



## Trabajo Fin de Máster

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS  
PARA UNA PILA SOFC SOPORTADA EN EL  
ELECTROLITO MEDIANTE LA TÉCNICA DE  
SCREEN-PRINTING.

Autor

David Embid Perisé

Director

Miguel Ángel Laguna Bercero

Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA)

2013



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer de todo corazón a mis padres, Miguel Ángel y María José, que aunque en un principio no estuviesen de acuerdo, finalmente han estado apoyándome en lo necesario para que yo pueda seguir formándome.

Agradecer profundamente a José Ignacio por su apoyo incondicional, sabio asesoramiento y atención en todo momento de manera que ha hecho posible la realización de este estudio.

Especial agradecimiento a Miguel por su paciencia, tiempo y continua dedicación que tuvo para que este trabajo de investigación saliera de forma exitosa.

Agradecer también a Jorge del que he aprendido mucho en laboratorio y ha estado ahí con la información necesaria en todo momento.

Y por último agradecer a mis compañeros del Master que me han permitido evolucionar tanto profesional como personalmente: Félix (Aramir), Ana Iris (Yocasta), Juana María (Lisabela), Yassine (Salamir), Ana P. (Ramona), Jesús (Cripso), Ana V. (Galatea).







## **RESUMEN**

Título: Fabricación y caracterización de celdas para una pila SOFC soportada en el electrolito mediante la técnica de screen-printing.

Autor: David Embid Perisé

Director: Miguel Ángel Laguna Bercero

Ponente: José Ignacio Peña Torre

El proyecto “Fabricación y caracterización de celdas para una pila SOFC soportada en el electrolito mediante la técnica de screen-printing” se ha realizado en el departamento de “Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos” de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza.

El trabajo realizado que se expone a continuación, describe las tareas realizadas con objeto de fabricar una pila de combustible tipo SOFC a partir de un sustrato electrolítico comercial optimizando las composiciones que forman las suspensiones cerámicas con las que se fabricarán el ánodo y cátodo de dicha pila de combustible mediante la técnica de screen-printing.

Se realizó una exhaustiva búsqueda de información bibliográfica para verificar la idoneidad del presente estudio, y a la vista de lo investigado hasta hoy, se decidió que era necesario el desarrollo del mismo por la importancia que en estos últimos años está teniendo el desarrollo de nuevas formas de generación de energía (limpias) más eficientes.

Se trabajó en primer lugar en la optimización de las pastas anódicas y catódicas con diferentes composiciones (por tanto, diferentes viscosidades, parámetro que determina la idoneidad del método de aplicación). Para ello, una vez caracterizadas las pastas mediante análisis reológicos, se fabricaron los ánodos y cátodos y se sometieron a un análisis microscópico.

Una vez seleccionadas las pastas óptimas se procedió a la fabricación de dos celdas completas, es decir: electrolito, electrodos (ánodo y cátodo) y colector de carga; para posteriormente proceder al montaje de la pila de combustible completa.

Se realizaron una serie de análisis electroquímicos (OCV, espectroscopia de impedancias, curva de polarización y cronoamperometría) para caracterizar el comportamiento de la pila de combustible en su totalidad.

Se finalizó el trabajo con un nuevo estudio de microscopía para determinar las causas de algunos de los resultados no esperados y una comparativa de los resultados similares descritos en la bibliografía.

Entre las conclusiones extraídas, destaca el hecho de resultar viable la aplicación de esta técnica, screen-printing, para fabricar celdas con electrodos de espesor muy delgado y homogéneo de forma rápida y fácilmente reproducible.



## ABSTRACT

**Title:** Fabrication and Characterization of electrolyte supported SOFC cells by screen-printing

**Author:** David Embid Perisé

**Director:** Miguel Ángel Laguna Bercero

**Supervisor:** José Ignacio Peña Torre

The “Fabrication and Characterization of electrolyte supported SOFC cells by screen-printing” project was conducted in the department of “Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos” of the Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA) at the University of Zaragoza.

The work presented below describes the task performed to manufacture a complete SOFC from commercial electrolyte substrate optimizing the ceramic suspension compositions to fabricate the anode and cathode of the SOFC by the screen-printing technique.

We performed an exhaustive literature review to verify the suitability of the present study, and in view of investigations until date it was decided that it was necessary to develop new clean and more efficient energy generation procedures.

Firstly we worked on optimizing the anode and cathode pastes with different compositions (and thus different viscosities, a parameter which determines the suitability of the method of application). For this purpose, after characterization by rheological analysis, optimized pastes were manufactured and fabricated anodes and cathodes were analysed by microscopic techniques.

After selecting the best ceramic suspension we proceeded to manufacture two complete cells, ie electrolyte, electrodes (anode and cathode) and loading manifold, to finally proceed to the assembly of the complete fuel cell.

Several electrochemical analysis were performed (OCV, impedance spectroscopy, polarization curve and chronoamperometry) to characterize the behaviour of the fuel cell.

Microstructural characterization was finally performed after the electrochemical experiments to determine the causes of some of the unexpected results. A comparison of similar results reported in the literature is also shown.

Among the conclusions, it is remarkable that the application of this technique, screen-printing is feasible in order to fabricate cells with very thin electrodes and uniform thickness quickly and easily reproducible.



# INDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>9</b>
<b>INDICE</b>	<b>11</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>19</b>
1.1 Aspectos generales	19
1.2 Objeto y alcance del proyecto	19
1.3 Estructura del proyecto	20
<b>CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE.</b>	<b>21</b>
2.1 Introducción.	21
2.2 Pilas de combustible (FC)	21
2.2.1 Tipos de FC, tipo SOFC	21
2.2.2 Propiedades de los materiales que componen la celda	22
2.2.3 Técnicas de fabricación de FC tipo SOFC	23
2.3 Especificaciones para una FC tipo SOFC	24
2.4 Aplicaciones	24
<b>CAPITULO 3. MATERIALES Y FABRICACIÓN.</b>	<b>27</b>
3.1 Introducción	27
3.2 Materiales	27
3.2.1 Electrolito.	27
3.2.2 Cátodo.	27
3.2.3 Ánodo.	27
3.3 Suspensiones cerámicas	28
3.3.1 Composición	28
3.3.2 Fabricación	29
3.4 Optimización del proceso de fabricación de las FC.	29
3.5 Fabricación de la celdas.	30
3.6 Montaje de la FC.	31
<b>CAPÍTULO 4. PROPIEDADES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE. CARACTERIZACIÓN.</b>	<b>33</b>



<b>4.1 Introducción</b>	<b>33</b>
<b>4.2 Análisis microestructural I</b>	<b>33</b>
<b>4.3 Ensayos de reología</b>	<b>33</b>
<b>4.4 Caracterización electroquímica</b>	<b>35</b>
4.4.1 OCV (Tensión a circuito abierto)	35
4.4.2 Medida de la curva de polarización	36
4.4.3 EIS (Espectroscopía de impedancias)	37
4.4.4 Cronoamperimetría	38
<b>4.5 Análisis microestructural II</b>	<b>38</b>
<b>4.6 Resultados y discusión</b>	<b>39</b>
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES.</b>	<b>41</b>
<b>5.1 Introducción</b>	<b>41</b>
<b>5.2 Conclusiones</b>	<b>41</b>
<b>5.3 Futuras líneas de investigación.</b>	<b>41</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>43</b>
<b>ANEXO A: MATERIALES</b>	<b>45</b>
<b>ANEXO B: ENSAYOS</b>	<b>47</b>
<b>B.1 REOLOGÍA</b>	<b>47</b>
<b>B.2 LÁSER DE CORTE ND:YAG.</b>	<b>49</b>
<b>B.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)</b>	<b>51</b>
1 Funcionamiento y descripción del equipo.	51
2. Preparación de las muestras.	52
3 Micrografías realizadas.	55
<b>ANEXO C: TEORÍA SOBRE LAS SOFC</b>	<b>61</b>
<b>C.1 ECUACIÓN DE NERNST</b>	<b>61</b>
<b>ANEXO D: SISTEMA DE MEDIDA</b>	<b>65</b>
<b>D.1 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIAS</b>	<b>66</b>
<b>INDICE DE TABLAS Y FIGURAS</b>	<b>71</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>75</b>







# **MEMORIA**



# CAPÍTULO 1. Introducción.

## 1.1 Aspectos generales

Este proyecto se enmarca dentro de la línea de trabajo de investigación en materia de pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA).

Uno de los objetivos de la sociedad actual es la mejora sostenible de la calidad de vida y en concreto, la búsqueda de nuevos sistemas energéticos que satisfagan sus demandas (principalmente reducir los agentes contaminantes y asegurar el suministro energético). Una alternativa a las tradicionales fuentes de energía primarias basadas en los combustibles fósiles es el empleo del hidrógeno como vector energético, considerado como una fuente de energía limpia, renovable y eficiente. Además, empleado conjuntamente con pilas de combustible, el hidrógeno puede producir calor y electricidad teniendo como residuo único agua pura.

Sin embargo, hay que destacar que el hidrógeno no es una fuente de energía primaria, debemos producirlo de manera artificial. Actualmente la mayor parte del hidrógeno se produce a partir del gas natural aunque se espera que a largo plazo sea producido a gran escala mediante energías renovables, capaces de producirlo, como por ejemplo mediante la电解sis del agua. Esto permitiría una producción adaptada a las economías locales de la forma más limpia y sostenible para cada caso, liberando a las regiones y países de la necesidad de importar combustibles fósiles y sus derivados y sufrir posteriormente las consecuencias de los productos nocivos tras su uso.

## 1.2 Objeto y alcance del proyecto

Las pilas SOFC soportadas en el electrolito son las seleccionadas en este trabajo debido a su mayor resistencia mecánica en comparación con otras configuraciones. Para ello, conseguir electrodos de espesores delgados (aproximadamente 15-20 micras, donde suceden las reacciones electroquímicas en los puntos triples (TPBs) donde se junta el poro, conductor iónico y eléctrico) y con una distribución homogénea de partículas es esencial para un buen rendimiento final de la celda. Para ello, es necesario implantar técnicas que permitan una buena reproducibilidad de espesores como lo es el screen-printing o serigrafía.

El objetivo de este trabajo es implantar dicha técnica en el grupo para la fabricación de pilas SOFC soportadas en el electrolito. Para ello será necesario optimizar las suspensiones cerámicas de ánodo y cátodo ya que es imprescindible tener un buen control del proceso de producción de la cerámica en verde (previo al posterior sinterizado). En primer lugar es necesario un análisis de los compuestos de partida, los disolventes y los diferentes aditivos a utilizar para obtener una lámina en verde que sea uniforme, homogénea, del espesor adecuado y sin grietas.

Posteriormente se realizará la caracterización microestructural y de los espesores que nos permitirá seleccionar la concentración óptima de la suspensión cerámica a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis de la reología de las suspensiones.

A continuación se fabricarán las celdas completas (ánodo y cátodo soportados en el electrolito) mediante la técnica de screen-printing.

Por último se realizará la caracterización electroquímica de dichas celdas fundamentalmente compuesta por: ensayos I-V y espectroscopia de impedancias y se analizará la microestructura (SEM) después de los ensayos electroquímicos.

Dichos resultados se compararán con celdas similares descritas en la literatura.

### **1.3 Estructura del proyecto**

El proyecto está formado por cinco capítulos basados en los diferentes análisis llevados a cabo durante el trabajo de investigación.

En el Capítulo 1, en el que está incluido este apartado se muestra una contextualización general del tema que nos ocupa, así como los objetivos perseguidos y la estructura adoptada para la presentación de este trabajo.

En el Capítulo 2 se presenta el estado del arte de la fabricación de las pilas de combustible tipo SOFC. Este capítulo es fruto de un trabajo de recopilación de información acerca del tema de estudio, que nos permitirá conocer el punto en el que se encuentra la investigación sobre las diferentes técnicas y métodos de fabricación de este tipo de pilas.

En el Capítulo 3, se describen los trabajos experimentales llevados a cabo en el laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos de la E.I.N.A. y en el laboratorio de física de la materia condensada de la facultad de Ciencias, que permiten la fabricación de las celdas para una pila SOFC soportada en el electrolito mediante la técnica de screen-printing.

En el Capítulo 4, se describen los ensayos de caracterización electroquímica de la SOFC (curva de polarización y espectroscopia de impedancias) y el análisis microscópico. Además se analiza el resultado de dichos ensayos comparados con los resultados mediante la fabricación con otras técnicas.

En el Capítulo 5, se recogen las conclusiones derivadas del trabajo experimental y se proponen futuras líneas de investigación que den continuidad al presente estudio.

## CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE.

### 2.1 Introducción.

En este capítulo se tratará de dar una visión precisa del estado del conocimiento respecto a la fabricación de pilas de combustible tipo SOFC soportadas en electrolito mediante screen-printing para conseguir optimizar dicha técnica consiguiendo mayores rendimientos energéticos que los actuales.

### 2.2 Pilas de combustible (FC)

Las pilas de combustible no son un invento nuevo; su principio de funcionamiento fue descubierto en 1839 por Sir William Grove, aunque su verdadero desarrollo tecnológico tuvo lugar en 1952 por F.T. Bacon con la construcción de una planta de 5 kW. A partir de los años 70, a causa de la crisis del petróleo, fue cuando se impulsó de manera decisiva la investigación y desarrollo de esta tecnología [1].

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que permite transformar directamente energía química en energía eléctrica sin tener que convertirla primero en energía térmica, es decir, sin combustión alguna. El proceso químico que genera la energía eléctrica se produce por la reacción de oxidación del hidrógeno en contacto con el oxígeno obtenido del aire.

#### 2.2.1 Tipos de FC, tipo SOFC

Hay distintos tipos de pilas de combustible [2]. Se describen brevemente a continuación:

- **PEMFC** (Membrana de intercambio protónico). Actúa a temperaturas relativamente bajas (alrededor de 80°C) y sus ventajas son mayor densidad de potencia y vida útil. Es la tecnología que más se usa en aplicaciones de transporte: por ejemplo: los fabricantes automotrices la utilizan en sus aplicaciones para vehículos ligeros.
- **DMFC** (Metanol directo). Consiste en una pequeña celda tipo PEMFC, la cual funciona con metanol sin reformar; es decir, la fuente del hidrógeno. Es utilizada para aplicaciones portátiles y de microelectrónica (cortadoras de césped, computadoras portátiles, teléfonos móviles).
- **SOFC (Óxido sólido)**. Opera a altas temperaturas (desde 500 hasta 1000 °C) y en función del combustible utilizado, produce vapor, CO<sub>2</sub> y electricidad. No requiere metales preciosos para el catalizador, ni del proceso de reformado (obtención de H<sub>2</sub> a partir de hidrocarburos ligeros). Puede utilizarse a grande y pequeña escala, en sistemas de alta potencia, incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica para edificios o conjuntos habitacionales.
- **AFC (Alcalina)**. Es uno de los diseños más antiguos: se usaba desde 1960 en los Estados Unidos, en programas espaciales. Su costo es muy alto y requiere hidrógeno y oxígeno puros comprimidos, por lo cual es muy poco comercial. Trabaja a temperaturas entre 150 y 200 °C. Tiene alrededor de 70% de eficiencia.
- **PAFC (Ácido fosfórico)**. Se puede aplicar en pequeños sistemas de potencia o estacionarios. Trabaja a temperaturas intermedias (de 150 a 250 °C). Requiere de un reformador externo y soporta hasta 1.5% de concentración de monóxido de carbono (CO) en el cátodo.
- **MCFC (Carbonatos fundidos)**. Es la más adecuada para grandes sistemas de potencia. Actúa a temperaturas aproximadas a 650 °C; tanto su construcción como su operación son más económicas, ya que usa níquel como catalizador, y como combustible, hidrocarburos.

## 2.2.2 Propiedades de los materiales que componen la celda

### Electrolito

En una SOFC, el electrolito es un óxido sólido que forma un portador de carga separando cada una de las semirreacciones oxidativa ( $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ ) y reductiva ( $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ ) [6]. En los diseños de celdas planas de alta temperatura, el electrolito puede funcionar como soporte durante la fabricación. Los electrolitos pueden ser categorizados como simples o bicapa, estos últimos resultan de una combinación de materiales para mejorar el rendimiento. [3] Los del electrolito son:

- Conductor iónico.
- Aislante electrónico.
- Químicamente estable a altas temperaturas.
- Químicamente estable en ambientes reductores y oxidantes.
- Sin porosidad.
- Espesor delgado y uniforme (para minimizar las pérdidas óhmicas).
- La expansión térmica similar a la de los electrodos.
- Utilización de materiales de bajo costo.

Los electrolitos que cumplen los anteriores requisitos están compuestos por circonas dopadas (YSZ, SSZ, CaSZ), Cerias dopadas (GDC, YDC, CDC), galanatos (LSGM, LSGMC) y otros basados en el bismuto o el torio (YSB, YSTh).

### Ánodo

En una SOFC, el ánodo es el lugar donde se reduce el combustible dentro de cada celda. En los diseños planos, el ánodo también puede funcionar como soporte durante la fabricación. [3]. La fabricación del ánodo es la parte menos enfatizada de los componentes de una SOFC debido a que el níquel es el material más usado para el ánodo y presenta un buen rendimiento en todos los rangos de temperatura.

Los ánodos de una SOFC están normalmente compuestos por un cermet (cerámica + metal) donde la cerámica se introduce para aproximar la expansión térmica a la del electrolito y además para evitar elevados ratios de crecimiento/contracción de grano. Los requisitos para el diseño del ánodo son [3]:

- Conductor eléctrico.
- Elevada actividad electro-catalítica.
- Evitar la deposición de coque.
- Elevado número de puntos triples (TPBs).
- Estable en un ambiente reductor.
- Fabricado lo suficientemente delgado para evitar pérdidas de transferencia de masa, pero suficientemente grueso para proporcionar área y distribuir corriente.
- Capaz de proporcionar soporte mecánico para el electrolito y el cátodo si la celda es soportada en ánodo.
- Coeficiente de expansión térmica similar a sus componentes vecinos de la celda.
- Químicamente compatible con sus componentes vecinos.
- Tamaño de partícula fino.
- Capaz de proporcionar el reformado de forma interna (en su caso).
- Tolerante a los sulfuros en los combustibles (en su caso).
- Capaz de resistir bajas presiones de vapor (para no causar reacciones no deseadas).
- Uso de materiales relativamente no muy caros.

Entre los materiales posibles (níquel, cobre y cobalto), el níquel es el más común ya que es relativamente barato y cumple con la mayor parte de los requisitos de diseño. El níquel normalmente se encuentra con concentraciones del 40-60% en el cermet y debe ser superior al umbral de percolación del 30%. Para facilitar la transferencia de masa los ánodos tienen una porosidad típica del 20-40% [3]. Dentro de los ánodos de níquel el Ni/YSZ es el más popular

aunque presenta un desajuste en la expansión térmica más reducido, crecimiento de grano controlado, y un incrementado número de TPBs por área [3].

### Cátodo

El cátodo es el lugar donde el oxígeno se reduce a iones óxido dentro de cada celda. A bajas temperaturas de operación, el cátodo es generalmente el que tiene la mayor parte de resistencia eléctrica de la celda debido a su mayor polarización: normalmente mucho mayor que la del ánodo. Esto es debido a que las polarizaciones de activación están activadas térmicamente. Los requisitos de diseño para el cátodo son:

- Alta conductividad electrónica.
- Químicamente compatible con los componentes vecinos (normalmente el electrolito).
- Debe ser delgado y poroso (suficientemente delgado para evitar pérdidas de transferencia de masa, pero suficientemente grueso para proporcionar flujo de combustible y corriente distribuida).
- Estable en un ambiente oxidante.
- Amplio número de puntos triples.
- Catalizar la disociación del oxígeno.
- Elevada conductividad iónica.
- Adhesión a la superficie del electrolito.
- Coeficiente de expansión térmica similar a los otros materiales de la SOFC.
- Relativamente simple de fabricar.
- Uso de materiales relativamente baratos.

Las cualidades técnicas del material que compone el cátodo son muy dependientes de la temperatura (aunque menos que cuando se compara con el electrolito), del tamaño de grano, de la microestructura y del proceso de formación o deposición. Entre los materiales más usados como cátodo se encuentran el LSM (manganitas de lantano y estroncio), LSF (ferritas de lantano dopadas con estroncio) y SSC (cobaltitas de estroncio y samario). El LSM es el material del cátodo más popular para las SOFC de alta temperatura debido a su estabilidad con los electrolitos de zirconio. El LSM, a menudo, se mezcla con YSZ para aumentar el número de TPBs, los lugares donde se produce la reacción y reducir significativamente la polarización del electrodo.[3]

### 2.2.3 Técnicas de fabricación de FC tipo SOFC

Se pueden distinguir diferentes procesos de fabricación según diferentes criterios:

- Geometría: pilas de combustible planas, tubulares o formas híbridas.
- Soporte mecánico: sobre ánodo, electrolito, cátodo o metálico.
- Tecnologías de procesado: cerámicas (tecnología de química húmeda más tratamiento térmico), de proyección térmica (mediante plasma) o de deposición en fase gaseosas.
- El espesor de capa/componente: grueso ( $>100 \mu\text{m}$ ), delgada (5-100  $\mu\text{m}$ ) y ultra-delgadas ( $<5 \mu\text{m}$ ).
- Si son recubrimientos funcionales o como soporte.

Según el criterio de tecnologías de fabricación estos métodos están divididos en: 1. procesamiento de cerámicas (soporte y recubrimiento), 2. sprays y 3. tecnologías físicas, químicas y electroquímicas.

En el caso de procesamiento de cerámicas como soporte, el *TAPE CASTING (TC)* o *COLAJE EN CINTA* es la técnica más usada en la industria para fabricar soportes porosos o más compactos y muy delgados. En el caso de ser usados en SOFCs planas soportadas en el electrolito, normalmente se utiliza una capa gruesa de 8YSZ (8%mol  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) con un espesor de 100-200  $\mu\text{m}$  donde se ha moldeado y sinterizado hasta densidad completa. Otra tecnología para fabricar sustratos delgados bidimensionales son los *MÉTODOS DE COMPACTACIÓN*:

Compactación en frío, templado, caliente, isostática-fría (CIP) o isostática-caliente (HIP), con la principal desventaja respecto a los primeros que la forma de fabricar es discontinua, necesitando una unidad de trabajo distinta para cada proceso. La siguiente, la *EXTRUSIÓN*, técnica usada en la industria cerámica si la estructura es continua, cuando se necesita una elongación sobre una única dirección para una geometría dada (tubos, rectángulos, triángulos con o sin hueco interno). En las SOFCs, dicha técnica es ampliamente aplicada cuando son tubulares soportadas en el electrodo. Por último, también se emplea el CALANDRADO [5].

Entre las técnicas cerámicas aplicadas como recubrimiento, se pueden nombrar las *tecnologías cerámicas de química húmeda* como el *SLIP CASTING (SC)* (en SOFCs soportadas en el electrodo) y los métodos de spray: *ELECTROPHORESIS (EP)*, *ELECTROSTÁTICO (ES)*, *TÉRMICO* (como el spray de plasma en vacío). Por otra parte, encontramos las *tecnologías de proyección térmica*: *APS* (atmospheric plasma spraying), *VPC* (vacuum plasma spraying), *LPPS* (low-press plasma spraying), *SPS* y *MVOF* (oxy-fuel spraying). Otro grupo son las técnicas de deposición de fase gaseosa: deposición de vapor física (*PVD*), electroquímica (*EVD*), química (*CVD*) o *SPUTTERING*.

Existen otro tipo de tecnologías extensamente utilizadas en la actualidad como son el **SCREEN PRINTING (SP)** para las SOFCs planas (soportadas en electrolito, ánodo o cátodo) resultando capas de un espesor entre 5 y 100 µm (después del sinterizado) dependiendo de las características de la malla utilizada; *ROLLER/CURTAIN COATING* (espesor entre 5 y 20 µm); *DIP*, *SPIN COATING* (espesor entre 2 y 10 µm cuando con base en polvo y 10 nm a 2 µm con base en sol-gel) [4][5].

## 2.3 Especificaciones para una FC tipo SOFC

A diferencia de los otros tipos de pilas, las SOFCs presentan ciertas ventajas que las hacen atractivas para diferentes aplicaciones. Éstas se adaptan a casi cualquier combustible que contenga hidrógeno permitiendo la reacción de reformado en su interior; no necesitan electrolito líquido para su funcionamiento; no requieren de metales nobles para su fabricación por lo que resultan más económicas; presentan una alta eficiencia durante la generación de electricidad (hasta el 85% en cogeneración) a la vez que puede ser aprovechada una gran cantidad del calor residual; fácil implantación ya que se pueden fabricar de cualquier tamaño y forma modular con un diseño simple y por último, la emisión de elementos contaminantes como cenizas, aguas contaminadas, radiación o ruido es reducida o nula. Por otra parte, algunos puntos deben ser tenidos en cuenta en su funcionamiento: presentan un arranque lento a causa de las elevadas temperaturas (temperatura de operación entre 500 y 1000 °C) que además podrían afectar a la duración de los materiales con las que están fabricadas y necesitan de abundante protección que evite pérdidas térmicas.

## 2.4 Aplicaciones

Todavía no hay ninguna aplicación comercial de la tecnología SOFC rentable para la generación de energía. La aplicación comercial más cercana en el presente es el sensor de oxígeno que se utiliza para medir la concentración de oxígeno de los gases de escape de un automóvil y así controlar el catalizador; también en las industrias de alimentos donde la medida del oxígeno es de primordial importancia. Sin embargo, existen numerosas oportunidades potenciales para el uso de los sistemas SOFC en varios niveles de potencia.

A bajas potencias en torno a 1-10 W, se podrían utilizar pequeños dispositivos donde el costo de recarga o sustitución de baterías es alto. En el rango de 100 W a 1 kW, las aplicaciones militares requieren fuentes de energía portátiles ligeros que portarán las tropas para la comunicación y la alimentación eléctrica de sus armas. Pilas de la misma potencia pueden ser utilizadas en aplicaciones de ocio como en vela y camping, donde se requieren sistemas de navegación, computadoras y teléfonos.

En una escala mayor, las SOFC se pueden utilizar para producir oxígeno e hidrógeno para la industria química (por ejemplo, para la producción de gas de síntesis), industrias metálicas y para la gasificación del carbón. Una de las principales aplicaciones de los sistemas SOFC se encuentra entre los 1-10 kW para suministrar energía a los edificios residenciales y unidades de potencia auxiliares en vehículos y camiones.

Las SOFC podrían funcionar como generadores de energía distribuida y participar en el sector de la cogeneración, sustituyendo los actuales motores diesel y pequeñas turbinas con potencias de salida del rango de 10 kW a unos pocos MW. Integradas con turbinas de gas, los sistemas de potencia híbridos con SOFC podrían alcanzar el 70% en la conversión de fuel a electricidad [7].



## CAPITULO 3. MATERIALES Y FABRICACIÓN.

### 3.1 Introducción

En este apartado se describen los materiales utilizados en la fabricación de las muestras con las que se llevarán a cabo los ensayos y qué características los hacen óptimos para esta aplicación. La información se completa en el ANEXO A . Por otra parte, se detallan los pasos para la fabricación de una SOFC una vez estudiadas las suspensiones cerámicas y seleccionada la concentración óptima del ánodo y cátodo.

### 3.2 Materiales

Los materiales de los que se parte se presentan en la *Tabla 1*. Un estudio más detallado de éstos puede encontrarse en el ANEXO A.

MATERIAL	FÓRMULA QUÍMICA	PESO MOLECULAR (g/mol)	CONDUCT. IÓNICA A 850°C [S/cm]	CONDUCT. ELECTRÓNICA A 850°C [12] [S/cm]	SUMINISTRADOR
NiO+LSAM	NiO	8,908 g/cm <sup>3</sup>	-	>1000 [13]	Alfa Aesar
8YSZ-YS	(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.97</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.03</sub>	349,03	0,085	0,01	Tosoh
LSM+YSZ	(La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> ) <sub>0.95</sub> MnO <sub>3-a</sub>		-	190	NexTech Materials, Ltd
α-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,21	-		Sigma-Aldrich Quimica S.A.
Butvar B-76 (Butiral de polivinilo)	(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	142,07	-		Solutia Inc.

*Tabla 3.1. Materiales empleados para la fabricación de las suspensiones.*

#### 3.2.1 Electrolito.

Para temperaturas de funcionamiento que van desde los 800°C hasta los 1000°C, la circonia tiene buena resistencia al choque térmico y mecánico cuando es dopada con óxidos de itrio, escandio, samario y magnesio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO). Entre los materiales de electrolito de circonia, el YSZ es el electrolito para pilas tipo SOFC más utilizado. El YSZ se caracteriza por la buena estabilidad química y mecánica[3]. En este proyecto se han utilizado láminas comerciales de 8YSZ de dimensiones: 50x50 mm<sup>2</sup> (tolerancia +- 1.0%) con un espesor de 150 micras, suministradas por Kerafol [10].

#### 3.2.2 Cátodo.

Suspensión cerámica compuesta al 50% en volumen de LSM e YSZ.

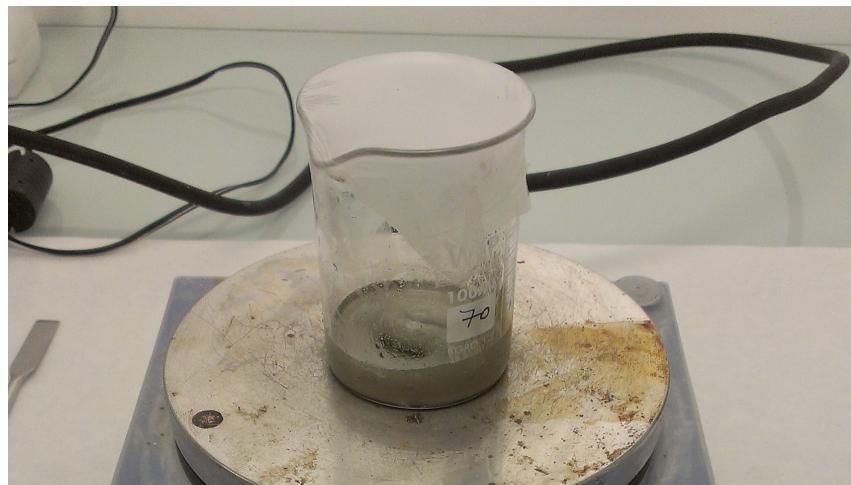
#### 3.3.3 Ánodo.

Suspensión cerámica compuesta al 50% en volumen de NiO e YSZ.

Se ha utilizado *terpineol* como disolvente para fabricar las suspensiones cerámicas del ánodo y el cátodo. Así como *polyvinyl butyral* como aglutinante. En el ANEXO A se detallan las propiedades fisicoquímicas y eléctricas de cada una de las sustancias anteriormente nombradas.

### 3.3 Suspensiones cerámicas

El proceso utilizado es la suspensión de partículas nanoparticuladas en un medio aglutinante. En la *Figura 1* se muestra una de las suspensiones cerámicas utilizadas para fabricar el ánodo de la SOFC mediante la técnica de screen-printing.



*Figura 3.1. Suspensión cerámica para el ánodo.*

#### 3.3.1 Composición

Tanto para el ánodo como para el cátodo se ha mantenido una relación de uno a uno en sus componentes (consiguiendo una mezcla de componentes cuya relación final sea uno a uno de Ni e YSZ). La masa total de la mezcla es de 20 gramos. Para el ánodo se fabricaron dos muestras con distinta carga en sólidos: una al 60% (de carga en sólidos) denominada AA y otra al 70% denominada AB. En el caso del cátodo también se ha variado la carga en sólidos resultando tres muestras diferentes: CA al 66%, CB al 70% y CC al 80%. El aglomerante supone un 1% en peso de la cantidad de sólidos de la mezcla. A continuación, la Tabla 3.2 recoge los pesos de cada uno de los componentes para las diferentes pastas.

	COMPONENTE	CANTIDAD TEÓRICA		CANTIDAD EXPERIMENTAL	
ÁNODO					
		AA (60%)	AB (70%)	AA	AB
	YSZ	6	7	6,02	<b>7,02</b>
	NiO	6	7	6,01	<b>7,02</b>
	Disolvente	8	6	8,02	<b>6,00</b>
	Aglomerante	0,12	0,14	0,117	<b>0,146</b>
CÁTODO					
		CA(66)	CB(70)	CC(80)	CA
	LSM	6,6	7	8	6,610
	YSZ	6,6	7	8	6,602
	Disolvente	6,8	6	4	6,807
	Aglomerante	0,132	0,14	0,16	0,133
					<b>0,144</b>
					0,162

*Tabla 3.2. Composición de cada una de las suspensiones. Los valores están expresados en gramos.*

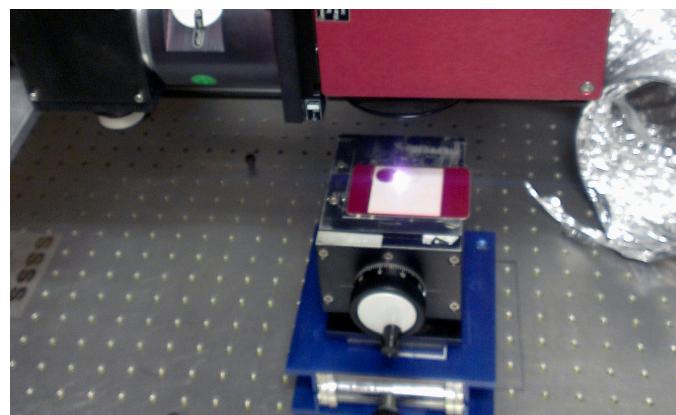
### 3.3.2 Fabricación

El proceso para la fabricación de las pastas es similar para el ánodo y cátodo. En un vaso de precipitados se introduce el aglomerante (PVB) y se le añade lentamente el disolvente (terpineol). Durante dos horas se mantiene en agitación.

A continuación, se pesa el YSZ y el LSM en el caso del cátodo (YSZ y NiO en el caso del ánodo) y se vierten en la mezcla anterior. Se mantiene agitando una hora más. Por último, para evitar aglomerados, se introduce la mezcla en ultrasonidos durante un minuto. Posteriormente se vierte la pasta en un tubo hermético y permanecerá en un agitador estático de rodillos al menos 12 horas.

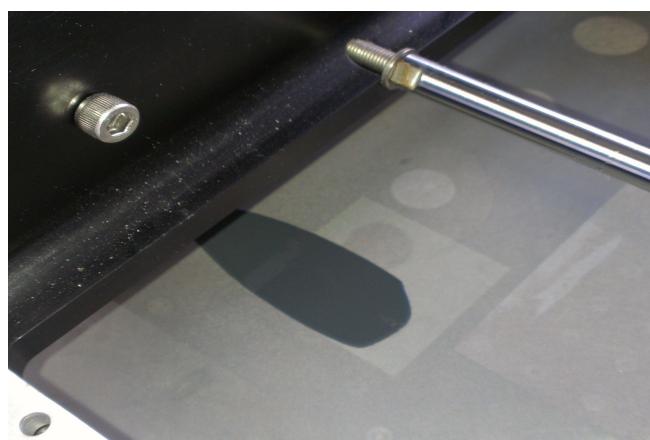
### 3.4 Optimización del proceso de fabricación de las FC.

El electrolito se corta de forma circular (16 mm de diámetro) para poder ser acoplada en un extremo de la cámara anódica que es un tubo de alúmina de sección circular mediante un láser de Nd-YAG (Granate de itria y alúmina) debido a la fragilidad del material (Figura 3.2).



*Figura 3.2. Corte del electrolito mediante láser.*

Una vez fabricadas las suspensiones cerámicas del ánodo y cátodo (con su posterior análisis reológico) se dispondrá a aplicarlas sobre ambas caras del electrolito. Para ello, se utilizará la técnica de screen-printing. Se puede obtener más información de la técnica y del equipo en el ANEXO B2.



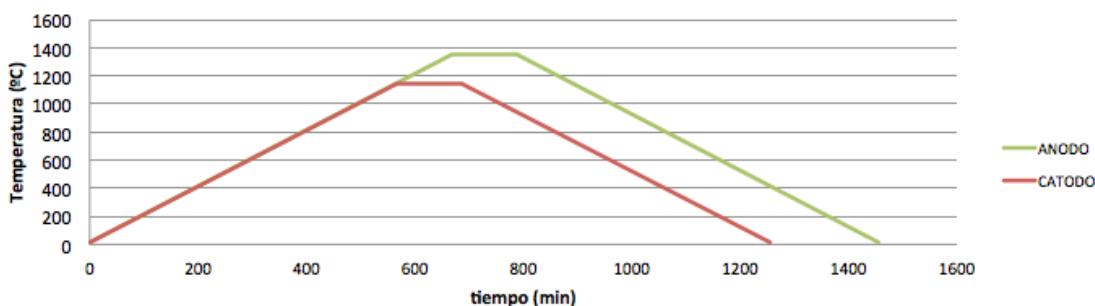
*Figura 3.3. Aplicación de la suspensión cerámica mediante la técnica de screen-printing.*

El proceso se a continuación:

- el electrolito se coloca sobre una plancha donde es sometido a vacío en la parte inferior para evitar que se desplace.

- Un brazo hidráulico desplaza la máscara con la forma grabada en la configuración deseada del ánodo/cátodo hacia abajo hasta que plancha, electrolito y tamiz quedan en la misma superficie.
- La suspensión cerámica se aplica en la parte superior del tamiz.
- Un pincel desplaza la pasta de forma que atraviese la forma circular del tamiz.
- Cuando el brazo hidráulico desplaza el tamiz hacia arriba parte de la pasta queda aplicada sobre el electrolito.

Tras liberar el electrolito con el electrodo del vacío, en primer lugar, se dejan secar a 80°C durante 15 minutos para posteriormente ser sometidos a un tratamiento térmico a diferente temperatura según sea el ánodo o el cátodo. (Figura 3.4.) En el caso del ánodo el ciclo se compone de una rampa de subida a 2°C/min. hasta los 1350°C [9] donde permanece a esa temperatura durante dos horas y posteriormente una rampa de bajada de 2°C/min. hasta temperatura ambiente. El ciclo aplicado al cátodo es similar pero en este caso la temperatura máxima alcanza los 1150°C. Se ha utilizado un horno de alta temperatura (hasta 1600°C) de la marca "Hobersal".



**Figura 3.4.** Ciclo térmico para el ánodo y cátodo.

En este momento, las muestras deben ser sometidas a un análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) que se describe en el punto 4.2. Tras el ensayo de microestructura y de reología (descrito en el punto 4.3) se determinó la suspensión cerámica óptima para el ánodo y el cátodo. La pasta para el ánodo (Figura 3.1) corresponde con la referencia AB (NiO-YSZ 1/1 al 70% de carga en sólidos) cuya composición se expone en la Tabla C. La pasta para el cátodo corresponde con la referencia CB (LSM-YSZ 1/1 al 70% de carga en sólidos ) de la Tabla C.

### 3.5 Fabricación de la celdas.

Una vez que se han identificado las composiciones de las pastas y sabemos el espesor al que dan lugar mediante esta técnica se procederá a fabricar una celda completa.

Comenzaremos con el ánodo. Se ha observado que el espesor conseguido, después de realizar el screen-printing y su posterior sinterizado, es de unas 8 micras para el ánodo aproximadamente, cuando se desea que el espesor de los electrodos estén dentro del rango de las 15 a 20 micras. Por tanto, se decidió aplicar dos pasadas de pasta anódica. Es decir, se aplicará la suspensión cerámica (referencia AB) sobre el electrolito; posteriormente se realizará el ciclo térmico de la Figura 3.4; y una vez sinterizada la primera capa se aplicará la misma suspensión cerámica sobre la anterior capa de ánodo y de nuevo el ciclo térmico para el ánodo de la Figura 3.4.

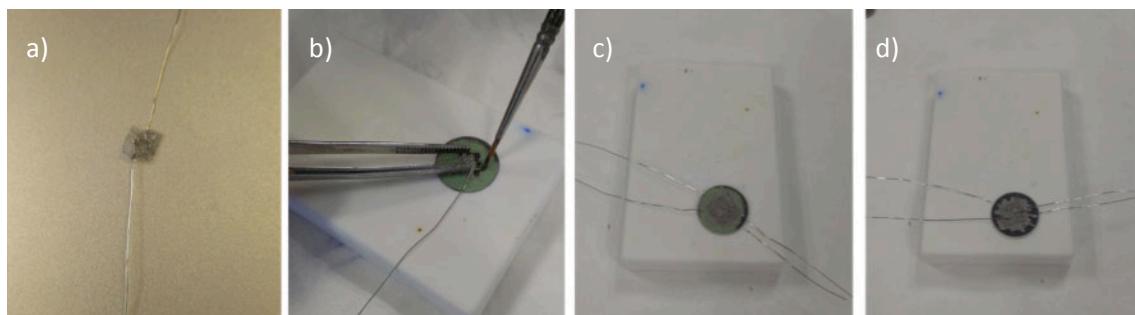
Una vez completado el ánodo se procederá de igual forma con el cátodo pero en este caso se aplicará una sola pasada de pasta catódica (de referencia CB) ya que el espesor

depositado con este material es mayor (20 micras aproximadamente). El resultado se muestra en la Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Celdas compuestas por el ánodo, electrolito y cátodo.

El siguiente paso es depositar el colector de corriente, para lo cual emplearemos hilo y malla de platino [7]. Para ello, se cortan cuatro hilos de platino (dos para medir la tensión y dos para medir la intensidad) hilo de platino de unos 10 cm de longitud y  $\varnothing 0,25$  mm que se soldarán a dos mallas de platino de dimensiones 10 x 7,5 mm, el resultado se muestra en la Figura a. Cada uno de los dos conjuntos se adhiere a la celda (Figura b), uno al ánodo (Figura c) y otro al cátodo (Figura d) mediante pintura de platino (marca Metalor) tal y como se muestra en la Figura 3.6. Posteriormente se debe introducir la celda al horno a 850°C durante 1 hora para completar el sinterizado del platino y así resultar una unión completa entre el colector de corriente y la celda.

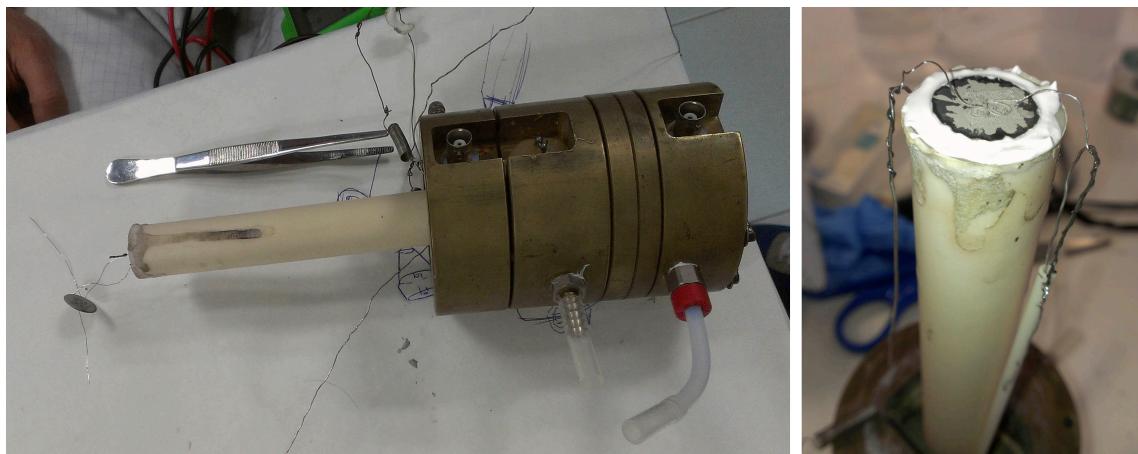


**Figura 3.6.** Proceso de unión del colector de corriente mediante pintura de platino. a) Colector de carga. b) Aplicación de la tinta de platino que actúa como pegamento. c) Celda vista por la parte del ánodo. d) Celda vista por la parte del cátodo.

### 3.6 Montaje de la FC.

Una vez completada, la pila se deberá situar en la celda de medida para realizar los ensayos. Además de la FC, se precisa de un dispositivo con una cámara interna que proporcionará hidrógeno (u otro combustible de tipo gaseoso) al ánodo como el que se muestra en la Figura a (3.7). En la parte izquierda de la imagen podemos ver cómo los electrodos del ánodo ya están conectados a la FC.

Por otra parte, la cámara anódica debe quedar totalmente aislada, evitando, la mezcla de gases de fuel y oxidante. Para ello, la FC se sella con AREMCO Ceramabond 503 a un tubo de alúmina (Figura b).



**Figura 3.7.** Acoplamiento de la celda a la pila de combustible. a) Conexión de los electrodos anódicos. b) Sellado de la celda creando la cámara interna por donde se suministra el combustible.

## CAPÍTULO 4. PROPIEDADES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE. CARACTERIZACIÓN.

### 4.1 Introducción

A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en este proyecto.

### 4.2 Análisis microestructural I

El primer paso para determinar el espesor de capa de las diferentes pastas aplicadas sobre el electrolito mediante screen-printing y seleccionar el óptimo es realizar una serie de observaciones que se realizaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE-SEM Merlin (Carl-Zeiss). Para ello, es necesario observar un plano de la muestra perpendicular al plano de interfase electrodo/electrolito (sección transversal). Previamente ha sido necesario acondicionar la muestra para ser estudiada, el proceso realizado se detalla en el ANEXO B3.

Además de la búsqueda del espesor óptimo, la observación microscópica también tenía la finalidad de comprobar la homogeneidad de la capa, microestructura adecuada y calidad de la capa libre de grietas. La duración de este paso fue de un total de 2 sesiones (una para el estudio del ánodo y otra para el cátodo), con una duración de 2 a 3 horas cada una de ellas. Para el análisis EDX (Dispersión de Energía de Rayos X) se usó el software INCA.

En primer lugar se hizo un estudio general de las muestras (AA, AB y AC para el caso del ánodo y CA y CB para el caso del cátodo) para posteriormente tomar una serie de micrografías a unos aumentos determinados con objeto de comprobar el espesor de capa constante y homogéneo a lo largo de toda la muestra (Figura 4.1). El resto de micrografías realizadas se muestra en el punto 4 del ANEXO B.

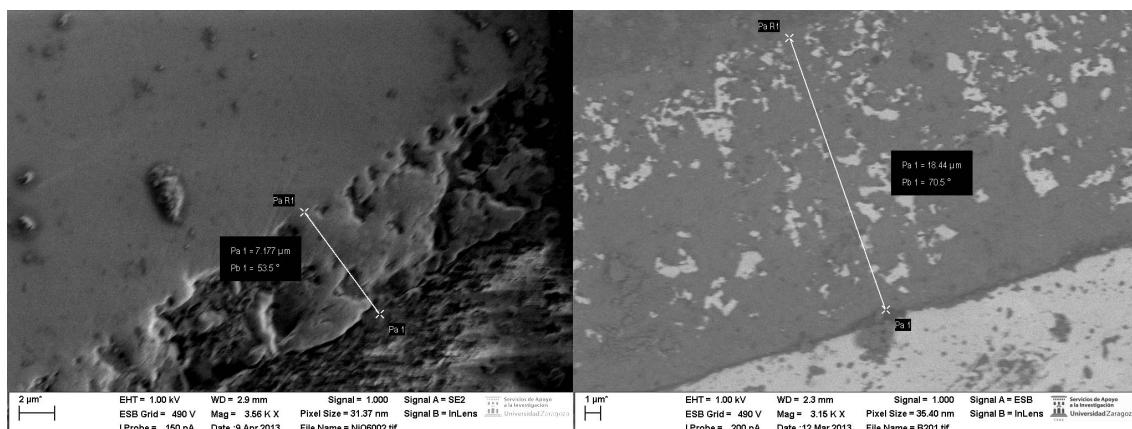


Figura 4.1. Microscopía de la interfase entre el electrolito parte superior y el cátodo (LSM-YSZ).

De los resultados obtenidos podemos determinar que el espesor de ánodo es aproximadamente de 7,5 μm, por tanto se deberá hacer dos capas de ánodo mediante la técnica de screen-printing para obtener el ánodo de espesor deseado. El espesor del cátodo ronda los 20 μm. En la Figura podemos ver dos micrografías de la sección de las muestras donde se determina el espesor del ánodo y cátodo.

### 4.3 Ensayos de reología

Se ha realizado un estudio de la reología de las pastas con el equipo Haake Rheostress Mars II, Thermo Scientific con las que se fabricarán los electrodos. La viscosidad es un parámetro crítico para tener una buena aplicación mediante screen-printing. Si la pasta es

demasiado viscosa no atravesará el tamiz. Por el contrario, si la pasta es demasiado líquida se esparcirá por fuera del área deseada además de producirse una capa menos homogénea y con grietas tras su curado.

Existe un esfuerzo de cizalla necesario para iniciar y mantener un flujo laminar en un líquido. Cuando el esfuerzo de cizalla es linealmente dependiente del gradiente de velocidad el líquido se le denomina newtoniano. Matemáticamente, el rozamiento en un flujo unidimensional de un fluido newtoniano se puede representar mediante la siguiente relación:

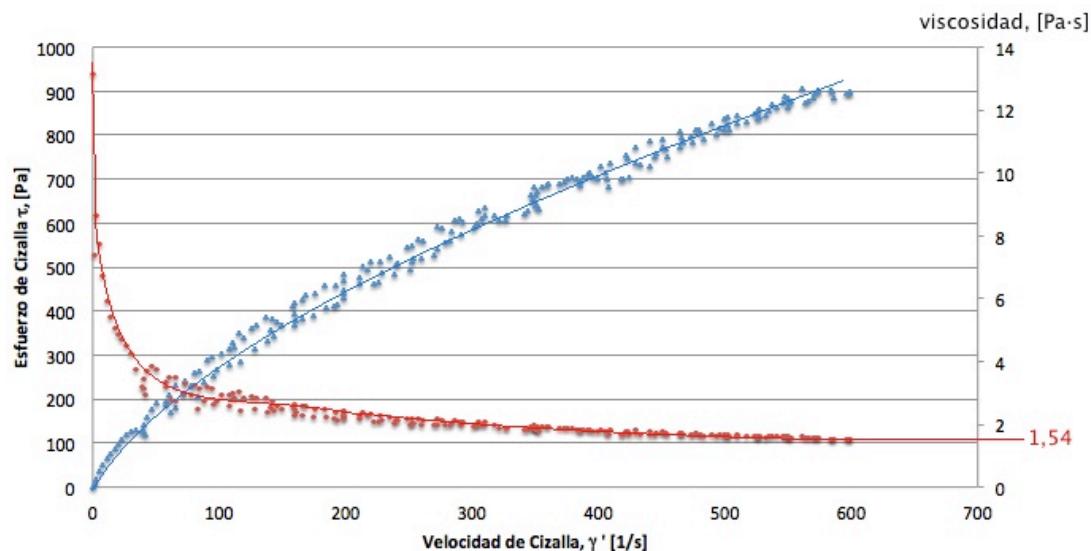
$$\tau = \mu \cdot \frac{dv}{dy}$$

Siendo  $\tau$  la *tensión tangencial* ejercida en un punto del fluido o sobre una superficie sólida en contacto con el mismo, tiene unidades de tensión o presión ([Pa]).  $\mu$  es la *viscosidad* del fluido pude medirse en [Pa·s] o [kp·s/cm<sup>2</sup>].  $\gamma = dv/dy$  es el *gradiente de velocidad* perpendicular a la dirección al plano en el que estamos calculando la tensión tangencial o *velocidad de cizalla*, [s<sup>-1</sup>].

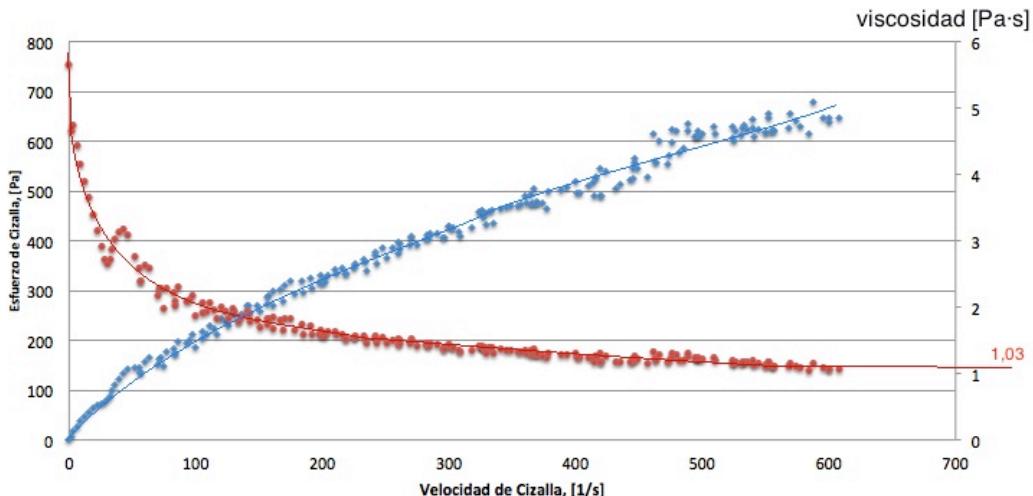
Para fluidos newtonianos la viscosidad se obtiene de forma experimental a partir de las curvas esfuerzo-velocidad de cizalla obtenidas mediante el reómetro:

$$\mu = \tau / \gamma$$

A continuación se muestran los resultados de los ensayos realizados a las suspensiones cerámicas con las que se fabricarán el ánodo y cátodo de la pila de combustible. El desarrollo de los ensayos se detalla en el ANEXO B1.



**Figura 4.2.** Curva tensión-velocidad del ensayo reológico aplicado a la pasta con la que se fabricará el **cátodo** de la pila de combustible. La pasta está compuesta al 50/50 de YSZ-LSM al 70% de carga en sólidos.



**Figura 4.3.** Curva tensión-velocidad del ensayo reológico aplicado a la pasta con la que se fabricará el **ánodo** de la pila de combustible. La pasta está compuesta al 50% de YSZ y NiO al 70% de carga en sólidos.

Las pastas han sido caracterizadas a través del análisis de reología, mediante el parámetro de viscosidad, obteniendo los siguientes resultados: 1,54 Pa·s (suspensión cerámica catódica) y 1,03 Pa·s (suspensión cerámica anódica). Estos resultados obtenidos muestran unas viscosidades relativamente elevadas, idóneas para la posterior deposición mediante la técnica de screen-printing [11].

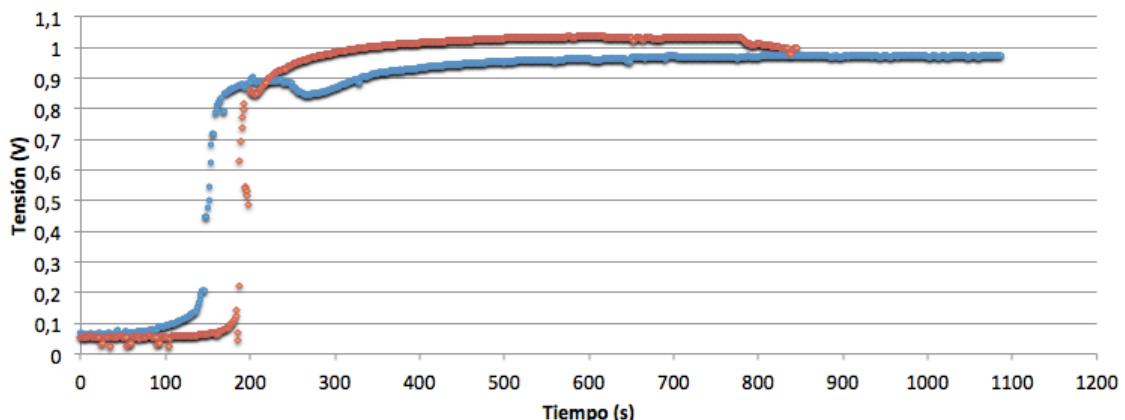
#### 4.4 Caracterización electroquímica

En el ANEXO D se explica en qué consisten cada uno de los ensayos realizados para la caracterización electroquímica de la celda. Este apartado se limitará a mostrar los resultados obtenidos y una breve explicación de ellos para cada una de las dos celdas fabricadas: SOFC01 y SOFC02.

##### 4.4.1 OCV (Tensión a circuito abierto)

La tensión de Nernst corresponde con la tensión teórica que se calcula a la temperatura de operación, en nuestro caso  $T_{op} = 800^{\circ}\text{C}$ . En el ANEXO C1 se detallan los cálculos y la base teórica en el que se demuestra que para las condiciones empleadas, el voltaje teórico de Nernst es **1,105 V**.

Una vez montada la celda, el sistema se calienta hasta  $800^{\circ}\text{C}$  introduciendo un flujo de aire sintético ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ ) por el compartimento catódico (100 ml/min) e hidrógeno puro humidificado (3%  $\text{H}_2\text{O}$ ) por el ánodo (100 ml/min).



**Figura 4.4.** Variación de la tensión de circuito abierto con el tiempo durante la reducción del NiO a níquel en el ánodo. Los datos en azul corresponden a la SOFC01 mientras que los coloreados en rojo corresponden a la SOFC02.

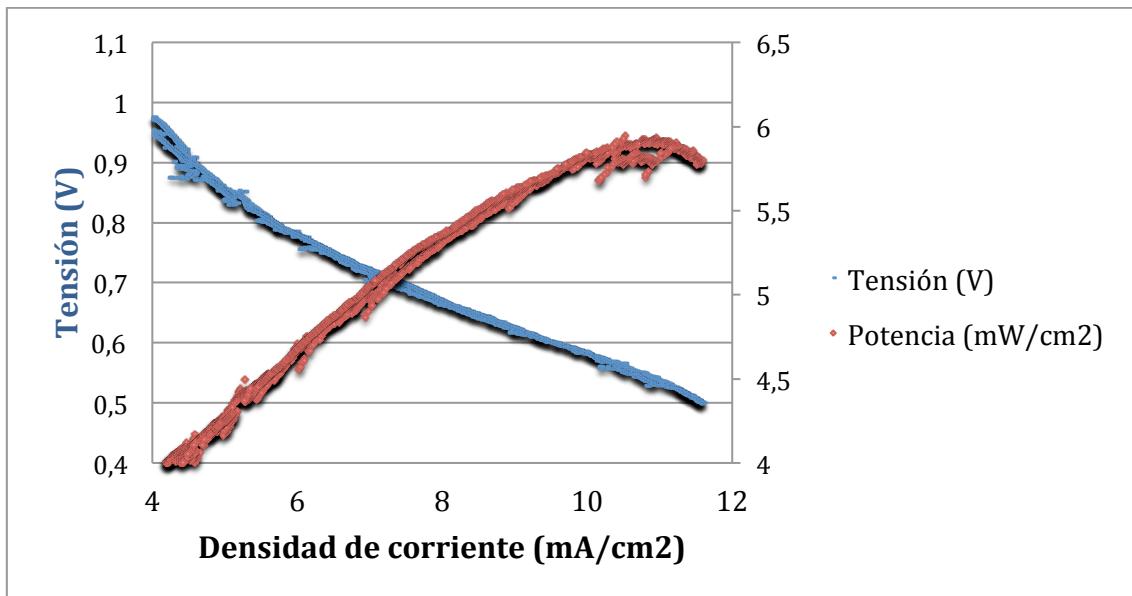
En la Figura 4.4 se ha representado la tensión a circuito abierto de los electrodos a lo largo del tiempo para cada una de las celdas fabricadas (SOFC01 en azul y SOFC02 en rojo). Se deja stabilizar la celda hasta obtener un valor de OCV (tensión a circuito abierto) estable ya que en los primeros instantes, el ánodo se encuentra como NiO-YSZ, y a medida que reacciona con el hidrógeno, a temperatura de 800ºC (temperatura de operación de la celda), el NiO se reduce a níquel metálico.

Los valores de OCV iniciales no son estables debido a que el NiO no es un buen conductor eléctrico. En el minuto dos (aprox.) hay una fuerte subida del valor de la tensión produciéndose una ligera disminución unos segundos (debida al efecto de la temperatura, ya que la medida se realizó mientras la celda se calentaba (según la ecuación de Nernst, el OCV disminuye al aumentar)). Posteriormente, vuelve a subir hasta un valor de OCV estable a partir del cuarto minuto alrededor de **0,995 V** (SOFC01). En el caso de la SOFC02, la curva alcanza un máximo alrededor de los **1,035 V** y a partir del minuto 13 empieza a descender sin explicación aparente.

El OCV medido para las dos celdas fabricadas (0,995 V y 1,035 V) como se muestra en la Figura 4.4, son unos valores ligeramente inferiores al teórico de la ecuación de Nernst calculado (1,105 V). Más adelante se intentará dar respuesta a las causas de dicha discrepancia.

#### 4.4.2 Medida de la curva de polarización

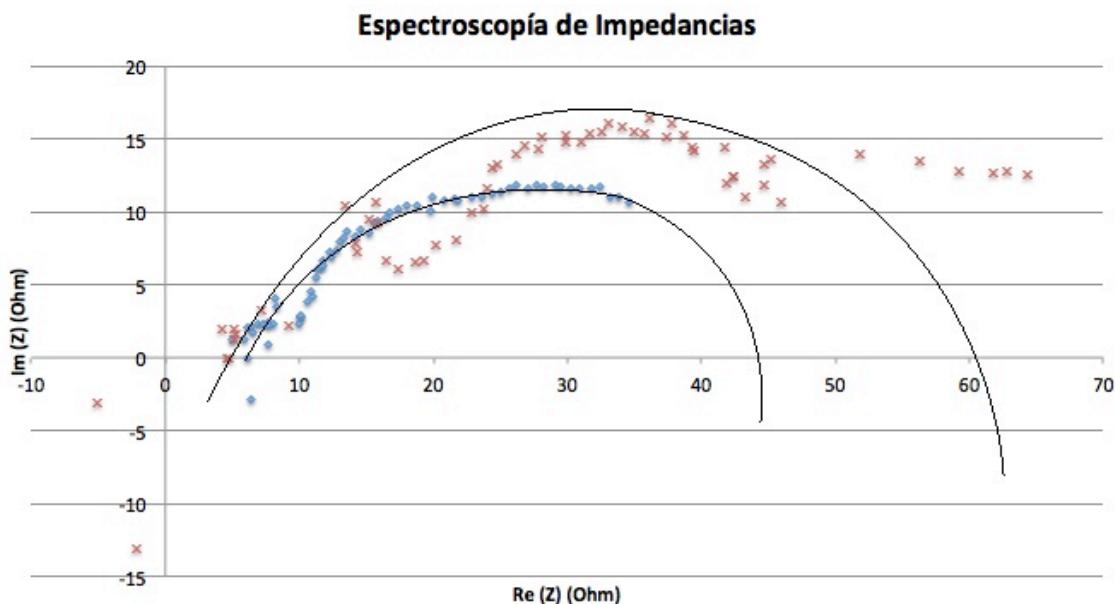
El comportamiento de la pila de combustible en funcionamiento se expresa mediante su curva de polarización. A través de ésta se determinan los parámetros de funcionamiento del dispositivo, como son la densidad de corriente y la naturaleza de las pérdidas de tensión originadas. La curva de polarización de la FC SOFC01 y SOFC02 quedan representadas en la Figura 4.5 y Figura 4.6 respectivamente y representan la tensión generada frente a la densidad de corriente. Como se observa en la Figura 4.5, se obtuvieron densidades de corriente a 0,5V de alrededor de  $12 \text{ mA cm}^{-2}$ , que corresponden con una potencia máxima de unos  $6 \text{ mW cm}^{-2}$ .



**Figura 4.5.** Curva de polarización y de potencia de la SOFC\_01.

No se ha podido mostrar la curva de polarización referente a la segunda celda fabricada (SOFC02) debido a las fugas ocurridas en el compartimento anódico por un incorrecto sellado resultando imposible continuar con la caracterización.

#### 4.4.3 EIS (Espectroscopía de impedancias)



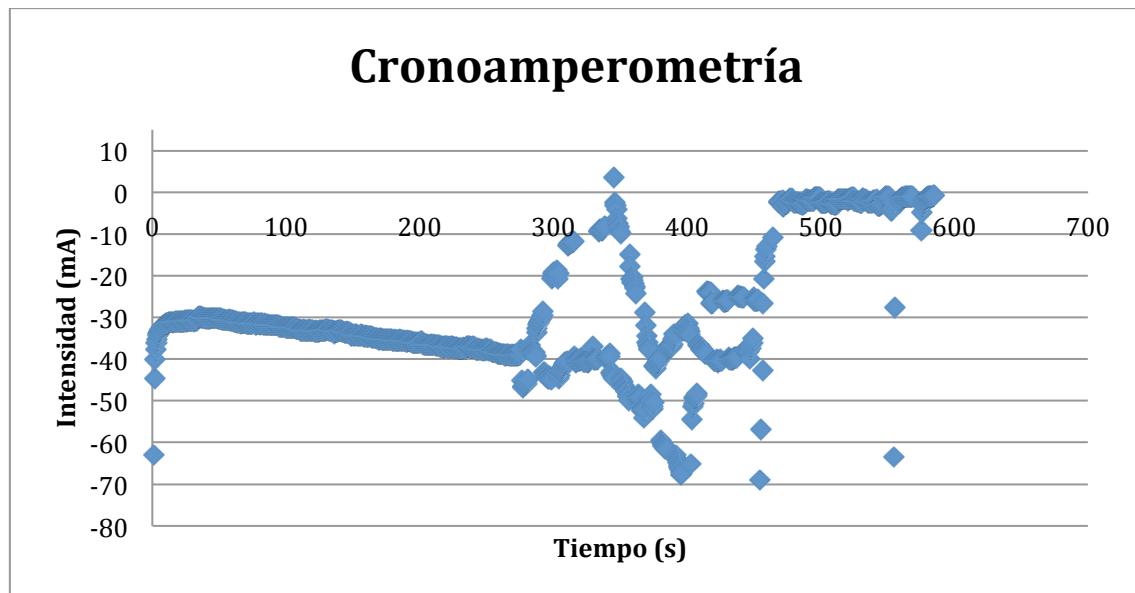
**Figura 4.6.** Diagrama de Nyquist con datos tomados a 800°C. Los puntos de color azul corresponden a la celda SOFC 1 mientras que los de color rojo corresponden a la SOFC 2.

Las líneas dibujadas en negro (Figura 4.6) es una extrapolación hasta el eje que corresponde con las frecuencias más bajas en el ensayo. El análisis de esta parte del rango de frecuencias requiere de mucho tiempo además de ser más costoso y no merecía la pena continuar con el ensayo debido a los resultados que se estaban obteniendo. Se puede observar

las grandes pérdidas que existen en el sistema de medida o tal vez en la misma celda por algún motivo que no se desconocía en ese momento. Hacer notar que la pila no está optimizada para este tipo de celdas y puede influir enormemente en los resultados. Todo parece indicar que nuestro sistema no está estacionario, por lo que no pudimos obtener datos consistentes y estables en su respuesta frente a la frecuencia.

#### 4.4.4 Cronoamperimetría

Es una técnica electroquímica en la que el potencial del electrodo de trabajo está escalonado o fijado a un valor constante y la corriente resultante de los procesos que ocurren en el sistema que se está midiendo se controla como una función del tiempo. La corriente de Faraday que es debida a la transferencia de electrones es en este estudio la componente actual de interés.



En este ensayo se ha fijado la tensión a 0,5 voltios, como se puede ver en la Figura 4.7 el valor de intensidad mejoraba lentamente hasta que a partir del minuto 5 los resultados empezaron a oscilar hasta mantenerse en un valor constante de intensidad igual a 0, debido posiblemente a problemas con los contactos eléctricos. La tendencia inicial de valores mayores de corriente con el paso del tiempo es típico de los electrodos de LSM ya que al pasar corriente, se mejora la polarización [15].

## 4.5 Análisis microestructural II

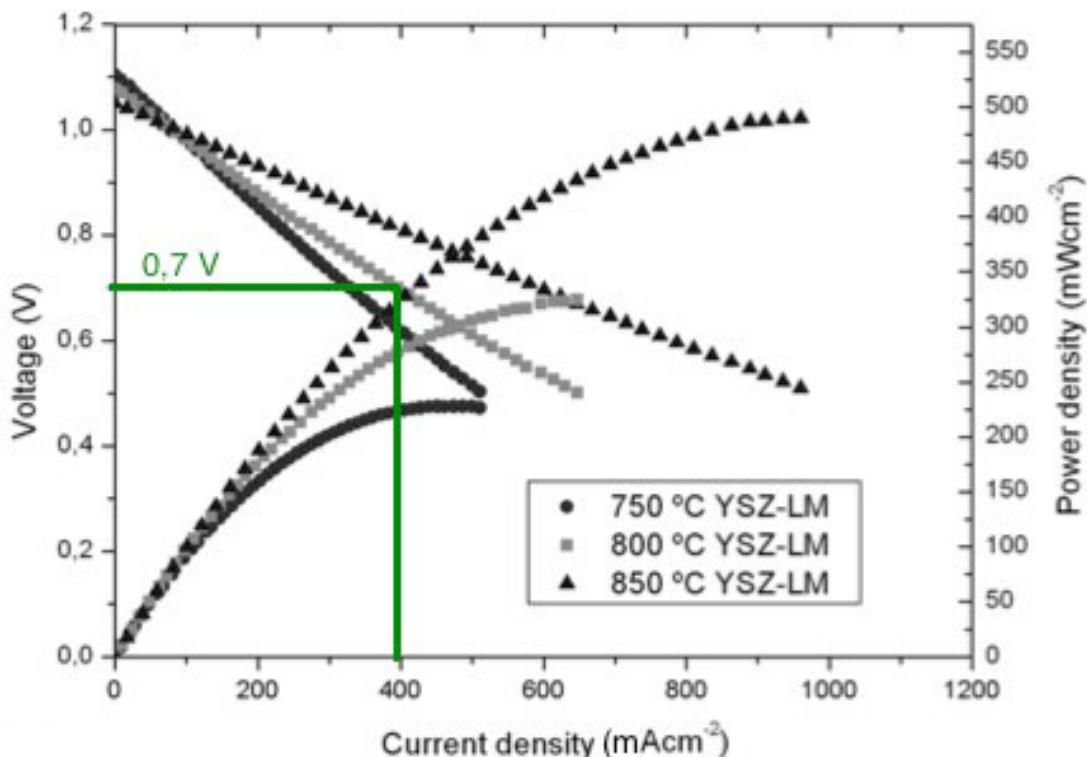
Antes de realizar una análisis microscópico para determinar la razón de los malos resultados en los análisis anteriores se ha hecho una inspección visual de la superficie de la celda de combustible fabricada. En el caso de la SOFC01 se ve una grieta que atraviesa toda la superficie de la pila por el centro. Debido a dicho agrietamiento, es posible que la atmósfera de H<sub>2</sub> del ánodo se haya juntado con el O<sub>2</sub> del cátodo, disminuyendo así el potencial de la celda, tal y como observamos en la cronoamperometría.

En el caso de la SOFC 2 no hay muestra aparente de agrietamiento pero las medidas no han sido las esperadas produciéndose similitudes con los datos obtenidos de los ensayos realizados (OCV, EIS, Cronoamperometría) en la SOFC 1.

Del estudio microscópico que se recoge en el ANEXO B3, apartado “microscopía II”, se deduce que el cátodo de las dos celdas presenta una densidad elevada (muy baja porosidad), resultando una posible impermeabilidad (no deseada) en el cátodo evitando que se produzca la semirreacción catódica.

Llegado a este punto, con los datos obtenidos de los análisis de la FC y el análisis microscópico, las dos posibles causas de los pobres resultados obtenidos son: **la elevada sinterización inicial (y por tanto alta compactación) del cátodo y la rotura de la celda durante el ensayo y por tanto combustión de oxígeno e hidrógeno.**

#### 4.6 Resultados y discusión



**Figura 4.9.** Comparativa de una SOFC con electrodos de Ni-YSZ y LSM-YSZ fabricadas mediante la técnica de laser [8].

Comparativa de curvas de polarización con otras pilas de combustible SOFC: A la temperatura de operación de 800°C, a 0,7 V corresponde una densidad de corriente de unos **400 mA/cm<sup>2</sup>**, lo cual sería un resultado estándar en la literatura. En nuestro caso es de **7 mA/cm<sup>2</sup>**, por lo que será necesario optimizar la microestructura de los electrodos.



## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES.

### 5.1 Introducción

Después de todo lo expuesto hasta el momento, en el presente capítulo se recogen las conclusiones extraídas del trabajo experimental.

A su vez se exponen las futuras líneas de investigación que se han creído convenientes para el estudio más exhaustivo de los componentes de las SOFCs con el objetivo de que éstas sean más eficientes y de mejor funcionamiento.

### 5.2 Conclusiones

Caracterización física: Siguiendo los procedimientos descritos en el Capítulo 3 se ha fabricado una celda plana de Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ con la composición que se da en la Tabla XX. Todas las muestras presentan buenas propiedades mecánicas con ausencia de grietas y suficiente resistencia como para poder ser manipuladas sin prestar especiales cuidados. Las dimensiones de las celdas obtenidos son 12 mm de diámetro y 190  $\mu\text{m}$  de espesor. La uniformidad del espesor de la pared se puede apreciar en la micrografía SOFC01\_1 X400.

De los resultados obtenidos podemos concluir que mediante la técnica de screen-printing se pueden conseguir electrodos de espesor fácilmente reproducible alrededor de los parámetros exigidos inicialmente, entorno a los 15-20  $\mu\text{m}$  para los espesores de los electrodos.

Atendiendo a la caracterización electroquímica: los resultados de los ensayos mediante el sistema de medida no fueron los esperados en ninguno de los casos, aunque sí seguían la tendencia cuando se comparaban con los realizados mediante otras técnicas de fabricación de SOFCs.

Del segundo análisis microscópico se planteó la duda de si el problema de la baja porosidad en el cátodo es debido a un sinterizado excesivo inicial o fue debido a la combustión de oxígeno e hidrógeno en la superficie catódica debido a pérdidas de H<sub>2</sub> por escape. Atendiendo a las micrografías SOFC01\_6 y SOFC02\_6 contenidas en el ANEXO B3 de las dos celdas fabricadas y ensayadas, se puede ver que la superficie es homogénea en toda la sección, por tanto se puede concluir que la alta compactación del cátodo es debida a una sinterización del cátodo elevada. Por tanto se plantean dos posibles soluciones: sinterizar a una temperatura inferior a 1150°C o añadir formadores de poro como puede ser el almidón de maíz que generarán una porosidad adicional al cátodo.

### 5.3 Futuras líneas de investigación.

Algunos aspectos interesantes a tratar en futuras investigaciones sobre la fabricación de las SOFCs planares mediante la técnica de screen-printing serían los siguientes:

- Seguir optimizando las suspensiones cerámicas, sobretodo la del cátodo para conseguir rendimientos energéticos mayores. Como se ha nombrado anteriormente la porosidad es un parámetro muy importante a tener cuenta en los materiales que forman los electrodos.
- Estudiar la respuesta de la celda como pila de combustible, intentando optimizar su funcionamiento.
- Estudiar la respuesta de la celda fabricada como electrolizador para la producción de hidrógeno a partir de vapor de agua.
- Estudiar la respuesta de la celda cuando se utilizan otro tipo de combustibles como hidrocarburos en fase gas (p.e. metano, gas natural) o líquido (p.e. etanol, metanol).



# **ANEXOS**



## ANEXOS

### ANEXO A: MATERIALES

<b>NOMBRE:</b>	<b>α-terpineol</b>	Sigma-Aldrich Química, S.A.
<b>FÓRMULA:</b>	$C_{10}H_{18}O$	
<b>PM:</b>	154,25 gr/mol	
<b>Aspecto Físico:</b>	Sólido de color transparente	
<b>Punto de Fusión:</b>	31°C – 35°C	
<b>Punto de Ebullición:</b>	217°C – 218°C	
<b>Punto de Inflamación:</b>	90°C – copa cerrada	
<b>ρ:</b>	0,93 g/cm <sup>3</sup> a 25°C	

<b>NOMBRE:</b>	<b>Butvar B-76</b>	Solutia Inc
<b>FÓRMULA:</b>	Polyvinyl butyral	
<b>Componentes:</b>	Concentración media	Rango de concentración
Polyvinyl butyral	96 %	
1,1 - diethoxybutane		< 2%
agua		< 2%
<b>Aspecto Físico:</b>	Sólido granular blanco	
<b>Punto de Reblandecimiento:</b>	140 – 200 °C	
<b>ρ:</b>	0,22 – 0,25 g/cm <sup>3</sup> a 25°C	

<b>NOMBRE:</b>	<b>LSM20 powder</b>	NexTech Materials, Ltd
<b>FÓRMULA:</b>	Polyvinyl butyral	
<b>Componentes:</b>		Lanthanum oxide Manganese oxide Strontium oxide
<b>Composición nominal:</b>	(La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> ) <sub>0,95</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	
<b>Aspecto Físico:</b>	Polvo blanco	
<b>Área Superficial:</b>	5,5 m <sup>2</sup> /g	(método BET)
<b>Tamaño de partícula (d50):</b>	0,41 μm	(Horiba centrifugal)

<b>NOMBRE:</b>	<b>8YSZ</b>	Tosoh Corporation	
<b>FÓRMULA:</b>	ZrO <sub>2</sub> ·Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
<b>Componentes:</b>	Especificación	Análisis realizado por Tosoh	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	12,7 ≤ ~ ≤ 13,90	13,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	Máx. 0,1	0,005
SiO <sub>3</sub>	%	Máx. 0,02	0,007
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	Máx. 0,01	0,003
Na <sub>2</sub> O	%	Máx. 0,12	0,008
Lg-loss	%	Máx. 1,2	0,3
<b>Aspecto Físico:</b>	Polvo blanco		
<b>Área superf. espec., m<sub>2</sub>/g:</b>	5 ≤ ~ ≤ 9	5,8	
<b>Tamaño de grano:</b>	510 Å (510 · 10 <sup>-10</sup> m)		



## ANEXO B: ENSAYOS

### B.1 REOLOGÍA

La reología es la ciencia que estudia el flujo y deformación de la materia y describe la interrelación entre fuerza, tiempo y deformación.

Los ensayos reológicos se han realizado con un Haake Rheostress Mars II, Thermo Scientific, Alemania (Figura B1.1). Es importante encontrar la viscosidad adecuada para tener las condiciones idóneas para depositar capas mediante screen-printing.

Existe un esfuerzo de cizalla necesario para iniciar y mantener un flujo laminar en un líquido. Cuando la esfuerzo de cizalla es linealmente dependiente del gradiente de velocidad el líquido es newtoniano y cumple:

$$\tau = \pi_L = \left( -\frac{dv}{dy} \right)$$

donde la constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad  $\eta$ . El coeficiente de viscosidad indica la resistencia al flujo debido a las fricciones internas entre las moléculas del líquido. El gradiente de velocidad ( $dv/dy$ ) es la velocidad de cizalla  $\gamma$ .

Para fluidos newtonianos la viscosidad se obtiene de las curvas esfuerzo-velocidad de cizalla a partir de:

$$\eta = \tau / \gamma$$

donde:

$$\tau = F/A$$

$$\gamma = \left( \frac{dv}{dy} \right)$$



**Figura B1.1.** Reómetro.

El sensor empleado es el DC60 (60 milímetros) con un grado de inclinación de cono tanto en la parte inferior como la parte superior.

### **Parámetros del ensayo realizado para este trabajo**

Se vierte la suspensión cerámica en el portamuestras. Mediante un brazo hidráulico se baja el sensor hasta que el cono queda inmerso en el fluido que contiene el portamuestras. Se calibra el equipo de manera que se ajusta a cero la posición del reómetro y se programa el ciclo de trabajo que se describe en la Tabla B1.1.

	<b>ROTACIÓN (velocidad angular)</b>	<b>Nº de pasos</b>	<b>PARÁMETROS</b>	<b>Tiempo (s)</b>	<b>T<sup>a</sup> (°C)</b>
1	Rampa de subida	202	1,0001/s – 1000,1/s lin	360	20
2	Rotación constante	205	Anterior 1/s	30	20
3	Rampa de bajada	202	Anterior 1/s – 0,01000 1/s lin	360	20
FIN DEL TRABAJO					

**Tabla B1.1.** Parámetros que definen el ensayo de reología.

## B.2 LÁSER DE CORTE ND:YAG.

Pertenece a los láseres de estado sólido. Se utilizan habitualmente para aplicaciones fotónicas y consisten, básicamente, en materiales que albergan algún tipo de ión. Las matrices típicas suelen ser cristales, vidrios y cerámicas. Como iones se utilizan Nd, Cr, Ti, Yb, Er, Pr.

Cristales típicos son el YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), YALO o YAP ( $\text{YAl}_5\text{O}_3$ ), zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), GGG ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ), GSGG ( $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ ), LiSAF ( $\text{LiSrAlF}_6$ ), LiCaF ( $\text{LiCaAlF}_6$ ), YLF ( $\text{LiYF}_4$ ), YVO ( $\text{YVO}_4$ ), GdVO<sub>4</sub>.

Entre los vidrios típicos destacan los de silicato y fosfato.

Los láseres de Nd:YAG son muy habituales en investigación básica y aplicada debido a que su construcción es simple y su fiabilidad alta. Los haces obtenidos son de muy buena calidad y se utilizan en aplicaciones de alta potencia.

El mecanismo típico de bombeo es por diodos, con una longitud de onda de 808 nm. Es muy habitual duplicar o triplicar la frecuencia de la radiación para obtener a la salida un láser que emita en verde o en azul.

La matriz de YAG tiene una conductividad térmica superior a la del vidrio, lo que la hace apropiada para su utilización en aplicaciones en las que se requiere una alta velocidad de repetición de pulsos. La calidad requerida en su fabricación hace que su precio sea elevado. Normalmente las dimensiones de las barras son pequeñas, entre 2 y 15 mm de diámetro y de 2 a 30 cm de longitud. El porcentaje de iones neodimio Nd<sup>+3</sup> con el que se dopa la matriz suele estar entre el 1 y el 4 % en peso.

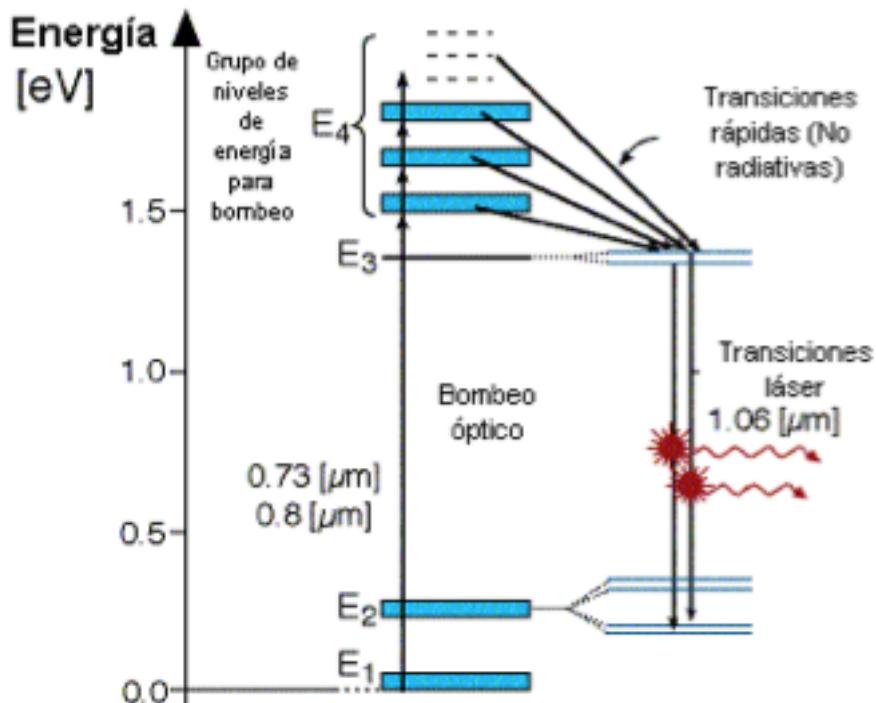


Figura B2.1. Procesos absorción y decaimiento en un láser de Nd:YAG.

Como puede verse en la figura B2.1, el láser de Nd:YAG pertenece a los láseres de cuatro niveles de energía. Los iones Nd tienen dos bandas de absorción. Desde estos niveles excitados se pasa al nivel láser superior mediante una transición no radiativa. A continuación, la emisión estimulada se produce emitiendo fotones con longitudes de onda en torno a 1.06 μm. Desde este nivel láser inferior se pasa al nivel fundamental mediante otra transición no radiativa.

Los láseres de Nd:YAG trabajan habitualmente en modo pulsado, emitiendo una gran cantidad de energía por pulso. Su rendimiento es bajo, del orden del 0.1-2 %.

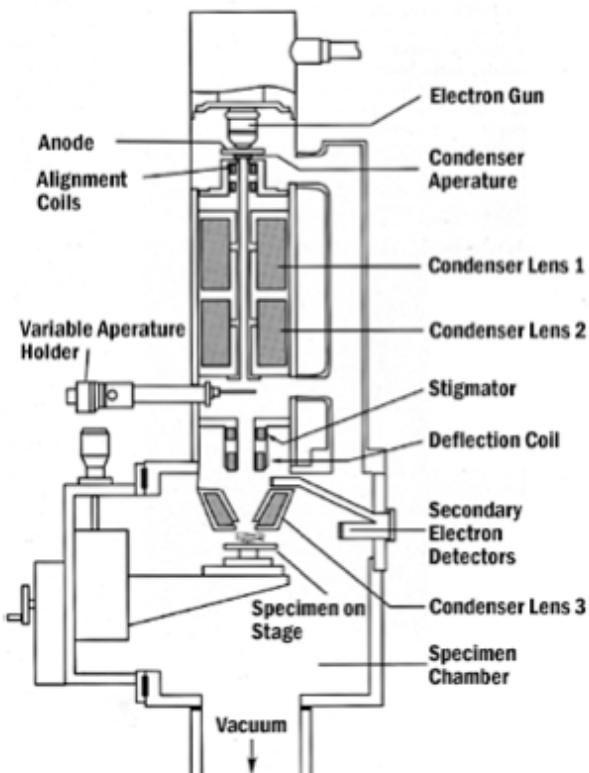
De entre sus características cabe destacar:

- Láseres de estado sólido.
- Emiten en la región del espectro del infrarrojo cercano.
- Bombeados ópticamente.
- Pueden operar de modo pulsado y continuo.
- Láser de cuatro niveles.

## B.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

### 1 Funcionamiento y descripción del equipo.

Esta técnica, basada en la formación de una imagen a partir de la proyección de un haz de electrones focalizados sobre la muestra mediante un sistema formado por un cañón de electrones y una serie de lentes electromagnéticas.



**Figura B3.1.** Esquema de un SEM.

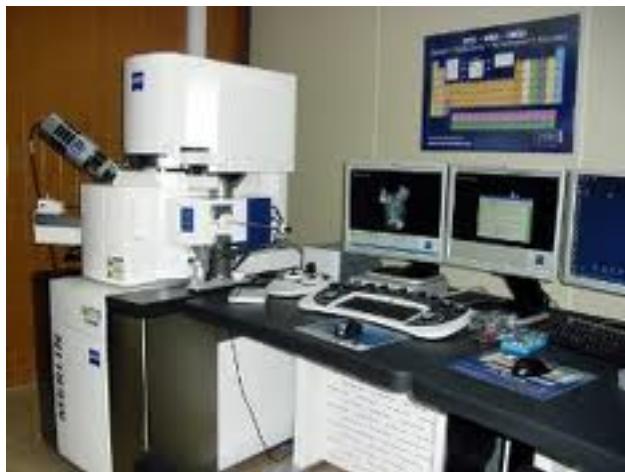
Este haz interactúa con la región de la muestra próxima a la superficie y se generan una serie de señales que pueden ser recogidas mediante detectores, principalmente tres.

Entre ellas están los electrones dispersados inelásticamente, o electrones secundarios, que constituyen una señal que nos proporciona información de la morfología de la muestra mediante una imagen con gran profundidad de campo. El punto será más brillante cuanto más orientado hacia el detector se encuentre, ya que una fracción mayor de los electrones dispersados incidirá sobre el detector.

Otra parte de los electrones sufre una dispersión elástica y son retrodispersados, este fenómeno ocurre más cuanto más alto sea el número atómico en la región afectada, por tanto obtenemos una imagen con contraste entre zonas con diferente número atómico.

Por último el haz de electrones impulsa en los átomos sobre los que incide un mecanismo de excitación/relajación que genera a su vez una emisión de rayos X. Esta emisión es característica de cada átomo, por lo que esta señal nos proporciona información detallada sobre la composición de la muestra.

En la Figura B3.1 se puede ver un esquema de un microscopio SEM general en el que se nombran los componentes principales, mientras que la Figura B3.2 muestra una el equipo real utilizado.



**Figura B3.2:** Microscopio Electrónico de Barrido.

Se han realizado dos tipos de microfotografías según el tipo de detector utilizado, unas mediante electrones secundarios (SE2) y otras mediante electrones retrodispersados (ESB):

**Detector de electrones secundarios (SE2):** ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.

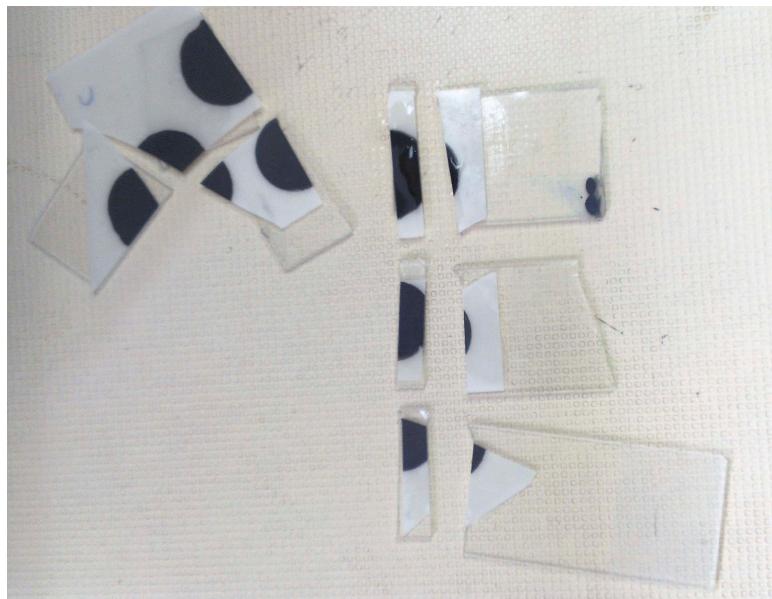
**Detector de electrones retrodispersados (ESB):** también ofrece una imagen de superficie aunque de menor resolución. Su ventaja consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Si tenemos una superficie totalmente lisa observaremos distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos.

## 2. Preparación de las muestras.

Se han realizado dos tipos de análisis microscópicos. El primero, al que se le ha denominado “Microscopía I” corresponde a muestras con pulido. Mientras el segundo, “Microscopia II”, corresponde a muestras en fractura.

### Preparación de las muestras con pulido:

- En primer lugar es necesario cortar con disco de diamante las muestras cilíndricas transversalmente, para observar una región próxima al centro de la muestra.



**Figura B3.3.** Corte realizado mediante disco de diamante para analizar con el microscopio.

- Las muestras se embuten en un porta de resina epoxi. Para ello, las muestras se colocan ordenadamente en un molde que posteriormente se llena de resina epoxi y se deja polimerizar 12 horas.



**Figura B3.4.** Proceso de embutición de las muestras. a) Preparación de la resina polimérica. b) Colocación de las muestras en el embutidor. c) Muestra ya curada.

- A continuación se llevan a cabo sucesivas etapas de devastado, seguidas por etapas de pulido. Durante estas etapas las muestras se colocan en una pulidora automática con una sucesión de papeles de pulido de carburo de silicio que barren un rango de 26 a 10 micras de tamaño de grano. A continuación se utilizan paños de pulido conjuntamente con suspensiones de diamante de 3 y 1 micra en base aceite y finalmente con sílice coloidal. Entre estas etapas es necesario lavar las muestras con detergente en un baño de ultrasonidos para eliminar los restos de partículas que pueden ocasionar rayas en etapas posteriores del pulido.



**Figura B3.5.** Muestra en proceso de pulido.

- Una vez pulidas las muestras es necesario recubrirlas con una fina película de un material conductor para su observación en el SEM. En este caso se utiliza carbono. Para ello se utiliza un equipo BALZERS en el servicio de microscopía electrónica de la Universidad de Zaragoza.

**Preparación de las muestras en fractura:**

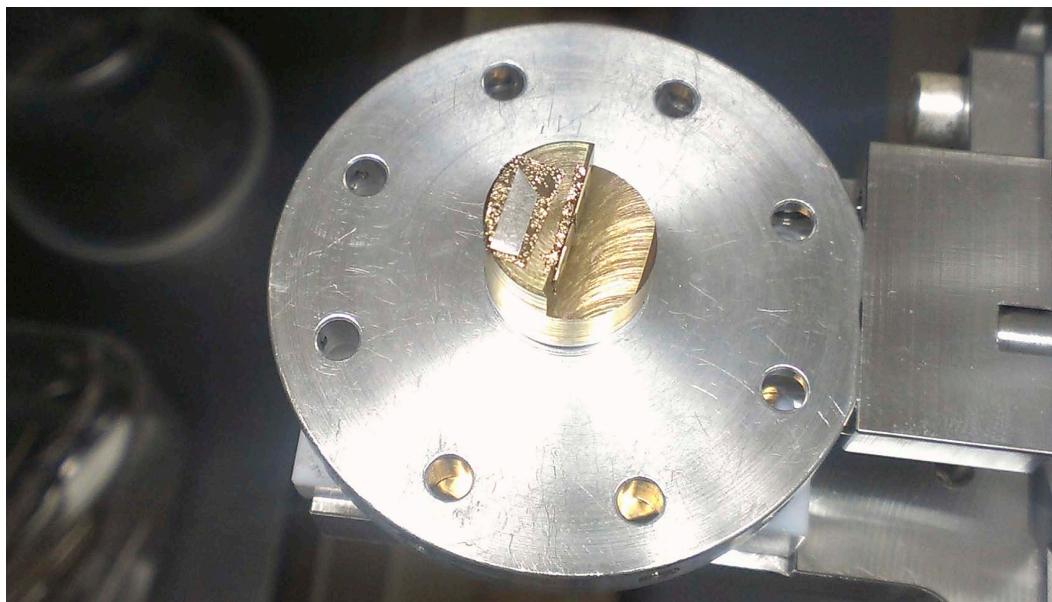
- Partimos la muestra con los dedos obteniendo el resultado de la Figura B3.6.



**Figura B3.6.** Muestras a analizar; la superior pertenece a la SOFC02, la inferior a la SOFC01.

- Posteriormente, se meten las muestras en acetona y se introducen en una bañera de ultrasonidos durante 10 minutos.
- Tras secar las muestras, se pegan en un soporte mediante cinta doble de carbono.

- Despues, se aplica un sputtering de oro para formar una capa superficial de no más de 15  $\mu\text{m}$ .



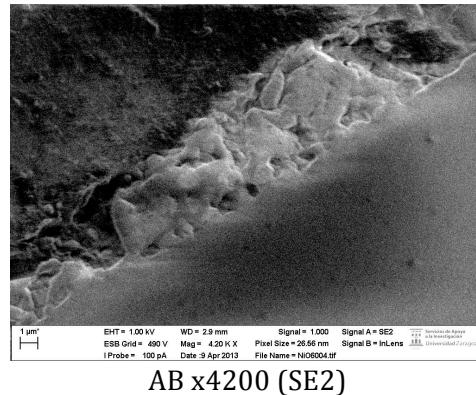
**Figura B3.7.** Muestras preparadas para el análisis microscópico tras el proceso de sputtering de oro.

### 3 Micrografías realizadas.

#### Micrografías I



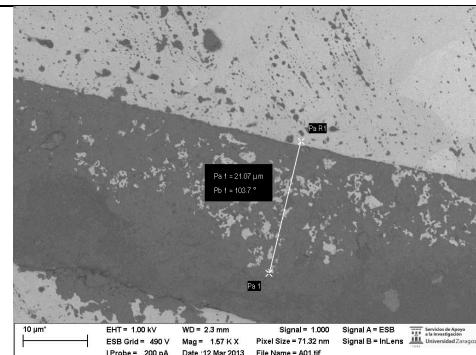
AB



AB x4200 (SE2)

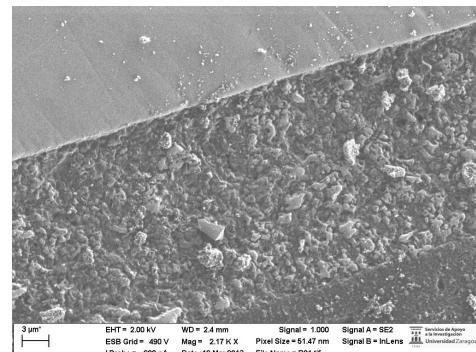
*Suspensiones cerámicas para el CÁTODO*

CA

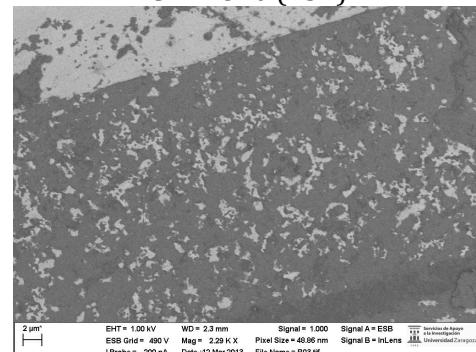


CA x1570 (ESB)

CB

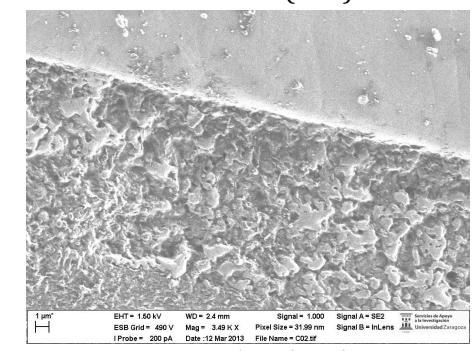


CB1 x2170 (SE2)

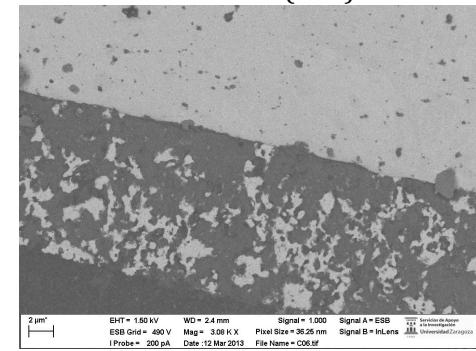


CB2 x3000 (ESB)

CC



CC1 x3500 (SE2)



CC2 x3000 (ESB)

## Micrografías II

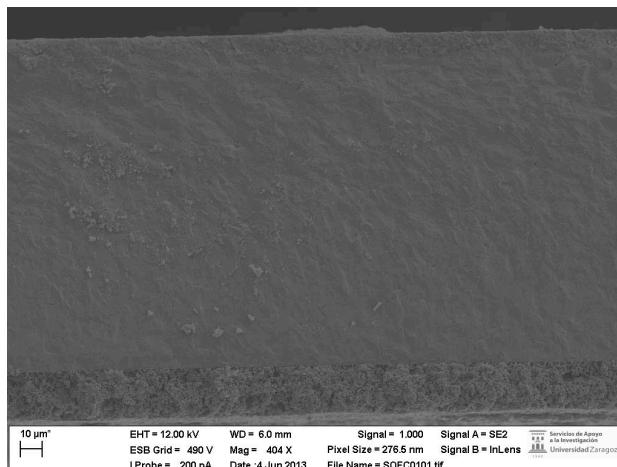
**SOFC 1**

MICROGRAFÍAS

Observaciones

SOFC01\_1

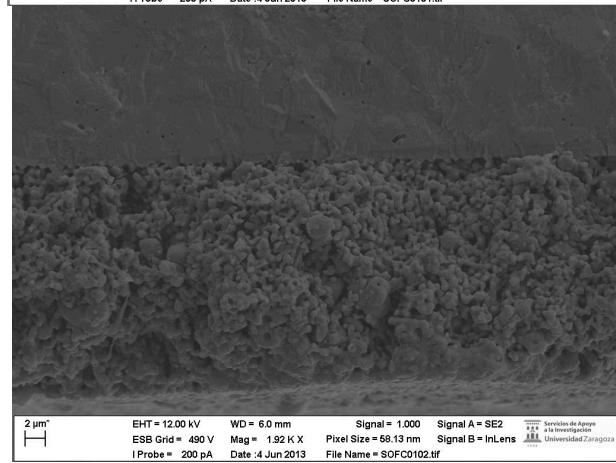
X400



Sección completa de la SOFC 01.

SOFC01\_2

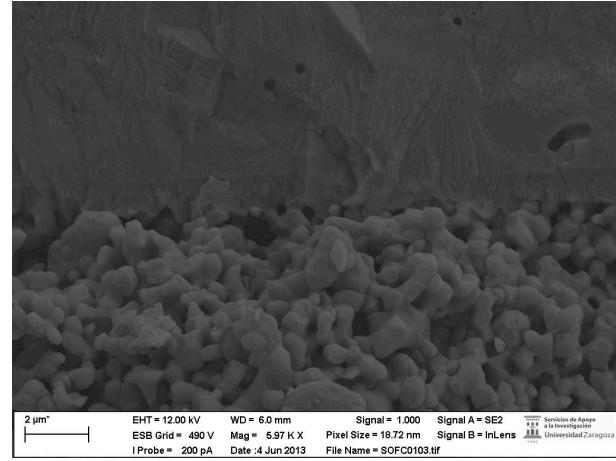
x1920



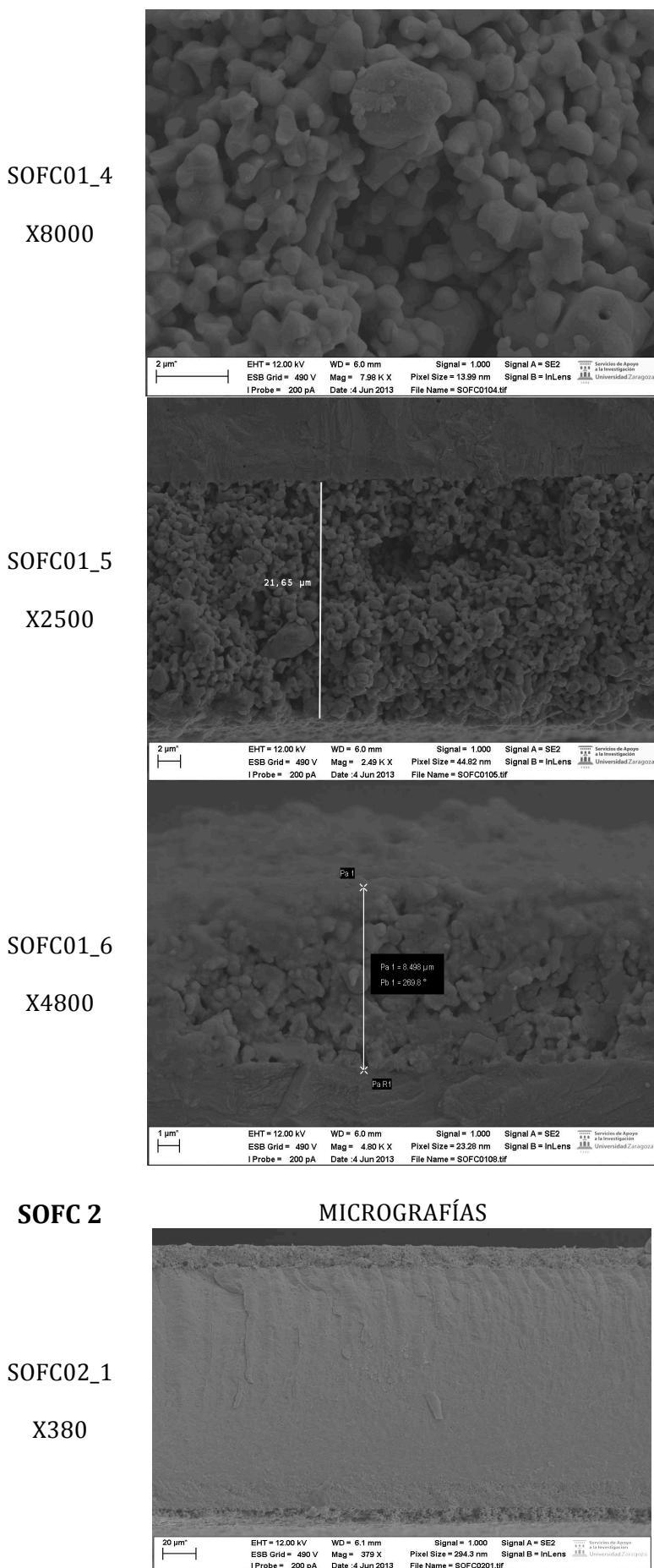
Detalle del ánodo.

SOFC01\_3

X6000



Detalle de la interfase Electrolito/Anodo



Anodo.  
Tenemos una estructura homogénea y muy porosa.

Medida del espesor del ánodo: 21,65 μm.

Medida del espesor del cátodo: 8,5 μm.

En la parte superior del cátodo se pueden encontrar restos de platino del colector de carga.

## SOFC 2

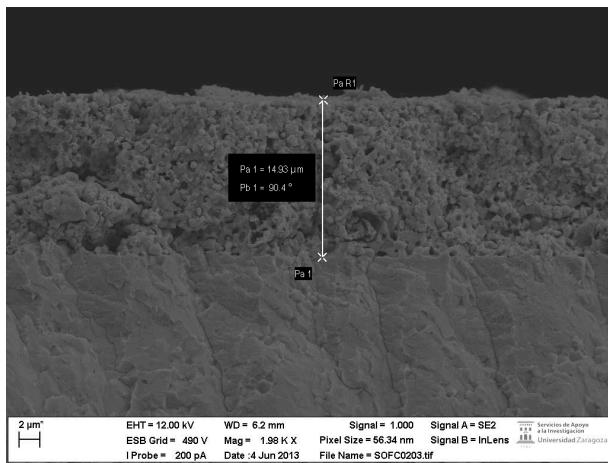
### MICROGRAFÍAS

SOFC02\_1  
X380

### Observaciones

Sección completa de la SOFC 02.

SOFC02\_2  
x2000



Medida del espesor del  
ánodo: 15 μm.

SOFC02\_3  
X8000



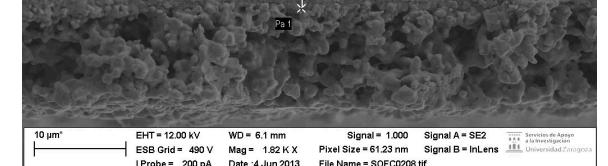
Detalle del ánodo.

SOFC02\_4  
X2100



Detalle de la interfase  
Electrolito / Cátodo /  
platino.

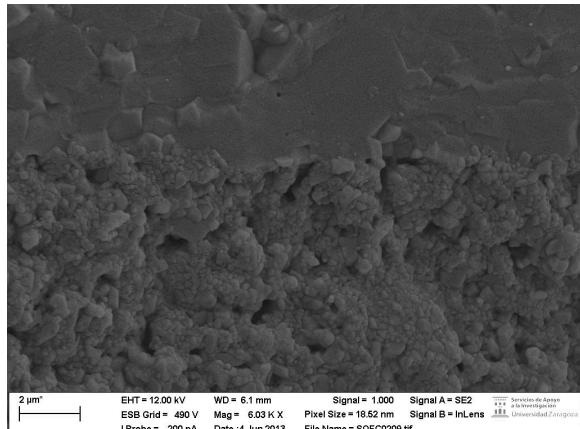
SOFC02\_5  
X1820



Medida del espesor del  
cátodo: 17 μm.

SOFC02\_6

X6000



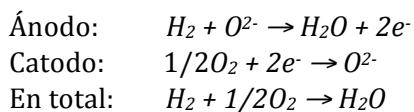
Detalle de la interfase  
Cátodo/Electrolito.

## ANEXO C: TEORÍA SOBRE LAS SOFC

### C.1 ECUACIÓN DE NERNST

Las pilas de combustible son una tecnología de conversión de energía alternativa prometedora. La mayoría de las pilas de combustible usan hidrógeno así como otro combustible el cual reacciona con oxígeno para producir electricidad. Los diferentes tipos de pilas son diferenciadas según la naturaleza del electrolito. Por ejemplo, una pila de óxido sólido (SOFC) contiene un electrolito de óxido sólido que transporta iones oxígeno como se muestra en la Figura C1.1.

Las reacciones de las SOFC son:



Por cada mol de hidrógeno consumido, dos moles de electrones pasan a través de la carga eléctrica. La constante de Faraday se usa para relacionar el número de electrones y la carga ( $F = 96485$  culombios/mol de electrones). El objetivo de una pila de combustible es entregar la potencia de carga:

$$P = E \cdot I$$

$$\text{Power} = \text{Voltage} \cdot \text{Current}$$

$$watt = \frac{joule}{s} = volt \cdot \frac{coulomb}{s}$$

Claramente, la tensión de una FC afecta directamente a la potencia de salida. La máxima tensión, comúnmente llamada tensión de circuito abierto (OCV), de una FC puede ser calculada con la *Ecuación de Nernst*. Ésta tiene en cuenta la energía libre de Gibbs de una reacción y las presiones parciales de los reactantes y los productos. En este apartado, se va a explorar como el OCV de una FC cambia bajo varias condiciones de operación de la FC.

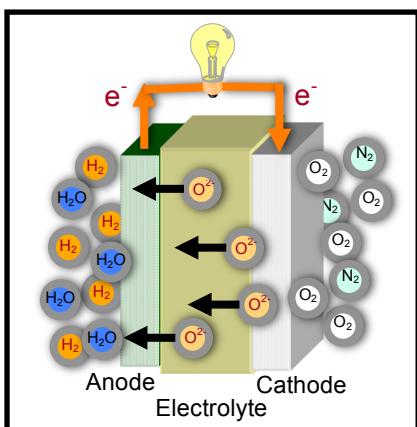


Figura C1.1. Reacciones en la SOFC.

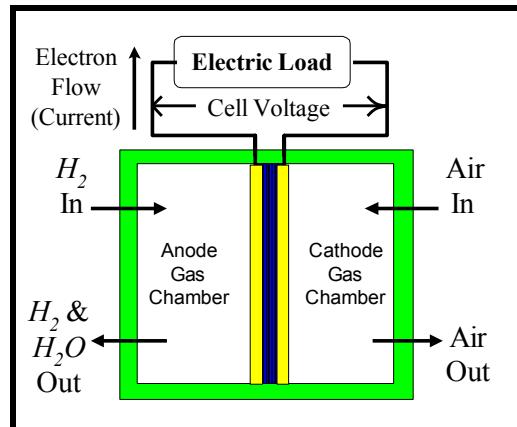
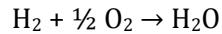


Figura C1.2. Diagrama de flujos para una SOFC.

## Información del Problemática

A continuación, se relaciona la energía libre de Gibbs, la presión parcial de los reactivos y productos y la ecuación de Nernst.



$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \left( \frac{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

$\Delta G^\circ$  es la energía libre de Gibbs de una FC a la temperatura de operación y a presión estándar, y el logaritmo es relación de actividades de los componentes. La energía libre de Gibbs puede ser fácilmente convertida en tensión, E.

$$E = \frac{-\Delta G}{nF}$$

E es el OCV, n es el número de moles de electrones relacionados para cada mol de hidrógeno que reacciona (2 mol e-/ 1 mol H<sub>2</sub>), y la F, es la constante de Faraday. Con esta relación entre la  $\Delta G$  y E, la ecuación que describe el OCV puede ser escrita como:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

E' es el OCV a la temperatura de operación de la FC y la presión estándar (1 atm). Asumiendo que se trata de gases ideales, las actividades pueden ser reemplazadas por las presiones parciales.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

Se pueden variar las presiones parciales de los reactivos y de los productos de una FC variando la utilización del combustible y presurizando el ánodo y cátodo. La utilización del fuel indica el porcentaje de fuel que reacciona in la FC. Por ejemplo, una utilización de fuel del 50% indica que la mitad del H<sub>2</sub> oxidó a H<sub>2</sub>O.

### Caso de nuestro estudio:

La temperatura de operación de la SOFC es 800°C con H<sub>2</sub> como combustible.

Calculando  $\Delta G^\circ$  se puede determiner el OCV a temperatura de operación diferente y presión estándar (1 atm). E' se muestra en al tabla siguiente:

Forma del agua como producto	Temperatura / °C	E° / V
Gas	100	1.17
Gas	200	1.14
Gas	400	1.09
Gas	600	1.04
Gas	800	0.98
Gas	1000	0.92

### Solución al problema:

La OCV, E, es calculada con la Ecuación de Nernst como se muestra:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right)$$

E' se muestra en la tabla a 0,98 V y n es 2 (2 moles de e- por cada mol de H<sub>2</sub> que reaccionan). Se supone que el porcentaje de utilización de fuel es del 80%.

**Paso 1)** Calcular la presión parcial de los gases en el ánodo ( $P_{H_2}$  y  $P_{H_2O}$ ).

$$P_{H_2} = 0,97 \text{ atm. (H}_2\text{ humidificado con agua al 3\%)}$$

$$P_{H_2O} = 0,03 \text{ atm.}$$

**Paso 2)** Calcular la presión parcial del oxígeno en el cátodo ( $P_{O_2}$ ).

En el cátodo, se consume O<sub>2</sub> y el producto gaseoso no se forma en el cátodo. De todas formas se puede asumir que la presión del O<sub>2</sub> en el cátodo es constante a 0,21 atm (cantidad molar de oxígeno presente en el aire).

$$P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$$

**Step 3)** Las presiones parciales pueden ser introducidas en la Ec. de Nernst para calcular el OCV, E.

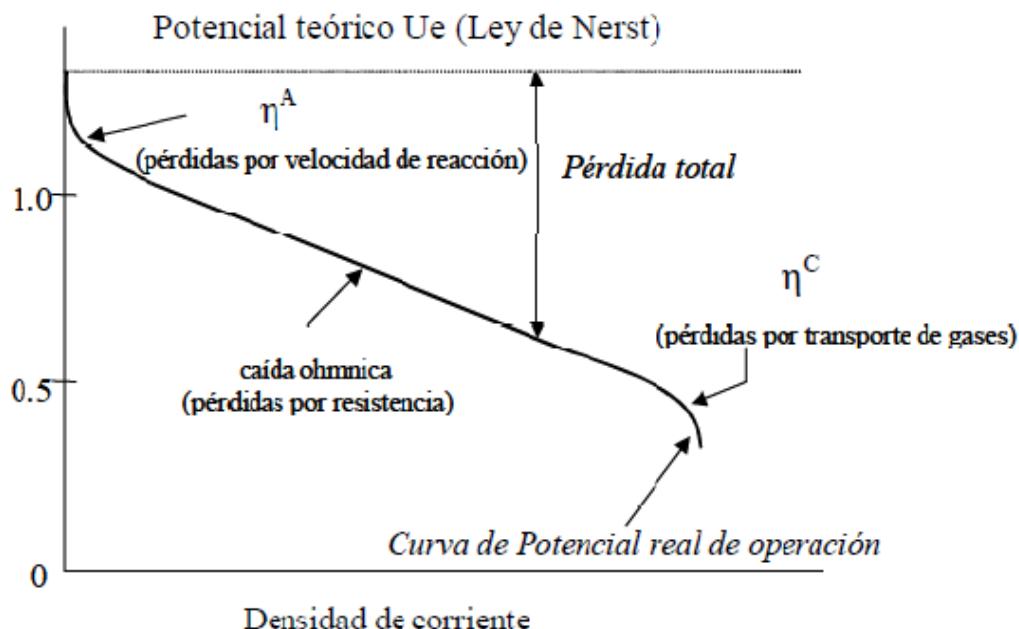
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right)$$

$$\begin{aligned} &= 0,98V + \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 1073\text{K}}{2 \frac{\text{mol e}^-}{\text{mol H}_2} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol e}^-}} \cdot \ln \left( \frac{0,97(0,21)^{1/2}}{0,03} \right) \\ &= 1,105 \text{ V} \end{aligned}$$

**Note: 1 V = 1 J / C (energy/charge)**

## Perdidas.

En la FC se producen varios tipos de pérdidas o polarizaciones, que corresponden a procesos irreversibles dependientes de la densidad de corriente traduciéndose en pérdidas de tensión en la misma. La Figura C1.3 muestra las pérdidas asociadas al funcionamiento de una celda común.



**Figura C1.3.** Descripción de las pérdidas de una FC mediante su curva de polaridad.

De esta manera, el potencial eléctrico de una celda viene dado por la siguiente expresión:

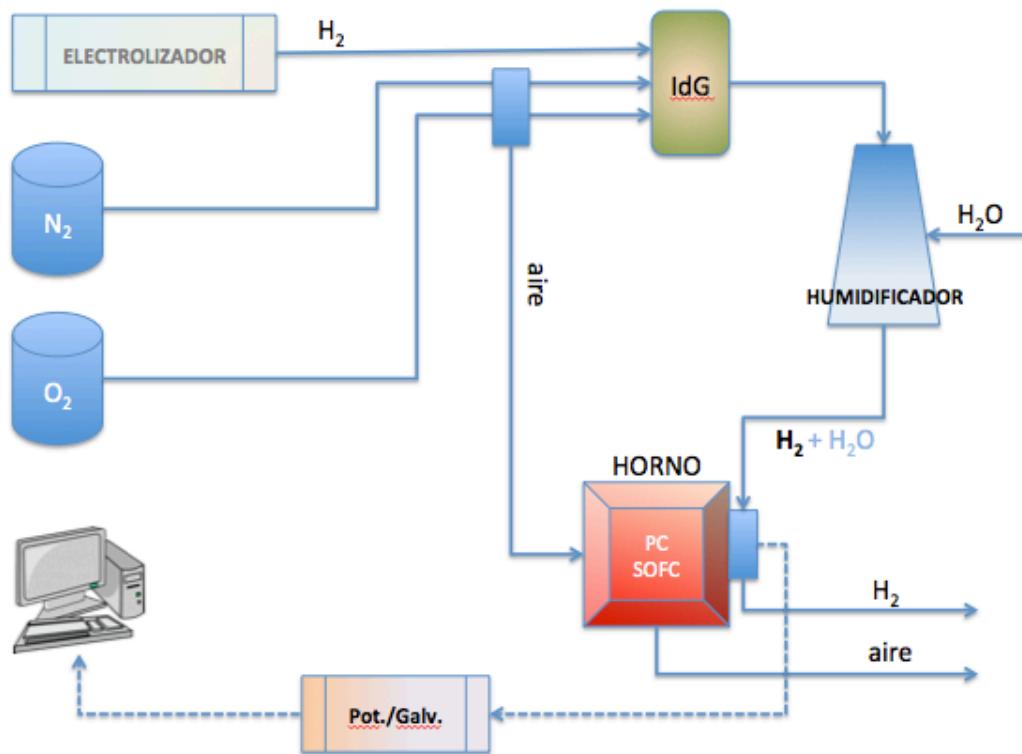
$$V = V_N - \eta^A - \eta^C - IR$$

donde  $\eta^A$  son las pérdidas por activación,  $\eta^C$  la polarización por concentración e  $IR$  es la caída óhmica del potencial eléctrico asociado a la resistencia interna de las componentes de la pila.

Las pérdidas óhmicas están asociadas a los ánodos, cátodos, electrolitos, interconectores y contactos eléctricos dependiendo de los factores geométricos de los componentes de la pila. Por otro lado, existe una resistencia al transporte de los gases a través de los electrodos porosos hasta los TPB, agravada por el hecho de que en el ánodo se mezclan reactivos (combustible) con productos de la reacción ( $H_2O$ ); este fenómeno se asocia a las pérdidas por concentración,  $\eta^C$ . Los parámetros que determinan el transporte de los gases dependen mayormente del tamaño de la porosidad y su tortuosidad; como norma, se puede establecer que a menor fracción volúmica de poro, mayor tortuosidad y mayor espesor del electrodo resultando mayores pérdidas por concentración.  $\eta^C$  también disminuye con el incremento de la presión del gas.

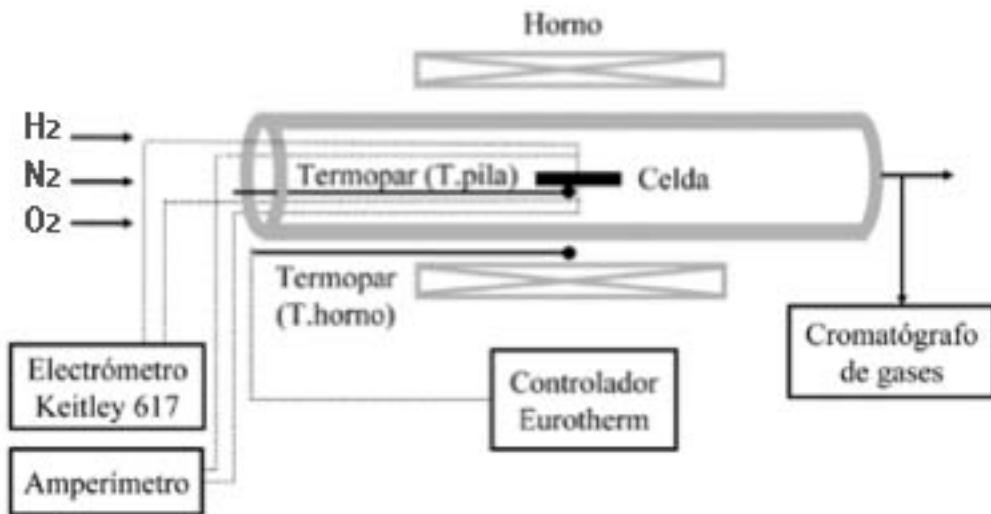
## ANEXO D: SISTEMA DE MEDIDA

Una vez fabricadas las celdas, se dispone de un sistema de medida como el que se esquematiza en la Figura D.1. El sistema está compuesto por un electrolizador que aporta el H<sub>2</sub> al sistema que funcionará como combustible de la FC; un intercambiador de gases (IdG), es un conjunto de válvulas que permiten el paso de los gases (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> u O<sub>2</sub>) según el momento que convenga para la preparación de la pila o el ensayo pertinente; un humidificador (que suministra una mezcla de H<sub>2</sub> más agua al 3%) [7]; un horno, que permite operar a la celda a una temperatura de 800 °C; un potenciómetro/galvanómetro para medir la tensión y corriente de la pila que serán registrados estos datos en un ordenador.



**Figura D.1.** Sistema de medida.

La parte del horno debe ser detallada más a fondo ya que es lugar donde opera la FC y merece una atención mayor. La Figura D.2 representa el esquema del funcionamiento de la FC dentro del horno y sus conexiones con los elementos del exterior. Se deberá introducir un termopar que medirá la temperatura de operación dentro del horno y está conectado a un controlador de temperatura. Existen cuatro conexiones eléctricas, (dos) para medir la tensión y (otras dos para) la corriente que se producen en la celda que están unidas al potenciómetro-galvanostato. Se puede encontrar una alimentación del combustible hacia el interior de la cámara anódica que debe estar aislada del cátodo donde reacciona el oxígeno del aire que lo rodea.



**Figura D.2.** Esquema del reactor similar al utilizado para la evaluación de las propiedades electroquímicas de las FC fabricadas en este trabajo. [14]

## D.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. La impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por tanto, al hacer una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y se representan los resultados en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado ( $Z^*$ ).

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega \cdot t + \phi)}$$

Donde  $E_0$  es el potencial,  $I_0$  es la intensidad,  $\omega$  es la frecuencia y  $\phi$  es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud  $Z_0$  y un desfase  $\phi$ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real  $Z'$  se puede calcular la conductancia  $G$  y de la parte imaginaria  $Z''$  la capacitancia  $C$ . La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de las siguientes expresiones:

$$Z^* = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \sin(\phi)i = Z' + Z''i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2}$$

$$\phi = \tan^{-1} \left( \frac{b}{a} \right)$$

La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación sinusoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencióstático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación sinusoidal se superpone a la intensidad aplicada.

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

- 1) **Diagrama de Nyquist**, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 (-Z''), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.
- 2) **Diagramas de Bode**, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log |Z|$ ) y el desfase ( $\phi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log \omega$ ). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobretodo al comportamiento en función de la frecuencia.

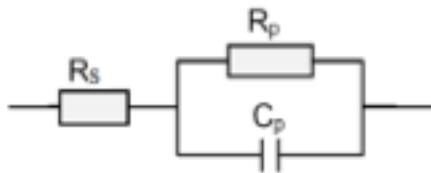
Se dispone de varias técnicas para la obtención del espectro de impedancias. El método más preciso para medir impedancias es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo.

Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

- 1) Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo. A partir de esta hipótesis se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez pueden relacionarse con las propiedades físicas y químicas del sistema.
- 2) Mediante un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro. Generalmente, este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal consiste en aplicar el test de

Kramers-Kroning, según el cual, si el sistema es lineal se puede calcular  $Z''$  a partir de  $Z'$  y viceversa. Estos investigadores propusieron también que si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de una secuencia de circuitos sencillos del tipo mostrado en la Figura :



**Figura 2.1.** Circuito eléctrico equivalente sencillo.

El circuito equivalente representado en la Figura 2.1 corresponde al más sencillo al que es posible ajustar los datos experimentales, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica,  $Z(\omega)$ , se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia  $R_p$  y una capacitancia  $C_p$ , ambas en serie con otra resistencia  $R_s$ :

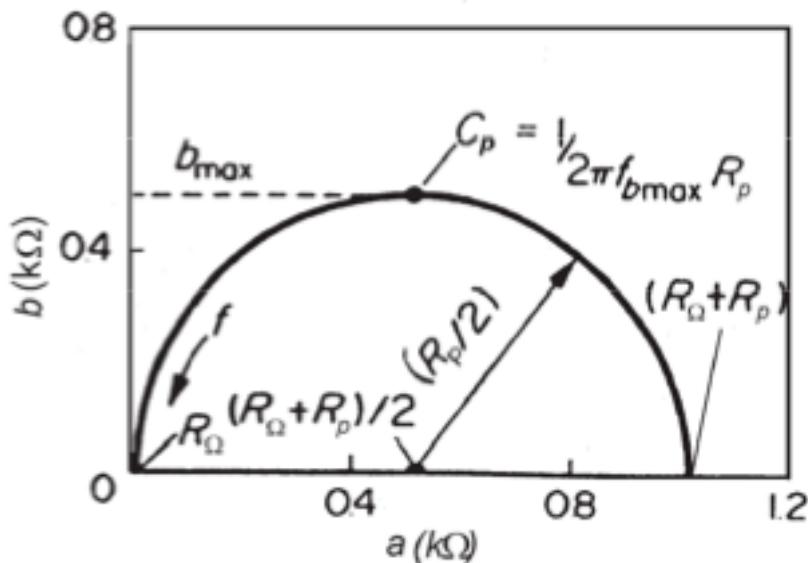
$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i \cdot \omega \cdot C_p}$$

$R_s$  representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias.  $R_p$  es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa ( $C_p$ ) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito. Además,  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia en rad/s (siendo  $f$  la frecuencia en Hz) e  $i$  es la unidad imaginaria.

Para sistemas más complejos se pueden proponer circuitos equivalentes más complicados. De todos modos, es conveniente realizar siempre una primera aproximación del comportamiento electroquímico del sistema a circuitos básicos para obtener un primer acercamiento.

A partir de un esquema eléctrico dado, como el que se expone en la Figura 2.1, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIS.

De la expresión Ec.2.5 se deduce que  $Z(\omega)$  tiene componente real e imaginaria, es decir,  $Z(\omega) = a + b \cdot i$ . Si se representa la parte imaginaria  $b$  con signo negativo en función de la parte real ( $a$ ), se obtiene el gráfico de Nyquist (Figura 2.2). Es el sistema de representación más utilizado y la información que proporciona se basa en la forma que adoptan los espectros. Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.



**Figura 2.2.** Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple.

Esta representación permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EIS. Por ejemplo, de los cortes con el eje real se puede obtener el valor de la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización ( $R_p$ ) y la resistencia eléctrica del electrolito de trabajo ( $R_s$ ). Del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica ( $C_p$ ). A partir de dichos parámetros pueden efectuarse comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.

En muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco de círculo con el centro por debajo del eje real, lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido. Para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento de fase constante (CPE). El CPE se define en representación de impedancia como:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot (i \cdot \omega)^{-n}$$

Donde  $Z_0$  es el CPE,  $\omega$  es la frecuencia angular en rad/s y  $n$  es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de  $n$ , el CPE puede representar una resistencia ( $n = 0$ ), una capacitancia ( $n = 1$ ), una inductancia ( $n = -1$ ) o una impedancia de Warburg para  $n = 0,5$ . La impedancia de Warburg corresponde a un fenómeno de difusión semi-infinita, es decir, a un pequeño agujero en la superficie del metal de forma cilíndrica. La difusión es semi-infinita porque se hace desde el seno de la solución hacia la pared del fondo del cilindro. La hipótesis de difusión semi-infinita es válida cuando  $(D_{ox} / w) \cdot 0,5 \ll d_{ox}$ , donde  $D_{ox}$  es el coeficiente de difusión ionico en el óxido en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $d_{ox}$  es el espesor de la capa de óxido en nanómetros y  $w$  es la pulsación. El valor de impedancia correspondiente resulta de la suma de una serie infinita de grupos electrónicos compuestos de elementos estándar como resistencias y condensadores.

Por lo tanto, mediante el uso del concepto del CPE, se obtiene un excelente ajuste de los datos experimentales. Estos elementos, que podrían ser descritos mediante un sistema

homogéneo de ecuaciones diferenciales parciales, son indicativos de la cinética electroquímica y de las limitaciones difusivas.

Recientemente, muchos autores han empleado el CPE para modelar la dispersión de frecuencia correspondiente a distintos fenómenos físicos, tales como heterogeneidad superficial resultante de la rugosidad superficial, presencia de impurezas, dislocaciones, fractalidad, distribución de focos activos, adsorción de inhibidores o formación de capas porosas [5-7].

Los resultados también pueden ser interpretados mediante los diagramas de Bode (Figura 2.3), donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ( $\log |Z|$ ) y el desfase ( $\theta$ ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log f$ ) [1, 2]. En estos diagramas es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como  $R_s$  (resistencia de la disolución) y  $R_p$  (resistencia de polarización), en las que se observa una pendiente de cero, y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos, caracterizadas por una pendiente de valor -1. En el caso ideal, mediante la observación del trazo generado por el desfase y  $\log f$ , se determina el pico máximo de  $f\theta_{max}$ , que es la frecuencia en la que el desfase entre los elementos resistivos y capacitivos es máximo [2]. Ahora bien, para lograr unos buenos resultados es necesario trabajar con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz. Esto implica la realización de ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de Fourier (FFT) de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario.

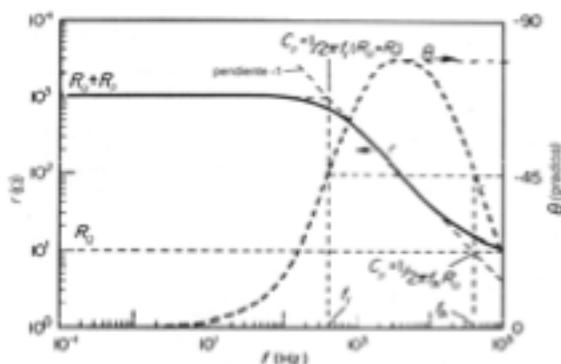


Figura 2.3. Diagramas de Bode de un circuito eléctrico simple.

Además de obtener los parámetros ya mencionados, la EIS permite obtener otros tras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular, destacan el área real de la probeta estudiada (que da información de la formación de picaduras u otros procesos de degradación), la existencia de capas en la superficie de la probeta, su espesor y características, la respuesta del material cuando se encuentra sometido a potenciales diferentes del natural, etc. Diversas aplicaciones industriales usan la técnica de EIS para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos.

Debido a la elevada cantidad de información que permite obtener y a la elevada sensibilidad que presenta a variaciones del medio, del equipo o del sistema estudiado, esta técnica requiere la realización de ensayos en condiciones muy controladas.

# INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

## TABLAS

<b>Tabla 3.1.</b> Materiales empleados para la fabricación de las suspensiones.	27
<b>Tabla 3.2.</b> Composición de cada una de las suspensiones. Los valores están expresados en gramos.	28
<b>Tabla B1.1.</b> Parámetros que definen el ensayo de reología.	48

## FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> Suspensión cerámica para el ánodo.	28
<b>Figura 3.2.</b> Corte del electrolito mediante láser.	29
<b>Figura 3.3.</b> Aplicación de la suspensión cerámica mediante la técnica de screen-printing.	29
<b>Figura 3.4.</b> Ciclo térmico para el ánodo y cátodo.	30
<b>Figura 3.5.</b> Celdas compuestas por el ánodo, electrolito y cátodo.	31
<b>Figura 3.6.</b> Proceso de unión del colector de corriente mediante pintura de platino.	31
<b>Figura 3.7.</b> Acoplamiento de la celda a la pila de combustible.	32
<b>Figura 4.1.</b> Microscopía de la interfase entre el electrolito parte superior y el cátodo (LSM-YSZ).	33
<b>Figura 4.2.</b> Curva tensión-velocidad del ensayo reológico aplicado a la pasta con la que se fabricará el <b>cátodo</b> de la pila de combustible. La pasta está compuesta al 50/50 de YSZ-LSM al 70% de carga en sólidos.	34
<b>Figura 4.3.</b> Curva tensión-velocidad del ensayo reológico aplicado a la pasta con la que se fabricará el <b>ánodo</b> de la pila de combustible. La pasta está compuesta al 50% de YSZ y NiO al 70% de carga en sólidos.	35
<b>Figura 4.4.</b> Variación de la tensión de circuito abierto con el tiempo durante la reducción del níquel en el ánodo.	36
<b>Figura 4.5.</b> Curva de polarización y de potencia de la SOFC_01.	37
<b>Figura 4.6.</b> Diagrama de Nyquist con datos tomados a 800°C.	37
<b>Figura 4.7.</b> Curva de intensidad de corriente en función del tiempo, correspondiente al ensayo cronoamperométrico.	38
<b>Figura 4.8.</b> Comparativa de una SOFC con electrodos de Ni-YSZ y LSM-YSZ fabricadas mediante la técnica de laser [8].	39
<b>Figura B1.1.</b> Reómetro.	47
<b>Figura B2.1.</b> Procesos absorción y decaimiento en un láser de Nd:YAG.	49
<b>Figura B3.1.</b> Esquema de un SEM.	51
<b>Figura B3.2:</b> Microscopio Electrónico de Barrido.	52
<b>Figura B3.3.</b> Corte realizado mediante disco de diamante para analizar con el microscopio.	53
<b>Figura B3.4.</b> Proceso de embutición de las muestras.	53
<b>Figura B3.5.</b> Muestra en proceso de pulido.	54
<b>Figura B3.6.</b> Muestras a analizar; la superior pertenece a la SOFC02, la inferior a la SOFC01.	54
<b>Figura B3.7.</b> Muestras preparadas para el análisis microscópico tras el proceso de sputtering de oro.	55

<i>Figura C1.1. Reacciones en la SOFC.</i>	61
<i>Figura C1.2. Diagrama de flujos para una SOFC.</i>	61
<i>Figura C1.3. Descripción de las pérdidas de una FC mediante su curva de polaridad.</i>	64
<i>Figura D.1. Sistema de medida.</i>	65
<i>Figura D.2. Esquema del reactor utilizado para la evaluación de las propiedades electroquímicas de las pilas de combustible preparadas.</i>	66





## BIBLIOGRAFÍA

(Autor, Titulo, Fuente, fecha)

- [1] ABENGOA, El Hidrógeno: Combustible y vector energético, Boletín Informativo, Diciembre 2007.
- [2] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, Comparative study of different fuel cell technologies, Septiembre 2011.
- [3] Keegan C. Wincewicz, Joyce S. Cooper, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, Agosto 2004.
- [4] F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, Components manufacturing for solid oxide fuel cells, Enero 2002.
- [5] Norbert H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells, Enero 2010.
- [6] H. Wen, J.C. Ordoñez, J.V.C. Vargas, Optimization of single SOFC structural design for maximun power, Mayo 2012.
- [7] S. C. Singhal, K. Kendall, Fundamentals, Design and Applications of high temperatura solid oxide fuel cells, 2003.
- [8] A. Lareea, D. Sola, M.A. Laguna-Bercero, J.I. Peña, R.I. Merino, V.M.Orera, Self-supporting thin yttria-stabilised zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells prepared by laser machining, Agosto 2011.
- [9] A.C. Müller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée, Development of a multilayer anode for solid oxide fuel cells, Febrero 2002.
- [10]  
[http://www.kerafol.com/fileadmin/user\\_upload/SOFC/downloads/Electrolyte\\_Substrates.pdf](http://www.kerafol.com/fileadmin/user_upload/SOFC/downloads/Electrolyte_Substrates.pdf)
- [11] R.Moreno, Reología de suspensiones cerámicas, Biblioteca de Ciencias 17, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid 2005].
- [12] T. Suzuki, M. Awano, P. Jasinski, V. Petrovsky, H. U. Anderson, Composite (La, Sr)MnO<sub>3</sub> – YSZ cathode for SOFC, 2005.
- [13] M. Verbraeken, Advanced supporting anodes for SOFC, Marzo 2005.
- [14] M. Morales, S. Piñol, F. Espiell, Pilas de combustible de una sola cámara soportadas sobre el ánodo y basadas en electrolitos de ceria dopada con gadolinia, 2008.
- [15] A.K. Huber, M. Falk, M. Rohnke, B. Luerssen, M. Amati, L. Gregoratti, D. Hesse, J. Janek, In situ study of activation and de-activation of LSM fuel cell cathodes – Electrochemistry and surface analysis of thin-film electrodes, Julio 2012.