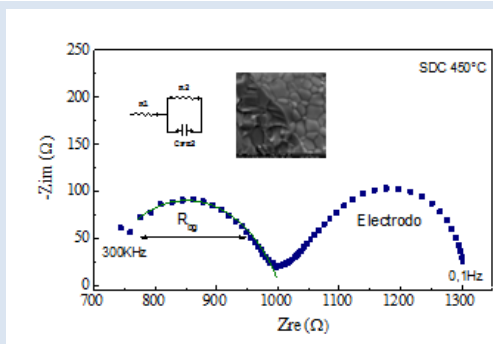


CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLITOS YSZ-SDC OBTENIDOS A PARTIR DE POLVOS NANOMÉTRICOS SINTETIZADOS POR COMBUSTIÓN

Jackeline Quiñones^{1*}, Aurora Molina², Mersha Campos², Gema Gonzalez³

1: Laboratorio de Caracterización de Muestras Policristalinas, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas. 2: Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Valle de Sartenejas. Caracas. 3: Centro de Materiales y Nanotecnología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Edo. Miranda.

* jquinones@fisica.ciens.ucv.ve



RESUMEN

El presente trabajo muestra la síntesis y caracterización de zirconia dopada con 8% de itria (YSZ), ceria dopada con 20% samaria (SDC) y de su mezcla en 25 y 75 p/p respectivamente. El material en polvo fue obtenido por el método de combustión. Las muestras compactadas y sinterizadas a 1350 °C se caracterizaron mediante las técnicas difracción de rayos x (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se verificó una estructura cúbica del tipo fluorita para ambos óxidos con tamaños de partículas nanométricos. En la mezcla se evidencia la presencia de SDC y una solución sólida intermedia. Las imágenes de SEM revelan una microestructura con porosidad y granos entre 0,5 y 1,0 μm . La muestra con mejor densificación resultó ser SDC, mostrando la mayor conductividad iónica por debajo de 600 °C, con una energía de activación 1,06 eV. Por encima de 600 °C, hubo una disminución de la conductividad atribuida a una alta concentración de dopante que favorecería la asociación de defectos, limitando el movimiento de las vacancias de oxígeno. Este efecto fue disminuido por la mezcla con YSZ, observándose una menor energía de activación (0,84 eV), lo cual pudiera estar relacionado con el cambio de composición local debida a la formación de una solución sólida..

Palabras Claves: Electrolito sólido, YSZ -SDC, síntesis por combustión.

CHARACTERIZATION OF YSZ-SDC ELECTROLYTES OBTAIN WITH NANOMETRIC POWDERS PREPARED BY COMBUSTION

ABSTRACT

8% Yttria doped zirconia, 20% samaria doped ceria and a mixture YSZ-SDC (25-75% w/w) were prepared by combustion method. Powders were sintered in pellets at 1350 °C to obtain dense material. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used for phases, microstructural and ionic conductivity measures. The samples exhibit a fluorite type structure with nanometric sized particles. XRD analysis indicate SDC and solid solution coexisting in the mixed sample. SEM micrograph shows microstructure with grain sizes in the range of 0,5 to 1,0 μm . SDC shows good densification, showing the higher ionic conductivity below 600 °C, with an activation energy of 1,06 eV. Above 600 °C, there was a decrease in the conductivity attributed to a high concentration of dopant that could promote the defect association, limiting the movement of oxygen vacancies. This effect was reduced by mixing with YSZ, showing a lower activation energy (0,84 eV), which may be related to local composition change due to the formation of a solid solution.

Keywords: Solid state electrolyte, YSZ-SDC, Combustion synthesis.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos en estado sólido en los cuales la conductividad eléctrica es dominada por el movimiento de iones a través de su estructura son conocidos como electrolitos sólidos. La propiedad de transporte iónico se atribuye a la existencia de defectos en la red o a la presencia de estructuras de canales que permiten que los iones fluyan rápidamente a través de ellos. Las celdas de combustible de óxidos sólidos "SOFC" por sus siglas en inglés, emplean electrolitos de dióxido de zirconio estabilizado en fase cúbica con óxido de itrio (YSZ, 'Yttria Stabilized Zirconia'), con una composición de 8 a 10 % molar de Y_2O_3 , ya que el mismo presenta una excelente estabilidad química y una alta conductividad iónica a temperaturas entre 800-1000 °C [1]. Sin embargo, las temperaturas requeridas son tan altas, que han surgido alternativas tales como el óxido de cerio dopado con gadolinio (GDC) o samario (SDC), con desempeños por debajo de los 800 °C. Los óxidos YSZ y SDC con la estructura tipo fluorita, conducen iones O^{2-} a través de las vacancias de oxígeno generadas por el dopaje. Este fenómeno es activado por la temperatura, de manera que la conductividad puede estar determinada por la energía de migración para el transporte de oxígeno confinado en la red y por la fuerte interacción entre vacancia e iones, lo cual puede resultar en una energía de activación en el orden de 1,0 eV. Entre las mejoras que se pueden introducir en el estudio de estos sistemas, se encuentra el uso de óxidos bifásicos en donde la interfase posee propiedades dinámicas y físicas que podrían contribuir en mejoras apreciables de la propiedad de transporte iónico [2].

En líneas generales, el CeO_2 dopado con samario Sm^{3+} y con gadolinio Gd^{3+} tiene una conductividad iónica que es un orden de magnitud mayor que la del ZrO_2 dopado con 8% molar de Y_2O_3 . Este hecho se atribuye a que el Ce^{4+} tiene un radio mayor, produciendo una estructura más abierta, por lo tanto los iones O^{2-} migran más fácilmente. Sin embargo, el CeO_2 presenta una conductividad electrónica apreciable bajo condiciones de atmosfera reductora, la cual es una característica que se debe limitar en el uso como electrolito [2]. Para contrarrestar este efecto, se ha estudiado el uso de barreras entre el ánodo y el electrolito que incluyen BaO [3], YSZ [4] y más recientemente mezclas con carbonatos [5]. También se usa el co-dopaje con samario Sm,

gadolinio Gd, y neodimio Nd [6,7].

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de los óxidos: zirconia dopada con 8% de itria (YSZ) y ceria dopada con 20% de samaria (SDC), preparados por el método de combustión. A través de esta vía se producen polvos con un tamaño de partícula nanométrico. Se presenta la conductividad eléctrica de los óxidos puros y de la mezcla de ambos en proporciones 25% y 75% en peso. En la unión de ceria con zirconia, la zirconia puede actuar como una barrera entre la ceria y una atmósfera reductora para evitar la reducción del cerio en el óxido, lo cual tiene un efecto desfavorable en la propiedad de conductividad iónica. Por otro lado, la ceria también puede actuar como barrera para evitar la reacción entre el YSZ y el cátodo usado en celdas de combustible de óxido sólido [8].

2. PARTE EXPERIMENTAL

El dopaje en zirconia con 8% de itria implica una formula teórica $Zr_{0,852}Y_{0,148}O_{1,926}$ y en ceria dopada con 20% de samaria correspondería $Ce_{0,667}Sm_{0,333}O_{1,835}$. En este trabajo dichas composiciones serán referidas como YSZ y SDC respectivamente. Para la obtención de los óxidos se usó la síntesis por combustión a partir de nitratos. En este procedimiento se establece una relación neta de las valencias de los nitratos a la de combustible igual a la unidad, lo cual conduce a la formación del óxido por reacción directa entre el agente reductor y el agente oxidante. Durante la reacción de combustión se forman principalmente N_2 , CO_2 y H_2O como productos gaseosos. De acuerdo al equilibrio establecido para cada sistema [9] se preparó YSZ, partiendo de las siguientes relaciones molares entre nitratos y glicina, $0,92 ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O : 0,16 Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : 1,29 C_2H_5NO_2$. Para el caso de SDC se utilizaron las siguientes relaciones molares entre nitratos y ácido cítrico, $0,8Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : 0,4Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : 0,95C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. Los reactivos de grado analítico, marca Sigma-Aldrich, se mezclaron guardando una relación de 10 mL de agua desionizada por cada gramo de compuesto a preparar.

La combustión se llevó a cabo con una temperatura de inicio de 450 °C. El material obtenido luego de la combustión, fue calcinado con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar 600 °C y se aplicó una meseta de 3 horas, hasta remover el

resto de material orgánico producto de la combustión. Las muestras de los óxidos en polvo se caracterizaron mediante un difractómetro de rayos X (XRD), marca Philips con radiación de cobre (Cu K_α). Para la mezcla se usó un equipo Xpert Pro, marca Philips, con radiación de cobalto (Co K_α). En ambos experimentos se operó a un voltaje de 40 KV y una corriente de 20 mA.

Se realizaron las pastillas del material en polvo a partir del prensado uniaxial en seco, entre 764 y 688 MPa, en una prensa marca Perkin-Elmer. Se obtuvieron pastillas cilíndricas de 13 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Posteriormente se llevó a cabo la sinterización a 1350 °C por 5 horas.

Para estudiar la morfología y realizar el análisis elemental de las pastillas se usó un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca HITACHI, modelo S-400. Las muestras fueron cubiertas con una película de carbón. Las imágenes se procesaron a través del programa *Image J* [10] para determinar la distribución de tamaño de granos.

La respuesta eléctrica fue estudiada utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se usó un potencióstato marca Gamry modelo PCI4-300 en una configuración de dos electrodos con una señal de amplitud 50 mV y un intervalo de frecuencias de 0,1 Hz a 300 KHz, con una densidad de 10 puntos por década. La celda de medida consistió en dos electrodos de platino adheridos a la muestra con pega de plata. El sistema fue llevado a la temperatura de ensayo, entre 400 y 800 °C, dentro de un horno tubular. Los datos obtenidos fueron ajustados mediante el programa “EIS analyser” [11].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización estructural y microestructural

Los difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas en la síntesis por combustión son presentados en la figura 1. Se verifica la presencia de una estructura cúbica tipo fluorita para ambas muestras. En el difractograma de la figura 1a se incluyen los datos de la ficha JCPDS 30-1468 para $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,93}$, usada como referencia para indexar la muestra YSZ. En la figura 1b, el difractograma para SDC se indexó con la ficha JCPDS 75-0160 del óxido de fórmula $\text{Ce}_{0,60}\text{Sm}_{0,40}\text{O}_{1,80}$. El ensanchamiento de los picos se asoció con la

presencia de tamaños de partículas nanométricas. La aplicación de la ecuación de Scherrer [12], tomando en cuenta la corrección instrumental, permitió evaluar un tamaño de cristalito de 6nm para la zirconia y 13nm para la ceria.

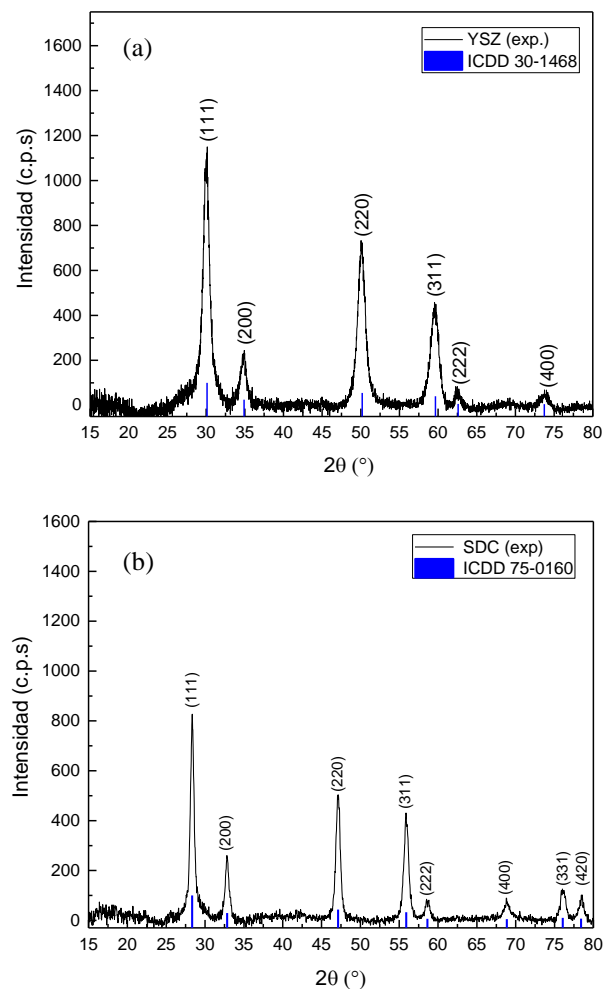


Figura 1: Difractogramas de las muestras en polvo calcinadas a 600 °C (a) YSZ (b) SDC.

En la figura 2 se presenta las micrografías de las pastillas de YSZ y SDC sinterizadas a 1350 °C. En la imagen de la figura 2a, correspondiente a YSZ, se observan zonas densas y otras con presencia de porosidad. Una imagen aumentada de esta misma muestra, presentada en la figura 2b, permite apreciar los granos en las zonas más densas. Para SDC, figura 2c, se evidencia una microestructura más compacta y con una porosidad distribuida uniformemente entre las uniones de granos. Un análisis superficial realizado sobre la figura 2d, correspondiente a SDC a un mayor aumento,

permitió estimar un porcentaje de 1% de poros con un tamaño promedio $0,02 \mu\text{m}$ de diámetro.

Los histogramas de la distribución granulométrica obtenidos del análisis de las micrografías obtenidas por SEM muestran un diámetro promedio de $0,56 \mu\text{m}$ para YSZ y $1,3 \mu\text{m}$ para SDC (figura 3). Los tamaños de grano obtenidos posteriores a la sinterización, guardan una relación similar a la

encontrada en los tamaños de cristalito de los polvos de partida estimados por DRX. Es decir, el tamaño partícula en YSZ fue menor que en SDC, y se observa un tamaño de grano menor en YSZ en comparación con SDC, para la misma temperatura de sinterización.

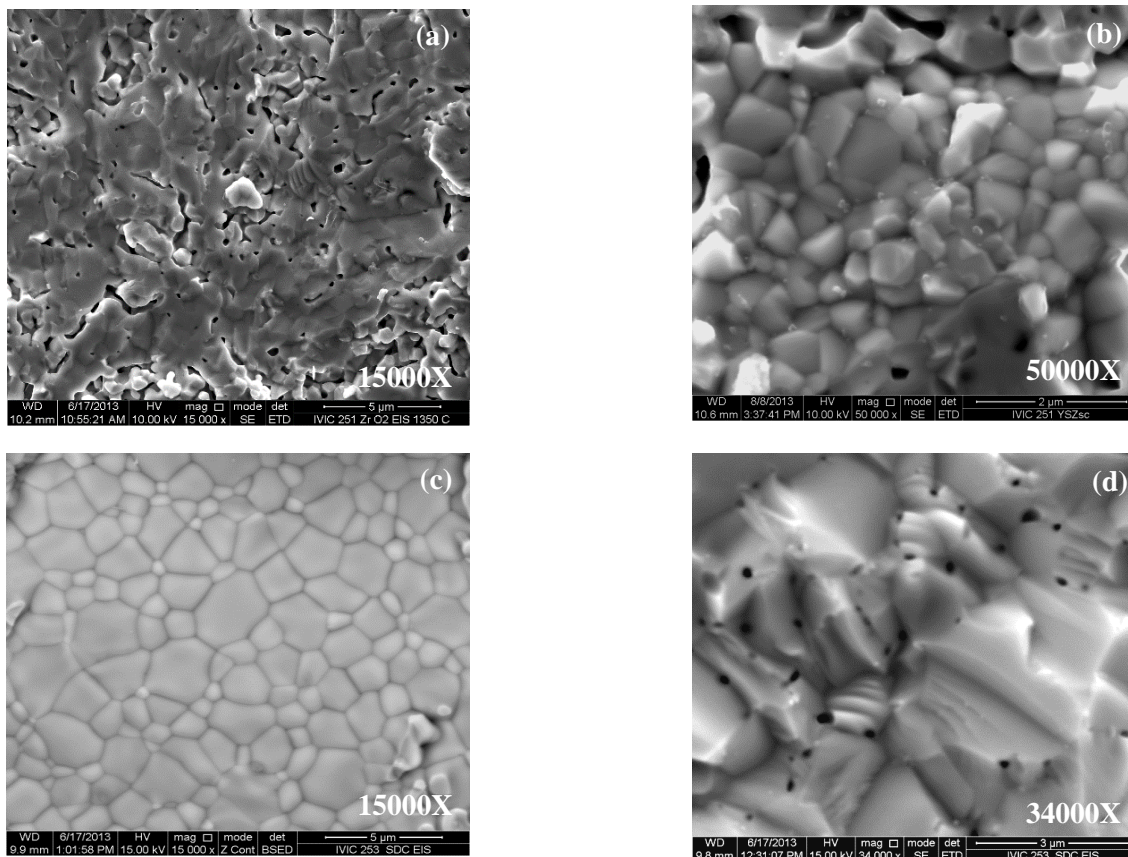


Figura 2: Imágenes SEM de las pastillas sinterizadas a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) y (b) granos en YSZ, (c) y (d) granos en SDC.

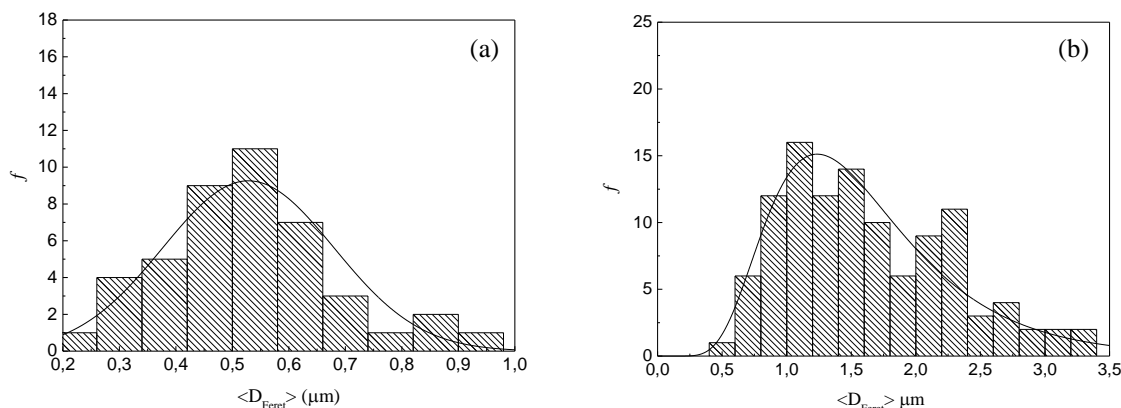
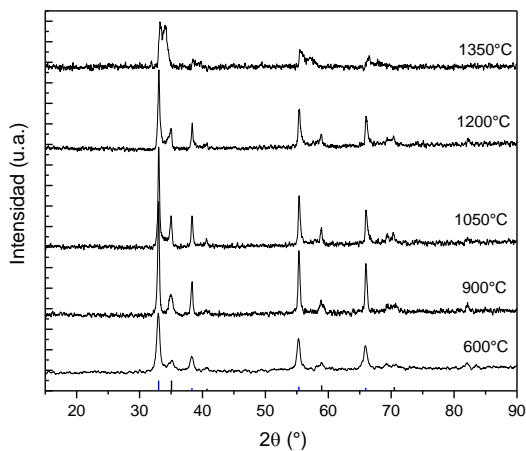
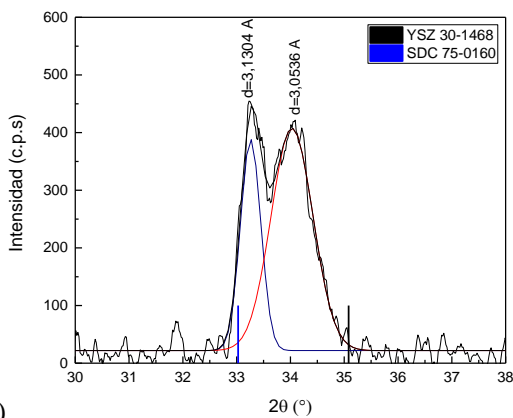


Figura 3: Histograma de tamaño de grano (a) YSZ y (b) SDC.

En la figura 4a se presenta los difractogramas para la pastilla obtenida de la mezcla 25YSZ-75SDC p/p y sometida a calentamientos sucesivos hasta 1350 °C. Entre 600 °C y 1200 °C existe una diferenciación de las reflexiones correspondientes a los dos óxidos de partida. Para la temperatura de sinterización 1350 °C, se evidencia la ocurrencia de otra fase con su reflexión máxima entre las dos reflexiones de máxima intensidad para SDC e YSZ (ver figura 4b).



(A)



(B)

Figura 4: (a) Difractogramas de las pastillas calcinadas por 5 h (CoK α). (b) Deconvolución de los máximos más intensos en 25YSZ-75SDC a 1350 °C.

El máximo más intenso correspondiente a SDC presenta un corrimiento hacia un ángulo mayor, ubicándose por encima del máximo principal de la referencia JCPDF 75-0160. Este hecho indica una disminución del parámetro de red del SDC de partida en la mezcla. La disminución del parámetro de red puede ocurrir por dos vías. La primera pudiera ser el intercambio de iones de zirconio con

un radio iónico menor Zr⁴⁺ (0,84 Å) en las posiciones de cerio Ce⁴⁺ (0,97 Å). La segunda podría ser la migración de samario desde el SDC hacia la estructura del YSZ, disminuyendo así la fracción molar del dopante en el SDC inicial, reduciendo en consecuencia el parámetro de red. El parámetro de red estimado a partir de esta reflexión resultó con un valor de 5,422 Å. El pico de mayor intensidad para la segunda fase se podría asociar con una solución sólida en la cual los elementos zirconio, cerio, samario e itrio se encuentran distribuidos aleatoriamente en la red. El parámetro de red calculado para dicha solución da como resultado 5,289 Å, un valor intermedio entre los correspondientes a YSZ (5,139 Å) y SDC (5,450 Å) usados como referencia, tal como se puede apreciar en la figura 4b.

La microestructura en 25YSZ-75SDC (figura 5a) se caracteriza por una estructura granular con algunos poros y una distribución de tamaños, mostrada en la figura 5b. En este caso el tamaño de grano promedio es de 0,6 μm . Se puede notar la presencia de poros relativamente grandes y comparables a granos pequeños presentes en la microestructura.

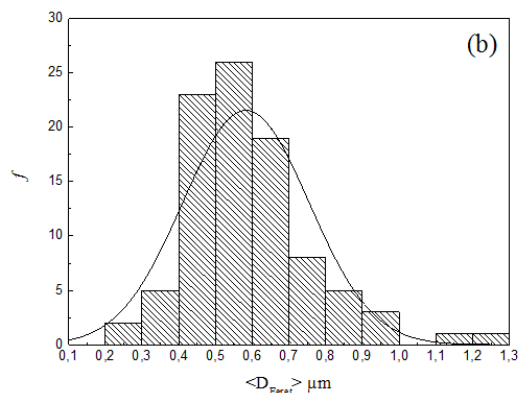
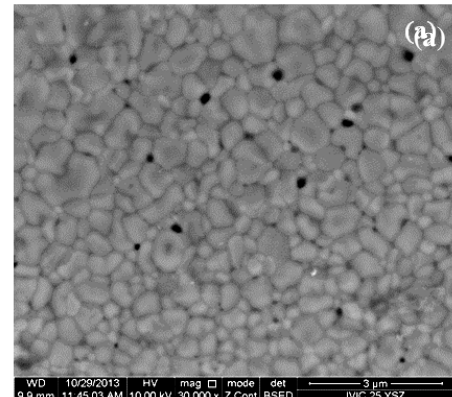


Figura 5: (a) Imagen SEM de la muestra 25YSZ-75SDC sinterizada a 1350 °C (b) Histograma.

3.2 Caracterización electroquímica

La espectroscopia de impedancia es una técnica que permite caracterizar las propiedades eléctricas de sistemas electroquímicos. A través del análisis de las componentes de la impedancia en un espectro de frecuencias, se determina un circuito eléctrico que describe el comportamiento del sólido. Bauerle [13] obtuvo el circuito equivalente que actualmente se usa para la mayoría de los electrolitos sólidos, una combinación de RC en paralelo conectados en serie. Experimentalmente se ha encontrado que los procesos de transporte a frecuencias altas ocurren en el núcleo o grano, con capacitancias en el orden de unos pocos picofaradios (10^{-12} F). Las capacidades asociadas con procesos de frecuencias más bajas ocurren en los bordes de granos y caen en el rango de los nanofaradios (10^{-9} F). Si en el espectro aparecen señales a frecuencias aún menores, con capacitancias del orden de los microfaradios (10^{-6} F), se deben a procesos que transcurren en los electrodos de medida [14,15]. En sistemas reales, se puede representar la capacitancia a través de un elemento de fase constante (CPE), cuya relación con un capacitor C_n y la resistencia R se describe por:

$$C_n = \frac{(R \text{ CPE})^{1/n}}{R} \tag{1}$$

En donde un valor de n igual a 1 representa un capacitor puro. En la figura 6 se representan los espectros de impedancia para SDC hasta 600 °C. Se muestra el circuito equivalente obtenido para 400 °C, indicando la contribución de grano (R_1 o R_g) y de borde de grano (R_2 o R_{bg}). Los valores derivados del ajuste se reportan en la tabla 1, en donde la discriminación de la conductividad de borde de grano y grano se deduce de los valores C_n presentados.

En la tabla 1 puede apreciarse una disminución de la contribución de la resistencia de borde de grano (R_{bg}) a la resistencia total ($R_g + R_{bg}$) a medida que aumenta la temperatura. Por ejemplo, a 400 °C la resistencia R_{bg} representa un 36%, mientras que a 550 °C baja a 22%. Para temperaturas mayores no fue posible separar las contribuciones, ya que los semicírculos observados en la figura 6 tienden a desaparecer.

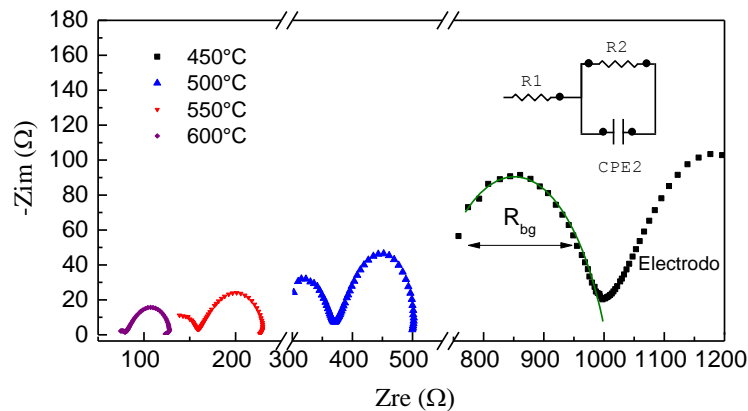


Figura 6: Diagramas de Nyquist para SDC a 50 mV. Se muestra el ajuste para 400 °C.

Tabla 1: R_g , R_{bg} y C_n obtenidos del ajuste para SDC.

T (°C)	R_g (Ω)	R_{bg} (Ω)	$CPE2$ (F)	n	C_n (F)
400	2476	1410	1,1E-6	0,5	1,71E-9
450	692	309	4,5E-7	0,7	1,00E-8
500	273	98	4,9E-7	0,7	6,91E-9
550	125	35	8,6E-7	0,7	9,92E-9

En la figura 7 se presentan los diagramas de Nyquist para YSZ y 25YSZ-75SDC a partir de 500°C. En estos casos el análisis de los espectros arrojó valores de CPE en el orden de los microfaradios, debido a lo cual se ha considerado la resistencia total como el corte a altas frecuencias dado por el ajuste. A partir

de dichos valores se determinó la conductividad a través de la aplicación del modelo de pared de ladrillo [13], considerando los parámetros geométricos del experimento. Los resultados obtenidos se reportan en la tabla 2.

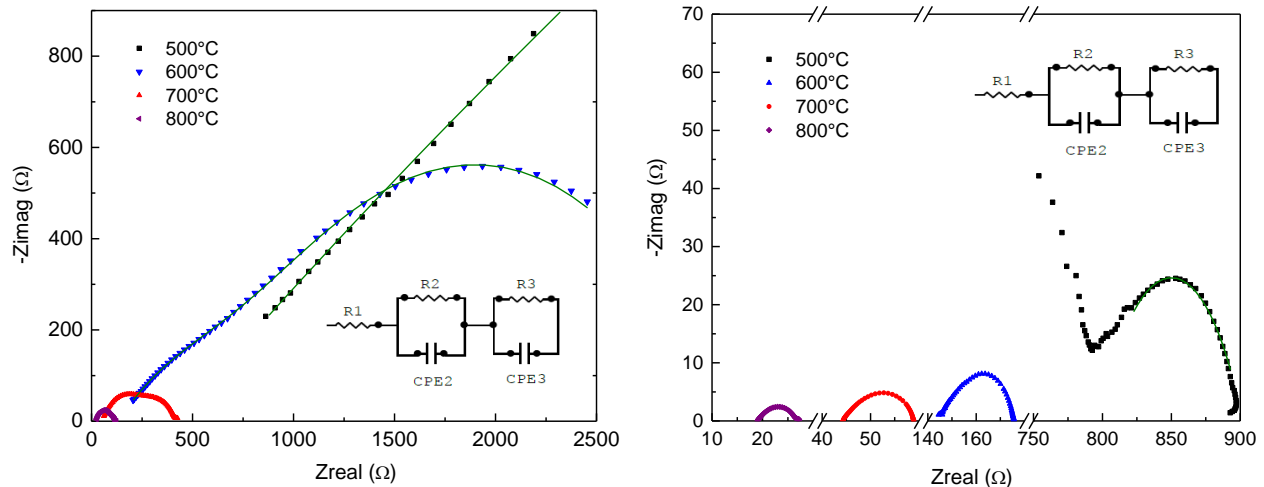
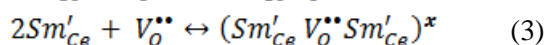
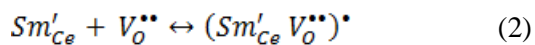


Figura 7: Diagramas de Nyquist a 50 mV para (a)YSZ (b) 25YSZ-75SDC.

A partir de los valores presentados en la tabla 2, en la figura 8 se representa la dependencia de la conductividad total con el inverso de la temperatura.

En la figura 8 se observa la ocurrencia de una discontinuidad alrededor de los 600 °C para la muestra SDC, con un valor máximo de la conductividad de $4,4E-3 (\Omega.cm)^{-1}$. Por encima de esta temperatura, la conductividad decae y posteriormente se produce un incremento. Existe la posibilidad de un exceso en la cantidad de dopante que a su vez genere un exceso de vacancias de oxígeno. La interacción de tipo electrostático entre el dopante y la vacancia de oxígeno puede dar lugar a la formación de “clusters” o asociaciones, creándose otro tipo de defecto que limita la movilidad de las vacancias [7]:



Los defectos descritos en la ecuaciones 2 y 3 tienden a ser importantes a bajas temperaturas. A medida que la temperatura se incrementa, se vence la barrera de energía para la disociación de los “clusters”, lo cual permite la movilidad de las vacancias. Es por esta razón que en la tabla 3 se ha reportado dos energías de activación para SDC. La energía de activación se determinó de la dependencia tipo Arrhenius de la conductividad con la temperatura:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\Delta E_a / KT} \quad (4)$$

Se observa que la conductividad de la mezcla 25YSZ-75SDC se encuentra entre los dos óxidos y la energía de activación para la conductividad en todo el rango de temperatura se ubica por debajo, sugiriendo una posible mejora por la unión de los óxidos.

Tabla 2: Resistencia total (R_g+R_{bg}) y conductividad σ de las muestras.

T ($^{\circ}\text{C}$)	YSZ		SDC		25YSZ-75SDC	
	R (Ω)	$\sigma(\Omega.\text{cm})^{-1}$	R (Ω)	$\sigma(\Omega.\text{cm})^{-1}$	R (Ω)	$\sigma(\Omega.\text{cm})^{-1}$
400	8300	3,8E-05	3886	8,2E-05	3485	7,5E-05
500	799	4,0E-04	371	8,6E-04	415	6,4E-04
600	145	2,2E-03	73	4,4E-03	133	2,0E-03
700	39	8,2E-03	92	3,5E-03	55	4,8E-03
800	19	1,7E-02	38	8,5E-03	22	1,2E-02

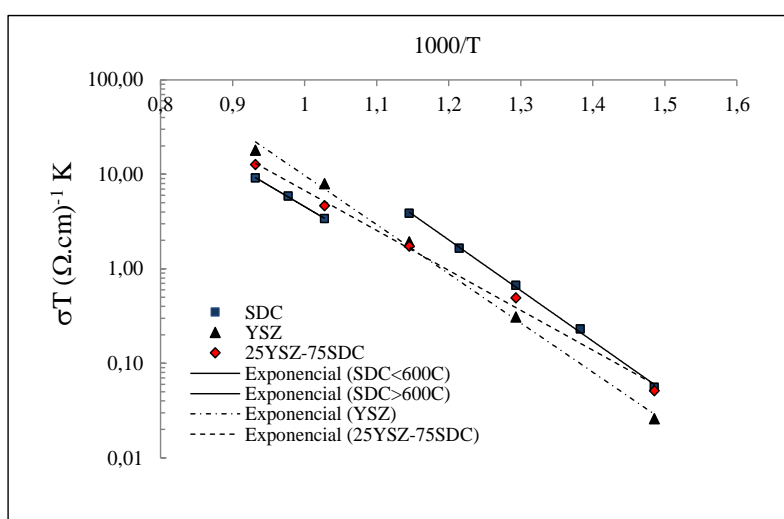


Figura 8: Conductividad en función del inverso de la temperatura.

Tabla 3: Energías de activación para la conductividad total.

Muestra	Energía de activación (eV)
YSZ	1,03
SDC ($T < 600$ $^{\circ}\text{C}$)	1,06
SDC ($T > 600$ $^{\circ}\text{C}$)	0,89
25YSZ-75SDC	0,84

4. CONCLUSIONES

El método de síntesis por combustión permitió obtener los óxidos YSZ y SDC con estructura cúbica tipo fluorita y tamaños de partículas nanométricas. La sinterización a 1350 $^{\circ}\text{C}$ dio como resultado microestructuras granulares con tamaños entre 0,56 y 1,3 μm , con la presencia de porosidad intergranular. Bajo las mismas condiciones de sinterización, la mezcla de estos óxidos en

proporciones 25YSZ-75SDC conservó la estructura fluorita del SDC, acompañada de una solución sólida con parámetros estructurales intermedios entre los dos óxidos. YSZ mostró un incremento de la conductividad con la temperatura, para dar finalmente una conductividad similar a la reportada a 800 $^{\circ}\text{C}$ para este óxido ($1,7\text{E}-2 \text{ Scm}^{-1}$). Por su lado SDC muestra mejor desempeño por debajo de 600 $^{\circ}\text{C}$, con una disminución apreciable a esta temperatura atribuida a la asociación de las especies

cargadas con las vacancias de oxígeno, que limitarían la movilidad de estas últimas. Un exceso en el dopaje podría ser la causa de este efecto. En la mezcla no se observó dicha discontinuidad posiblemente por un cambio en la concentración del samario en el SDC de partida. La conductividad de la mezcla se encontró entre ambos óxidos, para todo el intervalo de temperaturas, presentando la menor energía de activación del proceso de conducción.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero a través del proyecto CDCH N° 03-6194-2005.

6. REFERENCIAS

- [1]. X.J. Chen, K.A. Khor, S.H. Chan, L.G. Yu. Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte. *Materials Science and Engineering A335* (2002) 246–252.
- [2]. B. Zhu, S. Li, B.-E. Mellander. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300–600° C) solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 302–305.
- [3]. Daisuke Hirabayashi, Atsuko Tomita, Shinya Teranishi, Takashi Hibino, Mitsuru Sano. Improvement of a reduction-resistant $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte by optimizing a thin $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\alpha}$ layer for intermediate-temperature SOFCs. *Solid State Ionics*, Volume 176, Issues 9–10, (2005) 881-887.
- [4]. K. Eguchi, N. Akasaka, H. Mitsuyasu, Y. Nonaka. Process of solid state reaction between doped ceria and zirconia. *Solid State Ionics* 135 (2000) 589–594. B. Zhu, S. Li, B.-E. Mellander. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300-600 C) solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 302-305.
- [5]. B. Zhu, S. Li, B.-E. Mellander. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300–600 C) solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 302–305.
- [6]. Massoud Kahlaoui, Abdelwaheb Inoubli, Sami Chefi, Abdessalem Kouki, Adel Madania, Chaabane Chefi. Electrochemical and structural study of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2-x}\text{La}_x\text{O}_{1.9}$ electrolyte materials for SOFC. *Ceramics International* 39(2013) 6175–6182.
- [7]. Salih Buyukkilic, Tatiana Shvareva, Alexandra Navrotsky. Enthalpies of formation and insights into defect association in ceria singly and doubly doped with neodymia and samaria. *Solid State Ionics* 227 (2012) 17–22.
- [8]. Ana Martínez-Amesti, Aitor Larrañaga, Lide M. Rodríguez-Martínez, Ma Luisa Nó, Jose L. Pizarro, Ander Laresgoiti, Ma Isabel Arriortua. Chemical compatibility between YSZ and SDC sintered at different atmospheres for SOFC applications. *Journal of Power Sources* 192 (2009) 151–157.
- [9]. M. Campos, E. Colucci, A. Molina, J. Quiñones, J.P. Rodríguez y A. Rosales. Síntesis y Caracterización de Ceria dopada con Samaria (SDC) a ser utilizada como electrolito sólido de celdas de combustible. *Interamerican Congress of Electron Microscopy CIASEM 2009*.
- [10]. <http://imagej.nih.gov/ij/>
- [11]. Alexander S. Bondarenko, Genady A. Ragoisha. EIS Spectrum Analyser Beta release. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>
- [12]. B.D Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Second Edition, 1978.
- [13]. Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald. *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications*. Second Edition, Wiley-Interscience. 2005.
- [14]. Alfonso Huanosta Tera. *Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y técnica de análisis*. *Revista Mexicana de Física* 38, N°4, 1992.
- [15]. D. Javier García Capdevila. *Síntesis de Cerámicos Tecnológicos mediante métodos de combustión de geles de acrilamida*. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, España, 2007.