

Proyecto Fin de Carrera

Optimización de capas funcionales del ánodo para pilas de
combustible de óxido sólido microtubulares

Autor

Javier Pinós Santafé

Directores

Miguel Ángel Laguna Bercero
Hernán Monzón Alcázar

Eina
2013

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es la optimización y caracterización de una capa de ánodo funcional como mejora para pilas de combustible de óxido sólido microtubulares. Mediante la implementación de esta capa se pretende reducir la resistencia de activación presente en el ánodo de este tipo de dispositivos.

Para realizar dicho objetivo se propone optimizar el proceso de deposición de una capa fina de 10 - 20 micras de espesor sobre un soporte anódico, así como la composición y microestructura de dicha capa. Para ello será necesario, en primer lugar, fabricar pastas cerámicas con las que posteriormente se realizará la deposición de dichas pastas mediante dip-coating sobre los soportes anódicos.

Una vez seleccionados los parámetros óptimos de dicha capa funcional, se procederá a la fabricación de la celda completa. Adicionalmente se fabricarán celdas de referencia sin capa funcional que permitirán establecer una comparativa de los efectos de la capa.

La comparativa se realizará en base a una serie de experimentos, como son la observación mediante microscopía electrónica y diversas técnicas de caracterización electroquímica, fundamentalmente curvas densidad de corriente/ voltaje y espectroscopia de impedancia.

Se observarán los efectos que produce la capa funcional para poder evaluar la utilidad de la misma dentro de las pilas de combustible de óxido sólido.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. <i>ÁMBITO DE DESARROLLO DEL PROYECTO</i>	<i>1</i>
1.2. <i>OBJETO Y ALCANCE DEL PROYECTO</i>	<i>1</i>
1.3. <i>INTRODUCCIÓN A LAS PILAS DE COMBUSTIBLE</i>	<i>2</i>
1.3.1. <i>ORÍGENES.....</i>	<i>2</i>
1.3.2. <i>COMPONENTES PRINCIPALES DE LAS SOFCs</i>	<i>4</i>
1.3.3. <i>FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE LAS SOFCs</i>	<i>5</i>
1.3.4. <i>RESISTENCIA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE</i>	<i>6</i>
2. PROCESO EXPERIMENTAL	9
2.1. <i>FABRICACIÓN DE CELDAS</i>	<i>9</i>
2.1.1. <i>PREPARACIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE</i>	<i>9</i>
2.1.2. <i>PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN DE ÁNODO FUNCIONAL</i>	<i>10</i>
2.1.3. <i>AJUSTE DE ESPESOR DE LA CAPA DE ÁNODO FUNCIONAL</i>	<i>10</i>
2.2. <i>CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA</i>	<i>11</i>
2.2.1. <i>MÉTODO J-V.....</i>	<i>12</i>
2.2.2. <i>ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS (EIS)</i>	<i>13</i>
3. RESULTADOS.....	15
3.1. <i>AJUSTE DE ESPESOR DE LA CAPA DE ÁNODO FUNCIONAL.....</i>	<i>15</i>
3.2. <i>CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA</i>	<i>18</i>
3.2.1. <i>INFLUENCIA DEL ÁNODO FUNCIONAL</i>	<i>19</i>
3.2.2. <i>MEDIDAS SUCESIVAS</i>	<i>22</i>
3.2.3. <i>ENSAYO DE DURABILIDAD</i>	<i>24</i>
4. CONCLUSIONES.....	31
5. LÍNEAS DE FUTURO	32
6. BIBLIOGRAFÍA	33
ANEXOS	35
A1. <i>TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE</i>	<i>36</i>
PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC).....	36
PILAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL (DMFC)	36
PILAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS (AFC)	36
PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC).....	37
PILAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONATOS FUNDIDOS (MCFC)	37
PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)	37
A2. <i>PROBLEMÁTICA ACTUAL</i>	<i>39</i>
RE-OXIDACIÓN DEL ÁNODO.....	39
ENGROSAMIENTO DE PARTÍCULA (COARSENING).....	39
ENVENENAMIENTO DEL CATALIZADOR	40

A3. PROGRAMAS DEL HORNO.....	41
COSINTERIZACIÓN	41
SINTERIZACIÓN DEL CÁTODO	41
A4. LONGITUD DEL CÁTODO: CÁLCULOS	43
A5. SUSPENSIÓN DE CAPA FUNCIONAL: CÁLCULOS	44
A6. PROCESO DE DIP COATING	45
A7. REOLOGÍA DE LA SUSPENSIÓN DE ÁNODO FUNCIONAL	47
A8. PEPARACIÓN DE MUESTRAS PARA EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)	48
A9. FABRICACIÓN DEL ÁNODO.....	50
A10. MEDIDAS DE LAS CELDAS.....	51
REF	51
AF 1	52
AF 2	53
AF2 b	54
AF2 c	55
A10. AJUSTE POR CIRCUITOS EQUIVALENTES	56
AJUSTE POR CIRCUITOS EQUIVALENTES DE LAS CELDAS.....	59
A11. MICROESTRUCTURA DE LAS CELDAS.....	61
REF	61
AF 1	62
AF 2	64
AF2 b	65
AF2 c	66

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ÁMBITO DE DESARROLLO DEL PROYECTO

Este proyecto se enmarca dentro de la línea de trabajo de investigación en materia de pilas de combustible de óxidos sólidos en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA). El ICMA es un centro mixto de investigación entre la Universidad de Zaragoza y el CSIC.

1.2. OBJETO Y ALCANCE DEL PROYECTO

El proyecto tiene como objetivo la optimización del ánodo de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC). Para ello se estudiará el efecto que produce la inclusión de una capa que actúe como ánodo funcional en una de una pila SOFC microtubular soportada sobre un ánodo de NiO-YSZ.

Para llevar esto a cabo se propone comenzar con la fabricación de una serie de muestras que contengan la citada capa funcional de distintos espesores. La capa funcional será una mezcla de NiO-YSZ (50% en volumen). Los materiales de la capa funcional son los mismos que los que contiene el ánodo pero con una fracción de poro menor, por lo que se espera una buena adherencia con el resto de componentes de la celda. La composición se ha seleccionado mediante el estudio de diversa bibliografía en la que en celdas similares la composición del ánodo funcional variaba entre un 40 y un 50% de NiO. (1)

Las capas funcionales se depositarán por *dip coating*. En primer lugar se evaluará el espesor depositado así como la adhesión de la capa funcional mediante la observación de imágenes en el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Una vez optimizados los espesores se comenzará a fabricar celdas que contengan una capa funcional con el fin de llevar a cabo la caracterización de las mismas. Mediante el análisis por espectroscopía de impedancias (**EIS**) y el estudio de las curvas densidad de corriente-voltaje (**j-V**), podrá observarse la influencia de la capa funcional sobre el funcionamiento de la pila y será posible comparar los resultados con los de las pilas que se fabrican actualmente y que no presentan el ánodo funcional.

En función de los resultados obtenidos se valorará la utilidad de la **inclusión** del ánodo funcional en las pilas de combustible de óxido sólido y se analizarán los efectos de esta capa funcional sobre la celda.

1.3. INTRODUCCIÓN A LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que se emplean para la obtención de energía eléctrica. A partir de un combustible, son capaces de producir una reacción química que da lugar de forma directa a energía térmica y eléctrica.

La diferencia fundamental de estos dispositivos con el resto de mecanismos de generación de electricidad es que en las pilas de combustible, la energía eléctrica se obtiene de manera directa, sin tener que pasar por una energía puente. En otros procesos de obtención de energía a partir de combustible, se parte de una reacción para obtener energía térmica que se empleará a su vez para producir energía mecánica y finalmente con esta energía se podrá obtener energía eléctrica (ciclo de Carnott). En las pilas de combustible, al ser una conversión directa, este tipo de dispositivos no sufren pérdidas por etapas intermedias.

1.3.1. ORÍGENES

Aunque ha sido durante los últimos años cuando cuándo las pilas de combustible han entrado con gran fuerza en el panorama energético actual, su origen es muy anterior al que a priori podría considerarse. La tecnología de las pilas de combustible se encuentra en investigación desde hace más de 170 años y progresivamente se ha convertido en objeto de intenso desarrollo, sobre todo desde la segunda guerra mundial. (2)

Los inicios se remontan a 1802 cuando Sir Humprey Davy construye la primera pila de combustible de la que se tiene constancia. Se trataba de una sencilla celda compuesta por dos electrodos de carbono separados por una disolución de ácido nítrico que actuaba como electrolito.

En 1839 Sir William Grove desarrolla una nueva pila que a partir de unos electrodos de platino y un electrolito ácido permitía la obtención de una pequeña corriente eléctrica a partir de la reacción de hidrógeno y oxígeno para generar agua, supuso una mejora sustancial de la tecnología que existía entonces. Además permitía llevar a cabo la reacción inversa, la electrólisis del agua.

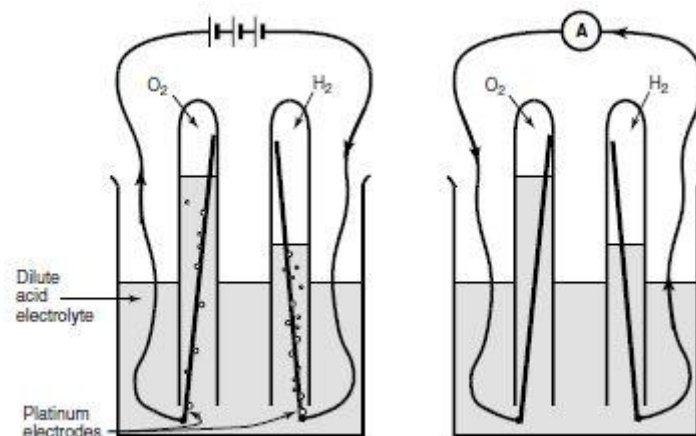


FIG 1. Esquema de la pila de Grove. (a) Tiene lugar la electrólisis del agua. (b) Se produce la circulación de una pequeña corriente eléctrica. (3)

Las pilas cerámicas no se desarrollarán hasta finales del siglo XIX. El origen de este tipo de celdas comenzará con el descubrimiento de Nernst de los electrolitos de óxido sólido en 1899.

Durante la primera mitad del siglo XX, Emil Baur llevó a cabo numerosas aportaciones a la materia. Desarrolló algunos de los primeros dispositivos de alta temperatura, que utilizaban plata fundida como electrolito, también fabricó otro tipo de dispositivos que empleaban como electrolito un sólido compuesto por arcilla y óxidos metálicos.

En 1930, Francis Thomas Bacon empezó a estudiar las pilas de combustible alcalinas y en 1939 consiguió fabricar con éxito la primera de ellas.

A partir de 1945, el desarrollo de estos dispositivos se llevará a cabo por las tres superpotencias de la época (Alemania, Estados Unidos y la antigua Unión Soviética) que llevarán a cabo numerosos avances con el objetivo de la adaptación de estos dispositivos para fines industriales.

En la década de los sesenta se desarrolló con éxito un programa que empleaba pilas de combustible de hidrógeno para la alimentación de los sistemas electrónicos del Apolo durante su viaje espacial.

Durante la segunda mitad de la década de los ochenta el gobierno norteamericano, el canadiense y el japonés, aumentaron la financiación destinada a proyectos relacionados con la investigación y el desarrollo de pilas de combustible.

Hoy en día, estos dispositivos se emplean de forma habitual durante viajes espaciales, y existen algunos dispositivos portátiles comerciales así como generadores de alta potencia.

1.3.2. COMPONENTES PRINCIPALES DE LAS SOFCs

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) son un tipo de pilas (ver anexo --> A1. Tipos de pilas de combustible) que al igual que en el resto de dispositivos, están compuestas por ánodo, cátodo y electrolito. En cada una de estas partes vamos a poder encontrar distintos componentes.

- Ánodo:
 - Poro: Es la superficie hueca que presenta el ánodo, ésta permite la correcta distribución del combustible (generalmente hidrógeno).
 - Conductor iónico: El más empleado es circona estabilizada con itria (YSZ), se trata de un material que actúa como aislante de la corriente eléctrica y que a altas temperaturas se convierte en conductor iónico. Actualmente existen líneas de investigación trabajando en sustitutos de la YSZ. Estos sustitutos presentan una mayor conductividad iónica, sin embargo, la mayoría de estas alternativas presentan numerosos problemas de estabilidad. (4)
 - Conductor electrónico: Para desempeñar esta función generalmente las SOFC contienen níquel ya que presenta una muy buena conductividad electrónica así como una elevada actividad catalítica. Existen otras alternativas sobre las que se está trabajando actualmente. (5)

- Electrolito: Tiene la función de aislar eléctricamente al ánodo del cátodo, ser impermeable al flujo de gas y a la vez tiene que permitir el libre paso de iones por lo que va a tratarse de un conductor iónico denso. Al igual que sucede en el ánodo el más empleado es la YSZ, aunque también se estudian diversas alternativas que de momento presentan una estabilidad menor. (6)

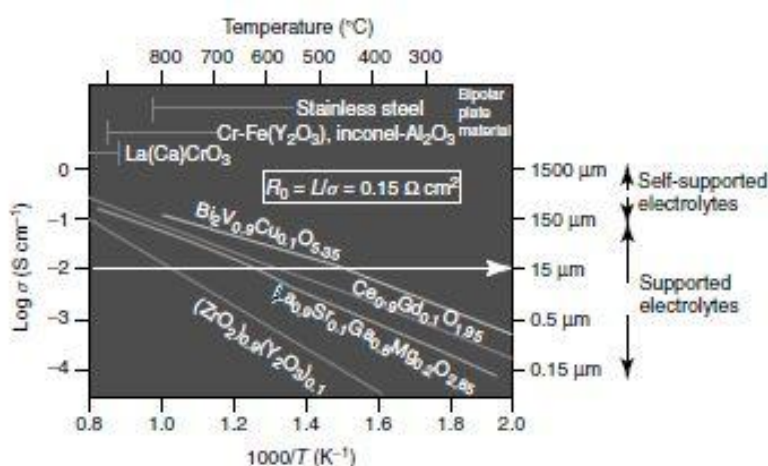


FIG 2. Conductividad iónica de distintos electrolitos en función de la temperatura. (3)

- Cátodo:

- Poro: Al igual que en el ánodo, esta superficie permite que los gases puedan circular a través y acceder a la zona de reacción.
- Conductor iónico: De nuevo nos encontramos que el más utilizado es el YSZ por los mismos motivos que los expuestos en el caso del ánodo y el electrolito.
- Conductor electrónico: Se emplea principalmente LSM (manganita de lantano dopada con estroncio), aunque también existen sustitutos que presentan conductividades y actividades catalíticas superiores que se encuentran actualmente en desarrollo. (7)

1.3.3. FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE LAS SOFCs

El combustible se introduce en el ánodo desde donde difundirá hasta alcanzar algún punto triple (TPB), que es la zona donde tiene lugar la reacción electroquímica. En los puntos triples se encuentran en contacto el conductor iónico, el conductor electrónico y la fase gas, es decir, es el punto donde convergen las tres fases presentes en el ánodo. La fase gas es simplemente la encargada de transportar los reactivos y proporcionar un medio para que tenga lugar la reacción. El conductor iónico tiene la función de proporcionar un ion O^{2-} para que pueda reaccionar con el combustible. Los electrones que se liberan durante la reacción van a ser captados y transportados por el conductor electrónico, lo que permitirá aprovechar la energía liberada en forma de energía eléctrica. Tras atravesar la zona de captación, los electrones se transportarán hacia el cátodo por un circuito externo, generando una fuerza electromotriz. Una vez dentro del cátodo, cuando estos electrones alcancen un TPB serán capaces de interaccionar con las moléculas de oxígeno de la fase gas para formar de nuevo iones oxígeno que serán captados por el conductor iónico. El conductor iónico transportará a los iones por difusión de vacantes a través del cátodo y del electrolito hasta llegar de nuevo al ánodo donde se encontrarán de nuevo preparados para reaccionar. (8)

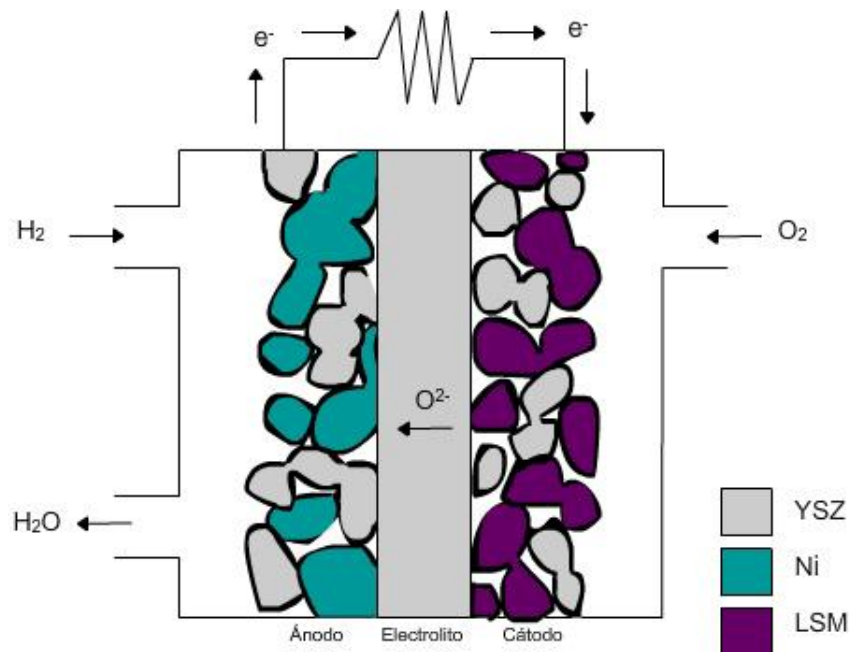
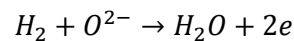
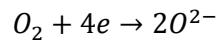


FIG 3. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de óxido sólido.

En el ánodo se producirá la siguiente reacción:



Mientras que en el cátodo:



1.3.4. RESISTENCIA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Esto es un problema común a todas las pilas de combustible y se trabaja en él ya que una disminución de la resistencia del sistema supone un aumento de la eficiencia del mismo. Existen distintos tipos de resistencias asociadas a distintos procesos, los más comunes se describen a continuación:

- Resistencia difusional del ánodo: Surge por la dificultad del flujo para alcanzar la zona de reacción en el ánodo, los puntos triples del ánodo, así como de la dificultad de los productos para ser evacuados. Está directamente relacionada con la porosidad en el ánodo, dependen tanto del tamaño como de la distribución de los poros.
- Resistencia de activación del ánodo: Esta proviene de la propia reacción. Como hemos explicado anteriormente la reacción tiene lugar en los puntos triples, por este motivo, tanto la concentración de combustible como la cantidad y distribución de puntos triples influye directamente en esta resistencia. Otro de los factores que influyen directamente sobre esta resistencias es la temperatura, al aumentar la temperatura se favorece la

reacción por lo que estas resistencias disminuyen, por otra parte, trabajar a altas temperaturas en ocasiones supone un inconveniente por lo que se trabaja en optimizar al máximo la cantidad y distribución de los puntos triples para poder trabajar a la menor temperatura posible. Para llevar a cabo esto, actualmente se trabaja en interfases entre el ánodo y el electrolito, la capa funcional, que aumenta la presencia de puntos triples en la zona de reacción y por tanto disminuye las pérdidas de activación. (9) (10)

- Resistencia del electrolito: Se trata de una resistencia óhmica generada por conducción iónica a través del electrolito, a menor temperatura, mayor es su resistencia. Por ese motivo se buscan electrolitos con una capa lo más delgada posible y con la mayor conductividad.
- Otras resistencias óhmicas: Se producen por el transporte de los electrones desde los electrodos hasta los colectores de corriente.
- Resistencia de activación del cátodo: Al igual que la del ánodo, depende de la presencia de puntos triples, la concentración de oxidante y de la temperatura de la celda.
- Resistencia difusional del cátodo: Se trata de la dificultad que presenta el sistema al oxígeno para alcanzar los puntos triples. Es muy similar a la resistencia que presenta el ánodo a la difusión.

Al conjunto de pérdidas de conducción a través de los electrodos y electrolito se lo denomina **resistencia ohmica** y las resistencias difusionales las vamos a denominar **pérdidas de concentración**. Por su parte a las pérdidas debidas a las resistencias de activación tanto del ánodo como del cátodo las vamos a denominar **pérdidas de activación**. Adicionalmente se puede mencionar que tanto las pérdidas de concentración como de activación dependen también de la frecuencia en el caso de aplicación de una corriente alterna. Por este motivo la espectroscopia de impedancias va a ser de gran utilidad para permitirnos discriminar el origen de las pérdidas observadas.

Sería óptimo conseguir reducir al máximo todas las resistencias de forma que se obtuviese una eficiencia máxima, sin embargo generalmente eso no es posible, es necesario alcanzar un compromiso entre las pérdidas de activación y las de concentración ya que generalmente la disminución de unas conlleva el aumento de las otras. En este caso, aumentar la densidad de puntos triples implica una porosidad menor, o de menor tamaño, lo que dificulta el acceso del combustible y la evacuación de los productos.

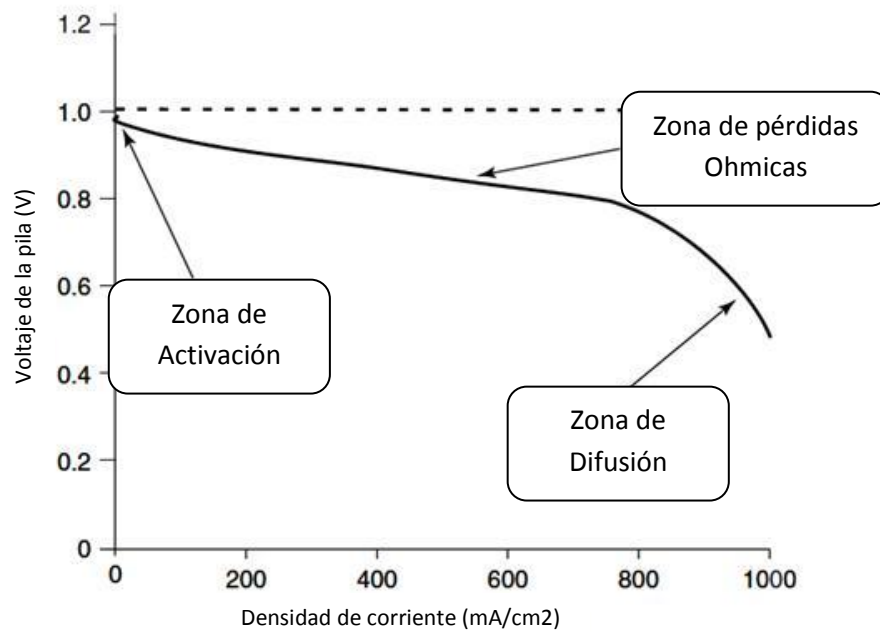


FIG 4. Gráfico j-V de una pila de combustible. El dominio de las resistencias depende de la intensidad de la celda.

2. PROCESO EXPERIMENTAL

2.1. FABRICACIÓN DE CELDAS

2.1.1 PREPARACIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE

Se trata del método estándar de preparación de las celdas que se ha llevado a cabo a lo largo de todo el proyecto. El procedimiento de fabricación es el siguiente:

- Se parte de soportes anódicos tubulares fabricados por extrusión previamente preparados. (11) Estos soportes se cortan en tubos de 6,25 cm de longitud, que contraerá posteriormente en la sinterización hasta 5 cm. Este elemento, una vez terminada la celda, además de actuar como ánodo, lleva a cabo la función soporte de la pila.

- Tras el corte, se lleva a cabo el mojado (*dip coating*) de la capa de ánodo funcional. Después de cada ciclo de *dip coating* es necesario dejar a la muestra un tiempo de secado de cinco minutos para que se produzca la evaporación de los disolventes que contiene la solución de capa funcional (Ver anexo --> A6. Proceso de *dip coating*). Esta etapa se omite cuando se prepara una muestra de referencia ya que éstas no presentan capa funcional.

- Tras el mojado del ánodo funcional se lleva a cabo el mismo proceso con el electrolito. En éste caso, el mojado de la muestra se realiza en una suspensión de electrolito a base de YSZ (TZP-8YS Tosoh). El espesor del electrolito es un parámetro que permanece constante a lo largo de todo el proyecto. Se realizan tres ciclos de *dip coating* en la suspensión de electrolito.

- Una vez añadido el electrolito, se realiza la cosinterización del ánodo y el electrolito para que la pila adquiera una estructura más estable. Durante esta etapa también se eliminan los agentes plastificantes y el generador de poro que contenía inicialmente el soporte anódico. Para ello, se introduce la muestra en un horno con un programa optimizado (ver anexo --> A3. Programas del Horno).

- Con el ánodo/electrolito sinterizado, se deposita el cátodo. El objetivo es conseguir una celda con 1 cm² de superficie activa, por lo que se necesita un cátodo de 1 cm². Por este motivo, es necesario calcular la longitud de cátodo a incluir en la celda (ver anexo --> A4. Longitud del cátodo: Cálculos).

Se lleva a cabo el *dip coating* en la parte central de la muestra del cátodo, depositando 0,966 cm de cátodo. De nuevo es un parámetro que no varía durante el desarrollo del proyecto. El cátodo utilizado consta de dos capas, la primera de 20 µm de LSM-YSZ en proporción 1:1 y la segunda de 15 µm del mismo material en proporción 4:1. Para ello son necesarios dos ciclos de *dip coating* de la primera suspensión catódica y dos ciclos de la segunda.

- Finalmente cuando el cátodo ha sido depositado, simplemente resta llevar a cabo la sinterización del mismo. De nuevo con el fin de conformar una estructura cerámica sólida y adherirla al electrolito, esta vez, en la zona del cátodo. Para realizar esta sinterización se emplea de nuevo un horno (ver anexo --> A3. Programas del Horno).

Una vez finalizado este paso, se obtiene una pila completa preparada para ser caracterizada.

2.1.2. PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN DE ÁNODO FUNCIONAL

El método que se emplea para incluir el ánodo funcional dentro de la pila de combustible es el de *dip coating* por ese motivo es necesario que el mismo se prepare en forma de suspensión cerámica. La suspensión está compuesta por polvo cerámico (YSZ, NiO) un agente dispersante (Beycostat) que evita que las partículas del polvo cerámico se acumulen, un agente aglomerante (PVB, polivinil butiral) cuya función es otorgar una mayor viscosidad a la mezcla y un compuesto disolvente (isopropanol).

Procedimiento de preparación

1. Se mezclan las cantidades necesarias de polvo de óxido de níquel y polvo de YSZ para formar el polvo cerámico.
2. Se mezcla el dispersante (Beycostat) con el elemento disolvente (isopropanol) y se agita con el fin de que la mezcla se homogeneíce.
3. Se añade la disolución (disolvente+dispersante) al polvo cerámico y se deja el conjunto en agitación durante 30 minutos.
4. Se aplican ultrasonidos a la mezcla durante cinco minutos.
5. Se añade el agente aglomerante (polivinil butiral).
6. Se llevan a cabo dos ciclos de quince minutos de agitación seguidos por un minuto de ultrasonidos.
7. Se finaliza la preparación con quince minutos de agitación.

2.1.3. AJUSTE DE ESPESOR DE LA CAPA DE ÁNODO FUNCIONAL

En primer lugar se van a realizar experimentos para comprobar grado de adhesión al ánodo de estas capas en función de la etapa de mojado. En ésta etapa se estudiará la adherencia de la capa funcional a la superficie de ánodo, así como el espesor de la capa funcional. De estos experimentos se calibrará el proceso de deposición de la capa funcional en función del espesor deseado.

Para llevar a cabo éste estudio se prepararon tres celdas con diferentes espesores de capa funcional. Para conseguir distintos espesores se empleó como parámetro de trabajo el número de ciclos durante el proceso de *dip coating*, fijando la velocidad de la operación (3 mm/s). La primera muestra (4/3/13 AF1) fue sometida a un único ciclo de *dip coating* de capa

funcional, a la segunda se le sometió a dos ciclos (4/3/13 AF2) y a la tercera a tres ciclos (4/3/13 AF3).

2.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Consiste en el análisis del comportamiento de una pila de combustible durante su funcionamiento. Para llevar a cabo este análisis se realizan varios experimentos, el estudio de las curvas densidad de corriente-voltaje (**j-V**) y el análisis del espectro de impedancias (**EIS**).

Estos experimentos requieren que la pila se encuentre en funcionamiento, para ello es necesario colocar la pila en un horno tubular e introducirle combustible en el ánodo por unos tubos de alúmina que se sellan a sus extremos. El electrodo de oxígeno se deja abierto a la atmósfera (reaccionará con el oxígeno del aire). Las medidas se realizan mediante un potenciostato/galvanostato VSP (Princeton Applied Research, Oak Ridge, EEUU) utilizando una sonda de cuatro puntas.

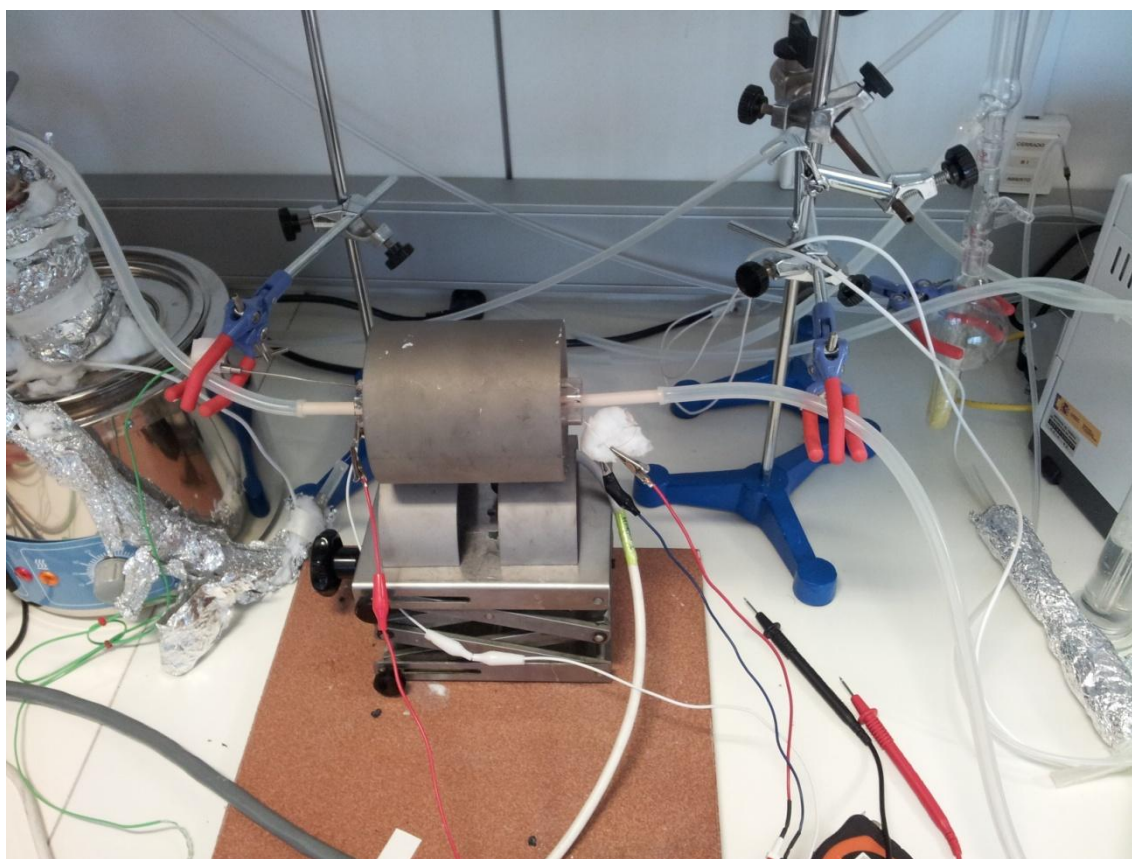


FIG 5. Montaje para llevar a cabo la caracterización electroquímica de SOFCs

La conexión mediante sonda de 4 puntas se emplea principalmente para la medida de materiales con resistencias de bajo valor. Esta configuración permite medir la intensidad de corriente a través del material mediante dos puntas y medir la caída de potencial que se produce en el material mediante otras dos puntas independientes. Cuando se realizan las medidas de la forma tradicional, método de dos puntas, simultáneamente a la resistencia se mide también la resistencia que presentan las conexiones y la del propio instrumento que se emplea para medir. Este error es tolerable para valores de resistencia elevados ya que las resistencias de las conexiones y el medidor son despreciables con respecto a la de la resistencia medida, pero cuando esto no es así, el error cometido aumenta y resulta imposible utilizar este método.

Para evitar este problema y poder medir únicamente la resistencia de la pila, se utilizan cuatro contactos con hilos de platino, que permite medir de forma aislada la resistencia de la celda, sin tener en cuenta las resistencias de las conexiones y el del medidor.

2.2.1. MÉTODO J-V

Éste análisis consiste en la medición de los distintos pares de valores densidad de corriente-voltaje que presenta la celda durante su funcionamiento.

Para llevar a cabo este análisis se emplea un dispositivo (potenciostato-galvanostato) que es capaz de suministrar a la celda tanto intensidad de corriente como potencial. En éste caso, el dispositivo actúa como una carga electrónica, permitiendo registrar la caída de potencial en la celda para cada valor de intensidad extraída.

Gracias a estos valores se puede obtener el valor de la resistencia eléctrica en cada punto, a partir de la ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I}$$

Si al representar estos datos se obtiene una recta, eso significa que la celda presenta una resistencia constante cuya pendiente es la resistencia de la celda.

El objetivo de éste análisis es observar como varía la resistencia de la celda en función del régimen de trabajo al que se encuentra sometido. En un punto, cuanto mayor sea la pendiente de la recta tangente a ese punto, mayor será la resistencia de la celda.

El análisis de las pilas de combustible presenta numerosas dificultades en la reproducibilidad de los experimentos y durante las comparativas ya que una pequeña variación dentro de las condiciones del experimento, como puede ser la temperatura o presencia de fugas, puede provocar resultados muy dispares. Uno de los sistemas que se emplea para comparar la similitud de los experimentos es el estudio del OCV (*Open Circuit Voltage*). El OCV es el potencial que presenta la celda de combustible cuando no pasa corriente por la misma, es decir, a circuito abierto. Este valor depende de las presiones

parciales de hidrógeno, agua y oxígeno en uno y otro lado de la celda y de la temperatura de trabajo. Se puede obtener su valor teórico a partir de la ecuación de Nernst.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right)$$

Donde:

- F: Constante de Faraday. $F = 96485,34 \frac{C}{mol}$
- n: moles de electrones por mol reaccionado
 $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
 $n = 2$
- R: Constante universal de los gases ideales
 $R = 8,314 \frac{J}{molK}$
- E^0 : Potencial de reducción estándar

Durante los análisis de las celdas, las condiciones de alimentación son:

- $P_{H_2} = 0,97 \text{ atm}$
- $P_{H_2O} = 0,03 \text{ atm}$
- flujo de gas 70 sccm/min

Se tomarán medidas a dos temperaturas.

T = 800 °C

$$E^0 = 0,98 \rightarrow E = 1,104 \text{ V}$$

T = 850 °C

$$E^0 = 0,965 \rightarrow E = 1,095 \text{ V}$$

Si las celdas presentan valores similares de OCV entre ellas se considera que ambos resultados pueden ser comparados ya que deberían encontrarse en condiciones similares, así mismo cuando las celdas se encuentren cerca de los valores teóricos de OCV, podrá concluirse que no existen fugas ni conducción electrónica a través del electrolito.

2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS (EIS)

Se trata de la medida de las propiedades dieléctricas de un medio en función de la frecuencia de la corriente eléctrica que lo atraviesa. Se basa en la interacción de un campo eléctrico externo con el momento dipolar de la muestra. (12)

Esta técnica mide los valores de impedancia del sistema en cuestión en un rango de frecuencias. La impedancia es la oposición que presenta el medio al flujo de corriente alterna y está compuesto por una constante de proporcionalidad (resistencia) y un cambio de fase (reactancia). De esta forma se obtienen los niveles de oposición al flujo de corriente del sistema para cada punto, estos datos se representarán gráficamente en gráficos de Bode o en gráficos de Nyquist. Esto permite en ciertos casos discriminar en el rango de frecuencia varios procesos que contribuyen a la resistencia total del sistema, como se muestra en la **figura 6** (valores obtenidos mediante ajuste por circuitos equivalentes). Estos valores son muy similares a los que se pueden encontrar en la bibliografía. (13)

Existen numerosos factores externos que pueden influir en las medidas de los sistemas electroquímicos como las pilas de combustible, por ese motivo es tan importante este tipo de análisis ya que permite aislar localmente el efecto de los distintos componentes del sistema y obviar posibles perturbaciones.

Tipo de resistencia	Frecuencia característica [Hz]
Activación del Cátodo	12000-30000
Activación del Ánodo	500-1000
Difusión del Cátodo	16-60
Difusión del Ánodo	1.8-10

FIG 6. Intervalos entorno a los que oscilan los picos de cada una de las resistencias que presentan las celdas.

3. RESULTADOS

3.1. AJUSTE DE ESPESOR DE LA CAPA DE ÁNODO FUNCIONAL

El primer objetivo del proyecto fue conseguir una capa funcional que presentase una buena adhesión al ánodo de trabajo. Se trató de obtener una celda en la que la unión entre el ánodo y la capa funcional presentase una fijación sólida sin grietas entre la interfase y sin fracturas dentro de la estructura de la capa funcional.

Los resultados observados a través del SEM fueron los siguientes:

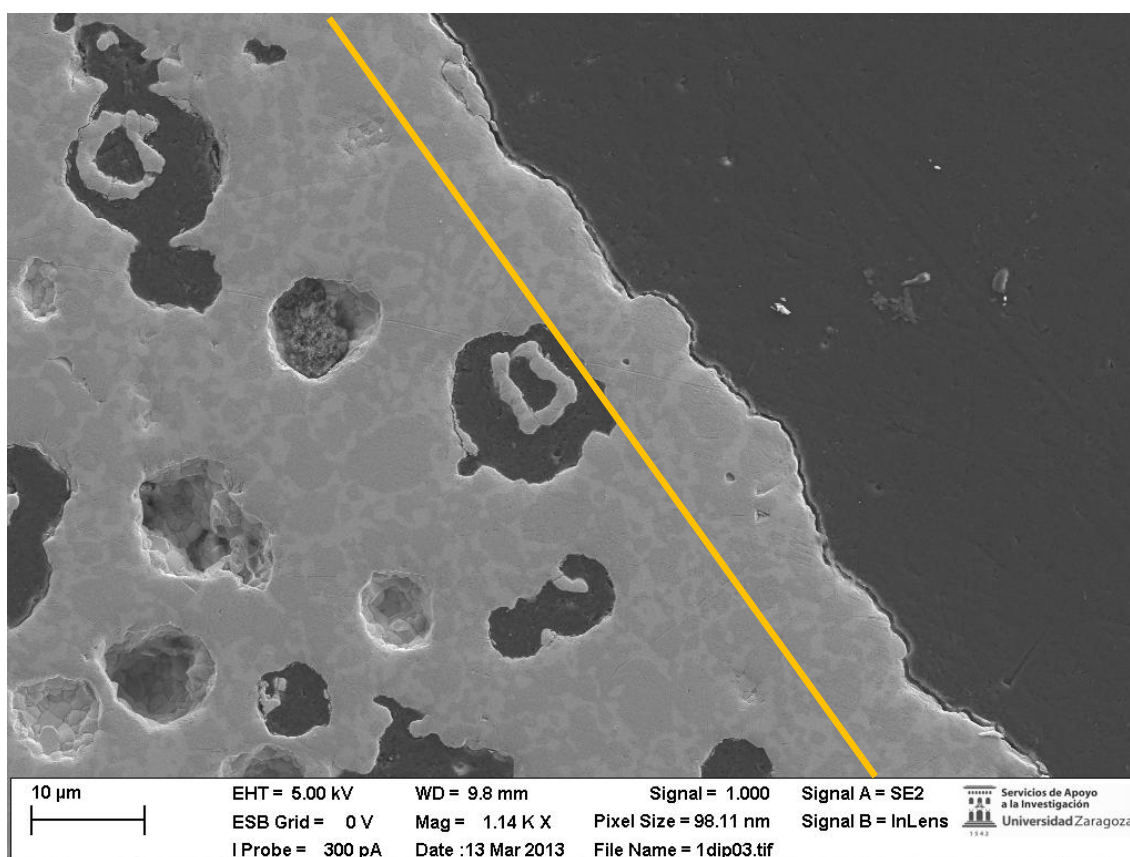


FIG 7. Muestra 4/3/13 AF1 imagen SEM

Como puede observarse en la imagen, la adhesión de la capa es aparentemente óptima. No se observa la interfase por lo que la capa funcional se encuentra perfectamente fijada a la superficie del ánodo y no es posible distinguir dos fases diferentes. Además, no se observan grietas en la estructura de la capa funcional por lo que puede considerarse un ciclo de capa funcional estable desde el punto de vista estructural.

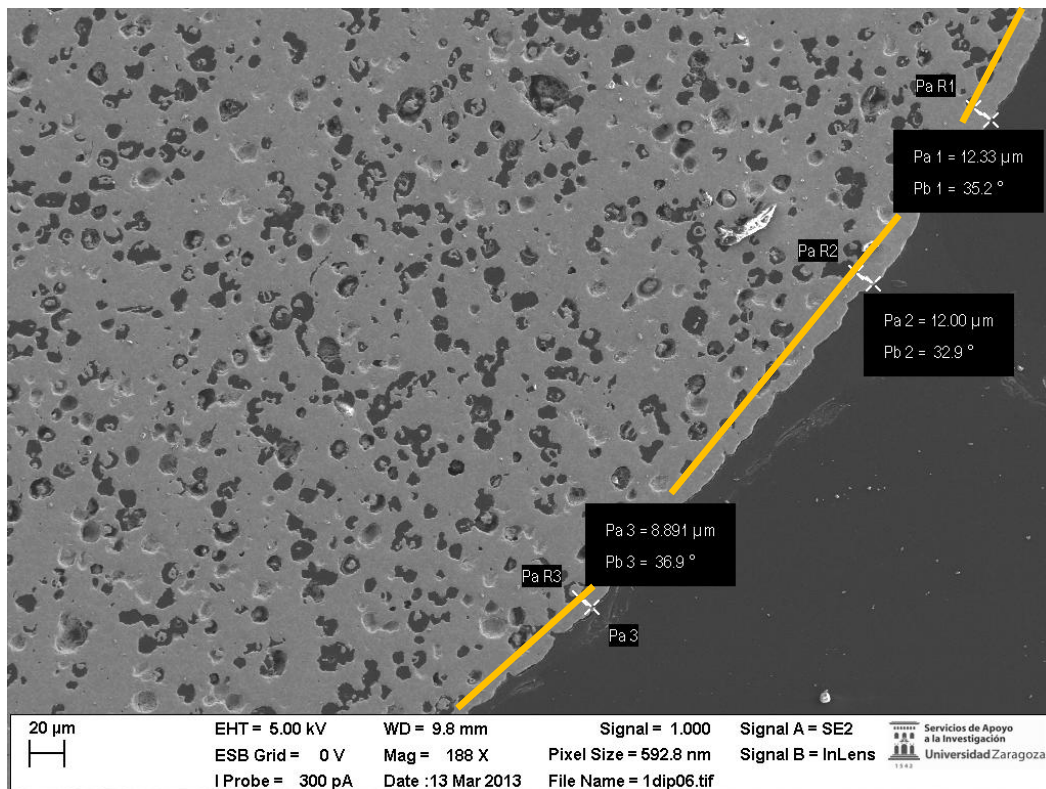


FIG 8. Muestra 4/3/13 AF1 imagen SEM

La adhesión ha sido tan buena que al no haber interfase, es muy complicado observar donde termina el ánodo y donde empieza la capa funcional. Mediante la imagen puede aproximarse que el espesor de la capa oscila entre las 8 y las 13 micras.

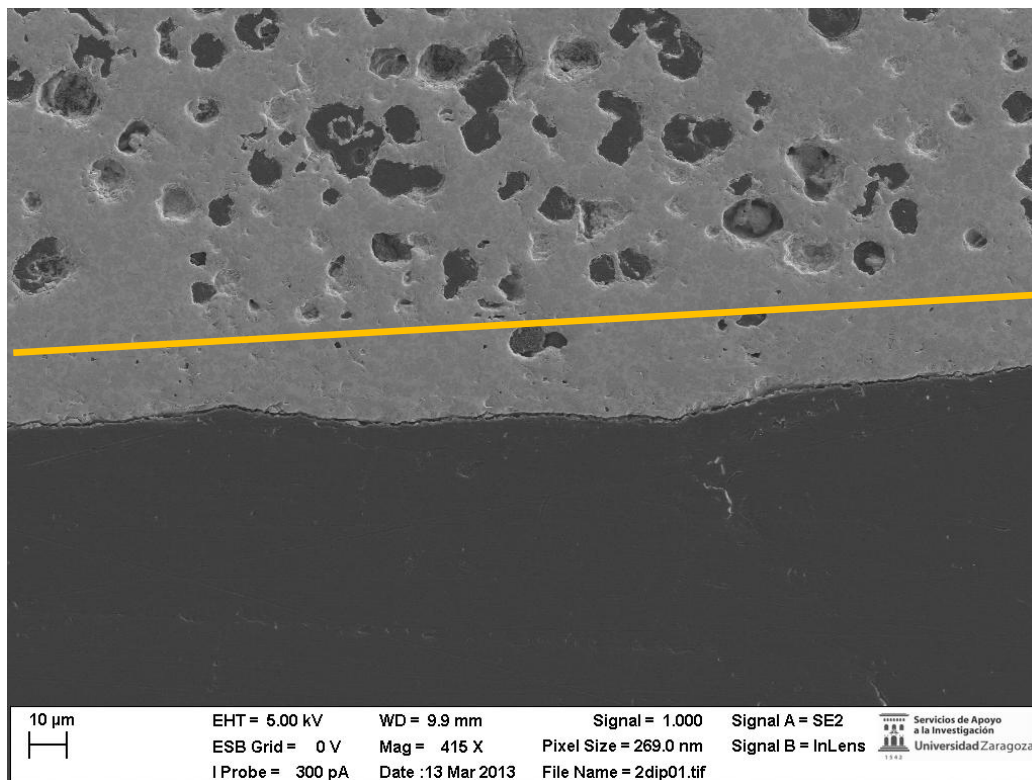


FIG 9. Muestra 4/3/13 AF2 imagen SEM

Como era de esperar tras los resultados de la primera prueba, si la adhesión del primer ciclo es correcta, ciclos posteriores de la misma mezcla se van a adherir de forma satisfactoria como se puede comprobar a continuación.

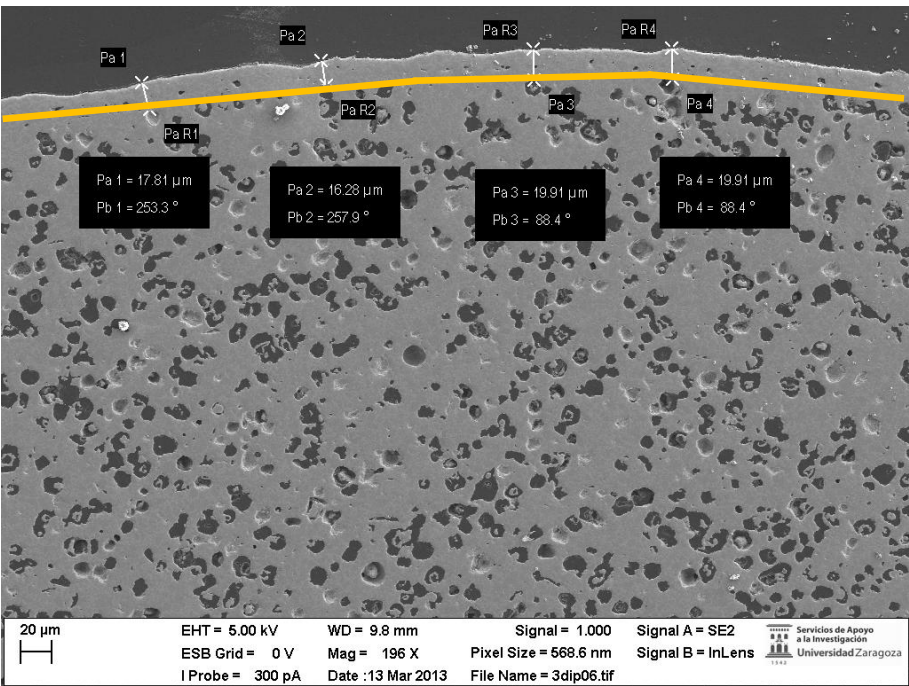


FIG 10. Muestra 4/3/13 AF2 imagen SEM

De nuevo, debido a la ausencia de interfase es complicado estimar con total precisión el espesor de cada capa. En cualquier caso, se puede afirmar que se encuentra entre las 16 y las 22 micras.

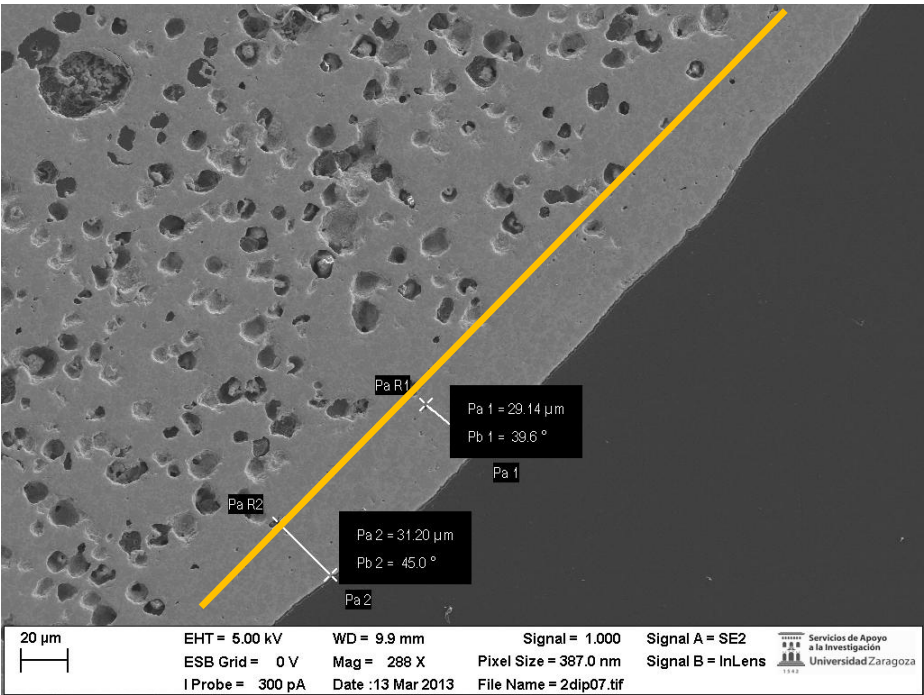


FIG 11. Muestra 4/3/13 AF3 imagen SEM

En la muestra de tres ciclos de nuevo se observa una gran adhesión y se puede estimar que el espesor de la capa oscila entre las 28 y las 33 micras.

Muestra	Número de Ciclos	Adhesión	Espesor de capa (μm)
AF1	1	Buena	8 - 13
AF2	2	Buena	16 - 22
AF3	3	Buena	28 - 33

FIG 12. Resultados del ajuste de espesor de la capa funcional

Una vez comprobado que incluso la capa funcional con el mínimo espesor presentaba una buena integración dentro de la estructura, el siguiente objetivo fue comprobar el comportamiento electroquímico de las pilas.

Para llevar a cabo este estudio se fabricaron varias pilas con las capas funcionales de uno y dos ciclos de *dip coating*, no se fabricaron celdas con capas funcionales de tres ciclos porque se consideró que a pesar de aumentar el número de TPBs, una capa tan espesa aumentaría de forma innecesaria las pérdidas difusionales de la celda. Adicionalmente se preparó una celda que no contenía capa funcional en su estructura cuyo objetivo fue actuar a modo de referencia.

3.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Se caracterizaron las celdas fabricadas mediante los análisis del espectro de impedancias (EIS) y el análisis j-V que se han explicado previamente.

- Ref → Muestra sin capa funcional en el ánodo
- AF1, AF1b → La muestra contiene una capa funcional con un ciclo de *dip coating*
- AF2, AF2b, AF2c → Estas muestras contienen una capa funcional con dos ciclos de *dip coating*.

Se va a emplear para la elaboración de los resultados, dentro de las pilas con dos ciclos de ánodo funcional, únicamente a la celda Af2c debido a que presenta los resultados más representativos. Se sospecha que durante las medidas de la Af2, la temperatura de trabajo no coincide con la real de la celda en ese momento. Por su parte, la AF2b presenta todas las medidas del espectro de Nyquist en OCV lo que dificulta la comparación con los resultados del resto de celdas que presentan unas medidas tomadas con una corriente DC de 200mA.

3.2.1. INFLUENCIA DEL ÁNODO FUNCIONAL

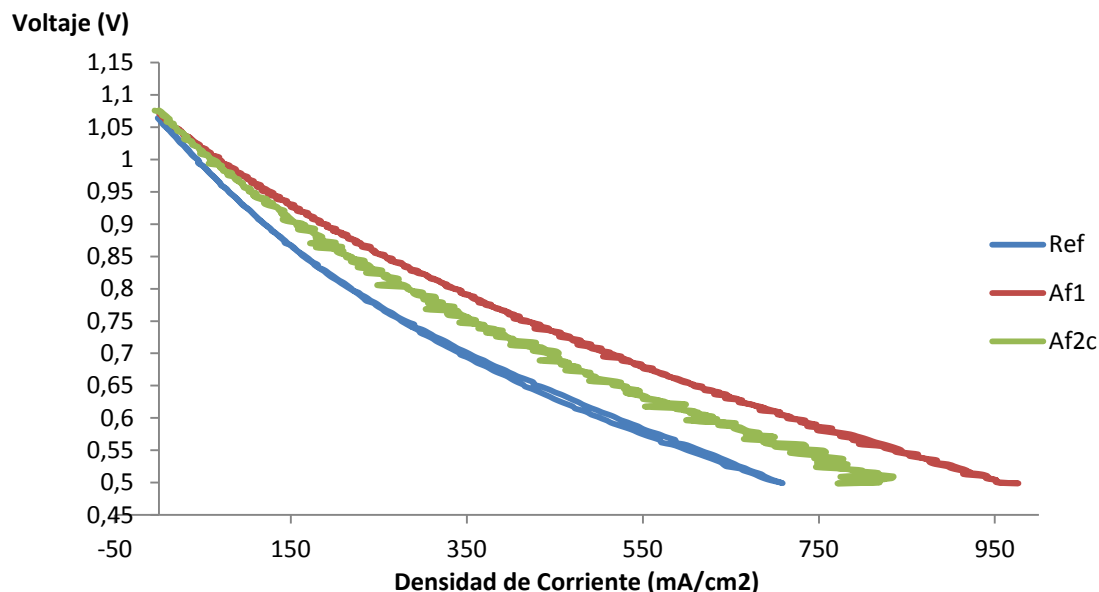


FIG 13. Análisis j-V iniciales a 800°C de temperatura de trabajo.

Las tres celdas presentan OCVs similares por lo que podemos considerar que el electrolito y el sellado es estanco al paso de los gases. Por otro lado, este análisis como hemos explicado anteriormente, no nos permite observar la influencia de los distintos componentes por separado por lo que para confirmar esta mejora con respecto a las celdas de referencia se hace necesario el análisis del espectro de impedancias.

Como puede observarse en la figura, la celda de referencia es la que presenta una mayor pendiente y por tanto una mayor resistencia eléctrica. Por otro lado, la muestra con mayor espesor de capa funcional presenta una mayor resistencia que la de menor espesor. La diferencia entre la de referencia y las otras dos invita a pensar que las capas funcionales aumentan el número de puntos triples en la zona de reacción lo que disminuye la resistencia de activación. Sin embargo, si comparamos las dos celdas con capa funcional, la de menor espesor presenta una menor resistencia a pesar de haber una menor concentración de TPBs. Una posible explicación a lo anterior podría ser que aunque por una parte se disminuyen las pérdidas de activación por otra se aumentan las pérdidas por difusión a través del ánodo debido precisamente a una capa funcional de un espesor superior. Para tratar de comprenderlo, se compararán las celdas mediante el método EIS.

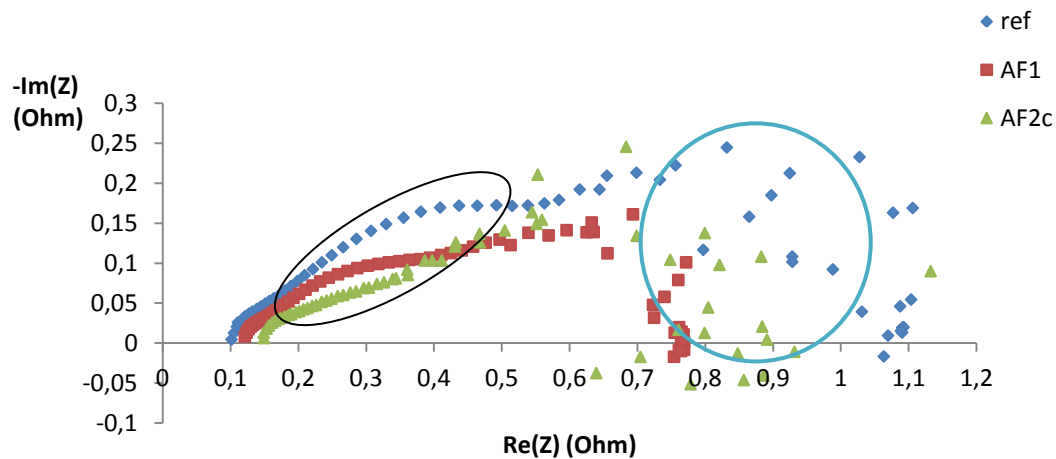


FIG 14. Gráfica de Nyquist. Valores iniciales de impedancias a 800 °C de temperatura de trabajo.

La zona rodeada en negro del espectro corresponde a la zona en la que predomina la resistencia de activación del ánodo. Como puede observarse, la celda que presenta un menor valor en esta zona es la que presenta la capa funcional de mayor espesor seguida por la celda con la capa funcional de menor espesor. Esto puede justificarse teóricamente ya que al aumentar la cantidad de puntos triples se está reduciendo la resistencia de activación. Sin embargo si se observa la gráfica de forma global, es la celda AF1 la que presenta una menor resistencia total, lo cual se debe a que su zona de bajas frecuencias del espectro, rodeada en azul, es mucho menor que la de las otras dos celdas. Esta zona corresponde a las pérdidas difusionales, es factible que la resistencia por difusión aumente notablemente con la inclusión de una capa funcional ya que la capa presenta una menor porosidad que el resto del ánodo, además es lógico pensar que la resistencia aumente con el espesor de la capa.

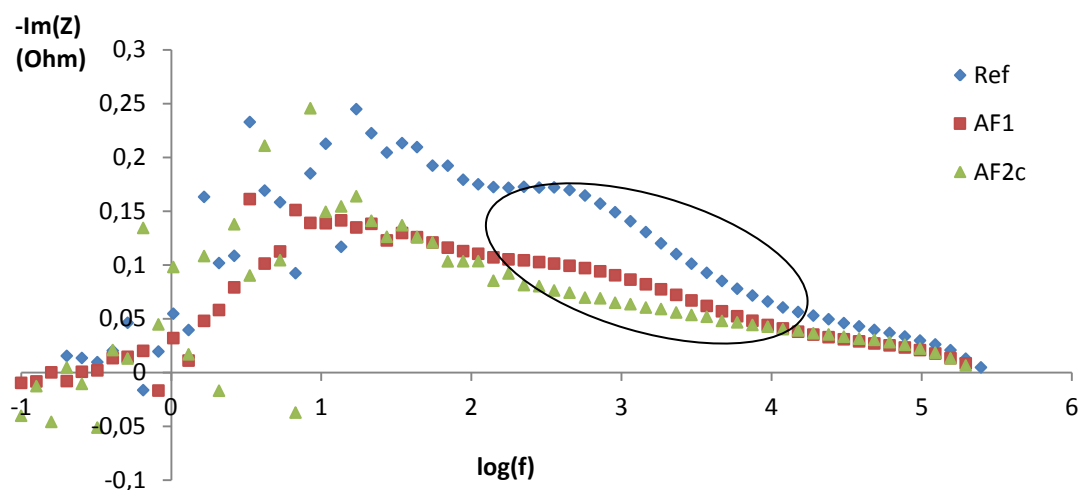


FIG 15. Parte imaginaria de la impedancia vs log(frecuencia) a 800 °C de temperatura de trabajo.

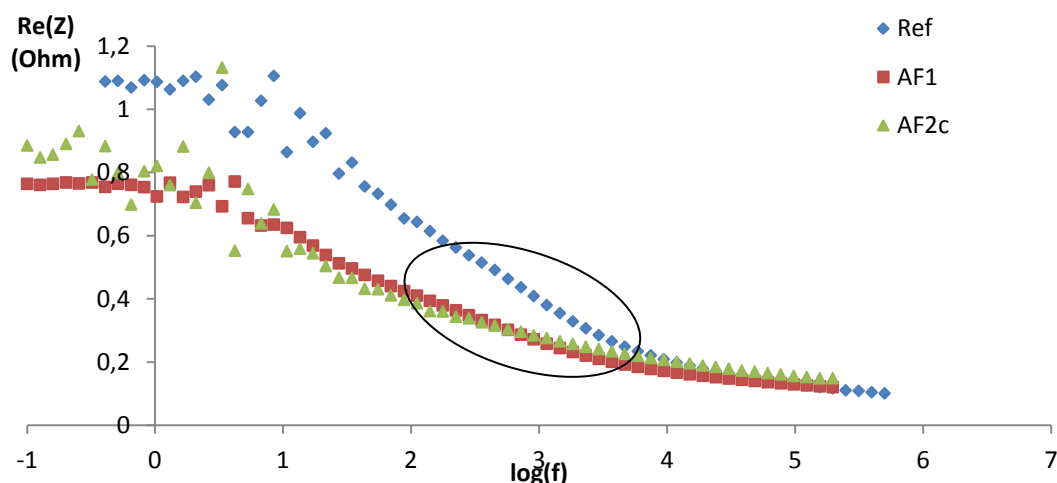


FIG 16. Parte real de la impedancia vs log(frecuencia) a 800 °C de temperatura de trabajo.

En estas gráficas, que muestran los valores de la impedancia en función de la frecuencia es donde se puede observar con mayor claridad los efectos de la capa funcional. Si observamos el intervalo de frecuencias en el que predominan los efectos de las pérdidas de activación del ánodo (600 - 1000 Hz), se aprecia una clara diferencia entre las celdas que incluyen una capa funcional y la celda que no la presenta. De esta forma se pone de manifiesto la mejora que suponen las nuevas celdas con respecto a las que se fabricaban anteriormente.

A partir del ajuste por circuitos equivalentes (ver anexo--> A10. Ajuste por circuitos equivalentes) se trata de cuantificar lo que se había observado anteriormente de forma cualitativa.

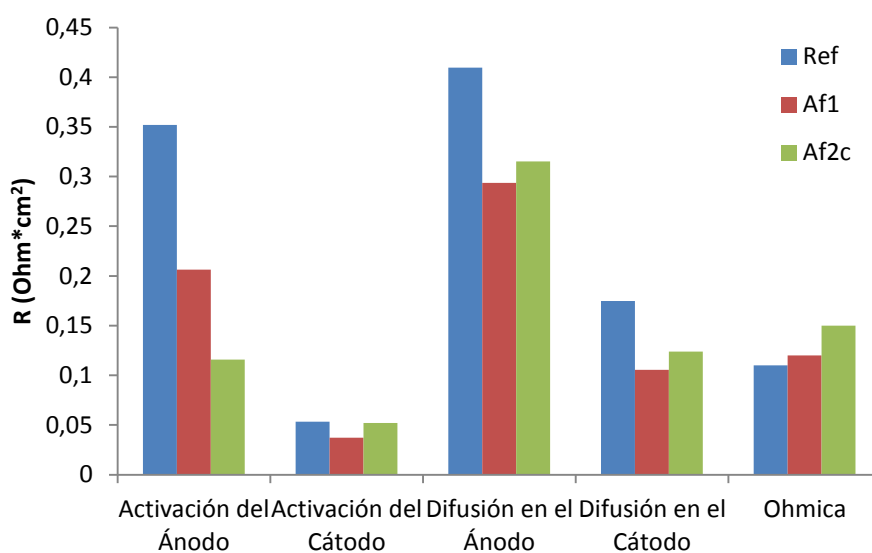


FIG 17. Resistencias obtenidas mediante ajuste por circuitos equivalentes mediante los datos obtenidos durante los análisis EIS.

Se puede observar de forma directa la reducción de la resistencia de activación del ánodo con la presencia de la capa funcional, además se observa como el espesor de la capa favorece la disminución de la misma. El resto de las resistencias se encuentran dentro de los intervalos esperados, salvo la resistencia de difusión en el ánodo de la celda de referencia, que es anormalmente elevada. Esto puede deberse a una imprecisión a la hora de realizar el ajuste o bien que en la celda de referencia presentase en su estructura algún tipo de impedimento a la difusión.

Durante la realización de los análisis se observó que al realizar sucesivas medidas sobre las celdas con una capa funcional preparada mediante dos ciclos de *dip coating*, las celdas presentaban cada vez una mayor resistencia. En el caso de la celda con un ciclo de *dip coating* sin embargo, la resistencia no parecía aumentar en ciclos sucesivos.

3.2.2. MEDIDAS SUCESIVAS

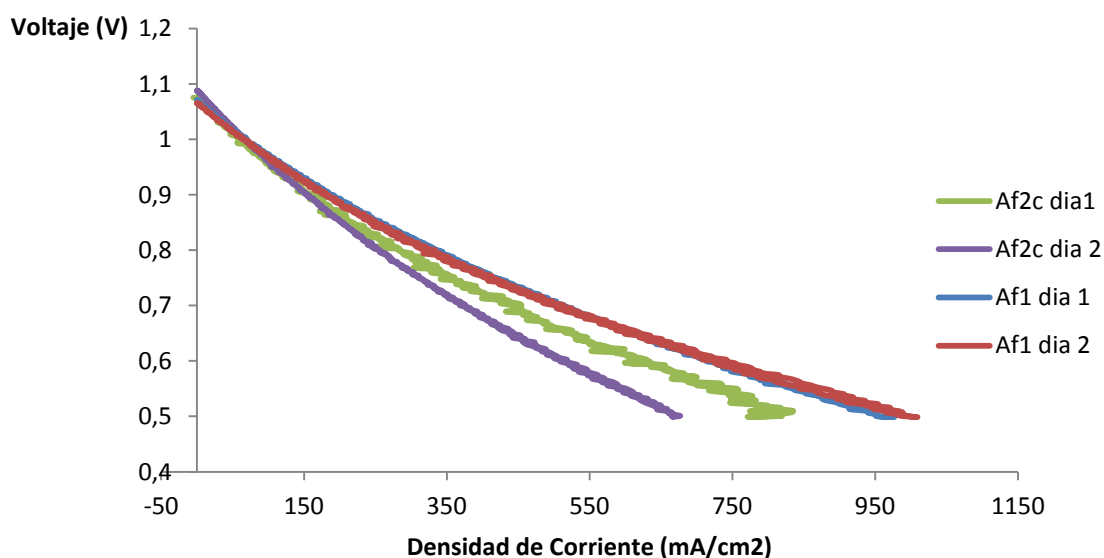


FIG 18. Análisis j-V de dos celdas en días sucesivos. Como puede observarse, la celda con mayor espesor sufre un deterioro muy rápido en sus propiedades mientras que la de menor espesor presenta aproximadamente la misma resistencia.

A partir de los datos proporcionados por los análisis j-V se observa cómo tras sucesivas medidas, la resistencia de las celdas que presentan dos ciclos de ánodo funcional aumentaba. A partir del espectro de impedancias es posible determinar cuál es la fuente de este aumento en la resistencia.

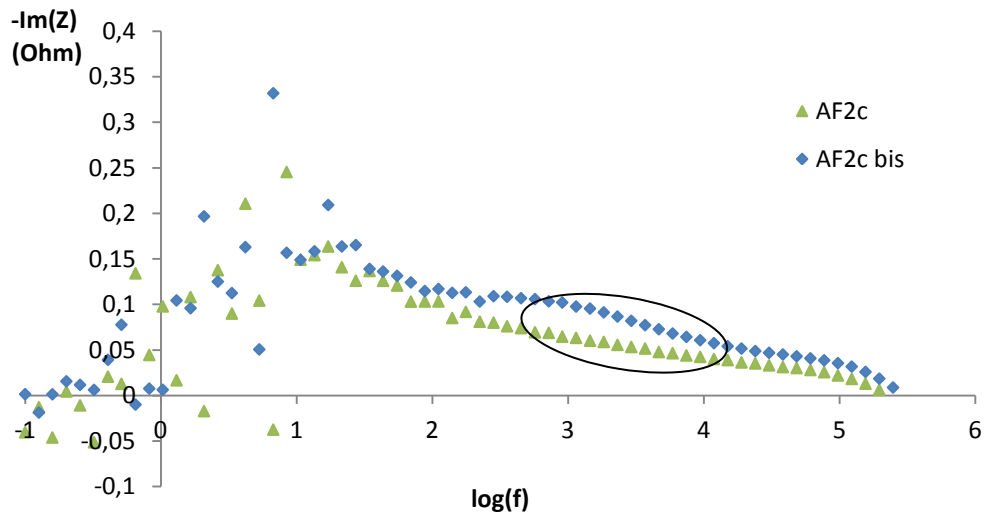


FIG 19. Parte imaginaria de la impedancia vs $\log(\text{frecuencia})$ a 800 °C de temperatura de trabajo. Evolución del comportamiento de la celda con el tiempo de trabajo.

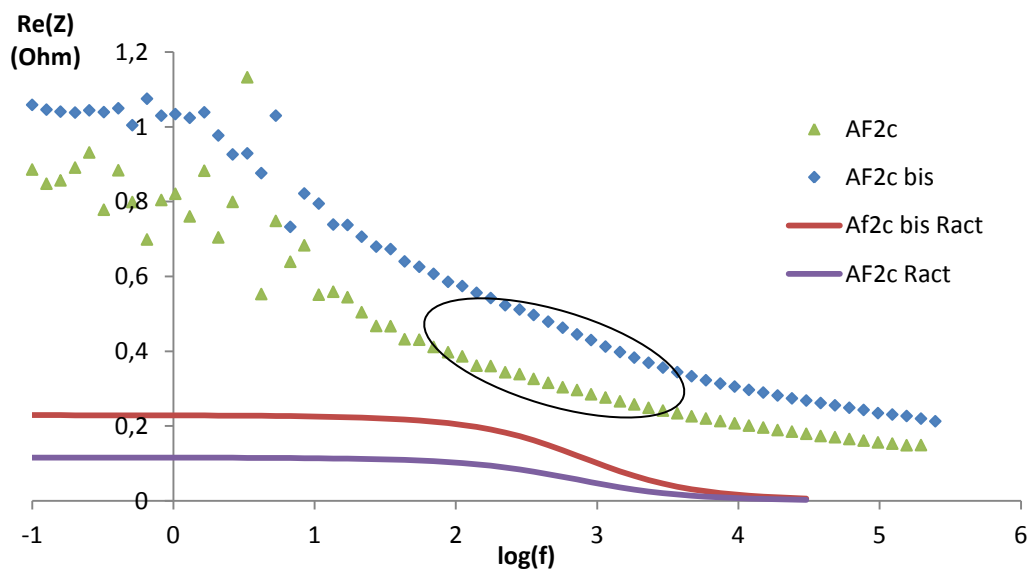


FIG 20. Parte real de la impedancia vs $\log(\text{frecuencia})$ a 800 °C de temperatura de trabajo. Valores medidos de impedancia total (puntos), valores de activación obtenidos mediante ajuste por circuitos equivalentes (líneas). Evolución del comportamiento de la celda con el tiempo de trabajo.

Las zonas rodeadas se corresponden con el intervalo de frecuencias sobre el que predomina la resistencia de activación del ánodo. En la gráfica de la parte imaginaria se hace especialmente representativo como aumenta la impedancia en esa zona mientras que en la zona de bajas frecuencias la impedancia es similar. En el caso de la parte real es más complicado de ver ya que se observa un aumento de impedancia a alta frecuencia, probablemente se deba a un aumento de la resistencia óhmica debido a una peor unión de las conexiones eléctricas. Si se observan los valores de resistencia de activación, obtenidos por el ajuste mediante circuitos equivalentes, se pone claramente de manifiesto el aumento de la misma.

3.2.3. ENSAYO DE DURABILIDAD

La pila Af1 no sufrió apenas cambio durante las dos medias, sin embargo, para confirmarlo es necesario realizar un ensayo de durabilidad para confirmar o descartar esa tendencia. Para el ensayo se mantuvo en funcionamiento a la celda Af1 durante 100 horas aplicando un voltaje continuo de 800 mV.

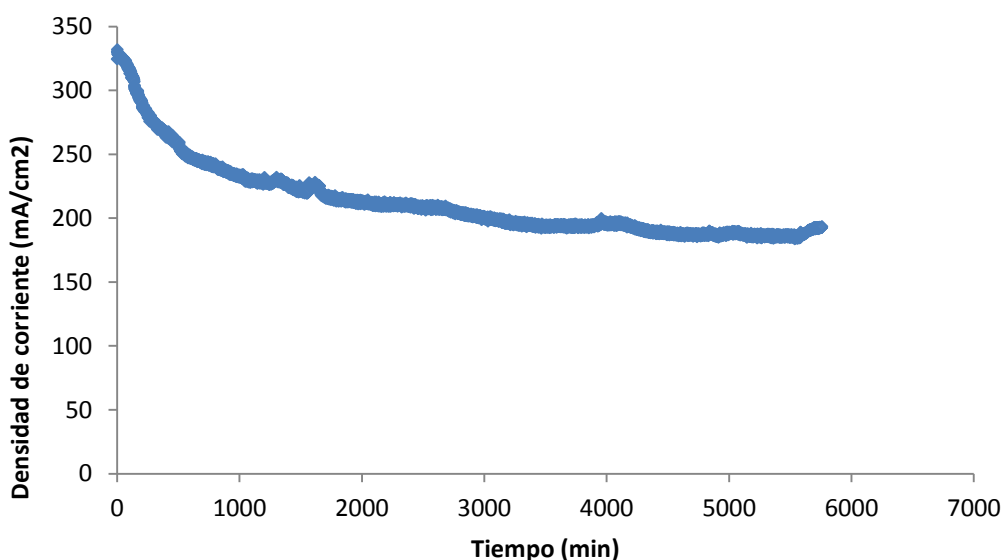


FIG 21. Cronoamperimetría de la celda Af1.

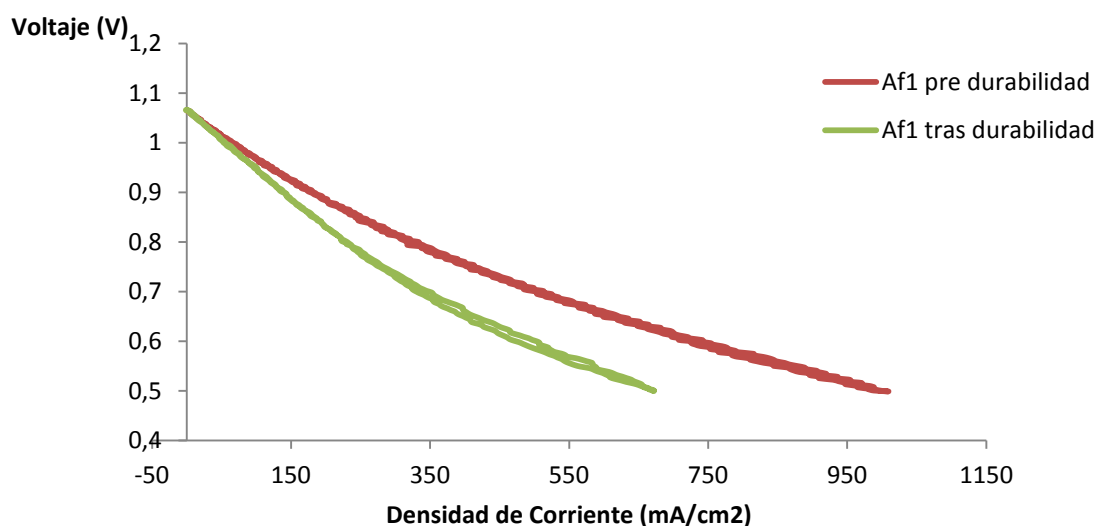


FIG 22. Análisis j-V antes y después del ensayo de durabilidad.

Tras el ensayo se produce un aumento en la resistencia de la celda, eso es evidente. Se hace patente tanto en el análisis j-V como en la cronoamperimetría con la disminución progresiva de la densidad de corriente. A partir del método EIS se puede tratar de observar el origen del aumento en la resistencia.

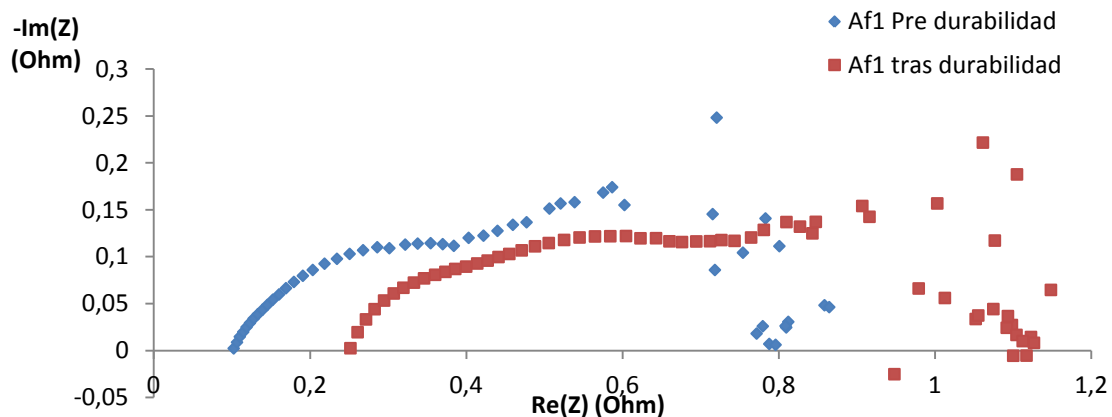


FIG 23. Gráfica de Nyquist. Ensayo de durabilidad realizado con la celda a 800°C de temperatura.

Al observar esta gráfica, la parte que más llama la atención es la gran diferencia entre las resistencias óhmicas que presenta la celda. Este aumento puede deberse a varios factores, pero en éste caso lo más probable es que se deba a un motivo ajeno a la propia celda. Se observó que las conexiones del cátodo se encontraban relativamente dañadas por lo que probablemente el contacto no era adecuado para un ensayo de tanta duración.

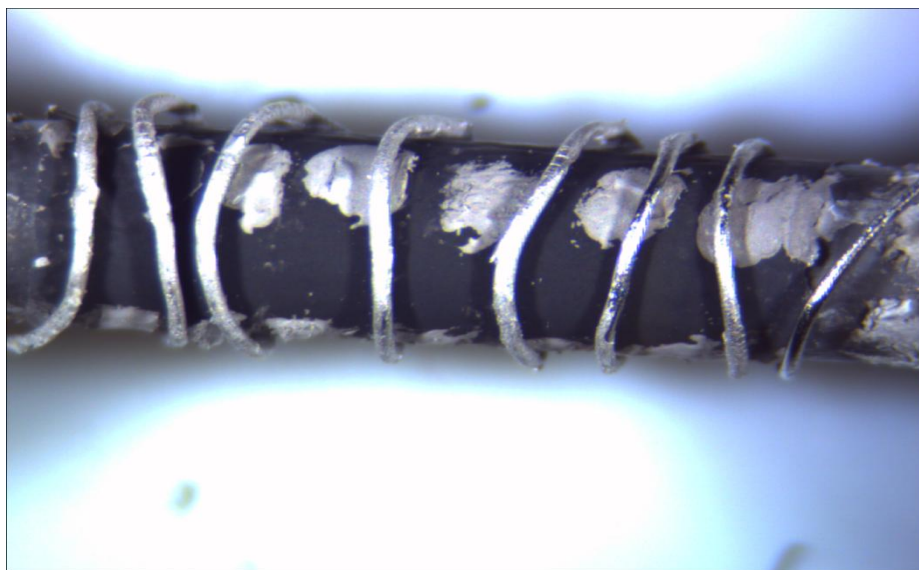


FIG 24. Contacto del cátodo en la Af1 tras el ensayo de durabilidad en el que se observa el hilo despegado de la pintura de platino.

Para comparar la resistencia de polarización de ambas celdas, se ha sustraído a la degradada la diferencia de resistencia óhmica, de esta forma se va a poder observar lo sucedido con la resistencia de activación del ánodo.

Se van a incluir además los datos de la celda de referencia, con el objetivo de poder llevar a cabo una comparación de los nuevos dispositivos con los que se fabrican actualmente.

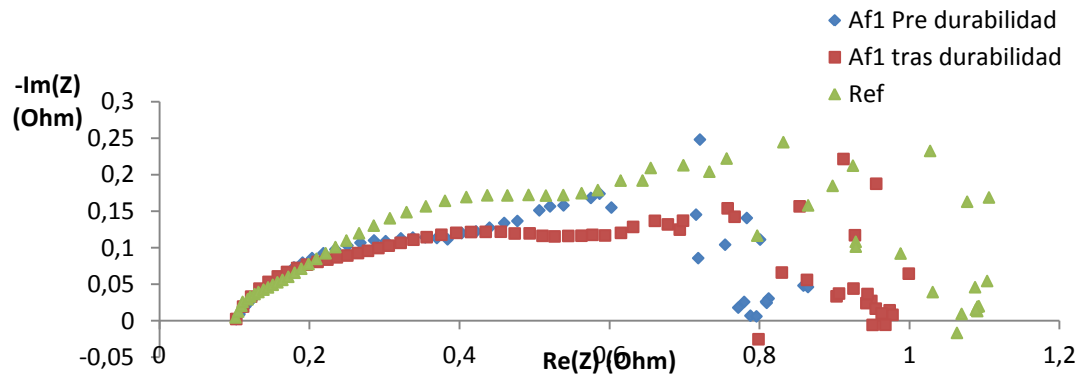


FIG 25. Gráfica de Nyquist. Ensayo de durabilidad (omitiendo la diferencia de resistencia óhmica) y celda de referencia. Todas las medidas se realizaron a 800°C de temperatura.

Como puede apreciarse, la resistencia total es superior tras el ensayo de durabilidad. Sin embargo no lo es tanto como aparentaba inicialmente sin tener en cuenta que parte de la resistencia óhmica era debida a las conexiones. A pesar del aumento, la resistencia total continua siendo inferior a la de la celda de referencia.

Ahora se puede comprobar, cuales son los puntos que en los que se ha producido un aumento de la resistencia.

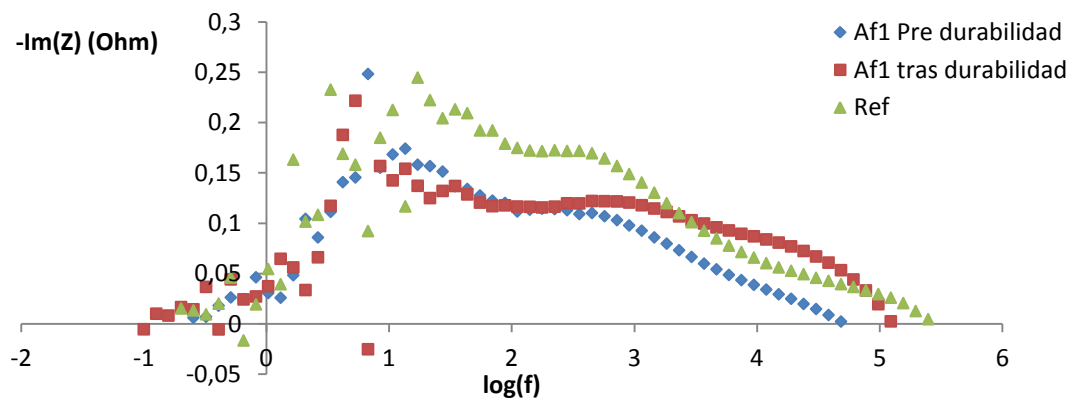


FIG 26. Ensayo de durabilidad y referencia. Parte imaginaria de la impedancia vs log(frecuencia) a 800 °C de temperatura de trabajo.

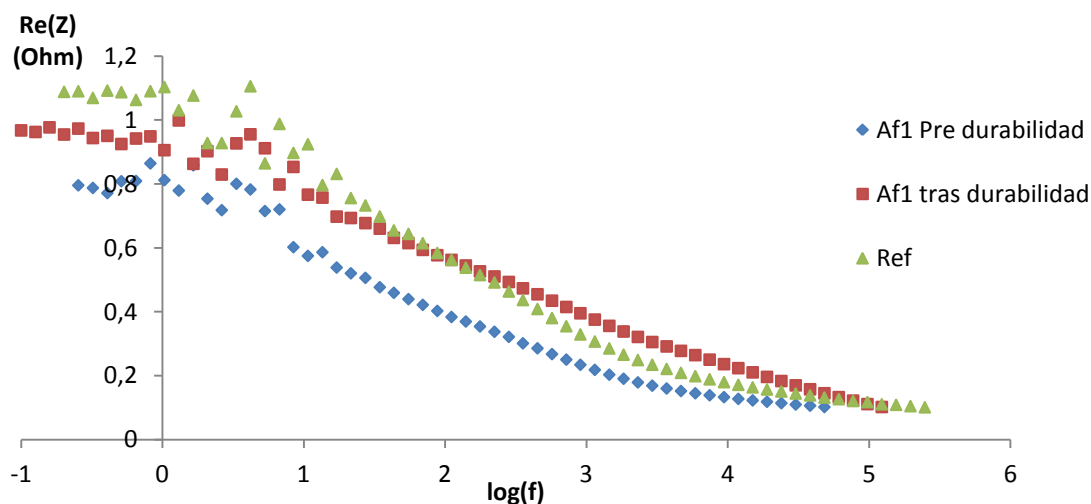


FIG 27. Ensayo de durabilidad y referencia. Parte imaginaria de la impedancia vs log(frecuencia) a 800 °C de temperatura de trabajo.

Las zonas a las que corresponde el mayor aumento de la resistencia con respecto a la celda antes de comenzar la degradación son las correspondientes a las resistencias de activación. Se produce un aumento tanto de la resistencia de activación del ánodo como de la resistencia de activación del cátodo.

Se ha llevado a cabo de nuevo ajuste por circuitos equivalentes con los siguientes resultados:

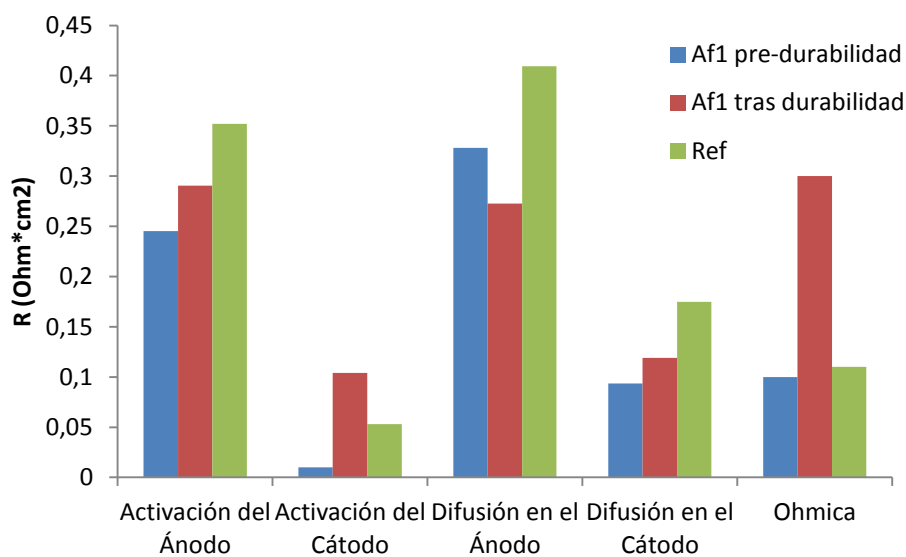


FIG 28. Resistencias obtenidas mediante ajuste por circuitos equivalentes mediante los datos obtenidos durante los análisis EIS.

El ajuste también pone de manifiesto el aumento de la resistencia de activación del ánodo y de la zona del cátodo. Por otro lado, se observa una disminución de la resistencia de difusión en el ánodo que probablemente se debe a un ensanchamiento de los poros que

contiene el ánodo. El ensanchamiento de los poros explicaría tanto la disminución de la resistencia de difusión como el aumento de la resistencia de activación en el ánodo.

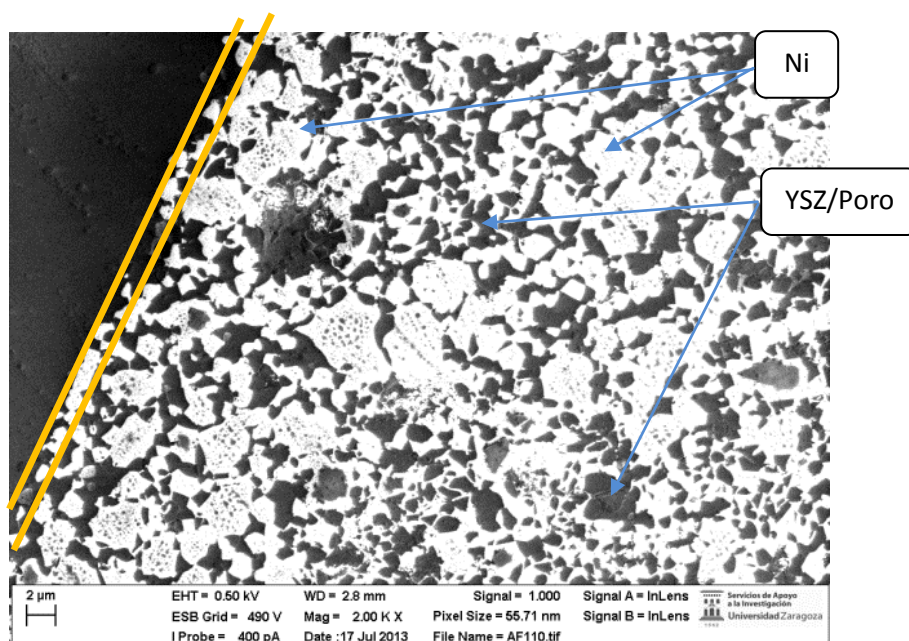


FIG 29. Imagen del ánodo de Af1b antes del ensayo (SEM).

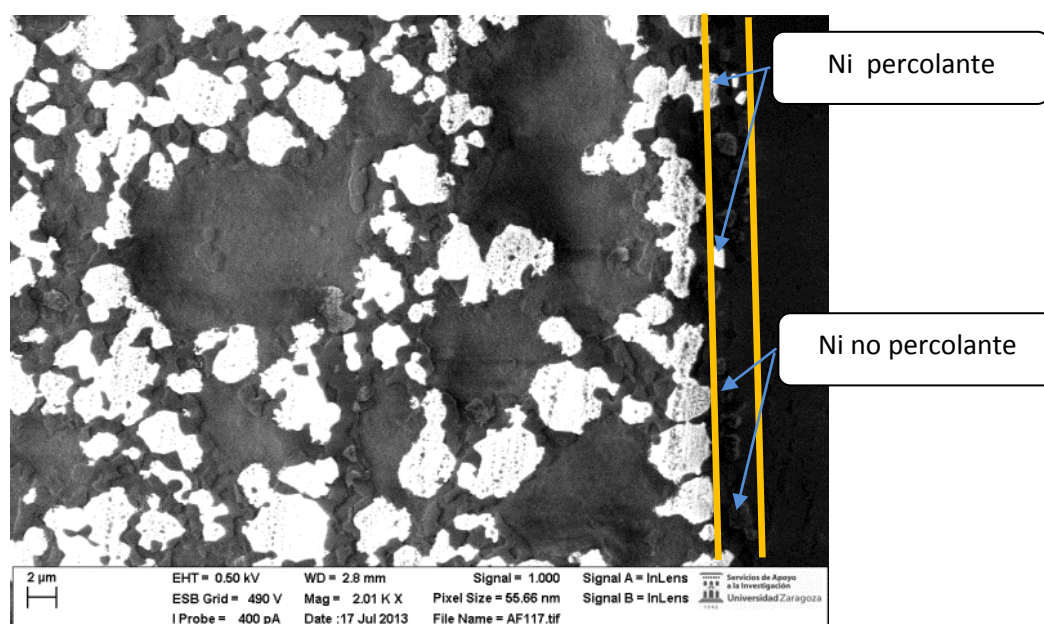


FIG 30. Imagen del ánodo de Af1 tras el ensayo de durabilidad (SEM).

Ambas imágenes están tomadas en las mismas condiciones de trabajo y presentan el mismo número de aumentos. El detector utilizado es un detector *inlens* de electrones secundarios que permite un gran contraste entre fases conductoras y aislantes. Como puede observarse, las zonas oscuras han aumentado su volumen, éstas corresponden con las zonas que contienen tanto YSZ como superficie porosa, así como partículas de níquel, que al no estar conectadas a la red percolante aparecen como fases no conductoras. Estas partículas no percolantes no generan puntos triples activos, por lo que su aparición puede considerarse un signo de degradación. Como puede observarse las partículas de níquel se han aglomerado y

probablemente se haya producido un engrosamiento de la superficie porosa. La consecuencia directa de esto es la disminución de la cantidad de TPBs que justificaría el aumento de la resistencia de activación, y un mayor volumen de poro explicaría también la disminución de la resistencia de difusión.

Por otra parte, si se observa la capa funcional, ésta presenta una estructura prácticamente idéntica, al no haber poros de $10\ \mu\text{m}$ (debido a la ausencia de formador de poro en la capa funcional) el níquel no se ha aglomerado. Ha aumentado de forma drástica la cantidad de níquel no percolante, sin embargo, éste no es un problema de la capa funcional (que no ha evolucionado) sino del soporte anódico que al cambiar su estructura ha dejado de estar en contacto con gran parte del níquel de la capa funcional. No obstante que la microestructura quede inalterada en la capa funcional resulta de gran interés, ya que supone que esta capa es resistente al engrosamiento de partícula, que normalmente tendería a disminuir la densidad de puntos triples presentes en la capa.

El aumento de la resistencia de activación en el cátodo puede deberse al desprendimiento de parte del cátodo que se encuentra en contacto con el electrolito.

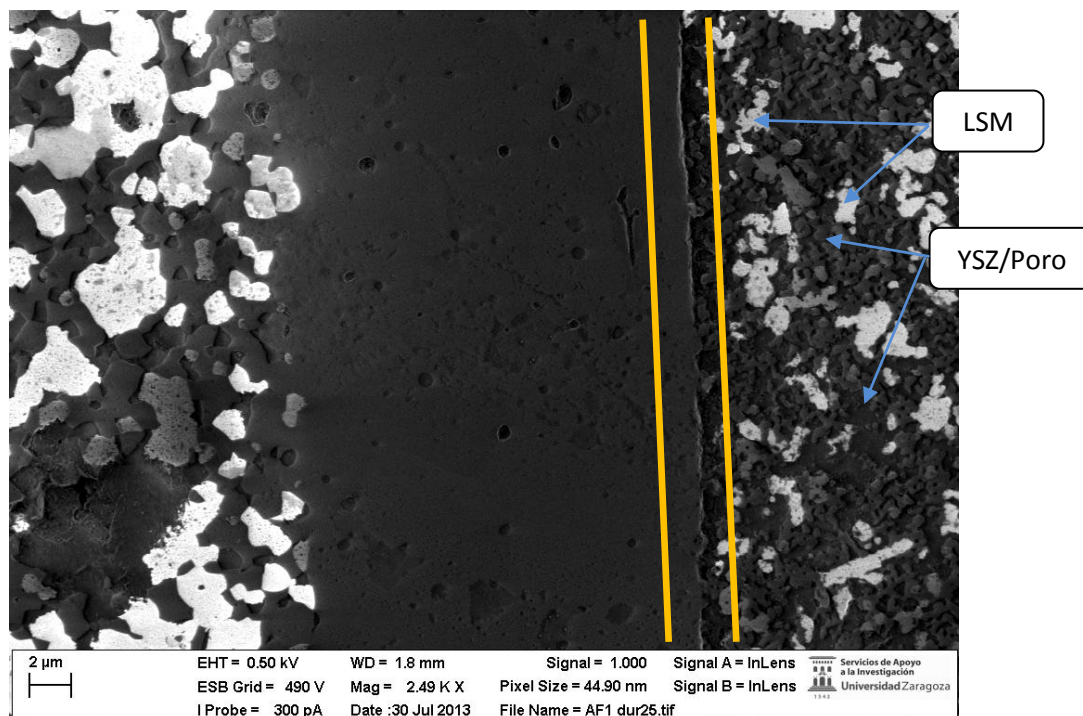


FIG 31. Imagen Af1 tras el ensayo de durabilidad, detalle de la interfase electrolito-cátodo.

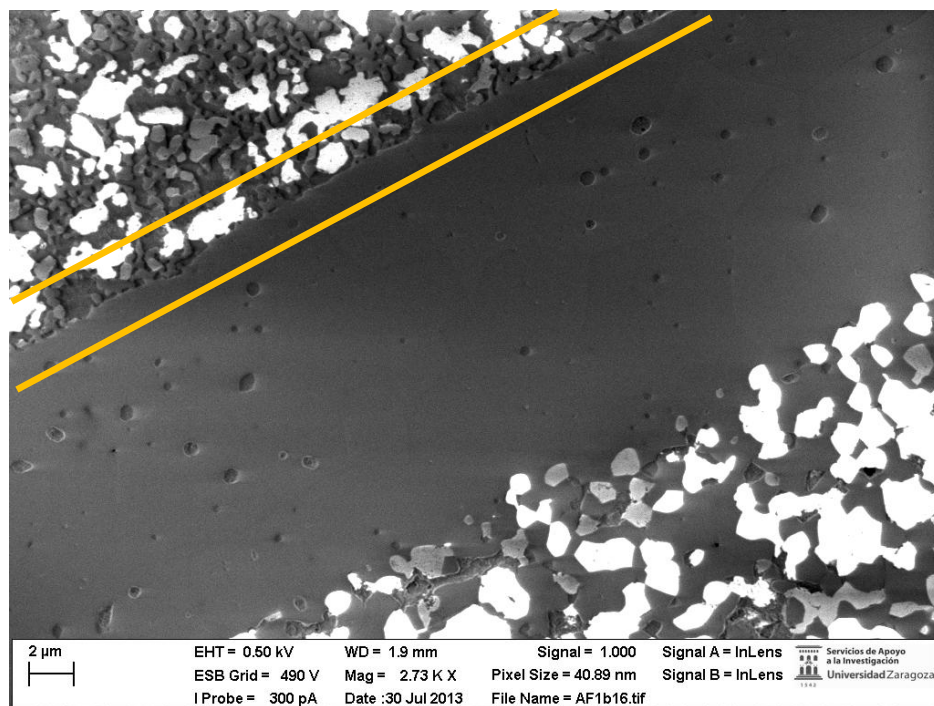


FIG 32. Imagen del ánodo de Af1b antes del ensayo, detalle de la interfase electrolito-cátodo.

En la primera imagen se observa que la unión del cátodo con el electrolito presenta indicios de delaminación, mientras que la segunda que corresponde a unas condiciones previas a una prueba de durabilidad, la unión es mucho más sólida. Esto explicaría el aumento que se produce en la resistencia de activación catódica.

4. CONCLUSIONES

- Se ha conseguido con éxito la adhesión de una capa funcional anódica a la estructura de las pilas de combustible de óxido sólido con las que se trabaja actualmente dentro del grupo de investigación que reduce la resistencia de activación en el ánodo.
- Durante la operación prolongada de la celda, ésta sufre una degradación por engrosamiento de partícula que provoca un aumento de la resistencia por activación así como una disminución de la resistencia por difusión en el ánodo
- La degradación durante la operación de la celda provoca una disminución del rendimiento de la celda hasta que se alcanza un punto en el que el rendimiento se estabiliza. A pesar de esta disminución, el rendimiento que proporciona una celda con capa funcional una vez estabilizada, continúa siendo superior al proporcionado por las celdas de trabajo actuales.
- La degradación de la celda no es debida a una degradación del ánodo funcional sino al engrosamiento de las partículas de níquel en el interior del ánodo. Esto provoca que parte del níquel del ánodo funcional deje de ser percolante mientras que por otro lado se produce una disminución de la resistencia a la difusión sobre el ánodo.
- De los distintos espesores de ánodo funcional utilizados, se ha observado que el que presenta mejores resultados es el ánodo preparado mediante un único ciclo de dip coating. Presenta una resistencia de activación en el ánodo algo menor que las celdas fabricadas con espesores de capa superiores, sin embargo su resistencia difusional es mucho menor.

5. LÍNEAS DE FUTURO

En vista de los resultados, se proponen las siguientes líneas de investigación para continuar con los avances realizados con respecto al ánodo funcional:

- Búsqueda del espesor óptimo de capa funcional para obtener el menor valor de resistencia posible y por lo tanto la máxima eficiencia. Durante el proyecto se han comparado resultados de capas funcionales de dos espesores distintos (aproximadamente 10 y 20 μm), pero es muy posible que el encontrado no sea el óptimo.
- Estudio de la degradación que sufre el ánodo funcional durante su funcionamiento. Como se ha observado en el desarrollo del proyecto, el ánodo funcional presentaba un deterioro durante su funcionamiento, no debido a la capa funcional en sí misma, sino al aumento de níquel no percolante. Esto supone una disminución del rendimiento de la celda de combustible con respecto a las condiciones iniciales de trabajo. Se propone la investigación del motivo por la que ésta degradación tiene lugar y una vez localizado tratar de buscar alguna posible solución al problema.
- Una vez se ha comprobado la efectividad de la adhesión de un ánodo funcional a las celdas actuales, es posible tratar de aumentar la presencia de TPBs en la capa funcional. Se podría trabajar en el estudio de distintas composiciones de NiO-YSZ para la capa funcional. También sería posible trabajar con soluciones de capa funcional con menores tamaños de partícula ya que en teoría esto aumentaría la cantidad de puntos triples del ánodo funcional.
- Puesto que la capa funcional presenta una menor porosidad que la superficie del ánodo que se encuentra en contacto con el electrolito en las celdas actuales, se obtiene una superficie menos rugosa. Por este motivo sería factible intentar reducir el espesor del electrolito actual para tratar de disminuir la resistencia óhmica que presentan los dispositivos actuales.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. **Ruiqiang Yan, Dong Ding, Bin Lin, Mingfei Liu, Guangyao Meng, Xingqin Liu.** 567-571, Heifei : Elsevier, 2007, Vol. 164.
2. **RENEW SUST ENERG REV. A. Boudghene Stambouli, E. Traversa.** 433-455, Roma : Pergamon, 2002, Vol. 6.
3. **James Larminie, Andrew Dicks.** *Fuel Cell Systems Explained.* Chichester : Wiley, 2003. Vol. I.
4. **SOLID STATE IONICS. S. Primdahl, M. Mogensen.** 597-608, Roskilde : elsevier, 2002, Vols. 152-153.
5. **INT J HYDROGEN ENERG. Raigenis da Paz Fiuza, Marcos Aurélio da Silva, Jaime Soares Boaventura.** 11216-11228, Salvador : Elsevier, 2010, Vol. 35.
6. —. **Idoia Ruiz de Larramendi, Nagore Ortiz-Vitoriano, Begoña Acebedo.** 10981-10990, Bilbao : elsevier, 2011, Vol. 36.
7. **SOLID STATE IONICS. J. Wan, J.B. Goodenough, J.H. Zhu b.** 281-286, Austin : Elsevier, 2007, Vol. 178.
8. **J POWER SOURCES. Chunwen Suna, Ulrich Stimming.** 247-260, München : Elsevier, 2007, Vol. 171.
9. **ELECTROCHEM COMMUN. Toshio Suzuki, Shinichi Sugihara, Toshiaki Yamaguchi, Hirofumi Sumi, Koichi Hamamoto, Yoshinobu Fujishiro.** 959-962, Nagoya : elsevier, 2011, Vol. 13.
10. **J POWER SOURCES. J. McCoppin, I. Barney, S. Mukhopadhyay, R. Miller, T. Reitz, D. Young.** 160-163, Dayton : Elsevier, 2012, Vol. 215.
11. **Microtubular SOFC based on an extruded support. H. Monzón, M. A. Laguna-Bercero, A. Larrea et al.** Zaragoza : s.n., 2013.
12. **ELECTROCHIM ACTA. Qiu-An Huanga, Rob Hui, Bingwen Wang, JiuJun Zhang.** 8144–8164, Vancouver : Elsevier, 2007, Vol. 52.
13. —. **Hirofumi Sumia, Toshiaki Yamaguchia, Koichi Hamamotoa, Toshio Suzukia, Yoshinobu Fujishiroa, Toshiaki Matsuib, Koichi Eguchi.** 150-165, Nagoya : Elsevier, 2012, Vol. 67.
14. **J POWER SOURCES. J. Laurencina, G. Delettea, B. Morel, F. Lefebvre-Jouda, M. Dupeux.** 344-352, Grenoble : elsevier, 2009, Vol. 192.
15. **SOLID STATE IONICS. D. Simwonis, F. Tietz, D. Stöver.** 241-251, Jülich : elsevier, 2000, Vol. 132.
16. —. **K. Haga, S. Adachi, Y. Shiratori, K. Itoh, K. Sasaki.** 1427–1431, Fukuoka : elsevier, 2008, Vol. 179.

17. *J POWER SOURCES*. **Mingyang Gonga, Xingbo Liu, Jason Trembly, Christopher Johnson**. 289-298, Morgantown : elsevier, 2007, Vol. 168.

ANEXOS

A1. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Existen diversos tipos de pilas de combustible y cada uno presenta unas ventajas y unos inconvenientes determinados. A pesar de que existen varias diferencias entre los distintos dispositivos, generalmente la característica básica por la que se diferencian y se clasifican es por el tipo de electrolito que contiene cada celda.

PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC)

Este tipo de pila es de los más sencillos. Emplean como electrolito una membrana polimérica que permite el paso de protones a través de ella.

Trabajan a bajas temperaturas, lo que las hace muy seguras y fáciles de emplear, de ahí que sea uno de los modelos más utilizados. Sin embargo, esta temperatura de trabajo supone a la vez un inconveniente ya que presenta unas velocidades de reacción muy bajas, por ello, para hacerlas técnicamente viable, es necesario emplear catalizadores como el platino que incrementan sustancialmente su coste.

Adicionalmente, necesitan un flujo de hidrógeno puro para su correcto funcionamiento. Este flujo es muy complicado obtener, lo que dispara los costes de operación de estas celdas.

PILAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL (DMFC)

Se trata de una celda que presenta los mismos componentes que los de la celda del apartado anterior, la PEMFC, pero en éste caso se emplea como combustible directamente metanol.

Surgió como una aplicación de las celdas de membrana de intercambio protónico debido a los elevados costes de operación que presentaban cuando se utilizaba hidrógeno como combustible.

El inconveniente que presenta la utilización de metanol como combustible es que proporcionan unas potencias muy bajas por lo que solo son aplicables a procesos en los que se requieran bajas potencias durante períodos prolongados de tiempo.

PILAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS (AFC)

Estas pilas emplean un electrolito de elevada porosidad con un catalizador de platino y en ocasiones operan a altas presiones. De esta forma se solucionan los problemas de la velocidad de reacción ya que también trabajan a bajas temperaturas.

El principal problema que presenta este tipo de celdas es que la alimentación de combustible debe estar libre de CO_2 ya que de lo contrario se puede producir un envenenamiento del electrolito.

PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)

En este tipo de pilas emplean un electrolito poroso junto a un catalizador de platino. Presenta una temperatura de operación media, esto le permite trabajar a un índice de reacción razonable, mucho más elevado que las celdas anteriores.

Emplean como combustible mezclas de hidrógeno y dióxido de carbono que se obtienen a partir del reformado de gas natural.

PILAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONATOS FUNDIDOS (MCFC)

Este tipo de celdas presenta un electrolito muy característico compuesto por litio, potasio y una mezcla de carbonatos de sodio. Opera a altas temperaturas, de forma que durante su operación los carbonatos que contiene el electrolito se encuentran fundidos.

Obtiene unos rendimientos más elevados que las pilas descritas en los apartados anteriores debido a su elevada temperatura de trabajo. Además, permite trabajar con níquel como catalizador que es mucho más económico que los catalizadores empleados por los otros tipos de pilas de combustible.

Presentan algunos inconvenientes como la puesta en marcha del dispositivo, que necesita mucho tiempo para llevarse a cabo, y la naturaleza corrosiva del electrolito que tiende a degradar al resto de componentes de la celda.

PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

En estas pilas de combustible, el electrolito está formado por un óxido en estado sólido.

A pesar de trabajar en regímenes de alta temperatura, todos los componentes de la celda se encuentran en estado sólido durante el funcionamiento de la misma. Por ese motivo, en este tipo de celdas únicamente van a encontrarse elementos en fase sólida y en fase gas durante la operación. Tanto los elementos reactivos, el combustible y el comburente, como los productos formados se encontrarán en fase gas durante la operación de la celda, mientras que los componentes internos de la celda se hallarán en estado sólido.

Este tipo de celdas presenta una elevada eficiencia gracias a una operación a alta temperatura.

Su principal ventaja es que permiten emplear como combustible mezclas de gases de proceso y otro tipo de combustibles además de hidrógeno.

Tipo de pila de combustible	Ion desplazado	Temperatura de Operación	Eficiencia
Alcalinas (AFC)	OH^-	50-200 °C	Baja
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	H^+	30-100 °C	Baja
Metanol (DMFC)	H^+	20-90 °C	Muy Baja
Ácido fosfórico (PAFC)	H^+	220 °C	Media
Carbonatos fundidos (MCFC)	CO_3^{2-}	650 °C	Alta
Óxido sólido (SOFC)	O^{2-}	500-1000 °C	Alta

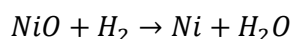
FIG 33. Resumen de los tipos de pilas de combustible

A2. PROBLEMÁTICA ACTUAL

Al ser una tecnología que se encuentra todavía en fase de investigación, presenta algunos inconvenientes sobre los que se está investigando con el fin de intentar para poder subsanarlos.

RE-OXIDACIÓN DEL ÁNODO

Como hemos explicado previamente, este tipo de celdas presenta un ánodo compuesto por un óxido metálico que generalmente es NiO, sin embargo, durante el funcionamiento de la celda, el níquel se va a encontrar en su forma metálica. Esto se debe a que antes de llevarse a cabo la reacción descrita anteriormente, durante el encendido de la pila, el hidrógeno reacciona con el óxido de níquel reduciéndolo.



En las condiciones de operación, a alta temperatura, mientras el flujo de hidrógeno sea continuo no existe ningún problema, el sistema funcionará con normalidad. Sin embargo, mantener este flujo no siempre es posible, pueden ocurrir imprevistos que impidan el suministro de la corriente de hidrógeno. En esta situación, el níquel a alta temperatura tiende a oxidarse. El problema que esto supone es que al producirse la oxidación, la molécula formada adquiere un mayor volumen que el que presentaba el níquel metálico, lo que provoca una degradación en la microestructura de la celda. Al recuperar el flujo, el óxido de níquel de nuevo se reducirá a níquel metal, sin embargo la eficiencia de la pila se habrá reducido enormemente. (13)

Por este motivo, una de las líneas de investigación de este tipo de tecnología son ánodos capaces de mantener sus propiedades tras varios ciclos de reducción-oxidación.

ENGROSAMIENTO DE PARTÍCULA (COARSENING)

Se trata de un aumento del tamaño de las partículas de níquel durante el funcionamiento de la pila de combustible. En las condiciones iniciales, se encuentra formada por unas partículas de níquel que dependen del tamaño de partícula del óxido de níquel que se ha utilizado. Sin embargo, durante su funcionamiento, el níquel tiende a agruparse para disminuir su energía superficial, formando así partículas de mayor tamaño, mediante un mecanismo de difusión favorecido a altas temperaturas. (14)

El efecto anterior se denomina *coarsening* y tiene como consecuencia un aumento en las pérdidas por activación, esto se debe a que al aumentar el tamaño de las partículas de níquel se produce una disminución de su superficie de contacto efectiva, lo que se traduce en una disminución del número de TPBs.

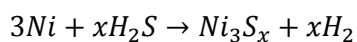
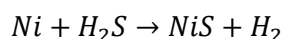
ENVENENAMIENTO DEL CATALIZADOR

Las pilas de combustible de óxido sólido son capaces de emplear combustibles de distinto origen. Además de hidrógeno puro, son capaces de emplear hidrógeno reformado, gas natural, gas de proceso e incluso alcoholes como combustible.

Sin embargo, cuando se emplea como combustible hidrógeno reformado, gas natural o de proceso, surge un problema asociado a la impureza del combustible. Estos combustibles, en mayor o menor medida, suelen contener trazas de ácido sulfhídrico.

El sulfhídrico es el responsable del envenenamiento del ánodo de las celdas con su consiguiente disminución de eficiencia. A las temperaturas de operación de las SOFCs el azufre que contiene el sulfhídrico tiende a absorberse sobre la superficie del níquel, disminuyendo la cantidad de centros activos del mismo.

Los mecanismos de reacción son los siguientes:



Que tenga lugar un mecanismo u otro depende tanto de la concentración de sulfhídrico en la corriente de alimentación como de la temperatura de trabajo. (3) (15) (16)

A3. PROGRAMAS DEL HORNO

COSINTERIZACIÓN

1. Rampa desde temperatura ambiente hasta 600 °C (1°C/min)
2. 30 minutos a temperatura constante
3. Rampa hasta 1500°C (4°C/min)
4. 120 minutos a temperatura constante
5. Bajada de 2°C/min hasta temperatura ambiente.

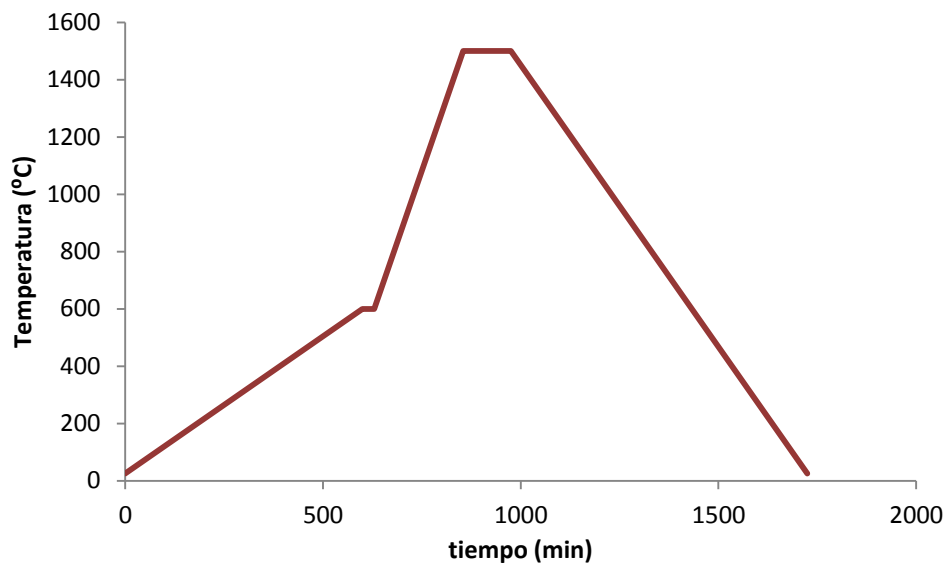


FIG 34. Programa del horno en para cosinterizado.

SINTERIZACIÓN DEL CÁTODO

1. Rampa desde temperatura ambiente hasta 600 °C (1°C/min)
2. 30 minutos a temperatura constante
3. Rampa hasta 1150°C (4°C/min)
4. 90 minutos a temperatura constante
5. Bajada de 2°C/min hasta temperatura ambiente.

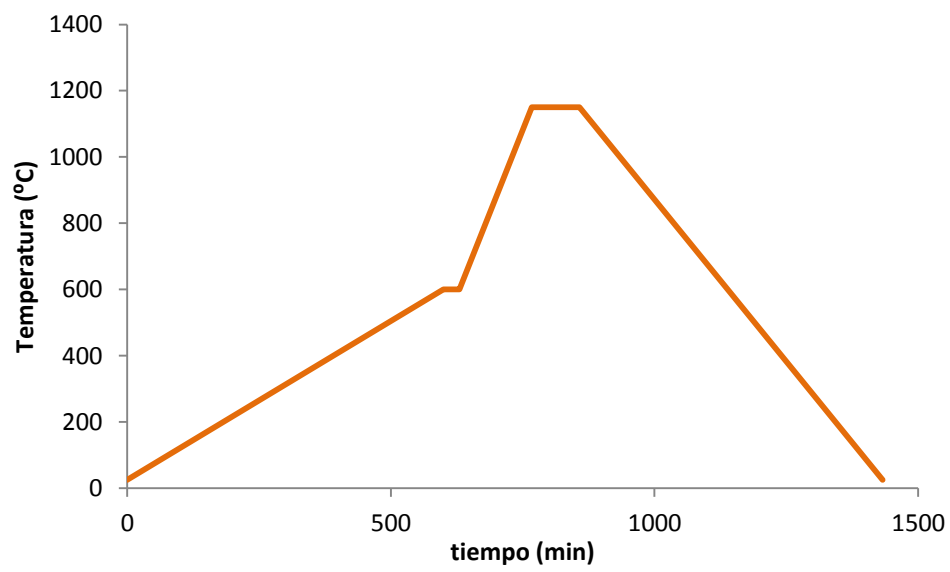


FIG 34. Progama del horno en para sinterizado del cátodo.

A4. LONGITUD DEL CÁTODO: CÁLCULOS

La superficie del cátodo a obtener es de 1 cm^2

$$\text{Superficie} = 2 \cdot \pi \cdot r_{\text{muestra}} \cdot L_{\text{cátodo}} = 1\text{ cm}^2$$

$$r_{\text{muestra}} = 0,165\text{ cm}$$

Todas las muestras presentan el mismo radio por lo que la longitud necesaria de cátodo es la misma para todas las celdas.

$$L_{\text{cátodo}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 0,165} = 0,965\text{ cm}$$

A5. SUSPENSIÓN DE CAPA FUNCIONAL: CÁLCULOS

La suspensión que se prepara está compuesta por un 50% de sólidos y un 50% de disolvente en base másica.

$$m_{suspensión} = 40g \begin{cases} m_{sólido} = 20g \\ m_{disolvente} = 20g \end{cases}$$

Se busca que la composición final de la capa funcional en la pila de combustible sea 50%Ni – 50% YSZ (en volumen), por ello, las fracciones másicas que se emplean de cada polvo son:

$$X_{NiO} = 0,6702$$

$$X_{YSZ} = 0,3298$$

$$m_{sólido} = 20g \begin{cases} m_{NiO} = 13,162 \\ m_{YSZ} = 6,838 \end{cases}$$

El agente aglomerante PVB se encuentra disuelto en isopropanol (20% b. másica). El disolvente presenta un 5% del mismo por tanto.

$$m_{PVB} = 0,05 \cdot m_{disolvente} = 0,05 \cdot 20 = 1g \rightarrow m_{disolución\ de\ PVB} = 5$$

$$m_{isopropanol} = m_{disolvente} - m_{isop.\ en\ disolución\ de\ PVB} = 20 - 4 = 16g$$

El dispersante se añade con respecto a la cantidad de sólido introducido (1% en base másica).

$$m_{icostat} = 0,01 \cdot m_{sólido} = 0,01 \cdot 20 = 0,2g$$

A6. PROCESO DE DIP COATING

Un fluido newtoniano presenta el fenómeno conocido como tensión superficial. Este fenómeno se debe a que las fuerzas a las que están sometidas las moléculas en el interior de un líquido son diferentes a las que presentan las que se encuentran en el exterior. Mientras las moléculas del interior se encuentran sometidas a fuerzas de atracción alrededor de toda su superficie que tienden a anularse, las exteriores no presentan fuerzas de atracción en la parte superior por lo que las fuerzas no se anulan. Como resultado, las moléculas de la superficie tendrán un mayor nivel de energía que las interiores por lo que el fluido tratará siempre de disminuir su superficie externa para disminuir así sus niveles de energía.

Debido a esta propiedad, al introducir una muestra en el seno de un fluido newtoniano, cuando esta se desaloje del mismo, va a arrastrar una parte del líquido. El espesor de la capa arrastrada va a depender del balance de fuerzas entre la fuerza de arrastre de la muestra, que será directamente proporcional a la velocidad de desalojo, y las fuerzas de atracción que sufren las partículas de la superficie hacia el seno del fluido.

Proceso

1. Sellar los extremos con teflón de forma que quede aislado el interior de la muestra y la parte central presente la superficie requerida para la capa en cuestión.



FIG 34. Imagen de unas muestras antes de llevar a cabo el *dip coating*.

2. Llevar a cabo inmersión. Hay que tener en cuenta que tras cada dip es necesario que la muestra permanezca secando durante al menos cinco minutos antes de llevar a cabo el siguiente dip para que se evaporen los disolventes que contiene la solución.



FIG 36. Imagen tomada durante el proceso de *dip coating*.

3. Repetir la operación 2 hasta alcanzar el espesor de capa necesario en cada caso.

A7. REOLOGÍA DE LA SUSPENSIÓN DE ÁNODO FUNCIONAL

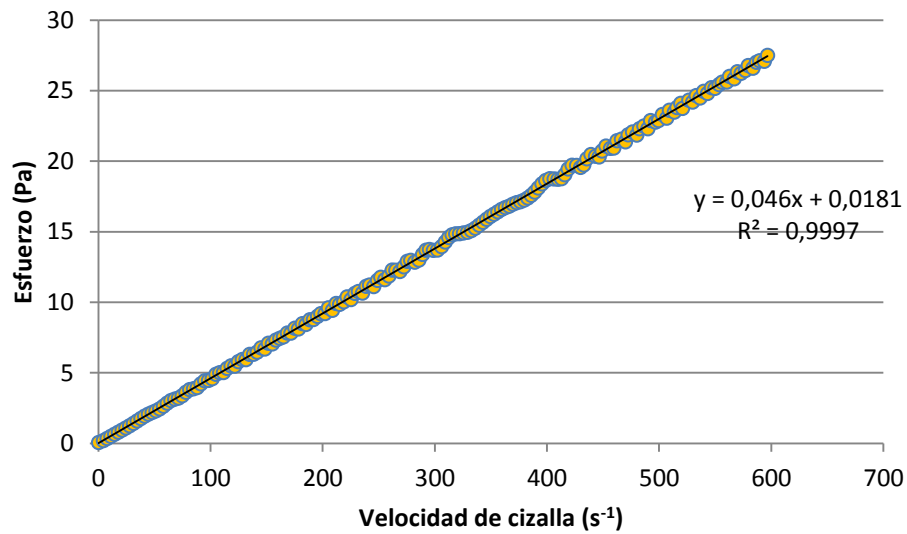


FIG 37. Gráfica del esfuerzo vs velocidad de cizalladura.

Como puede observarse, la suspensión se comporta como un fluido newtoniano por lo que la viscosidad es similar independientemente de la velocidad de cizalla. Se puede extraer el valor a partir de la pendiente de la recta mediante la regresión lineal de los datos.

$$y = 0,046 \cdot x + 0,0181$$

Por tanto el la viscosidad de la suspensión será:

$$\mu = 0,046Pas$$

A8. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

El objetivo es preparar una pastilla de resina que contenga las partes de interés de la pila de combustible. Esta pastilla debe estar pulida de forma que la parte superior de las muestras se encuentre libre de resina y no se haya alterado la microestructura durante el proceso de pulido.

Procedimiento:

1. Colocar las muestras en un molde. Si las muestras no son capaces de mantener por su propio equilibrio la zona que interesa observarse podrá introducirse una lámina con algún pegamento para poder fijar la zona de interés.
2. Activación de la resina. Se trata de una resina de tipo epoxi que se prepara mediante dos componentes, la resina en forma monomérica, estado líquido, y un catalizador que inicia la reacción. La preparación simplemente consiste en la mezcla de la resina con el catalizador en relación 2:1.
3. infiltración. Haciendo vacío en la cámara donde se encuentra la muestra se elimina el aire presente en los poros de la muestra. Mientras está teniendo lugar la reacción de polimerización, se hace vacío también en la cámara en la que se encuentra la resina, eliminando todo el aire que pueda tener disuelto la misma. Una vez con la resina en estado de ebullición, esta se inyecta en el molde y una vez cubierta la muestra se elimina el vacío, facilitando la penetración de la resina en los poros. Este proceso permite que la pastilla no presente burbujas.
4. Endurecimiento. Una vez con la resina en el molde se deja en reposo hasta que la reacción de polimerización finalice.
5. Pulido. Una vez con la probeta fuera del molde, es necesario llevar a cabo el pulido de la misma con el fin de que las muestras que se quieren observar queden en la superficie de la probeta. Para ello se llevarán a cabo una serie de etapas de pulido con lijas de mayor a menor tamaño de partícula.
 - 5.1. Pulido con lija P800 a 40 rpm. Se trata de una lija de un tamaño de partícula que permite pulir de una forma bastante directa hasta la zona de las muestras.
 - 5.2. Pulido con lija P1200 a 40 rpm. Si no han alcanzado la superficie todas las muestras es necesario conseguirlo con esta. Además hay que procurar que se eliminen la mayoría de las rayas e impurezas macroscópicas
 - 5.3. Pulido con lija P2500. Se debe continuar con la eliminación de las ralladuras macroscópicas.
 - 5.4. Pulido con paño MD-DUR 3µm en base aceite a 120 rpm (máximas revoluciones).
 - 5.5. Pulido con paño MD-NAP 1 µm base aceite a 120 rpm (máximas revoluciones). Paso final de eliminación de imperfecciones, si se han llevado a cabo todos los pasos de forma adecuada, tras esta operación, la probeta no debería presentar ninguna imperfección al observarse con un microscopio óptico.
 - 5.6. Pulido con paño MD-CHEM 0,1 µm suspensión de sílice coloidal a 120 rpm (máximas revoluciones). La sílice coloidal se emplea cuando se necesita mejorar el contraste entre los distintos elementos.

Una vez completado este procedimiento, la probeta se encuentra preparada para poder ser observada en el SEM.

A9. FABRICACIÓN DEL ÁNODO

Existen diferentes tipos de operaciones para llevar a cabo la fabricación del ánodo, como puede ser la fabricación por prensado isostático, por gelificación o por extrusión, cada una presenta unas ventajas y unos inconvenientes respecto al resto.

Las celdas desarrolladas durante éste proyecto se realizaron a partir de ánodos fabricados mediante extrusión.

Procedimiento

Se lleva a cabo la preparación de la pasta que conformará el ánodo. Ésta se compone principalmente por óxido de níquel, YSZ y almidón de maíz, éste último se emplea como sustancia formadora de poro. Se emplea como sistema aglutinante propileno, ácido esteárico y cera de parafina. La mezcla se lleva a cabo a una temperatura de 170 °C con agitación (40 rpm)

Tras la preparación de la pasta, se lleva a cabo la extrusión de la misma. Generalmente con refrigeración del molde para reducir el tiempo de solidificación. Este es el paso que permite obtener la estructura en geometría tubular.

Una vez se tienen los tubos, es necesario eliminar los elementos aglutinantes. El ácido esteárico y la cera de parafina se eliminan introduciendo los tubos en un baño de n-heptano a 60 °C durante unas 12 horas.

El polipropileno se elimina de los tubos durante por tratamiento térmico durante la primera sinterización de la celda. En ésta etapa, adicionalmente a la sinterización, se eliminan todos los orgánicos de los tubos tanto, el almidón de maíz pasa a fase gaseosa dando lugar a una serie de poros.

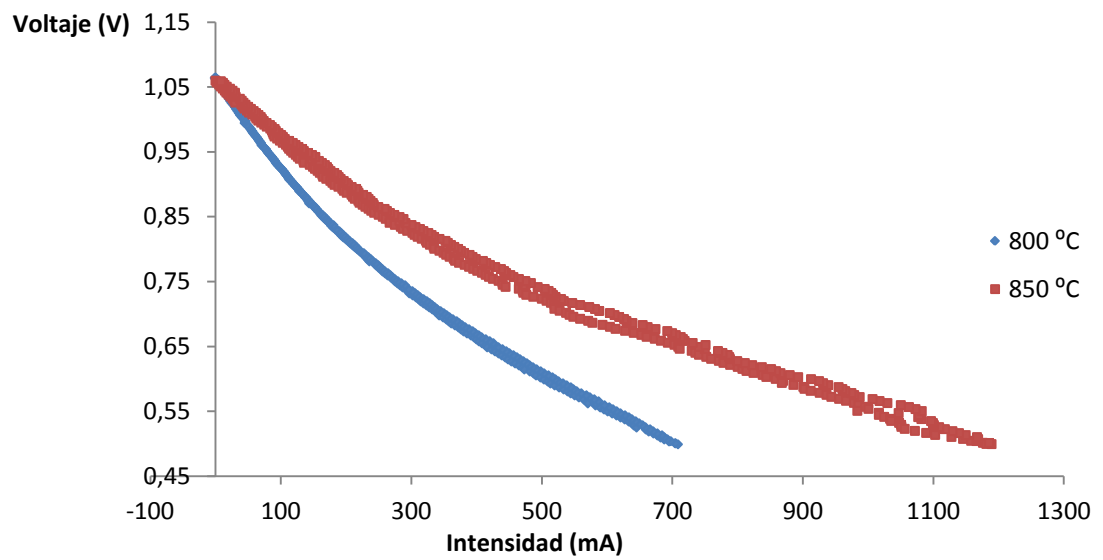
Al finalizar este procedimiento, se obtiene un ánodo con una composición uniforme a lo largo de toda su superficie. La estructura que presentan todas las celdas fabricadas de esta forma es prácticamente idéntica, a diferencia de otros sistemas de fabricación como el prensado isostático, mencionado anteriormente.

Este método permite aprovechar al máximo todo el material empleado, si tras la extrusión se observa algún defecto en el tubo preparado, es posible volver a obtener la pasta en estado líquido y realizar de nuevo la extrusión.

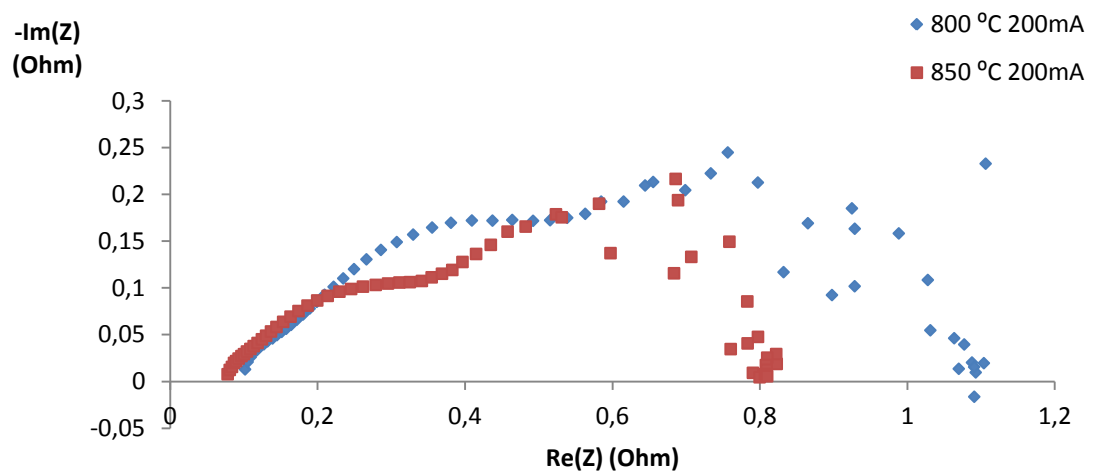
A10. MEDIDAS DE LAS CELDAS

REF

J-V

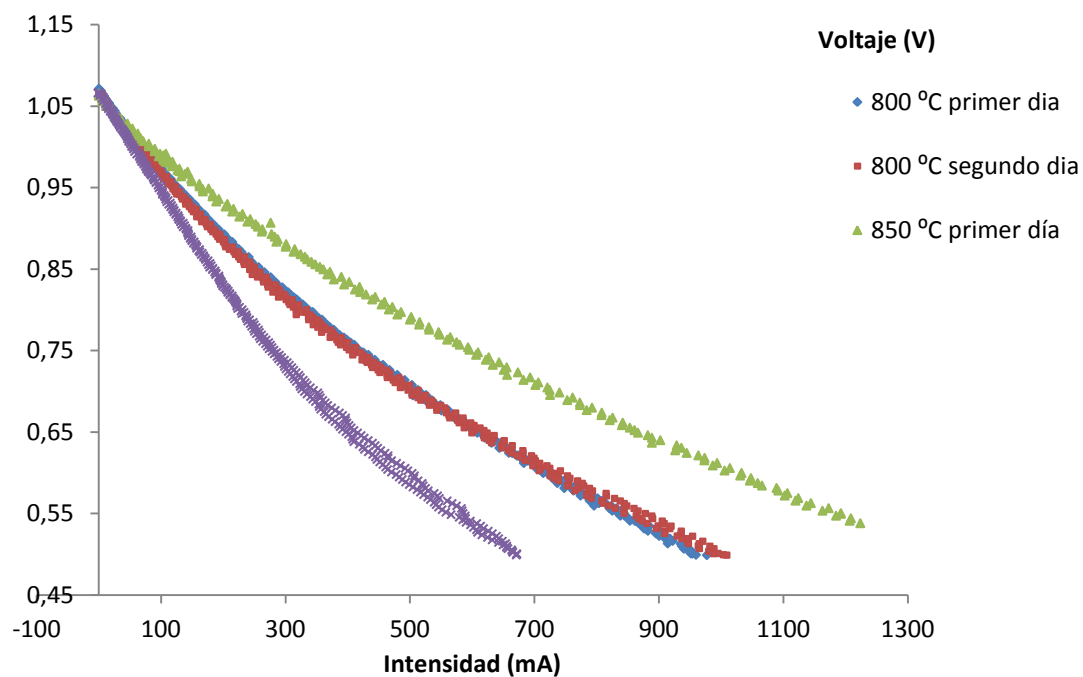


EIS

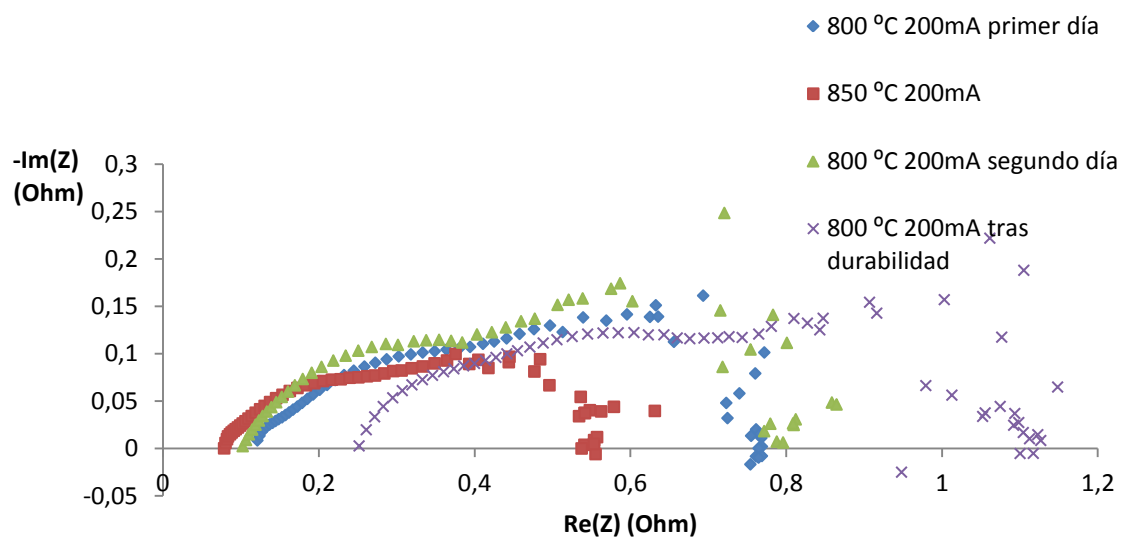


AF 1

J-V

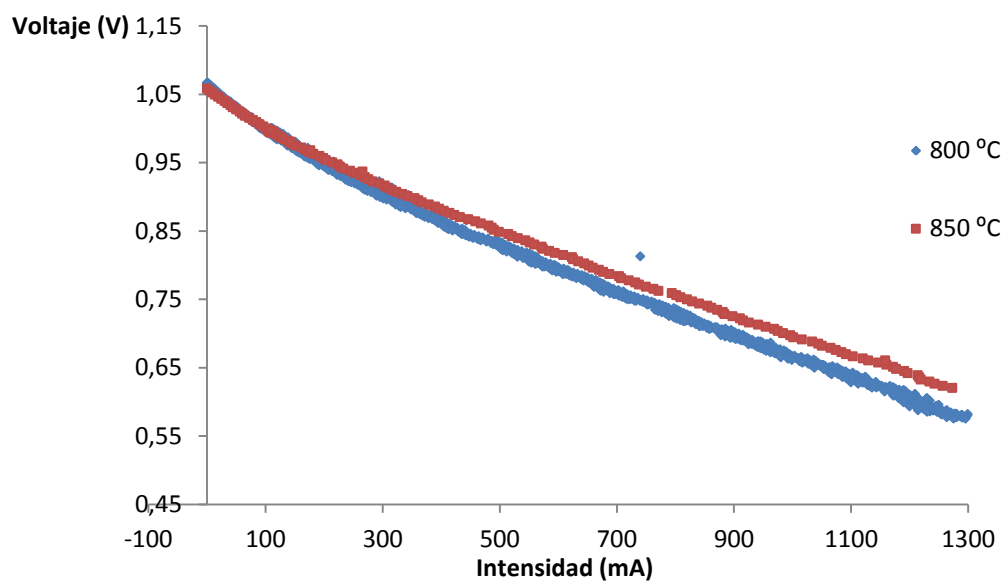


EIS

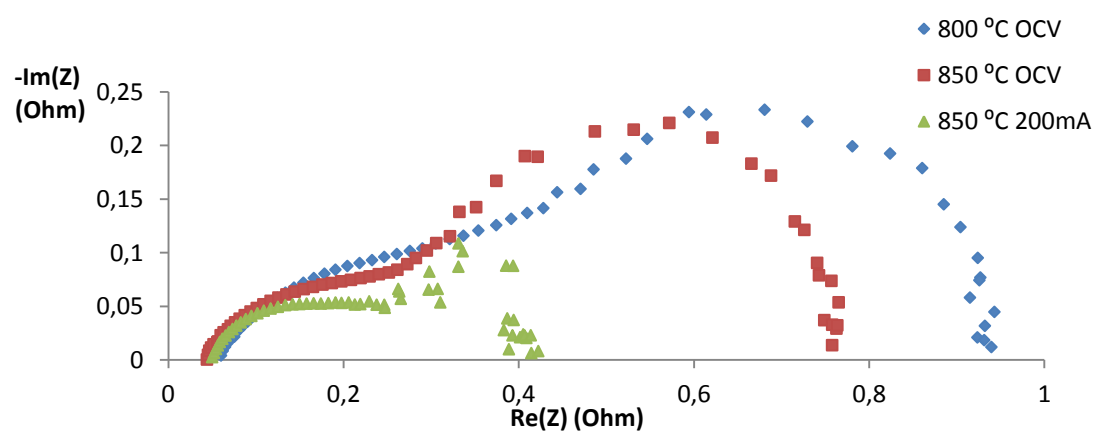


AF 2

J-V

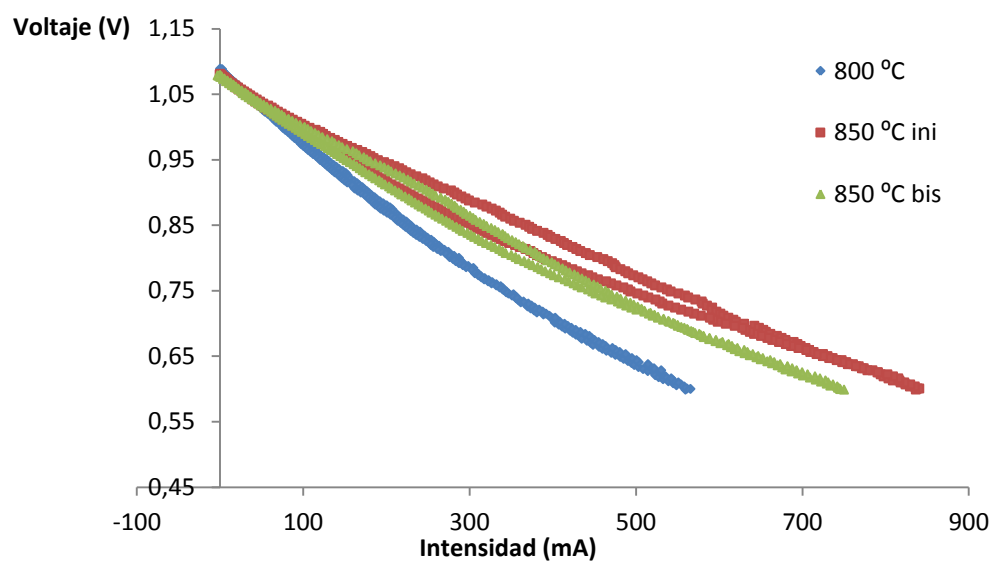


EIS

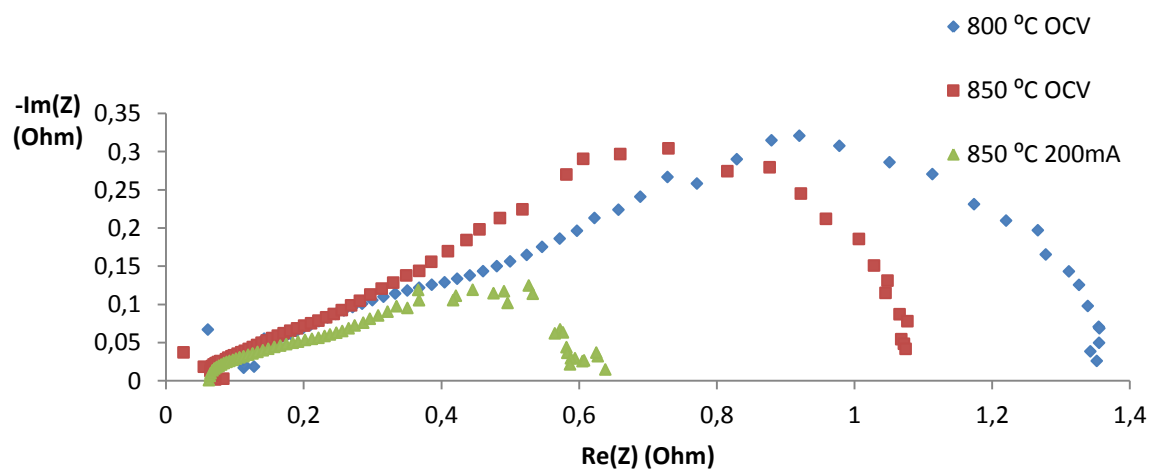


AF2 b

J-V

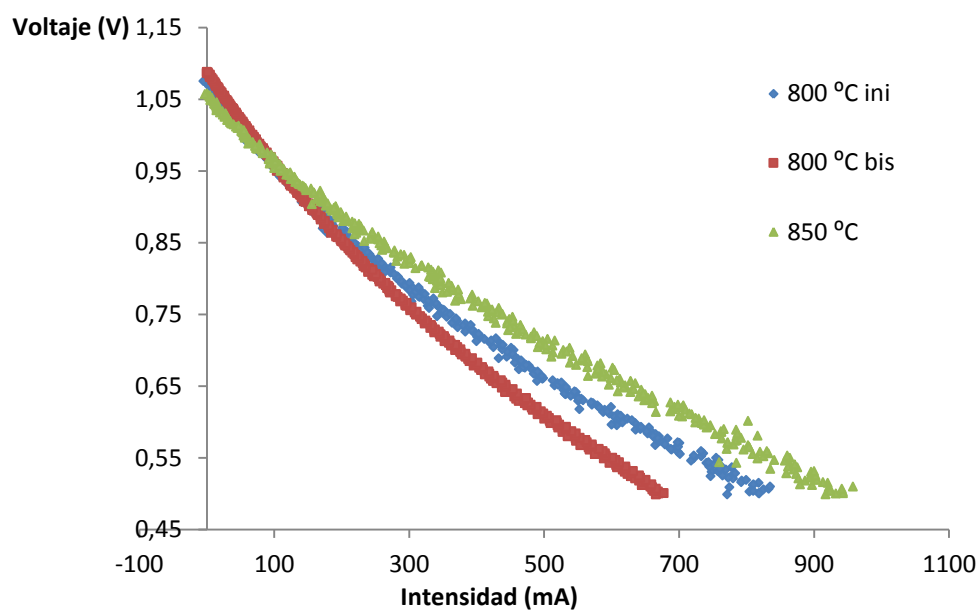


EIS

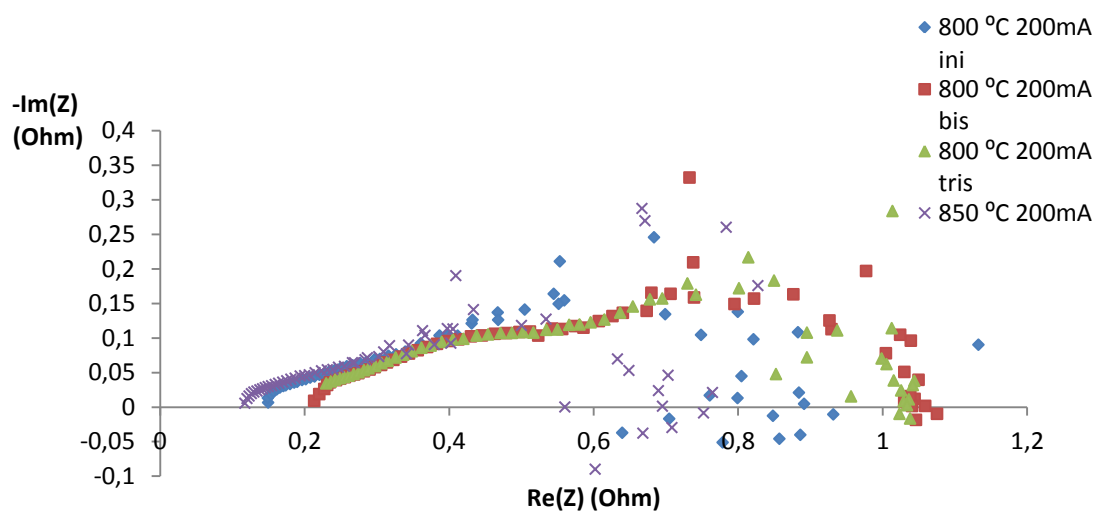


AF2 c

J-V



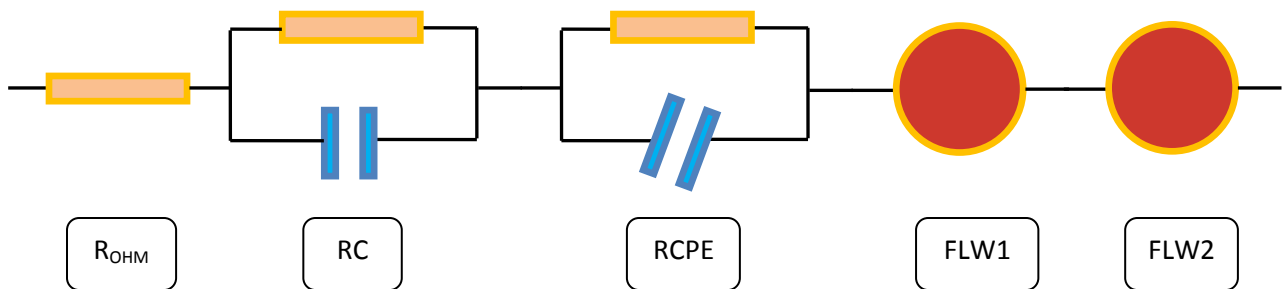
EIS



A10. AJUSTE POR CIRCUITOS EQUIVALENTES

Se trata de un tipo de ajuste empírico que trata de representar el comportamiento presentan las celdas durante su funcionamiento.

El modelo considera a la pila de combustible como un circuito compuesto por una serie de elementos de corriente. Existen distintos tipos de ajustes y cada uno de ellos iguala las celdas a una serie de elementos de corriente distintos. En este ajuste, se ha supuesto que las celdas equivalen al siguiente circuito:



Cada uno de los elementos trata de englobar el comportamiento de cada una de las resistencias que se observan en la celda, tanto la resistencia óhmica como las difusionales y las de activación.

Al llevar a cabo este algoritmo utilizando los datos obtenidos durante las medidas del espectro de impedancias, si el ajuste es adecuado, es posible observar por separado los efectos de cada una de las resistencias de las celdas.

Este es un ejemplo de la medida de una celda, concretamente corresponde a la celda de referencia (Ref) a 800 °C.

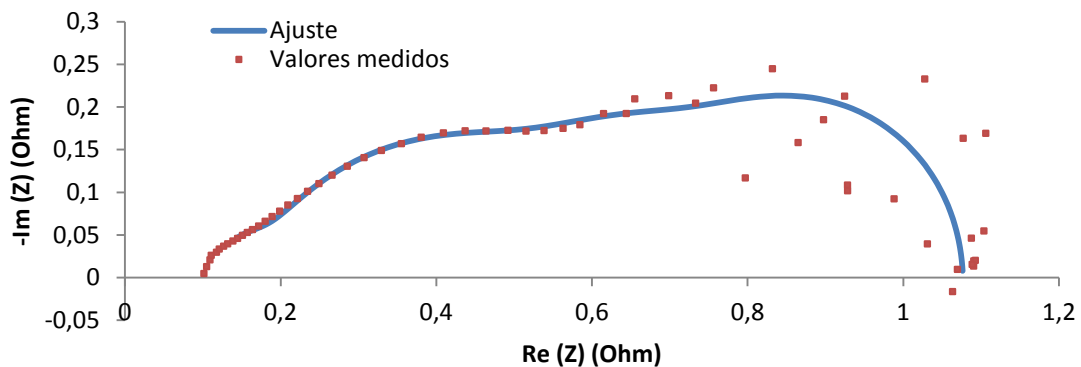


FIG 38. Comparativa entre los datos experimentales de la medida de una celda y los proporcionados por el ajuste por circuitos equivalentes.

Como puede observarse, el modelo utilizado se ajusta muy bien a los valores medidos, sobre todo la zona de alta frecuencia. En la de alta existen más problemas debido a que en la zona de bajas frecuencias cualquier pequeña perturbación sufrida por la celda supone la aparición de ruido durante las medidas.

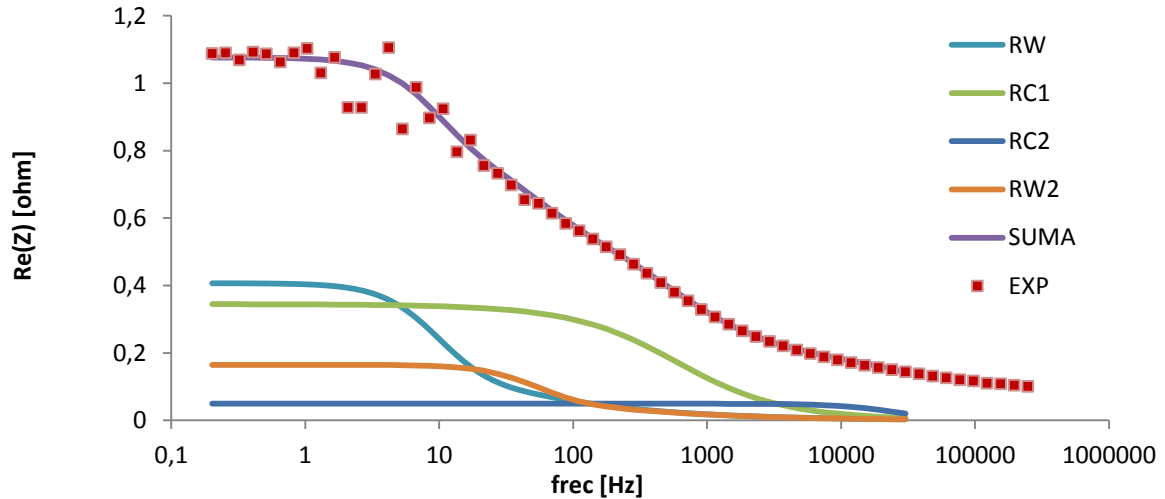


FIG 38. Ajuste, representación de la parte real.

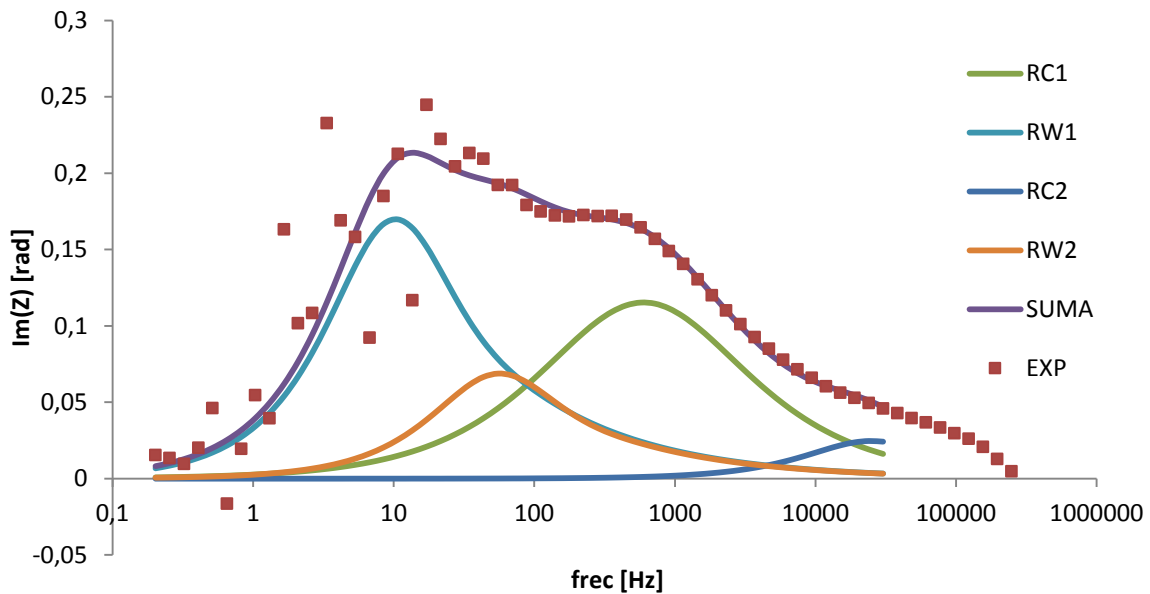


FIG 39. Ajuste, representación de la parte imaginaria.

Como puede observarse en las gráficas, tanto en la parte imaginaria como en la real, el ajuste es muy similar a los valores medidos. Ya se ha comentado antes, el objetivo principal de éste ajuste es observar la influencia de las resistencias por separado. El ajuste permite obtener de forma aproximada aunque bastante precisa los valores de cada una de las resistencias presentes en la celda.

	Activación del Ánodo	Activación del Cátodo	Difusión en el Ánodo	Difusión en el Cátodo	Ohmica	Total
Resistencia	0,345	0,049	0,407	0,165	0,110	1,077

AJUSTE POR CIRCUITOS EQUIVALENTES DE LAS CELDAS

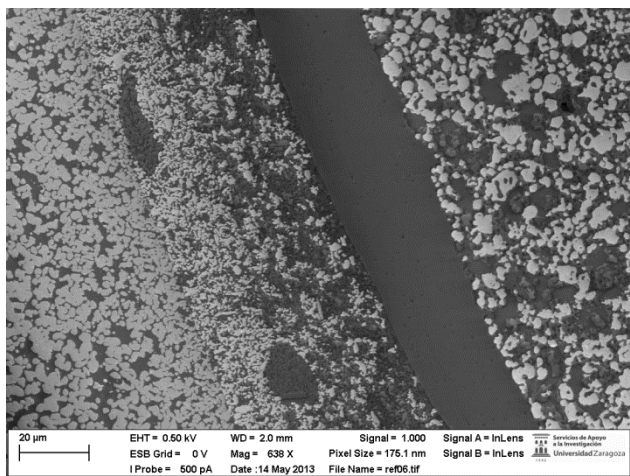
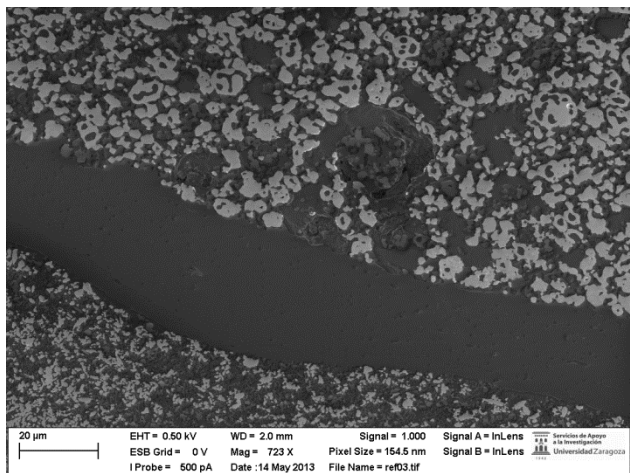
Resistencia (Ohm/cm ²)	Activación del Ánodo	Activación Cátodo	del	Difusión Ánodo	en	el	Difusión Cátodo	en	el	Ohmica	Total
Ref 800 200mA	0,352	0,053		0,409			0,165			0,175	1,155
Ref 850 200mA	0,201	0,025		0,255			0,226			0,085	0,793
Af1 800 200mA día 1	0,205	0,034		0,286			0,105			0,120	0,750
Af1 800 200mA día 2	0,245	0,010		0,328			0,093			0,100	0,777
Af1 800 200mA tras durabilidad	0,291	0,104		0,273			0,119			0,300	1,086
Af1 850 200mA	0,151	0,021		0,192			0,088			0,085	0,537
Af2 800 OCV	0,171	0,017		0,566			0,091			0,060	0,905
Af2b 850 OCV	0,138	0,014		0,530			0,036			0,044	0,762
Af2 850 200mA	0,131	0,024		0,214			0,005			0,050	0,423
Af2b 800 OCV	0,243	0,068		0,711			0,166			0,110	1,298

Af2b 850 OCV	0,115	0,038	0,728	0,089	0,065	1,035
Af2b 850 200mA	0,140	0,014	0,244	0,108	0,080	0,586
AF2c 800 200 mA ini	0,116	0,052	0,315	0,124	0,150	0,757
AF2c 800 200 mA bis	0,229	0,061	0,377	0,134	0,230	1,032
AF2c 800 200 mA tris	0,220	0,050	0,330	0,206	0,230	1,036
AF2c 850 200 mA	0,092	0,041	0,344	0,158	0,120	0,756

A11. MICROSESTRUCTURA DE LAS CELDAS

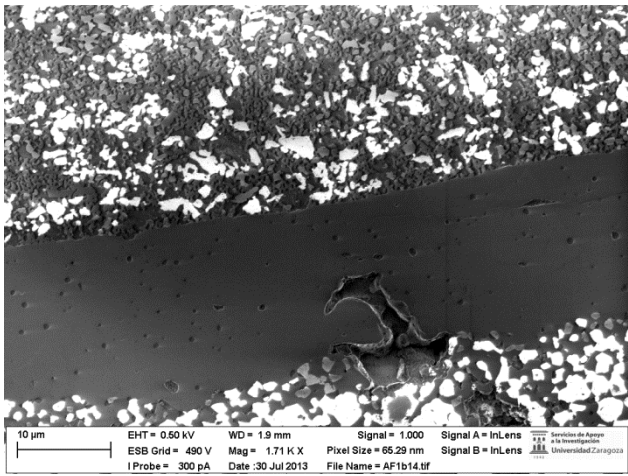
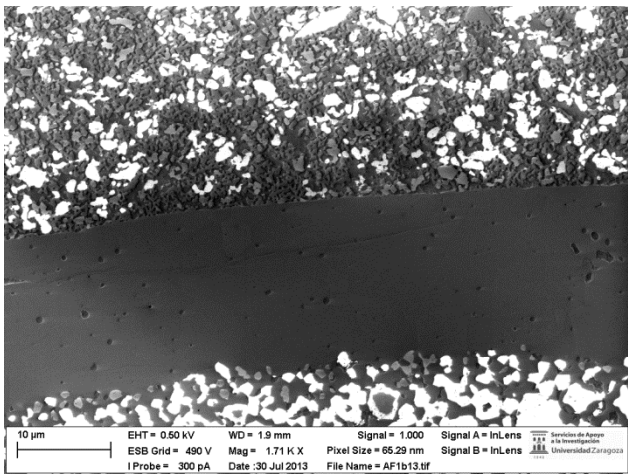
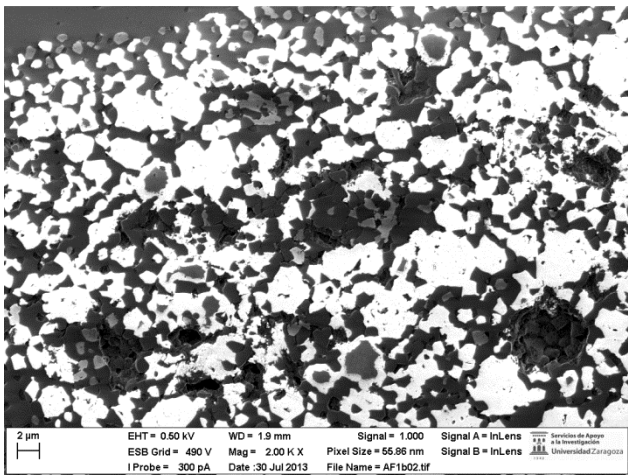
A continuación se incluyen una serie de imágenes de las celdas, tomadas mediante un microscopio electrónico de barrido, que permite observar la microestructura de las mismas.

REF

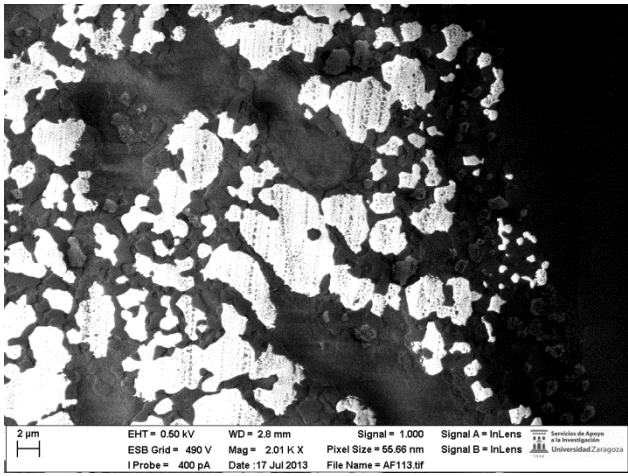
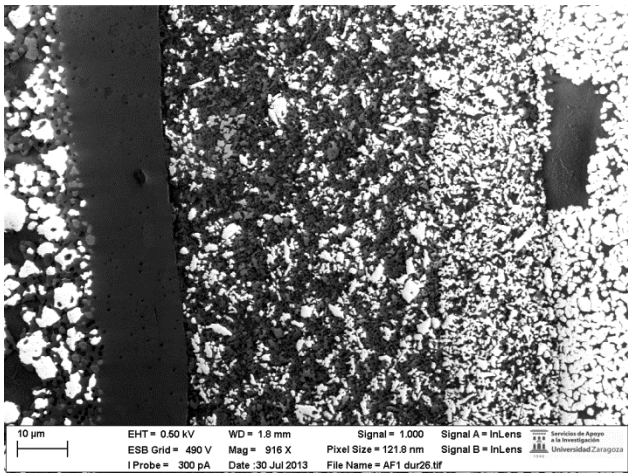
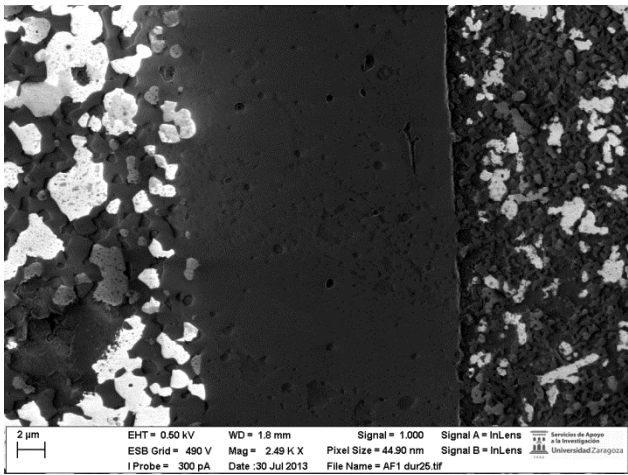


AF 1

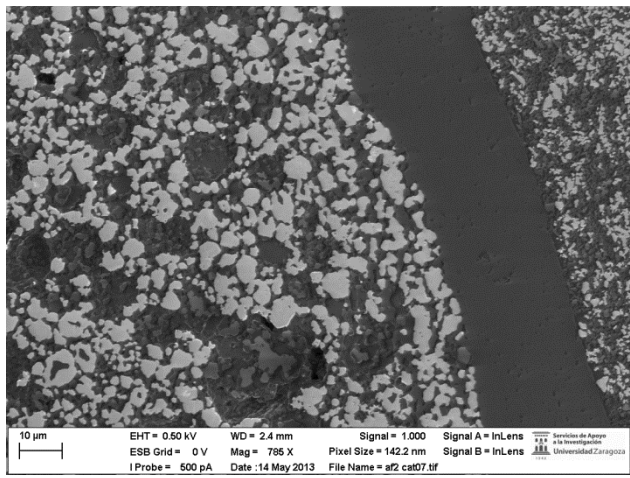
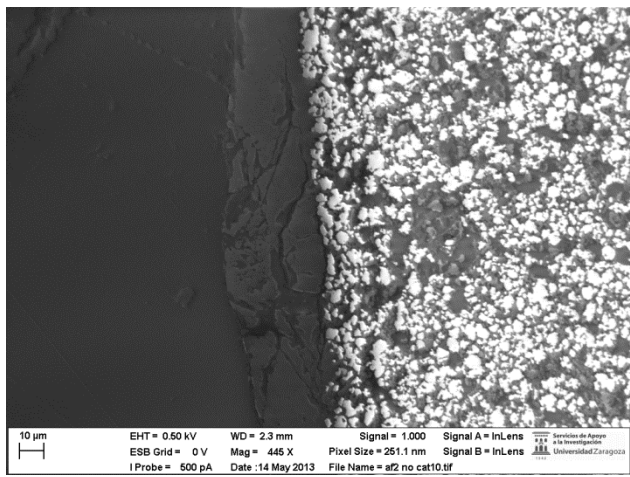
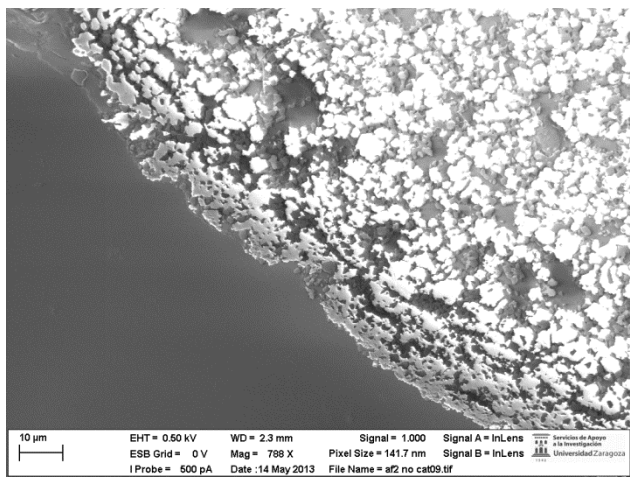
Pre-durabilidad



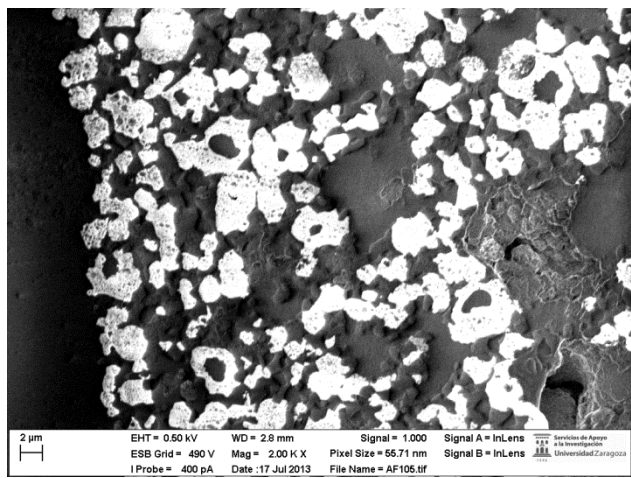
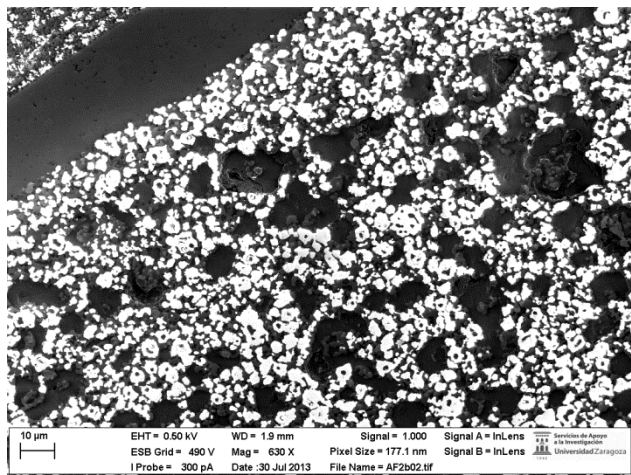
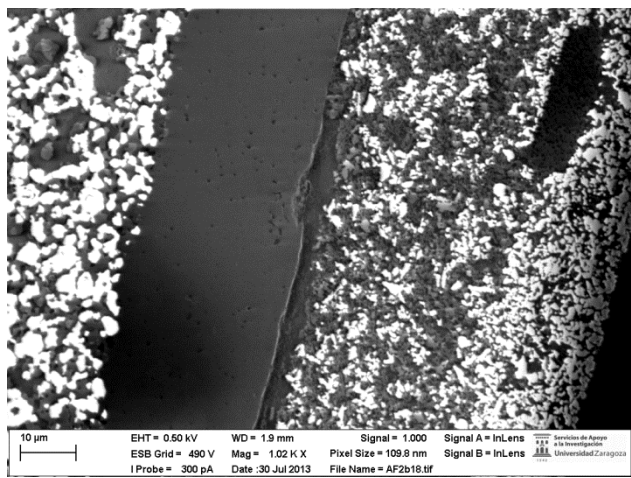
Tras durabilidad



AF 2



AF2 b



AF2 c

