{2+}$  (1,44 Å) por los cationes de  $\text{La}^{3+}$  (1,36 Å). Los resultados del análisis de conductividad eléctrica revelaron un comportamiento de activación térmica al aumentar el contenido de estroncio debido a la formación de los portadores de carga, lo cual está relacionado a la oxidación de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  [20]. Sin embargo, y de acuerdo al análisis de XRD, cuando aumenta el Sr, también la reactividad química con el electrolito base zirconia. De manera similar a los cátodos tipo LSM, una sustitución de Sr en la perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  mayor a  $x=0.3$  puede resultar en una fase altamente resistiva tipo  $\text{SrZrO}_3$ . En este mismo análisis y con un valor de  $x=0.3$ , luego de una reducción a 1.000 °C en  $\text{H}_2$  por 5 h, los autores reportaron fases que correspondían a los compuestos  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{MnO}_4$  como resultado de la sustitución de estroncio en la perovskita  $\text{LaMnO}_3$ . De acuerdo a estos resultados, y a pesar de las buenas propiedades eléctricas que trae consigo hacer el dopaje con estroncio en la perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , puede observarse que es necesario optimizar la microestructura de la perovskita con el fin de mejorar sus propiedades y poder ser utilizada en una celda SOFC.

Un aspecto interesante en los materiales de óxidos mixtos de estructura perovskita es su capacidad a tolerar el envenenamiento por azufre en ciertas concentraciones. Se ha reportado que la estructura perovskita  $\text{ABO}_3$  es menos reactiva en ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) que los ánodos base níquel [38]. Debido a su estequiometría y a la capacidad de la perovskita para generar vacancias, se logra el dopado de varios iones con diferentes estados de oxidación, ya sea para mejorar la conductividad y la actividad catalítica de compuestos cerámicos resistentes al azufre o aumentar la estabilidad del sistema, logrando un prometedor rendimiento electroquímico. Como ejemplo de ello, se puede mencionar la perovskita  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$  (LSCM,  $y=0.4, 0.5, 0.6$ ) como ánodo para celdas SOFC en contacto con atmósfera de hidrógeno puro y  $\text{H}_2\text{S}$  [19]. Se observó que, luego de exponer el material LSCM en una solución de (10%)  $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ , algunas fases secundarias (impuras) se presentaron. La cantidad de estas fases tipo  $\text{MnS}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  y  $\alpha\text{-MnOS}$ , disminuyeron con el contenido de Cr. Sin embargo, los resultados también indican que la tolerancia al azufre se reduce al aumentar que contenido de Mn. De acuerdo a los autores, un 20% de Mn aumentó al doble la pérdida de tensión en el ánodo en  $\text{H}_2$  con 1.000 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ . De esta perovskita también se reportó que la composición  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  se degradó rápidamente después de ser expuesta en circuito abierto por 16 h debido a las fases secundarias mencionadas. Aunque estas pruebas se han realizado en condiciones severas, otros autores han comentado que incluso con 100 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  se tiene baja tolerancia al azufre cuando los niveles de dopaje respecto al Mn son bajos [38]. Se considera que esta baja tolerancia al azufre puede ser debida a la falta de estabilidad de la manganita de lantano dopada con estroncio (LSM) en un ambiente reductor. Otros estudios han tratado de explicar el papel que tiene la red de oxígeno en la desactivación de la catálisis del ánodo tipo  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y el ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [67], mostrando nuevamente la generación de las fases  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  y  $\text{MnOS}$  después del tratamiento en  $\text{H}_2\text{S}$ . En base al análisis para la región de oxígeno ( $\text{O}_{1s}$ ), se propone que la red de oxígeno no solo contribuye a la completa oxidación en la superficie, sino también en el cuerpo (bulk) de la perovskita. También se menciona que la pre-reducción del

ánodo  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  en  $\text{H}_2$  puede reducir el envenenamiento por azufre, debido a que el hidrógeno consume previamente parte de la cantidad de oxígeno en la red; sin embargo, puede afectarse el rendimiento eléctrico del ánodo. Por lo tanto, y como se ha mencionado anteriormente, es necesaria la optimización en la microestructura de ánodos tolerantes al azufre que puedan tener alto rendimiento electroquímico en una celda SOFC. A la fecha, se han examinado diversas perovskitas para aplicarse como ánodos resistentes al azufre [47,68–70]. Sin embargo, se han reportado muy pocas perovskitas que muestren tanto tolerancia al azufre como actividad catalítica en la oxidación de  $\text{H}_2$ , equivalente a materiales de cerio dopados con níquel, o  $\text{YSZ}/\text{Ni}$ . Algo muy importante de mencionar es que existe limitada investigación acerca de los mecanismos respecto a la resistencia de los materiales en contacto con azufre para celdas SOFC.

#### *Transformaciones de fase perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$*

Para permitir un óptimo desempeño en la interface electrólito/ánodo es muy importante conocer las posibles transformaciones y/o transiciones de fase en la perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM) a elevadas temperaturas. Tales transiciones pueden ser de primer y segundo orden. La transición de fase de primer orden mediante un abrupto cambio de volumen puede causar la deslaminación en la interface ánodo/electrólito. En este sentido, y a partir de diversos análisis por XRD, se ha determinado que la perovskita LSCM presenta una estructura romboedral a temperatura ambiente. Sin embargo, después de que se reduce en 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  a 900 °C por 120 h, se transforma a una estructura cúbica [53]. Cabe mencionar que, debido a la elevada cantidad de vacancias de oxígeno, la estructura perovskita (LSCM) en su forma  $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  se descompone en las fases  $(\text{LaSr})_2\text{MnO}_4$  y  $\text{MnO}$  en atmósfera reductora ( $10^{-20}$  atm) a 900 °C [71].

Se han realizado grandes aportaciones de estudios realizados en perovskitas con deficiencia en los sitios A y B. Por ejemplo, la perovskita con deficiencia en el sitio A ( $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{MnO}_3$ ) puede reducir la resistencia de la interface y las pérdidas del sobrepotencial de una SOFC, en comparación al material estequiométrico ( $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{1.0}\text{MnO}_3$  [72]. Se piensa que el bajo rendimiento de este último se debe a la formación de compuestos resitivos como  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{SrZrO}_3$  entre las fases LSM y YSZ en el electrodo y en la interface electrodo/electrólito [72,73]. Frecuentemente se utiliza la deficiencia en el sitio A para aumentar el rango de estabilidad en la perovskita reduciendo la temperatura de sinterizado permitiendo así el co-sinterizado [74]. En general, diversos experimentos han demostrado que la estructura perovskita puede experimentar varias transiciones de fase en altas temperaturas, tal como se ha observado en los compuestos  $\text{BaCeO}_3$  [75],  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [76] y  $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) [77].

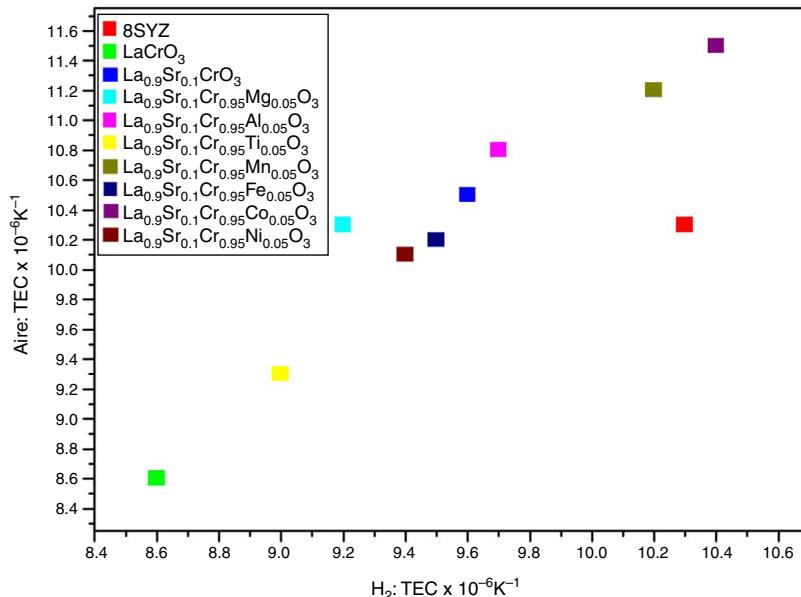
De acuerdo a lo anterior y con el objetivo de mejorar la estabilidad frente a la reacción de la interface, se ha investigado *in situ* la estructura y evolución de fase en la perovskita de composición nominal ( $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (LSCM), con deficiencia en el sitio A en alta temperatura mediante un estudio de difracción de neutrones [78]. En este estudio, a partir de un análisis Rietveld se observó que a 1.000 °C se

forma hasta en un 85,5% la fase cúbica. La transición romboedral a cúbica ( $\text{R}\bar{3}\rightarrow\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) se completó aproximadamente a 1.100 °C. A la fecha, la razón para tal transformación de fase no es muy conocida aún, pero puede explicarse usando el factor de tolerancia (fig. 2). Un ejemplo de ello es el análisis del ánodo  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Al}$ ) [79]. Sin embargo, también puede ser debido a los diferentes estados de valencia del Mn (+2, +3 y +4). Esto permitiría formar vacancias de oxígeno para compensar la carga y puede resultar en una menor distorsión de la red en alta temperatura. Los autores observaron una relación casi lineal entre la temperatura y la fracción cúbica formada, lo cual indica que muy probablemente se logró el equilibrio termodinámico para la transición de fase, dado que es poco probable que sea lineal si se encuentra bajo control cinético. Lo anterior se confirmó mediante XRD a 800 °C por períodos de 5 h sin observar un cambio en las posiciones e intensidades de los picos. Se observó que la fase cúbica fue dominante tanto en aire como en atmósfera reductora a 900 °C en 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , lo cual es benéfico para minimizar el efecto de las tensiones en ambientes redox. Se atribuye al cambio de fase un cambio significativo de conductividad en aire e hidrógeno, lo cual fue consistente con la prueba de dilatometría. Un detalle interesante es, de acuerdo al refinamiento cristalino realizado, que las 2 fases (romboédrica y cúbica) coexisten en un rango entre 500 y 1.100 °C. Cabe resaltar que a diferencia de esta perovskita (LSCM) que puede coexistir en un rango de 600 °C, algunas transformaciones no son tan fáciles de detectar, como la perovskita  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , donde la transición de fase  $\text{R}\bar{3}\rightarrow\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  es directa en alta temperatura [76].

#### *Expansión térmica de la perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$*

Generalmente, los materiales de estructura perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  aplicados en una celda SOFC están en contacto con diversos materiales como YSZ, ScSZ o GDC en forma de capas de estructura fluorita adyacentes a los componentes [80]. La falta de compatibilidad con el valor en expansión térmica o coeficiente de expansión térmico (TEC) en estas estructuras puede conducir a estrés térmico [81], pudiéndose desarrollar grietas y deformaciones en las intercapas de los materiales y componentes adyacentes, lo que puede conducir a una fuga de gas y fallo mecánico, así como cambios de temperatura al inicio y al final del funcionamiento.

En ciertas perovskitas es posible la presencia de un alto valor del TEC, el cual está relacionado al cambio en el estado de valencia del dopante en el sitio B, radio iónico y/o spin [82]. Además, la conductividad iónica y el TEC aumentan al reducir las diferencias iónicas entre los enlaces A-O y B-O [83,84]. Por ejemplo, el alto valor del TEC en el material  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  se debe al cambio en los estados de valencia entre  $\text{Mn}^{4+}$  (0,067 nm),  $\text{Mn}^{3+}$  (0,078 nm, spin elevado) e y iones de  $\text{Mn}^{2+}$  (spin bajo, 0,081 nm), lo cual conduce al aumento en el promedio del radio iónico del catión en el sitio B en alta temperatura [82]. Como ejemplo de la variación del TEC, la figura 3 muestra la perovskita  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $0\leq x\leq 0.1$ ;  $\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) en contacto con el material 8YSZ en aire e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) [82,85]. Se ha reportado que el promedio del TEC de la perovskita ( $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  es de  $9.3\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  en aire, que es cercano al compuesto YSZ ( $10.3\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) en un rango



**Figura 3 – Valores del TEC de las perovskitas  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni}; 0 = x = 0.1$  de 150 a 1000 °C en atmósfera de aire e hidrógeno [86].**

de temperatura de 60-950 °C [50]. Otro estudio sobre el material  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  mostró un TEC lineal de  $12.7 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$  y de  $11.7 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$  en atmósfera oxidativa ( $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ ) y reductora ( $P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-21} - 3 \times 10^{-14} \text{ atm}$ ), respectivamente, en un rango de temperatura de 650-950 °C [21]. El promedio del TEC en la perovskita  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  es de  $11.4 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$  en aire entre 30-900 °C [58], que es más elevado que el reportado anteriormente ( $9.3 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ ). Considerando la fase LSCM (50%)/YSZ (50%), el TEC de  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  se reduce a  $10.3 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ , dando como resultado mayor compatibilidad con la fase YSZ [58].

## Conclusión

Se ha presentado una breve revisión sobre la estructura perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM) como ánodo para celdas SOFC. Esta perovskita ha demostrado un gran potencial en una amplia gama de aplicaciones. Su versatilidad con respecto a su simetría cristalina y su capacidad para incorporar diversos cationes dan lugar a una serie de nuevas propiedades, facilidad de adaptar la composición, propiedades y configuración (bulk, películas gruesas-delgadas, nanopartículas), y permite pensar que su futuro será tan importante como su espléndido pasado. Los grandes avances en nanotecnologías aplicados con el material  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  han abierto un horizonte muy prometedor en el campo de la ciencia de materiales. Sin embargo, para explotar plenamente su potencial es necesaria una mayor investigación respecto a la actividad electroquímica y sobre todo en el comportamiento del transporte de oxígeno, su difusividad (conductividad iónica) e intercambio superficial. Por ejemplo, es importante establecer si la conducción de iones oxígeno en la perovskita juega un papel importante en el electrodo, o si la difusión superficial de especies adsorbidas del combustible será lo que controle la velocidad. Por último, la mayoría de los

resultados publicados muestran defectos en la estructura de las perovskitas, estequiometría de oxígeno, propiedades de transporte y su actividad electrocatalítica respecto a la reducción de oxígeno [86-88]. Sin embargo, la gran cantidad de publicaciones que describen la estabilidad termoquímica en condiciones reductoras es bastante limitada y rara vez demuestran el mecanismo, la cinética de reducción, así como la transformación de fase y/o estructura de las perovskitas a temperatura alta e intermedia [16,56]. Además, deben realizarse más experimentos a largo plazo y en condiciones reales de funcionamiento de una SOFC que puedan mejorar esta tecnología llevando un paso más adelante su comercialización.

## Agradecimientos

El autor agradece la participación de Mario Francisco Alvarado Flores por su valiosa aportación técnica en este estudio, mediante el uso de software para el diseño gráfico y modelado en 3D.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Liu, B. Madsen, Z. Ji, S. Barnett, A fuel-flexible ceramic-based anode for solid oxide fuel cells, *Electrochim. Solid-State Lett.* 5 (6) (2002) A122-A124.
- [2] D. Dees, T. Claar, T. Easler, D. Fee, F. Mrazek, Conductivity of porous  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  cermets, *J. Electrochim. Soc.* 134 (9) (1987) 2141-2146.
- [3] J. Sfeir, P. Buffat, P. Möckli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. Mathieu, et al., Lanthanum chromite based catalysts for oxidation of methane directly on SOFC anodes, *J. Catal.* 202 (2) (2001) 229-244.
- [4] J. Lee, H. Moon, H. Lee, J. Kim, J. Kim, K. Yoon, Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet, *Solid State Ionics*. 148 (1) (2002) 15-26.

- [5] K. Sasaki, Y. Teraoka, Equilibria in fuel cell gases I. Equilibrium compositions and reforming conditions, *J. Electrochem. Soc.* 150 (7) (2003) A878–A884.
- [6] A. Lashtabeg, S. Skinner, Solid oxide fuel cells—a challenge for materials chemists? *J. Mater. Chem.* 16 (31) (2006) 3161–3170.
- [7] D. Flot, J. Irvine, Synthesis, electrical properties and thermal analysis of transition metal-doped  $Mg_2TiO_4$  spinels, *Solid State Ionics*. 135 (1) (2000) 513–518.
- [8] S. Zhen, W. Sun, P. Li, G. Tang, D. Rooney, K. Sun, et al., High performance cobalt-free  $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$  spinel oxide as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode, *J. Power Sources*. 315 (2016) 140–144.
- [9] S. Gupta, M. Mahapatra, P. Singh, Lanthanum chromite based perovskites for oxygen transport membrane, *Mater. Sci. Eng. R.* 90 (2015) 1–36.
- [10] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Prog. Mater. Sci.* 72 (2015) 141–337.
- [11] W. Dong, A. Yaqub, N. Janjua, R. Raza, M. Afzal, B. Zhu, All in one multifunctional perovskite material for next generation SOFC, *Electrochim. Acta*. 193 (2016) 225–230.
- [12] H. Tanaka, M. Misono, Advances in designing perovskite catalysts, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 (5) (2001) 381–387.
- [13] M. Cassidy, P. Connor, J.T.S. Irvine, C.D. Savaniu, Anodes, en: K. Kendall, M. Kendall (Eds.), *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, 2nd edition, 2016, pp. 133–160.
- [14] L. Bobrova, A. Bobin, N. Mezentseva, V. Sadykov, J. Thybaut, G. Marin, Kinetic assessment of dry reforming of methane on Pt+Ni containing composite of fluorite-like structure, *Appl. Catal. B-Environ.* 182 (2016) 513–524.
- [15] T. Ishihara, J. Xie, T. Shin, Y. Ju, S. Ida, J. Kilner, Bi doped  $Pr_6O_{11}$  as fluorite oxide cathode for all-fluorite solid oxide fuel Cells, *J. Power Sources* 275 (2015) 167–174.
- [16] M. Peña, L. Fierro, Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chem. Rev.* 101 (7) (2001) 1981–1988.
- [17] K. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure, *Nature*. 395 (6703) (1998) 677–680.
- [18] M. DeMarco, H. Blackstead, J. Dow, M. Wu, D. Chen, F. Chien, et al., Magnetic phase transition in superconducting  $Sr_2YRu_{0.95}Cu_{0.05}O_6$  observed by the  $^{99}\text{Ru}$  Mössbauer effect, *Phys. Rev. B*. 62 (21) (2000) 14301–14303.
- [19] S. Zha, P. Tsang, Z. Cheng, M. Liu, Electrical properties and sulfur tolerance of  $Lao_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}MnxO_3$  under anodic conditions, *J. Solid State Chem.* 178 (6) (2005) 1844–1850.
- [20] S. Plint, P. Connor, S. Tao, J. Irvine, Electronic transport in the novel SOFC anode material  $La_{1-x}Sr_xCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3\pm\delta}$ , *Solid State Ionics*. 177 (19) (2006) 2005–2008.
- [21] V. Kharton, E. Tsipis, I. Marozau, A. Viskup, J. Frade, J. Irvine, Mixed conductivity and electrochemical behavior of  $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*. 178 (1) (2007) 101–113.
- [22] C. Moure, O. Peña, Recent advances in perovskites: Processing and properties, *Prog. Solid State Ch.* 43 (4) (2015) 123–148.
- [23] N. Thomas, A. Beitollahi, Inter-relationship of octahedral geometry, polyhedral volume ratio and ferroelectric properties in rhombohedral perovskites, *Acta Crystallogr. B*. 50 (5) (1994) 549–560.
- [24] S. Tao, J. Canales, J. Irvine, Structural and electrical properties of the perovskite oxide  $Sr_2FeNbO_6$ , *Chem. Mater.* 16 (11) (2004) 2309–2316.
- [25] L. Tejucá, J. Fierro, Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides, Marcel Dekker, Inc, New York, 2000.
- [26] R. Mitchell, Perovskites, Modern and Ancient, Almaz Press, Thunder Bay, Ontario, 2002.
- [27] G. Beskow, V. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, *GFF* 46 (6-7) (1924) 738–743.
- [28] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, L. Gauckler, Materials design for perovskite SOFC cathodes, *Monatsh. Chem.* 140 (9) (2009) 985–999.
- [29] Y. Chiang, D. Birnie, W. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley, 1997.
- [30] R. Williford, P. Singh, Engineered cathodes for high performance SOFCs, *J. Power Sources*. 128 (1) (2004) 45–53.
- [31] H. Anderson, F. Poulsen, J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou, M. Ostergaard (Eds.), *Proceedings of the 14th Riso International Symposium on Materials Science*, Riso National Laboratory, Roskilde, 1993.
- [32] T. Ishihara (Ed.), *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer, 2009, pp. 285–296.
- [33] N. Xu, H. Zhao, X. Zhou, W. Wei, X. Lu, W. Ding, et al., Dependence of critical radius of the cubic perovskite  $ABO_3$  oxides on the radius of A-and B-site cations, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (14) (2010) 7295–7301.
- [34] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, Doped  $LaGaO_3$  perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (9) (1994) 3801–3803.
- [35] N. Minh, Ceramic fuel cells, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (3) (1993) 563–588.
- [36] M. Gong, X. Liu, J. Trembley, C. Johnson, Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application, *J. Power Sources* 168 (2) (2007) 289–298.
- [37] J. Fergus, R. Hui, X. Li, D. Wilkinson, J. Zhang (Eds.), *Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance*, CRC Press, 2016.
- [38] R. Mukundan, E. Brosha, F. Garzon, Sulfur tolerant anodes for SOFCs, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (1) (2004) A5–A7.
- [39] O. Marina, J. Stevenson, Development of ceramic composites as SOFC anodes, *SECA Core Technology Program Review Meeting*, Albany, NY, 2003.
- [40] H. Kurokawa, L. Yang, C. Jacobson, L. de Jonghe, S. Visco, Y-doped  $SrTiO_3$  based sulfur tolerant anode for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* 164 (2) (2007) 510–518.
- [41] Z. Cheng, S. Zha, L. Aguilar, D. Wang, J. Winnick, M. Liu, A solid oxide fuel cell running on  $H_2S/CH_4$  fuel mixtures, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (1) (2006) A31–A33.
- [42] M. Cooper, K. Channa, R. de Silva, D. Bayless, Comparison of LSV/YSZ and LSV/GDC SOFC anode performance in coal syngas containing  $H_2S$ , *J. Electrochem. Soc.* 157 (11) (2010) B1713–B1718.
- [43] N. Danilovic, J. Luo, K. Chuang, A. Sanger,  $Ce_{0.9}Sr_{0.1}VO_x$  ( $x = 3,4$ ) as anode materials for  $H_2S$ -containing  $CH_4$  fueled solid oxide fuel Cells, *J. Power Sources* 192 (2) (2009) 247–257.
- [44] N. Danilovic, J. Luo, K. Chuang, A. Sanger, Effect of substitution with  $Cr^{3+}$  and addition of Ni on the physical and electrochemical properties of  $Ce_{0.9}Sr_{0.1}VO_3$  as a  $H_2S$ -active anode for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* 194 (1) (2009) 252–262.
- [45] S. Zha, Z. Cheng, M. Liu,  $Gd_2Ti_{2-x}Mo_xO_7$ -based anode materials for  $H_2S$ -air solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 1 (7) (2006) 293–302.
- [46] Y. Huang, R. Dass, Z. Xing, J. Goodenough, Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells, *Science*. 312 (5771) (2006) 254–257.
- [47] Y. Huang, R. Dass, J. Denyszyn, J. Goodenough, Synthesis and characterization of  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  an anode material for the solid oxide fuel cell, *J. Electrochem. Soc.* 153 (7) (2006) A1266–A1272.
- [48] G. Xiao, Q. Liu, X. Dong, K. Huang, F. Chen,  $Sr_2Fe_{4/3}Mo_{2/3}O_6$  as anodes for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* 195 (24) (2010) 8071–8074.
- [49] S. Tao, J. Irvine, J. Kilner, An efficient solid oxide fuel cell based upon single-phase perovskites, *Adv. Mater.* 17 (14) (2005) 1734–1737.

- [50] B. Boukamp, Fuel cells: The amazing perovskite anode, *Nat. Mater.* 2 (5) (2003) 294–296.
- [51] J. Sfeir, LaCrO<sub>3</sub>-based anodes: Stability considerations, *J. Power Sources* 118 (1) (2003) 276–285.
- [52] S. Tao, J. Irvine, A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells, *Nat. Mater.* 2 (5) (2003) 320–323.
- [53] S. Tao, J. Irvine, Synthesis and characterization of (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>, a redox-stable, efficient perovskite anode for SOFCs, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2) (2004) A252–A259.
- [54] J. Flores, I. Cabrera, J. Valencia, A. Reyes, Impregnación de la perovskita La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> como ánodo en celdas SOFC, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 54 (5) (2015) 198–208.
- [55] F. Fonseca, E. Muccillo, R. Muccillo, D. de Florio, Synthesis and electrical characterization of the ceramic anode La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 155 (5) (2008) B483–B487.
- [56] S. Tao, J. Irvine, S. Plint, Methane oxidation at redox stable fuel cell electrode La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 110 (43) (2006) 21771–21776.
- [57] J. Ruiz, J. Canales, J. Peña, D. López, P. Núñez, On the simultaneous use of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta* 52 (1) (2006) 278–284.
- [58] S. Jiang, X. Chen, S. Chan, J. Kwok, K. Khor, (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>/YSZ composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics.* 177 (1) (2006) 149–157.
- [59] E. Lay, M. Benamira, G. Pirovano, G. Gauthier, L. Dessemond, Effect of ce-doping on the electrical and electrocatalytical behavior of La/Sr chromo-manganite perovskite as new SOFC anode, *Fuel Cells.* 12 (2) (2012) 265–274.
- [60] J. Alvarado, M. Bocanegra, I. Espitia, E. Torres, A. Reyes, Synthesis, crystal stability, and electrical behaviors of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>3-δ</sub>-xCu<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub> for its possible application as SOFC anode, *J. Mater. Sci.* 47 (23) (2012) 8118–8127.
- [61] A. Reyes, J. Alvarado, H. Esparza, M. Esneider, E. Torres, Symmetry breaking and electrical conductivity of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite as SOFC anode material, *Mater. Chem. Phys.* 126 (3) (2011) 773–779.
- [62] J. Alvarado, I. Espitia, J. Espino, A. Reyes, Impregnación de la perovskita La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> como ánodo en celdas SOFC, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 54 (5) (2015) 198–208.
- [63] R. Raffaelle, H. Anderson, D. Sparlin, P. Parris, Transport anomalies in the high-temperature hopping conductivity and thermopower of Sr-doped La(Cr,Mn)O<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B.* 43 (10) (1991) 7991–7999.
- [64] K. Papazisi, S. Balomenou, D. Tsiplakides, Synthesis and characterization of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> perovskites as anodes for CO-fuelled solid oxide fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 40 (10) (2010) 1875–1881.
- [65] J. Fergus, Oxide anode materials for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics.* 177 (17) (2006) 1529–1541.
- [66] A. Atkinson, S. Barnett, R. Gorte, J. Irvine, A. McEvoy, M. Mogensen, et al., Advanced anodes for high-temperature fuel cells, *Nat. Mater.* 3 (1) (2004) 17–27.
- [67] T. Wenyi, Z. Qin, Y. Han, Z. Xiufang, L. Hongyi, Deactivation of anode catalyst La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> in SOFC with fuel containing hydrogen sulfide: The role of lattice oxygen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (9) (2012) 7398–7404.
- [68] S. Wang, M. Liu, J. Winnick, Stabilities and electrical conductivities of electrode materials for use in H<sub>2</sub>S-containing gases, *J. Solid State Electrochem.* 5 (3) (2001) 188–195.
- [69] A. Tomita, K. Tsunekawa, T. Hibino, S. Teranishi, Y. Tachi, M. Sano, Chemical and redox stabilities of a solid oxide fuel cell with BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> functioning as an electrolyte and as an anode, *Solid State Ionics.* 177 (33) (2006) 2951–2956.
- [70] L. Aguilar, S. Zha, Z. Cheng, J. Winnick, M. Liu, A solid oxide fuel cell operating on hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) and sulfur-containing fuels, *J. Power Sources* 135 (1) (2004) 17–24.
- [71] M. Oishi, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, Oxygen nonstoichiometry and defect structure analysis of B-site mixed perovskite-type oxide (La,Sr)(Cr,M)O<sub>3-δ</sub> (M = Ti, Mn and Fe), *J. Solid State Chem.* 181 (11) (2008) 3177–3184.
- [72] A. Mitterdorfer, L. Gauckler, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> formation and oxygen reduction kinetics of the La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> (g)|YSZ system, *Solid State Ionics.* 111 (3) (1998) 185–218.
- [73] Y. Leng, S. Chan, K. Khor, S. Jiang, Development of LSM/YSZ composite cathode for anode-supported solid oxide fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 34 (4) (2004) 409–415.
- [74] F. Jones, P. Connor, J. Irvine, Avoidance of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> formation on co-sintering the (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub>/YSZ system, en: S.C. Singal, J. Mizusaki (Eds.), *Proceedings of the 9th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ, 2005.
- [75] K. Knight, Structural phase transitions in BaCeO<sub>3</sub>, *Solid State Ionics.* 74 (3) (1994) 109–117.
- [76] K. Knizek, J. Hejtmánek, Z. Jírák, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, et al., Structure, magnetism, and transport properties of Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.45–0.75) up to 1200 K, *Chem. Mater.* 16 (6) (2004) 1104–1110.
- [77] M. Gateshki, J. Igartua, E. Hernandez, X-ray powder diffraction results for the phase transitions in Sr<sub>2</sub>MWO<sub>6</sub> (M = Ni, Zn, Co, Cu) double perovskite oxides, *J. Phys.-Condens. Mat.* 15 (36) (2003) 6199–6217.
- [78] S. Tao, J. Irvine, Phase transition in perovskite oxide La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> observed by in situ high-temperature neutron powder diffraction, *Chem. Mater.* 18 (23) (2006) 5453–5460.
- [79] M. Mori, Y. Hiei, T. Yamamoto, Control of the thermal expansion of strontium-doped lanthanum chromite perovskites by B-site doping for high-temperature solid oxide fuel separators, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (4) (2001) 781–786.
- [80] Nagabhushana N., Lane J., Christie G., Hassel, B. US Patent 7556676B2, 2009.
- [81] A. Atkinson, B. Sun, Residual stress and thermal cycling of planar solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Tech.* 23 (10) (2007) 1135–1143.
- [82] K. Yoon, C. Cramer, J. Stevenson, O. Marina, Improvement of sintering, thermal behavior, and electrical properties of calcium-and transition metal-doped yttrium chromite, *Electrochim. Solid-State Lett.* 13 (9) (2010) B101–B105.
- [83] Y. Tsuru, M. Shimazu, M. Shiono, M. Morinaga, Evaluation of linear thermal expansion coefficients of perovskite oxides using ab-initio molecular dynamics with small cell sizes for materials design, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (4R) (2010) 045701.
- [84] S. Taniguchi, M. Aniya, Relationship between thermal expansion, ionic conduction and ionicity in perovskite-type oxides, *Integr. Ferroelectr.* 115 (1) (2010) 18–24.
- [85] X. Ding, Y. Liu, L. Gao, L. Guo, Effects of cation substitution on thermal expansion and electrical properties of lanthanum chromites, *J. Alloys Compd.* 425 (1) (2006) 318–322.
- [86] S. Li, W. Jin, N. Xu, J. Shi, Oxygen vacancy concentration variation, diffusivity and thermo-chemical stability of La<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes, *J. Mater. Sci.* 35 (17) (2000) 4329–4335.
- [87] M. Peña, J. Fierro, Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chem. Rev.* 101 (7) (2001) 1981–2018.
- [88] G. Kim, S. Wang, A. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, C. Mims, Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> with a perovskite related structure and ordered A cations, *J. Mater. Chem.* 17 (24) (2007) 2500–2505.