

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

DIRECCIÓN DE POSTGRADO

FACULTAD DE INGENIERIA- PROGRAMA DE DOCTORADO EN ENERGÍAS



DESARROLLO DE UN PROTOTIPO DE STACK DE CELDA DE COMBUSTIBLE
DE ÓXIDO SÓLIDO.

Tesis para optar al grado de Doctor en Energías

Gonzalo Andrés Abarzúa Riquelme

CONCEPCIÓN-CHILE

2022.

Profesor Guía: Dr. MANGALARAJA RAMALINGA VISWANATHAN

Departamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

“La única manera de multiplicar la felicidad es compartirla”

Paul Scherre

Físico



Dedicado a:

Dios, por guiarme en este camino difícil y ponerme a las personas correctas para llegar a este fin.

A mi amada esposa, compañera de vida, por ser mi pilar en este tiempo y por creer en mí.

A mi hijo, Juan José Abarzúa Del Pino, que cada mañana con su sonrisa y baile llenan mi corazón.

Mi familia, por estar apoyando en estos 5 años.



Agradecimientos

Primero le agradezco al profesor Dr. Mangalaraja Ramalinga Viswanathan, por darme un lugar en su grupo de investigación, su confianza y cariño. Extrañare tomar té de la india en su oficina con esas conversaciones llenas de risa.

Al Programa de Doctorado en Energías, por brindarme las herramientas para comprender el mundo de las energías y brindarme el apoyo para terminar mi investigación.

A mis compañeros Luis Vergara y Víctor Soto, por esas conversaciones de religión, trabajos, tareas y llamadas chistosa, que siempre iban acompañadas de un rico café en la oficina del doctorado.

A mis queridos colegas del Laboratorio de Cerámicos Avanzados y Nanomateriales del Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Concepción, por su ayuda y esos buenos momentos llenos de alegría.

A los profesores:

Dr. Homero Urrutia, por esas conversaciones de la vida y experiencia en este mundo de la Industria-Universidad.

Dr. Jorge Jiménez, por las charlas de motivacionales en relación al doctorado y esa buena disposición de siempre estar en todas apoyando.

Dr. Claudio Faundez, por estar siempre en los momentos más complejos de mi universitaria, Ingeniería, Magister y ahora Doctorado, gracias totales.

A los 3, le agradezco por aceptar formar parte de esta comisión y dedicar parte de su tiempo a la lectura, corrección y evaluación de este trabajo de tesis.

Esta investigación se llevó a cabo gracias al financiamiento de ANID Beca doctoral N° 21171137 y proyecto FONDEF ID14I20452 del Gobierno de Chile.

Resumen

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por siglas en inglés) se consideran una posible solución alternativa a la crisis energética y la contaminación ambiental, que es clave para contrarrestar el agotamiento de los combustibles fósiles al avanzar hacia la recolección de energía limpia. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de las celdas SOFC fabricadas actualmente a escala industrial en base a óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ, por sus siglas en inglés) se debe a la alta temperatura de operación (alrededor de los 1000°C), generando problemas de degradación tanto en los electrodos como en los materiales accesorios de la celda.

Para reducir estos problemas, la tendencia de investigación actual ha estado inclinada hacia el desarrollo de SOFCs para temperaturas de operación baja e intermedia entre los 500°C y 700°C (IT-SOFC). Informes anteriores, sugirieron el potencial de Óxido de Níquel con Cerio dopada con gadolinio (NiO-GDC) y Óxido de Níquel con Cerio dopada con samario (NiO-SDC) como materiales anódicos para SOFC de temperatura intermedia debido a su alta conductividad y baja energía de activación.

En esta investigación, informamos sobre un método de combustión de solución rápida para la síntesis de polvos cermet de nanocompuestos NiO-GDC y NiO-SDC. Los polvos cermet preparados se compactaron mecánicamente en discos para el análisis mecánico y eléctrico. Las pruebas de dureza Vickers mostraron propiedades mecánicas relativamente buenas tanto para el cermet con una dureza como con una tenacidad a la fractura en el rango de 3,6 a 6,7 GPa y de 0,5 a 2,6 MPa·m^{1/2}, respectivamente. Ambos materiales mostraban una conductividad eléctrica insultante/semiconductora (σ , del orden de 10⁻² S/cm). Se discutió la dependencia directa observada de la conductividad con la temperatura (T) en el rango de 650 y 1050 K. A partir del modelo de relación de Arrhenius de los comportamientos de $\sigma(T)$, se estimaron energías de activación bajas de aproximadamente 0,185 ± 0,006 eV para NiO-GDC y 0,179 ± 0,009 eV para NiO-SDC.

Los resultados obtenidos sugirieron el potencial de nuestros polvos cermet NiO–GDC que se adaptan a la fabricación de ánodos SOFC. Además, se fabricó un ánodo en base a NiO-GDC y se evaluó la viabilidad del método Spray coating como una técnica confiable y rentable para el recubrimiento de una capa de electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC).

La compatibilidad del ánodo y el electrolito se analizó mediante XRD. La variación en el espesor y la morfología de la película de electrolito en función de los ciclos de recubrimiento se discutió con microscopios ópticos y electrónicos de barrido. Con una formulación similar, se realizó el recubrimiento de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3 - \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSFC – GDC) para lograr un cátodo poroso. Se probó una celda individual con soporte de ánodo microtubular con configuración NiO – GDC / GDC / LSCF – GDC como ánodo / electrolito / cátodo en modo de celda de combustible con hidrógeno humidificado como combustible y aire estacionario como oxidante.

El prototipo mini SOFC fabricado que generó una densidad de potencia máxima de 0,510 W/cm² a 600 °C representa el potencial de esta técnica de recubrimiento escalable industrialmente y de bajo costo.

Por último, se lograron caracterizar satisfactoriamente los nuevos diseños de stack de celdas, bajo distintas condiciones de flujo de combustible y aire, así como también distintas configuraciones eléctricas, obteniéndose una densidad de potencia máxima obtenida fue de 1.04 W/cm², con un flujo de hidrogeno de 70 ml/min e inyectando una corriente de aire, algunos stack tuvieron bajos valores de potencia neta. Aun así, es posible ver su funcionamiento en aplicaciones que, aunque todavía son de bajo consumo, permiten prever que las celdas funcionan correctamente.

Abstrac

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are considered a possible alternative solution to the energy crisis and environmental pollution, which is key to countering the depletion of fossil fuels by moving towards clean energy harvesting. However, one of the main drawbacks of SOFC cells currently manufactured on an industrial scale based on yttrium stabilized zirconium oxide (YSZ) is due to the high operating temperature (around 1000 ° C).), generating degradation problems both in the electrodes and in the accessory materials of the cell.

To reduce these problems, the current research trend has been towards the development of SOFCs for low and intermediate operating temperatures between 500 ° C and 700 ° C (IT-SOFC). Previous reports suggested the potential of Gadolinium-doped Nickel Cerium Oxide (NiO-GDC) and Samarium-doped Nickel Cerium Oxide (NiO-SDC) as anodic materials for intermediate temperature SOFCs due to their high conductivity and low energy. activation.

In this research, we report on a quick-solution combustion method for the synthesis of cermet powders from NiO-GDC and NiO-SDC nanocomposites. The prepared cermet powders were mechanically compacted into discs for mechanical and electrical analysis. Vickers hardness tests showed relatively good mechanical properties for both cermet with hardness and fracture toughness in the range of 3.6 to 6.7 GPa and 0.5 to 2.6 MPa · m^{1/2}, respectively. Both materials exhibited insulting / semiconductor electrical conductivity (σ , on the order of 10–2 S/cm). The observed direct dependence of conductivity with temperature (T) in the range of 650 and 1050 K. From the Arrhenius relationship model of the behaviors of σ (T), low activation energies of approximately 0.185 were estimated. ± 0.006 eV for NiO-GDC and 0.179 ± 0.009 eV for NiO-SDC.

The results obtained suggested the potential of our NiO – GDC cermet powders that are adapted to the fabrication of SOFC anodes. In addition, an anode based on NiO-GDC was manufactured and the viability of the Spray coating method as a reliable and cost-effective technique for coating a Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC) electrolyte layer was evaluated.

The compatibility of the anode and the electrolyte was analyzed by XRD. The variation in the thickness and morphology of the electrolyte film as a function of the coating cycles was discussed with optical and scanning electron microscopes. With a similar formulation, de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3 - \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSFC – GDC) was coated to achieve a porous cathode. A single cell with microtubular anode support was tested with NiO-GDC / GDC / LSCF-GDC configuration as anode / electrolyte / cathode in fuel cell mode with humidified hydrogen as fuel and stationary air as oxidant.

The manufactured mini SOFC prototype that generated a maximum power density of 0.510 W/cm^2 at 600°C represents the potential of this low-cost, industrially scalable coating technique.

Finally, the new cell stack designs were satisfactorily characterized under different fuel and air flow conditions, as well as different electrical configurations, obtaining a maximum power density obtained was 1.04 W/cm^2 , with a flow of 70 ml/min hydrogen and injecting a stream of air, some stacks had low net power values. Even so, it is possible to see its operation in applications that, although they are still low consumption, allow to foresee that the cells work correctly.

Tabla de contenido	
Agradecimientos.....	4
Resumen	5
Índice de Figuras	12
Índice de Tablas.....	15
Capítulo 1: Introducción.....	16
1.1 Introducción	16
1.2 Demanda energética mundial.....	17
1.3 Celdas de combustible	21
1.3.1 Reseña historia de las celdas de combustibles	22
1.4 Diferentes tipos de Celdas de Combustibles.....	24
1.5 Tecnología de H ₂	26
1.6 Hipótesis de investigación	29
1.7 Objetivo General.....	30
1.7.1 Objetivos Específicos.....	30
Capítulo 2: Marco teórico.....	31
2.1 Generalidades de las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)	31
2.2 Capacidad y Operación de las Celdas de Combustible.....	33



2.3	Temperatura intermedia SOFC	37
2.4	Materiales para componentes de celdas de combustible tipo SOFC y Frontera de Triple Fase.....	38
2.4.1	Ánodo.....	38
2.4.2	Electrolito.....	40
2.4.3	Cátodo	42
2.4.4	TPB.....	44
2.5	Clasificación de geometrías	45
2.5.1	Configuración de la celda.....	45
2.5.2	Tipos de diseño de pila.....	47
2.6	Stack de las SOFC	50
Capítulo 3: Metodología.....		56
3.1	Metodología para estudio de las características mecánicas y eléctricas de los materiales anódicos.....	56
3.2	Metodología para fabricación de la celda microtubular SOFC.	63
3.2.1	Proceso de elaboración de una pasta cerámica basada en NiO-GDC.	63
3.2.2	Extrusión de tubos y obtención de ánodo de NiO-GDC.	66
3.2.3	Recubrimiento cerámico de GDC y LSFC-GDC y tratamiento térmico	66
3.2.4	Preparación de una suspensión cerámica de cátodo LSFC-GDC y proceso de recubrimiento y sinterización.	70
3.2.5	Caracterización eléctrica de celda de combustible SOFC y Stack.....	74

Capítulo 4: Resultados y discusiones	76
4.1 1° Artículo: Electrical and mechanical properties of Ni based cermet materials (NiO–GDC and NiO–SDC) for SOFC applications.	76
4.2 2° Article: A feasible strategy for tailoring stable spray-coated electrolyte layer in micro-tubular solid oxide fuel cells.	94
4.3 Resultados del stack.....	113
4.3.1 Presentación de resultados en las distintas celdas.....	115
Capítulo 5: Conclusión	121
Capítulo 6: Proyecciones.....	123
Referencias	126



Índice de Figuras

Figura 1.1. Precios mundiales del petróleo en tres casos y consumo mundial de energía.

Figura 1.2. Producción mundial de carbón y consumo mundial de carbón

Figura 1.3. Generación neta de electricidad por combustible del mundo y parte de la generación neta de electricidad en el mundo.

Figura 1.4: Esquema de rutas de producción de hidrógeno renovable [25].

Figura 1.5 La batería de gas de William Grove [10].

Figura 1.6: Esquema de rutas de producción de hidrógeno renovable [25].

Figura 2.1. Esquema de funcionamiento de una SOFC en operación. Se señalan los componentes principales de la celda y las especies implicadas en su funcionamiento [37].

Figura 2.2. Pérdidas de una celda de combustible relacionadas con la intensidad. [46]

Figura 2.3. Valores de conductividad de los electrolitos más empleados [69].

Figura 2.4. Frontera de Triple Fase en un electrodo [93]

Figure 2.5: Ilustración de configuraciones de celda única [95]

Figura 2.6 Los componentes típicos de una celda de combustible de óxido sólido plana [102.]

Figura 2.7 Los componentes típicos de una celda de combustible de óxido sólido tubular [105]

Figura 2.8 Representación de los colectores actuales y la configuración de la celda por Sammes et al. [109].

Figura 2.9 Ilustración de la estructura del cátodo SOFC en forma de cubo con tubos de ánodo de electrolito incrustados por Funahashi et al. [110]

Figura 2.10. Ilustración del sistema de suministro de gas inventado por Lee et al. [116]

Figura 2.11. Vista esquemática de un delta 8 o SOFC triangular [117].

Figura 3.1 Síntesis de polvos cerámicos por solución combustión. a) NiO, b) GDC.

Figura 3.2 Matriz para formar pastillas y prensa uniaxial.

Figura 3.3. Pastillas de NiO-GDC

Figura 3.4. Esquema de parámetros importantes en una medición I-V a 2 puntas.

Figura 3.5 Indentador piramidal y microestructura de la muestra NiO-SDC después de la indentación

Figura 3.6. Proceso de fabricación de pasta cerámica. a) Proceso de mezclado de polvo cerámico y formador de poro, b) Unión de fase líquida y sólida, c) Proceso de mezclado de alto corte. Fuente: Elaboración propia.

Figura 3.7. a) Pasta cerámica. b) Microtubos en verde.

Figura 3.8. Perfil de calentamiento para la co-sinterización del soporte tubular NiO-GDC y el electrolito GDC.

Figura 3.9 Perfil de calentamiento para la cosinterización de la semi celda NiO-GDC/GDC con el cátodo LSFC-GDC.

Figura 3.10. A) semi-celda donde se muestra la capa electrolítica, b) Celda completa, donde se muestra el cátodo.

Figura 3.11 a) Tubos de alúmina al 99.8% b) Montaje del circuito para medición de desempeño de la celda SOFC

Figura 4.1. Stack de pruebas inicial 1°.

Figura 4.2. Stack de pruebas 2°, 3° y 4° (de izquierda a derecha).

Figura 4.3. a) Conexión eléctrica de la fuente en paralelo; b) conexión eléctrica en serie.

Figura 4.4. Distintas condiciones de flujo de combustible, nitrógeno y aire (500 ml/min) sobre configuración conectada eléctricamente en paralelo (stack N°2) a) Flujo de $H_2=70\text{ml/min}$, b) Flujo de $H_2=40\text{ ml/min}$

Figura 4.5. Armado del stack 3°

Figura 4.1: Variación del OCV y corriente máxima por celda dentro del stack a distintos flujos de hidrógeno:nitrógeno:aire

Figura 4.7: Variación del OCV y corriente máxima por celda dentro del stack a distintos flujos de hidrógeno: nitrógeno: aire

Figura 6.1. Diseño nuevo stack.



Figura 6.2. Tapas del stack para diferente número de celdas.

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Características de varios tipos de pilas de combustible [14-16].

Tabla 2.1: Entalpía de Formación Molar para la Reacción (Ec. 2.3) [40]

Tabla 3.1: Reactivos para la síntesis de polvo NiO-GDC.

Tabla 3.2: Reactivos para la síntesis de polvo NiO-SDC.

Tabla 3.3 Formulación de fase líquida para pasta cerámica. Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.4 Aditivos para la preparación del Slurry.

Tabla 3.5 Formulación de suspensión cerámica GDC. Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.7 Formulación de suspensión cerámica LSFC-GDC. Fuente: Elaboración propia



Capítulo 1: Introducción

1.1 Introducción

La demanda por suministro energético ha aumentado rápidamente en las últimas décadas debido al incremento de la población mundial y a la necesidad de llevar energía eléctrica a toda la población. La reducción de los recursos fósiles, el aumento de los costos, la concientización generalizada de la población en relación a que las reservas de estos combustibles son finitas, y que, además, generan un impacto en el cambio climático, han puesto de realce la incorporación y búsqueda de nuevas fuentes de energía y así aumentar la eficiencia en la generación, cualquiera sea la fuente [1-2].

En el futuro, se espera que la producción de energía está basada en tecnologías de las energías renovables no convencionales, en sus distintas formas, y en tecnologías avanzadas de conversión de energía que, además, puedan subsanar el inconveniente de la intermitencia, mediante el almacenamiento de energía por medio del hidrógeno como vector energético.

Éstas nuevas tecnologías ofrecen un amplio abanico de posibilidades de generación energética. La generación solar, eólica y mareomotriz son bien conocidas por su bajo impacto ambiental, pero aún requieren cierta maduración tecnológica para competir con los sistemas de generación establecidos, en cuanto a potencia suministrada. Por otro lado, las celdas de combustible combinan, tanto eficiencia energética como un reducido impacto ambiental, ya que son capaces de transformar la energía química del combustible directamente en electricidad [3]. De entre todos los tipos de celdas existentes, las celdas de combustible de óxido sólido, que utilizan hidrógeno de elevada y baja pureza o bien hidrocarburos como combustible poseen eficiencias globales superiores. En estas celdas, el calor residual que se deriva de su funcionamiento, puede ser reutilizado en sistemas de co-generación, incrementando notoriamente el rendimiento del dispositivo [4].

Esta investigación, se enfoca en la utilización de un método de recubrimiento, de bajo costo, en la elaboración de un stack de celdas de combustible de óxido sólido. La

característica de estas celdas es que son de temperatura intermedia, tubulares y soportadas sobre ánodo.

1.2 Demanda energética mundial

La demanda mundial de energía está creciendo a un ritmo alarmante. La Administración de Información Energética de los Estados Unidos de América (U. S. Energy Information Administration– EIA – en inglés) ha informado recientemente (EIA2019) que el consumo mundial de energía aumentará en un 50% para 2050 [5]. La mayor parte de este crecimiento provendrá de países que no forman parte de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), donde la demanda es impulsada por un fuerte crecimiento económico. El sector industrial, que incluye refinación, minería, manufactura, agricultura y construcción, tiene la mayor parte del consumo de energía de cualquier sector de uso final, más de la mitad del consumo de energía de uso final durante todo el período de proyección.

Además, el aumento en el consumo de uso final, que da como resultado la generación de electricidad, será del 79% entre 2018 y 2050; El sector residencial experimentará un incremento en el uso de electricidad, en relación a la población y el nivel de vida en los países no pertenecientes a la OCDE, a medida que aumenten la demanda de electrodomésticos y equipos personales. El uso de electricidad también aumenta en el sector del transporte a medida que los vehículos eléctricos enchufables ingresan a la flota y el uso de electricidad para el ferrocarril se expande.

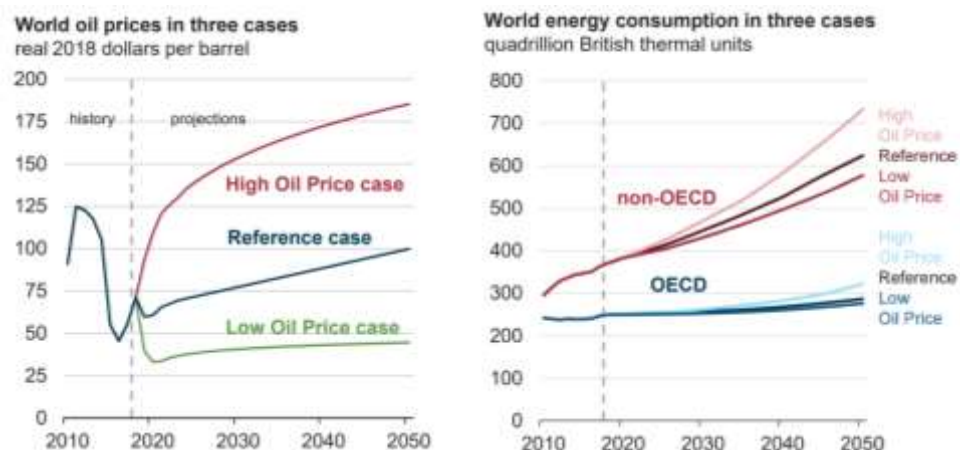


Figura 1.1. Precios mundiales del petróleo en tres casos y consumo mundial de energía.

Fuente: Extradía de referencia [5]

Por su parte, la energía renovable, como la energía solar, eólica e hidroeléctrica, es la fuente de energía de más rápido crecimiento entre 2018 y 2050, superando al petróleo y otros líquidos, convirtiéndose así en la fuente de energía más utilizada en el caso de referencia. El consumo mundial de energía renovable aumentará en un 3.1% por año entre 2018 y 2050, en comparación con un crecimiento anual de 0.6% en petróleo y otros líquidos, un crecimiento de 0.4% en carbón y un crecimiento anual de 1.1% en consumo de gas natural. Además, se prevé que el consumo mundial de gas natural aumente más del 40% entre 2018 y 2050, y el consumo total alcanzará casi 200 billones de Btu para 2050 [5].

La principal fuente de energía de los países que están experimentando un importante crecimiento mundial, como China y la India, es el carbón, lo que provocará un aumento importante de su consumo. La producción mundial de carbón se mantiene estable en alrededor de 8 mil millones de toneladas cortas, o 160 billones de unidades térmicas británicas (Btu), por año hasta 2040. El mayor uso de carbón en India y otros países asiáticos, que no forman parte de la OCDE, ayuda a impulsar el consumo a más de 9 mil millones de toneladas cortas (175 billones de Btu) para 2050. En la figura 1.2 se muestra

el consumo mundial de carbón, es posible observar cómo China, con una enorme diferencia, es el mayor consumidor mundial.

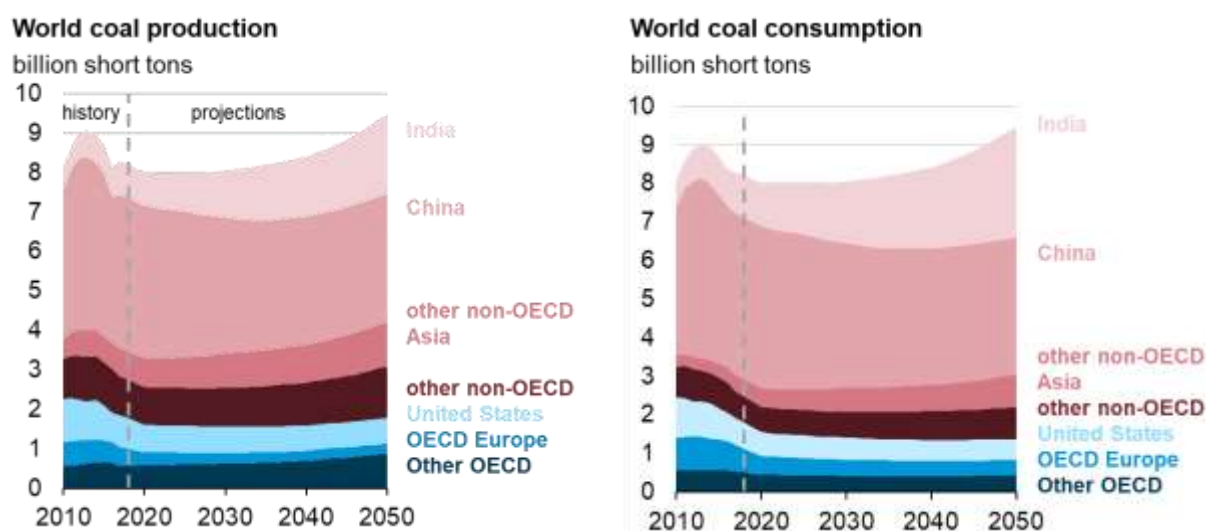


Figura 1.2. Producción mundial de carbón y consumo mundial de carbón

Fuente: Extradía de referencia [5]

En el caso de referencia, India aumenta su producción anual de carbón en un 2.7% anual de 850 millones de toneladas cortas en 2018 a 2 mil millones de toneladas cortas en 2050 para ayudar a satisfacer la creciente demanda interna. El consumo de carbón de la India crece en un promedio de 3.1% por año, de 1,1 billones de toneladas cortas (17 billones de Btu) en 2018 a 2.9 billones de toneladas cortas (46 billones de Btu) en 2050.

China sigue siendo el mayor productor y usuario de carbón, consumiendo alrededor de 3.500 millones de toneladas cortas (74 billones de Btu) en 2050 después de alcanzar un máximo de 4.700 millones de toneladas cortas (casi 95 billones de Btu) en 2013. En los países de la OCDE, el consumo de carbón disminuye en un 2.5% por año de 2018 a 2025, antes de permanecer relativamente constante durante el resto del período de proyección según EIA2019.

Las energías renovables (incluida la energía hidroeléctrica) son la fuente de generación de electricidad de más rápido crecimiento durante el período 2018 a 2050, aumentando en un promedio de 3.6% por año. Las mejoras tecnológicas y los incentivos gubernamentales en muchos países respaldan su mayor uso, como se ve en la figura 1.3.

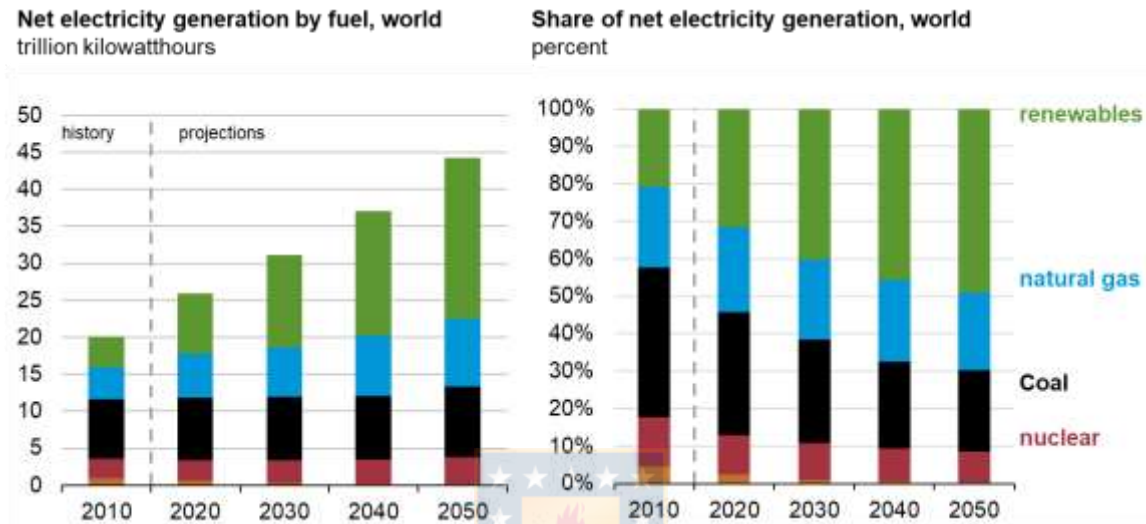


Figura 1.3. Generación neta de electricidad por combustible del mundo y parte de la generación neta de electricidad en el mundo.

Fuente: Extradía de referencia [5]

Para 2050, China, India, OCDE Europa y Estados Unidos tienen casi el 75% de la generación mundial de energías renovables. El crecimiento en estas regiones es el resultado de la política y, en el caso de India y China, de la creciente demanda de nuevas fuentes de generación.

La generación de gas natural crece en un promedio de 1.5% por año de 2018 a 2050, y la generación nuclear crece en 1.0% por año. El nivel de generación a carbón se mantiene relativamente estable, pero su participación en la generación de electricidad disminuye del 35% en 2018 al 22% en 2050 a medida que aumenta la generación total.

Para 2025, en el caso de referencia, las energías renovables superan al carbón como la fuente primaria para la generación de electricidad, y para 2050, las energías renovables representan casi la mitad de la generación total de electricidad en el mundo.

1.3 Celdas de combustible

Una de las posibles alternativas para la generación de energía son las celdas de combustible, estas son dispositivos electroquímicos que transforman directamente los combustibles en energía eléctrica sin la necesidad de una combustión y las consiguientes pérdidas derivadas de consideraciones termodinámicas (ciclo de Carnot) [6]. Por tanto, son dispositivos que ofrecen una alta eficacia de conversión de la energía química a electricidad [7]. La transformación directa de la energía química de un combustible en energía eléctrica, les dota de una elevada eficiencia eléctrica, mayor que la que se obtiene con generadores convencionales (Figura 1.4); además, poseen bajas emisiones de CO₂ (en el caso que no se use hidrocarburos como combustible), bien por el uso de combustibles sin carbono (como el hidrógeno) o de fuentes renovables (como los bio alcoholes), o por la posterior etapa de separación y captura, más sencilla que la de las máquinas de combustión convencionales y por estar el residuo gaseoso libre de nitrógeno.

Los mejores rendimientos se consiguen con los sistemas híbridos en los que se acoplan celdas de combustible y turbinas. De este modo, el rendimiento eléctrico teórico de las celdas de combustible, cercano al 50%, se puede incrementar hasta el 75% de eficiencia eléctrica global. Este sistema híbrido se puede emplear en aquellas celdas de combustible que operan a elevadas temperaturas, en las que, además, el calor residual puede ser aprovechado en la generación eléctrica mediante turbinas [8].

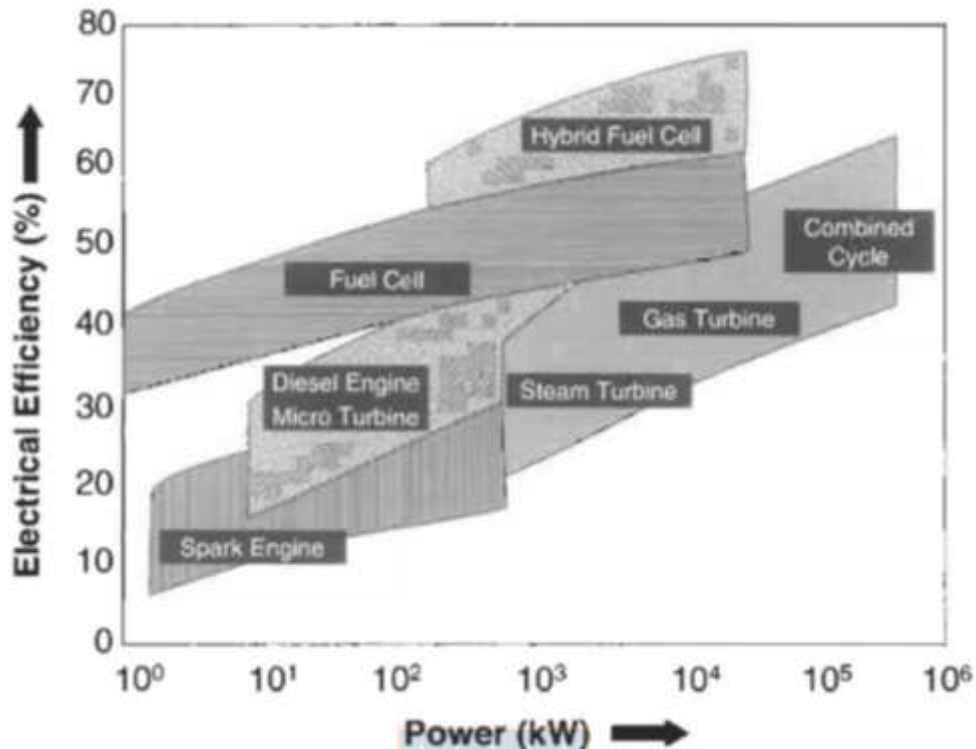


Figura 1.4. Comparativa de la eficiencia eléctrica según el rango de potencia generada entre varios sistemas de generación energética tradicionales y las celdas de combustible SOFC [8]

1.3.1 Reseña historia de las celdas de combustibles

El inicio de la tecnología de celdas de combustible podría remontarse a 1839, cuando Grove propuso por primera vez los principios de una celda de combustible e inventó una "batería voltaica de gas", también conocida como "celda de Grove" [9]. Su pila de combustible incluía ácido sulfúrico diluido como electrolito y dos tiras de platino como electrodos, que se colocaron por separado en hidrógeno y oxígeno. A partir de la disociación del H₂SO₄, la reducción tenía lugar en el electrodo alimentado con O₂ (cátodo), que reaccionaba con los iones H⁺ formando agua; en esta reacción intervenían los electrones, que eran generados en el ánodo durante la oxidación del H₂ y reaccionaban con el ión SO₄²⁻ para formar ácido sulfúrico. Conectando seis de estos dispositivos en serie (figura 1.5), fabricó un generador eléctrico.

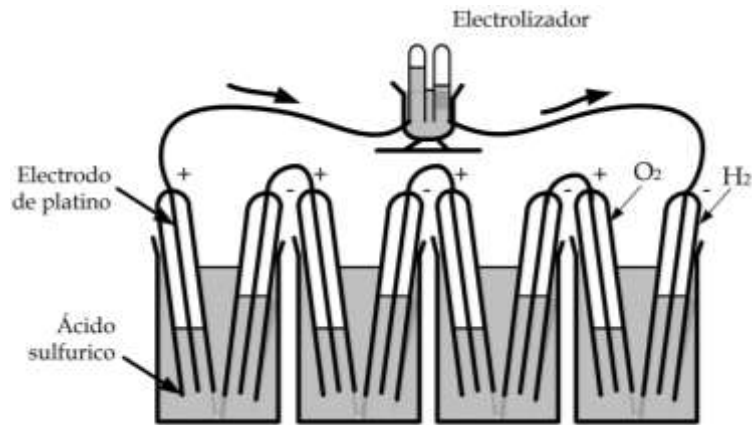


Figura 1.5 La batería de gas de William Grove [10].

A finales del siglo XIX, Nernst informó de la aplicación de cerámica, como la zirconia dopada con itria (llamada masa de Nernst), como un conductor de iones de oxígeno [11]. Pero no fue hasta 1935 cuando Schottky sugirió usar la masa de Nernst como material electrolítico para una pila de combustible [12]. Baur, un inventor suizo, realizó una considerable cantidad de estudios para investigar diferentes materiales, como plata fundida y óxidos metálicos dopados con arcilla, para el electrolito e informó la primera celda de combustible de cerámica operacional en 1937 [13].

En 1952 se construyó una planta de 5 kW basada en la tecnología de hidrógeno/oxígeno que se había desarrollado a partir de 1932. La celda consistía en un ánodo de níquel, un cátodo de óxido de níquel litiado y un electrolito de hidróxido de potasio concentrado al 85% operando a una temperatura entre 200-240°C y a una presión de 30-40 bares, lo que impedía la ebullición del electrolito. Esta pila sirvió únicamente como base para desarrollar las fuentes de energía auxiliares de los vehículos espaciales. Sin embargo, la crisis energética mundial que estamos sufriendo desde 1973 ha producido un incremento del estudio del desarrollo de las pilas de combustible [10].

En 1960, como parte del programa espacial Apolo, la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) invirtió millones de dólares en tecnología de celdas de combustible basadas en hidrógeno para suministrar electricidad y agua a la nave

espacial Apolo. Desde mediados de la década de 1980, un número creciente de agencias gubernamentales han comenzado a invertir en investigación y desarrollo de celdas de combustible para aplicaciones potenciales en transporte, dispositivos electrónicos portátiles y plantas de energía.

1.4 Diferentes tipos de Celdas de Combustibles

Existen varios enfoques de clasificaciones basadas en las temperaturas de operación, los tipos de combustible, las características de diseño y el electrolito. El enfoque más utilizado es el de los materiales electrolíticos, como se enumera en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Características de varios tipos de pilas de combustible [14-16].

	Electrodo/ Catalizador	Electrolito	Ion portado	Temperatura de funcionamiento (°C)	Combustible
PEFC	Metales nobles compatibles con carbono	Membrana de polímero sólido	H ⁺	80	H ₂ , CH ₃ OH
AFC	Catalizadores con soporte de carbono	KOH movilizado o inmovilizado	OH ⁻	~70	H ₂
PAFC	Metales nobles compatibles con carbono	Líquido inmovilizado H ₃ PO ₄	H ⁺	~200	H ₂ , reformador externo
MCFC	Aleación de acero inoxidable	Carbonato de fundición líquida inmovilizada	CO ₃ ²⁻	650	H ₂ , CO, CH ₄
SOFC	Perovskitas de óxido o cermet	Cerámico ZrO ₂ / Y ₂ O ₃	O ²⁻	500-100	H ₂ , CO, CH ₄

La tabla 1.1. resume las principales categorías de celdas de combustible. El material electrolítico determina no solo el nombre de las celdas de combustible, sino también el rango de temperaturas de funcionamiento. Las celdas de combustible de membrana de polímero (PMFC), las celdas de combustible alcalinas (AFC) y las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) que se consideran del tipo de "temperatura baja" y requieren el uso de hidrógeno de alta pureza para un rendimiento satisfactorio. Esto se debe a que el electrodo de metal noble (es decir, el platino) podría contaminarse con monóxido de carbono a temperaturas de funcionamiento relativamente bajas.

Si los hidrocarburos se aplicaran como combustibles para celdas de combustible a baja temperatura, se debe utilizar un procesador externo que contenga un reactor de reforma y un sistema de limpieza de gases para convertir los hidrocarburos en hidrógeno de alta pureza, lo que conduce a una mayor complejidad y un mayor costo [16]. Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) emplean un electrolito sólido que protege la celda de combustible de problemas como la corrosión y la humectación de los electrodos. La ventaja más atractiva en comparación con otros tipos de celdas de combustible es la capacidad de utilizar hidrocarburos directamente sin la necesidad de un procesador adicional, pero esto conlleva las impurezas de los hidrocarburos suelen envenenar los catalizadores, reduciendo el número de sitios activos para la catálisis [17]. La flexibilidad superior en la selección de combustibles se debe principalmente a la temperatura de funcionamiento más alta que no solo garantiza una velocidad de reacción rápida en ausencia de catalizadores, sino que también facilita la reforma interna durante la cual los hidrocarburos se transforman en hidrógeno y monóxido de carbono. Además, el escape de alta temperatura puede usarse en una turbina de gas integrada para permitir una mayor eficiencia del sistema.

1.5 Tecnología de H₂

Uno de los principales inconvenientes que generalmente presentan los dispositivos de generación de electricidad que utilizan fuentes renovables es la intermitencia, y que además la demanda de energía no suele coincidir con los periodos en que estos pueden producir mayor cantidad de energía eléctrica. Estos son algunos de los problemas que tienen las energías renovables, sin embargo, se pueden resolver mediante la transformación de las energías renovables en vectores energéticos, o bien generar energía que pueda ser almacenada, transformada y entregada.

El año 2008, se gestó en Europa una alianza público-privada entre la Comisión Europea, representantes de la industria y centros de investigación, con el propósito de generar una plataforma europea con la tecnología de el vector energético, el hidrógeno y celdas de combustible, además de buscar el desarrollo de diversas estrategias para masificar esta tecnología. Su visión hasta el año 2020, es el desarrollo de una cartera de soluciones limpias, eficientes y asequibles que demuestren plenamente el potencial de H₂ para transportar energía y el uso de celdas de combustible como convertidor de energía. Lo anterior, como parte de un sistema energético que integra soluciones sostenibles y suministros energéticos para tecnologías estacionarias y de transporte de baja emisión de carbono. Para ello, cuentan con un presupuesto (2014-20) de 1,33 billones de euros, aportados por la Unión Europea, la industria y centros de investigación [18].

Por su parte, Japón también cuenta con ambiciosos planes para el desarrollo de una estructura de distribución y consumo de hidrógeno, que busque reemplazar el uso de combustibles fósiles. En el año 2014, se reactivaron los esfuerzos que buscan hacer del hidrógeno el principal combustible de Japón. En ese año, la Comisión sobre Estrategias para el Uso del Hidrógeno y las Pilas de Combustible del Ministerio de Economía, Comercio e Industria dio a conocer su hoja de ruta [19].

Por otra parte, el Gobierno de Tokio anunció en noviembre 2017 las medidas concretas y el presupuesto necesario de su política encaminada a la consecución de una sociedad

basada en el hidrógeno para 2020, año en que la capital nipona albergará los Juegos Olímpicos y Paralímpicos. En términos prácticos, se espera contar para el 2021 con 40.000 vehículos y más de 150 centros de repostaje de hidrógeno. Para el año 2030, se proyecta la implementación generalizada del hidrógeno y el establecimiento de un sistema de suministro fiable, lo que se traduce en producir este elemento (que solo existe en la naturaleza en forma de compuesto) a gran escala, para después transportarlo y almacenarlo [20-21].

El hidrógeno, aunque es un elemento muy abundante en la naturaleza no se encuentra en forma natural, siempre este combinado con otros elementos así que no existen yacimientos como el petróleo o el gas natural por lo que debe ser sometido a diversos tratamientos para poder separare [22].

El H₂ se puede producir usando diferentes tecnologías, entre ellas procesos térmicos o catalíticos (reformado de gas natural o de diferentes hidrocarburos), de los procesos electrolíticos como la descomposición del agua y también fotolíticos (a partir del agua utilizando el sol mediante materiales biológicos y electroquímicos) [23].

La mejor opción, en relación al medio ambiente, sería la producción del hidrógeno con una energía limpia (ver figura 1.4.), utilizando materias primas renovables como la biomasa cuyas emisiones de gases de efecto invernadero sean cercanas o iguales a cero o se utilicen fuentes de energía renovable como la solar, eólica, hidroeléctrica o geotérmica, o bien llamado, Hidrógeno Verde [24].

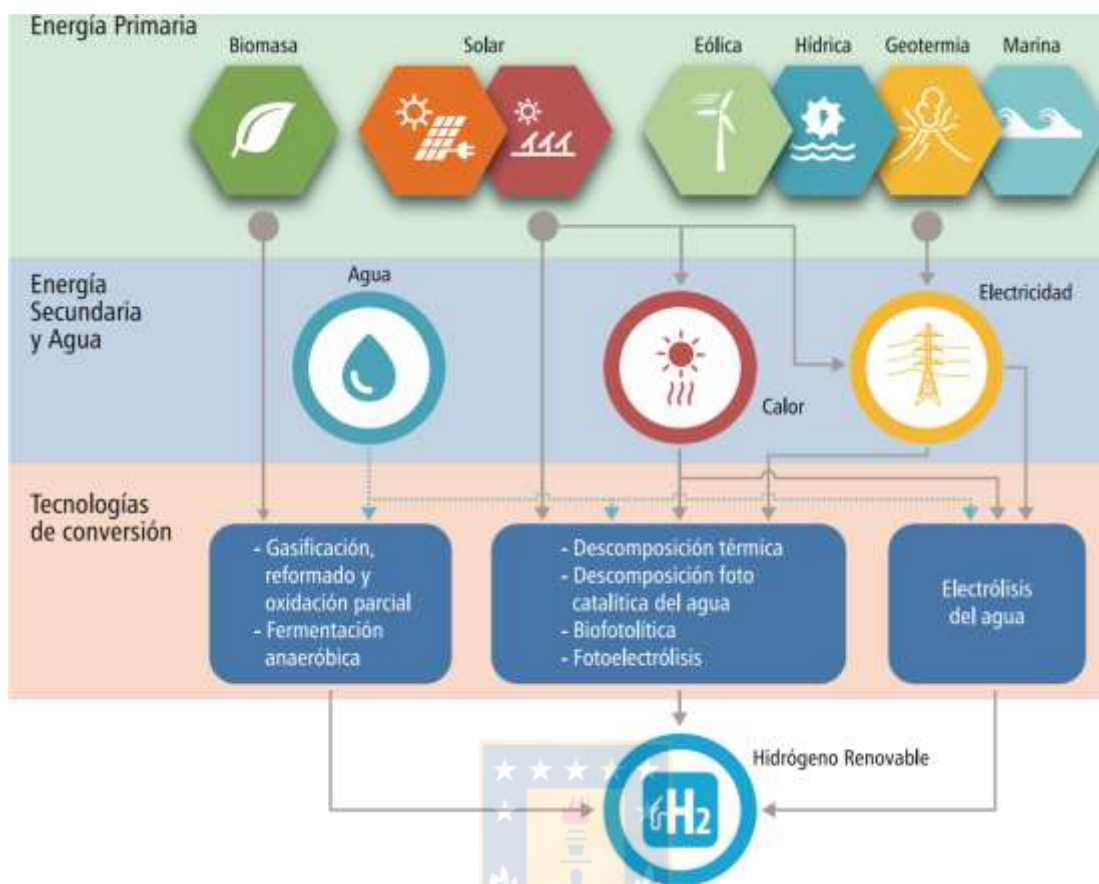


Figura 1.6: Esquema de rutas de producción de hidrógeno renovable [25].

Para que el hidrógeno tenga un gran auge en el mercado actual, aunque es necesario para diversos procesos, desde el enfoque de producción de electricidad debe ser competitivo en relación con las alternativas actuales en términos de coste. La meta, en un futuro, sería en el mercado de transporte, por ejemplo, que los vehículos ligeros basados en celdas de combustible de hidrógeno tuvieran el mismo precio que uno híbrido o de combustión interna.

Existen bastantes métodos para producir hidrógeno, con grandes diferencias y similitudes, además de procesos de producción con fines industriales suficientemente probados, pues se generan aproximadamente en el mundo 41 millones de toneladas de hidrógeno anualmente, lo que corresponde a 5000TJ. La mayoría de los métodos de producción industrial del hidrógeno tienen como problema la liberación de cantidades considerables

de gases de efecto invernadero a la atmosfera [26]. El hidrógeno, en sí, es un vector energético limpio, eficiente y versátil que puede ser transportado y almacenado para su posterior utilización como fuente de energía en celdas de combustible.

Existe una gran variedad de mecanismos potenciales para almacenar el hidrógeno en forma segura y eficiente. Entre ellos están, hidrógeno comprimido, hidrógeno enfriado criogénicamente [27-29] en hidruros [28-29], en nanomateriales de carbón [30-32] entre otros. La densidad energética de muchas de estas formas de almacenamiento es relativamente baja ($\sim 15-55 \text{ g}_{\text{H}_2}\text{L}^{-1}$), y muchos de los materiales porosos requieren temperaturas elevadas para que la desorber en el hidrógeno sea factible [27].

La tendencia a nivel mundial en cuanto a la utilización de hidrógeno como combustible es una señal positiva para esta investigación doctoral. Las celdas tipo SOFC maximizan su rendimiento con este combustible, incrementando la competitividad de esta tecnología frente a los sistemas tradicionales y los no convencionales de generación.

En Chile, se ha propuesto una convocatoria CORFO llamada: “Desarrollo de Sistema de Combustión Dual Hidrógeno-Diesel para Camiones de Extracción Mineros (Caex)” [33]. Este proyecto pretende apoyar la conformación de un consorcio tecnológico para la industrialización de soluciones que viabilicen la transformación de la operación convencional de los CAEX hacia una combustión interna dual de mezclas de hidrógeno y diésel (H_2ICE), mediante la adopción, adaptación y/o desarrollo de tecnologías que sean escalables globalmente, con especial atención al desarrollo de capacidades tecnológicas en Chile.

1.6 Hipótesis de investigación

Con base en la revisión bibliográfica desarrollada, se plantea la siguiente hipótesis de investigación:

Utilizando un método de recubrimiento de bajo costo, es posible elaborar un stack de celdas de combustible de óxido sólido, de temperatura intermedia, tubulares soportadas sobre ánodo.

1.7 Objetivo General

Crear un prototipo stack de SOFC basado en celdas de combustible de óxido sólido, de temperatura intermedia, tubulares soportadas sobre ánodo y recubierta con instrumento de bajo costo.

1.7.1 Objetivos Específicos

- Seleccionar compuestos cermet NiO-GDC o NiO-SDC para el material anódico.
- Idear un proceso de recubrimiento de una semi-celda con un instrumento de bajo costo.
- Fabricar diferentes prototipos de stack de SOFC mini tubulares.



Capítulo 2: Marco teórico

2.1 Generalidades de las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)

Las SOFC operan a altas temperaturas y tienen una gran potencia en la generación de energía debido a su alta eficiencia de conversión de energía eléctrica, de aproximadamente 45-65% [34]. Son eficiencias mayores que en los motores de combustión convencionales, ya que, en un motor de combustión interna la energía química del combustible se emplea para transformarla en energía mecánica, térmica y finalmente en electricidad. En las celdas del tipo SOFC, las eficiencias son mayores pues la conversión en electricidad no requiere de etapas intermedias. La eficiencia puede llegar a ser mayor con el uso adicional de turbinas alimentadas por el gas que fluye hacia fuera, así como su uso para la producción combinada de calor y potencia, pudiéndose alcanzar eficiencias más altas [34-35]. El uso de temperaturas altas evita el empleo de catalizadores de elevado coste como es el platino. Se puede incrementar la potencia de las pilas SOFC mediante el apilamiento de celdas individuales en diferentes configuraciones [36].

Una importante ventaja de la SOFC es la gran variedad de combustibles que pueden utilizar, a diferencia de otro tipo de celda combustible que requieren hidrógeno de alta pureza. Así, por ejemplo, puede usarse como combustible el CO a diferencia de las pilas de baja temperatura PEM. Es posible, además, el empleo directo de combustibles fósiles debido a las altas temperaturas de trabajo a través de la oxidación directa y cabe mencionar que, debido a las altas eficiencias, producen a menor cantidad de CO₂ que los motores convencionales. Al utilizar H₂ como combustible el único residuo producido es H₂O, por lo que no contribuyen a la contaminación ambiental. Este tipo de pilas utiliza como electrolito un óxido sólido, lo que evita problema derivados de la corrosión cuando el electrolito es un líquido.

Las SOFC, son dispositivos electroquímicos que constan de un electrolito sólido cerámico situado entre dos electrodos, ánodo y cátodo. El funcionamiento básico de una SOFC se muestra en la figura 2.1.

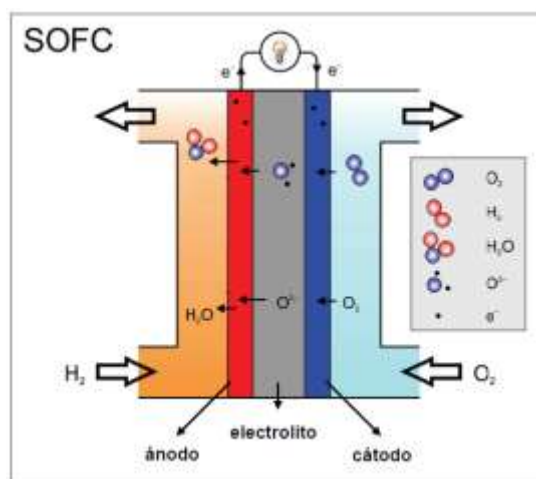
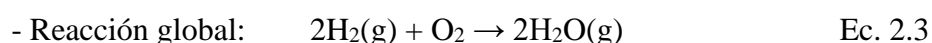
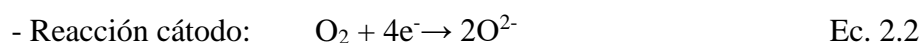
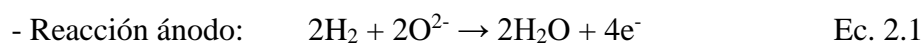


Figura 2.1. Esquema de funcionamiento de una SOFC en operación. Se señalan los componentes principales de la celda y las especies implicadas en su funcionamiento [37].

Como se observa en la figura anterior, en el cátodo el oxígeno (puro o proveniente del aire) caliente suministrado se disocia con el electrón transferido desde el ánodo a través de un circuito externo para generar iones de óxido (O^{2-}). En el electrolito el ion óxido (O^{2-}) que se genera en el cátodo, permea a través del electrolito de óxido sólido denso, como resultado de un gradiente en el potencial químico del oxígeno. Finalmente, en el ánodo los iones óxido (O^{2-}) reaccionan con el hidrógeno formando vapor de agua ($H_2O(g)$) y electrones como producto, siendo estos último conducidos externamente hasta el cátodo a través de un conductor electrónico. De esta forma, se cierra el circuito y se genera un flujo de electrones e iones (corriente directa).

Las reacciones que se producen en las pilas son las siguientes:



Como puede verse en las ecuaciones anteriores, los iones migratorios son aniones óxido. Las altas temperaturas de trabajo permiten el uso diferentes tipos de combustibles (hidrocarburos, CO y CO₂), como se discutió anteriormente. Por lo tanto, la tecnología SOFC no está tan restringida por la economía del hidrógeno y sus limitaciones asociadas (problemas de almacenamiento de hidrógeno), sino por las temperaturas de trabajo tan elevadas, lo que implica la búsqueda de materiales con las propiedades adecuadas para trabajar en dicho rango de temperatura [38,39].

2.2 Capacidad y Operación de las Celdas de Combustible.

A diferencia de los sistemas clásicos de generación de energía, en las celdas de combustible no es tan intuitivo visualizar el equilibrio energético dado por la energía suministrada al sistema y la obtenida (sumado a las pérdidas presentes). Esto se debe a que, entra en juego la energía potencial química de los compuestos utilizados en las reacciones.

Para poder definir el intercambio energético en las celdas de combustible, la energía libre de Gibbs toma un papel predominante. Esta se define como la energía disponible para realizar trabajo externo sin considerar el realizado por el producto del cambio de presión o volumen del sistema. En este caso, el trabajo externo implica el movimiento de electrones a través del circuito externo dado por la conexión entre los electrodos de la celda.

Es sabido que, a temperatura y presión constantes, un proceso espontáneo se desplaza hacia un estado en el cual la energía de Gibbs (ΔG) disminuye, luego este proceso puede tratarse de la formación de un compuesto a partir de sus elementos en condiciones estándar o STP (Standard Temperature and Pressure). Entonces, la energía de Gibbs que acompaña la formación del compuesto se denomina energía estándar de Gibbs de formación (ΔG_f). Para calcular el cambio de la energía estándar de Gibbs, de cualquier reacción o formación de un compuesto (ΔG_r), se deben sumar las energías de formación de todos los productos y restar la suma de las energías de Gibbs de formación de todos

los reactivos. Es decir:

$$\Delta G_f = \sum \Delta G_{f(\text{productos})} - \sum \Delta G_{f(\text{reactivos})} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Cabe destacar que estos valores se pueden trabajar en función de sus cantidades molares.

$$\Delta G_f = n \times \bar{g}_f \quad \text{Ec. 2.5}$$

Analizando la Ecuación (2.3) se obtiene que, para celdas basadas en combustible de hidrógeno, la energía de formación está dada por:

$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_{f\text{H}_2\text{O}} - \bar{g}_{f\text{H}_2} - \frac{1}{2} \bar{g}_{f\text{O}_2} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Este valor no es constante, pues depende tanto del estado como la temperatura de los componentes. Esto se aprecia en la Tabla 2.1

Tabla 2.1: Entalpía de Formación Molar para la Reacción (Ec. 2.3) [40]

Estado de H ₂ O producida	Temperatura (°C)	$\Delta \bar{g}_f$ (KJmol ⁻¹)
Liquido	25	-237,2
Liquido	80	-228,2
Gaseoso	80	-226,1
Gaseoso	100	-225,2
Gaseoso	200	-220,4
Gaseoso	400	-210,3
Gaseoso	600	-199,6
Gaseoso	800	-188,6
Gaseoso	1000	-177,4

Se observa que, en la medida que aumenta la temperatura de operación, la energía disponible disminuye. No obstante, para poder llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción se requiere operar en condiciones muy superiores a las del punto cero definidos en un principio. Cabe destacar que, si el sistema se considera ideal o perfectamente

reversible, toda la energía libre de Gibbs será convertida en energía eléctrica, dado que tal reacción implica el paso de electrones a través de un circuito externo de carga. Luego, el trabajo eléctrico (condiciones STP) asociado, es igual a la disminución en la energía de Gibbs [41], es decir:

$$W_{el} = -\Delta G_f \quad \text{Ec. 2.7}$$

Este trabajo eléctrico es el que se realiza al mover z electrones desde un electrodo, hasta otro. Y está asociado con la constante F de Faraday y el potencial E de la celda. Por lo tanto:

$$W_{el} = zFE \quad \text{Ec. 2.8}$$

Al sustituir la ecuación (2.8) en (2.7), se obtiene una relación entre el trabajo eléctrico realizado y la energía de Gibbs que acompaña la reacción. Entonces

$$zFE = -\Delta G_f \quad \text{Ec. 2.9}$$

De las deducciones hechas por Van't Hoff, se establece que para una reacción química de la forma:



El cambio en la energía de Gibbs por a moles de reactivo A que reaccionan con b moles del reactivo B , y que producen m moles de M [42], se puede expresar como:

$$\Delta G_f = \Delta G_f - RT \ln \left[\frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c} \right] \quad \text{Ec. 2.11}$$

Donde, a_A , a_B y a_C representan las actividades de los reactivos y del producto, respectivamente, R la constante universal de los gases y T la temperatura de la celda.

Por ejemplo, en el caso de una SOFC, que utiliza hidrógeno como combustible y considerando que los reactivos se encuentran en fase gaseosa, las actividades de a se pueden relacionar con presiones parciales [43]. Por lo tanto, el cambio de energía de Gibbs se puede denotar como:

$$\Delta G_f = \Delta G_f - RT \ln \left[\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right] \quad \text{Ec. 2.12}$$

En donde las p, representan las presiones parciales del combustible, oxidante y producto, respectivamente.

Finalmente, el potencial de la celda E, se obtiene al recomodar términos y sustituir la ecuación 2.8 en la ecuación 2.12. De esta forma de obtiene que:

$$E_{\text{Nernst}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right] \quad \text{Ec. 2.13}$$

En donde: E^0 representa al potencial de celda en condiciones STP. El cual, también es conocido como potencial estándar de electrodo. La ecuación (2.13) es conocida como Ecuación de Nernst y al potencial de celda, también se le denomina Potencial de Nernst.

A pesar de ello, el potencial real de las celdas de combustible, es inferior al valor teórico calculado mediante la ecuación de Nernst, esto es consecuencia de los diferentes procesos que conllevan pérdidas irreversibles. La implicancia de cada uno de estos procesos en una celda, se puede determinar a partir de las curvas I-V o curva de polarización (Figura 2.2), donde se observar cómo al demandar corriente a una celda de combustible su potencial se va haciendo cada vez más pequeño. Las pérdidas irreversibles de voltaje están asociadas a procesos de transporte de masa, adsorción, reacción química y transferencia de carga [44].

Las barreras energéticas asociadas a estos procesos reciben el nombre de polarización, y en los dispositivos electroquímicos podemos encontrar tres tipos:

- Polarización de activación: Relacionada con la energía de activación requerida para que tenga lugar la reacción electroquímica. Se encuentra directamente relacionada con la velocidad de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos. Es más potente a bajas demandas de corriente, siendo la responsable de la ligera caída inicial de voltaje.

- Polarización óhmica: Su valor viene determinado por la resistencia que ofrecen los componentes del sistema al paso de electrones en los electrodos y al paso de iones en el electrolito. Es proporcional a la demanda de corriente.
- Polarización por concentración: Viene dada por la barrera energética que establecen los gradientes de concentración que limitan el transporte de masa para que tenga lugar el proceso. Es más significativa a elevadas demandas generando una pronunciada caída final del voltaje.

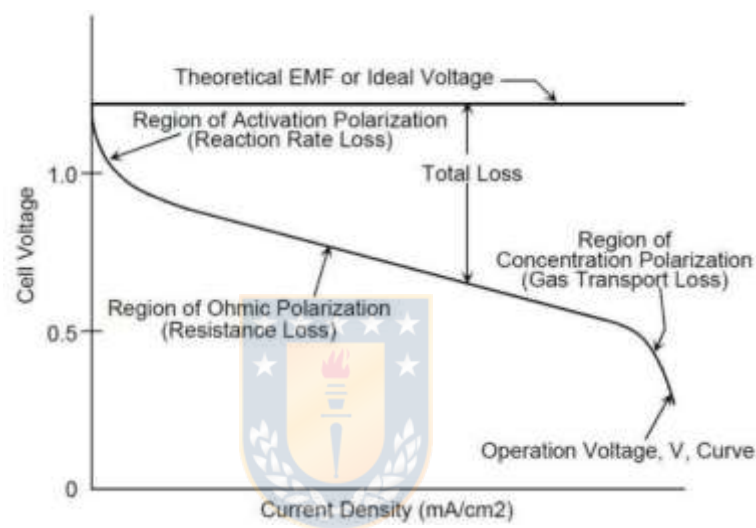


Figura 2.2. Pérdidas de una celda de combustible relacionadas con la intensidad. [46]

2.3 Temperatura intermedia SOFC

Normalmente, las SOFC tienen temperaturas de trabajo altas, entre 800 - 1000 °C con el fin de superar la baja conductividad iónica del electrolito. Por ejemplo, un electrolito muy empleado en celdas SOFC como el óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ) presenta altos valores de conductividad, pero a una temperatura de aproximadamente 1.000 °C [47]. Por tanto, debido al empleo de elevadas temperaturas existen requisitos importantes para los componentes utilizados en las pilas SOFC. Dentro de ellos, el alto punto de fusión, estabilidad estructural y una total compatibilidad entre los componentes

de la celda a altas temperaturas. Para aplicaciones a escala reducida, como pueden ser pequeños generadores eléctricos, las temperaturas de funcionamiento más bajas deseables son entre 500-800 °C [44]. Estos nuevos dispositivos, que operan entre 500-800 °C, se denominan IT-SOFC (por sus siglas en inglés, intermediate temperaturas SOFC), y posibilitan el empleo de materiales menos costosos [36].

La reducción de las temperaturas de trabajo disminuye los tiempos de puesta de encendido y apagado, reduce la corrosión de los componentes metálicos, mejora la durabilidad y permite una construcción más robusta [36,]. Es necesario reducir las temperaturas de trabajo, pero sin que el rendimiento de la celda se vea afectado. Para ello se puede reducir el espesor del electrolito, lo que reduciría las pérdidas óhmicas relacionadas con este componente. En general, es necesario la búsqueda de nuevos materiales y para nuestro estudio propusimos el uso de GDC como el recubrimiento electrolito, además, el material anódico y el catódico, ya que el rango de temperaturas de operación es menor. El material que se implementará para electrolito deberá presentar conductividad iónica apreciable en ese rango de temperaturas, lo cual puede lograrse usando óxido de cerio dopado con óxidos de otras tierras raras.

Los materiales típicos que se emplean en el ámbito de las IT-SOFC son GDC y SDC para el uso como electrolito, cermets de Ni/GDC o Ni/SDC para el ánodo, los cuales en esta investigación estudiaremos, y GDC, LSC o SSC (cobaltita de lantano estroncio y samario-estroncio, respectivamente) para su utilización en el cátodo [49].

2.4 Materiales para componentes de celdas de combustible tipo SOFC y Frontera de Triple Fase

2.4.1 Ánodo

La elección del material del ánodo es una consideración importante en la tecnología SOFC, esta depende de la microestructura del material que conlleva un rendimiento electroquímico basado en la fabricación de las celdas en condiciones óptimas.

Ya que, en el electrodo anódico es donde se produce la oxidación del combustible, existen varias características que se deben cumplir. Algunos requisitos son: altos valores de conductividad eléctrica, para que sea posible el transporte de electrones a través del circuito externo hasta el cátodo, alta conducción iónica para permitir la oxidación del hidrógeno con los iones O^{2-} que se transportan a través del electrolito hasta la superficie del ánodo, alta estabilidad química a bajas presiones parciales de oxígeno y con el resto de los componentes de celda, y elevada actividad catalítica en la reacción de oxidación de hidrógeno.

El ánodo debe tener un coeficiente de expansión térmica similar al del resto de componentes [50]. Luego de varias investigaciones científicas sobre los materiales anódicos para la SOFC, nos encontramos con el grupo del Pt o metales de transición como el Ni. Se ha comprobado que el Ni es un excelente catalizador en la oxidación del combustible, su principal problema son sus altos valores de coeficiente de expansión térmicos en comparación con los de los electrolitos sólidos más empleados. Algunos inconvenientes en el uso de este material, es que a altas temperaturas comienza a sinterizar y que evidentemente no presenta conductividad iónica. Sin embargo, en 1970 el científico Spacil [51] patentó el uso de ánodos cermet de Ni e YSZ. La utilización del cermet, como ánodo, resolvió en gran medida los problemas comentados anteriormente, pero persistía el problema de la oxidación del Ni y reducción durante los sucesivos ciclos redox. Unas de las alternativas al cermet de Ni-YSZ y que fueron utilizada en esta investigación, son GDC y SDC debido a que es activo catalíticamente para la oxidación del combustible.

Las investigaciones se están centrando en la mejora de la estabilidad redox con óxidos de elementos de transición. Estos materiales, son en su mayoría estructura perovskita o derivada de la perovskita. Entre ellos, tal vez los más estudiados, han sido materiales basado en $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ y $La_{1-x}A_xCr_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (A=Sr, Mg, Ca; M= Mn, Fe, Co, Ni) [52,53], junto con perovskitas dobles como $Sr_2MnMoO_{5+\delta}$ y $Sr_2NiMoO_{5+\delta}$ [54]. Estos materiales han mostrado un rendimiento prometedor y una excelente tolerancia a las redox, pero sólo a altas temperaturas ($T > 700$ °C).

2.4.2 Electrolito

El electrolito sólido, que se encuentra entre los dos electrodos. Es, principalmente, un material cerámico capaz de conducir iones. Puede ser, un medio portador de iones de óxido (O^{2-}) [55-62] desde el cátodo al ánodo, separando así las reacciones de oxidación y reducción. El electrolito, debe cumplir con las siguientes propiedades de materiales [63,64],

- I) El material debe poseer órdenes superiores de conductividades de iones de óxido. Para un espesor de 1–100 μm del electrolito sólido, es deseable una conductividad de 0.01–0.1 S/cm. Si el electrolito es un medio conductor bajo en iones de óxido, dará como resultado pérdidas óhmicas mayores, lo que significa propiedades conductoras no lineales.
- II) El electrolito debería ser un medio de baja conductividad electrónica, ya que un alto orden de conducción electrónica da como resultado una mayor pérdida de voltaje y fugas de O_2 sin generar una cantidad significativa de electricidad.
- III) La estabilidad térmica del material debe ser excelente para soportar el estrés térmico. Además, debe ser estable bajo el gradiente de potencial de oxígeno.
- IV) Las materias primas no deben ser costosas y el método de procesamiento también debe ser rentable.

Hay muchos materiales cerámicos que han sido diseñados para actuar como materiales electrolíticos eficientes. El zirconio, estabilizada con itria (YSZ), es el material más utilizado como electrolito sólido en SOFC [65, 66]. Otro material, el zirconio estabilizado con Scandia (ScSZ) tiene una mejor estabilidad junto con una mayor conductividad en comparación con YSZ [66, 67]. Sin embargo, los precios y la disponibilidad de Scandia son los principales factores que crean impedancias en el uso de este material de otro modo eficiente [66]. Otro material electrolítico, interesante, es Cerio dopado con Gadolinio u Óxido de Cerio Gadolinio (CGO) que muestra una mayor conductividad en comparación con YSZ o ScSZ específicamente a bajas temperaturas, lo que refleja un gran potencial

para su uso en SOFC (IT-SOFC) a temperatura intermedia [68] y será el que se utilizará en esta investigación.

Además, los óxidos de cerio dopados con GD o SM muestran un gran interés debido a su alta conductividad iónica a bajas temperaturas y una buena compatibilidad con la gran mayoría de electrodos. Su principal inconveniente es que a elevadas temperaturas se produce la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} provocando cierta conductividad electrónica y disminuyendo así la eficiencia de la celda.

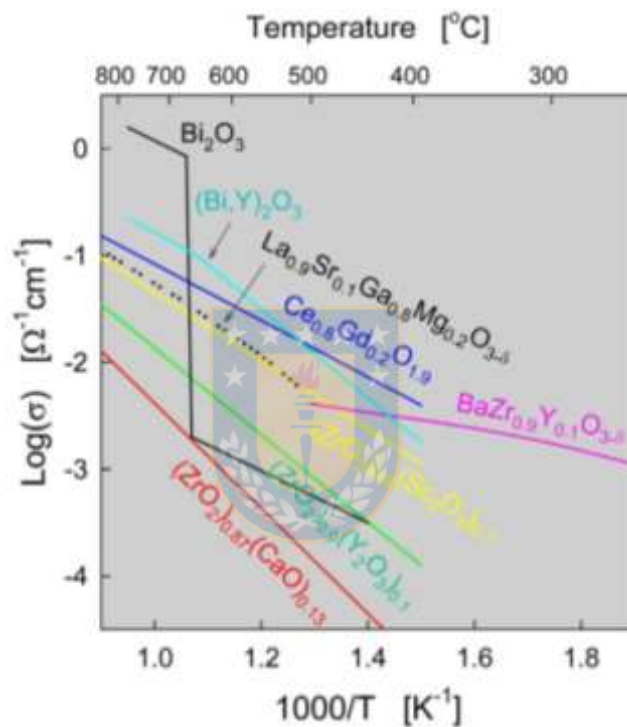


Figura 2.3. Valores de conductividad de los electrolitos más empleados [69].

Otro material electrolítico interesante, es el galato de lantano a base de perovskita (LaGaO_3) dopado con Sr en el sitio La y Mg en el sitio Ga ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) ($\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y$) O_3 que tiene alta conductividad iónica a bajas temperaturas de funcionamiento [69,70]. Algunos factores que limitan el uso de este material son la propiedad de evaporación del Ga a bajas presiones parciales de oxígeno, la estabilidad de fase, la estabilidad mecánica y la

incompatibilidad con el óxido de níquel (NiO) que generalmente se aplica como material anódico.

2.4.3 Cátodo

La importancia del cátodo consiste en activar la reducción electroquímica del oxígeno y permitir el transporte de aniones óxido hacia el electrolito y de electrones provenientes del ánodo, por lo que los materiales deben tener elevada conductividad electrónica ($\sigma > 100 \text{ S.cm}^{-1}$) y a ser posible, una adecuada conductividad iónica. Sin embargo, debido a las altas energías de activación en el proceso reacción de reducción de oxígeno (ORR), la resistencia de polarización catódica suele ser la contribución más importante en la resistencia total de la celda [50].

Los materiales que se empleen en cátodos tienen que ser estables en condiciones oxidantes a la temperatura de trabajo de estos dispositivos y estables químicamente tanto con el electrolito seleccionado como con el colector de corriente. Por otro lado, tanto la microestructura como la porosidad son factores que afectan de manera importante a los valores de la resistencia de polarización catódica. Por otro lado, para conseguir largos tiempo de operación, es necesario tener coeficientes de expansión térmicos similares entre todos los componentes de la celda.

Los cátodos necesitan temperaturas de trabajo lo suficientemente altas (800 - 1000 °C) para que la cinética de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) sea lo suficientemente rápida para evitar en lo posible pérdidas en la celda. Cuando la temperatura disminuye, las pérdidas por polarización aumentan debido a la disminución en la cinética en el proceso ORR. Este proceso implica la disociación de la molécula de O_2 , posterior reducción y la incorporación y transporte de los aniones óxido que se forman [71-74].

En los últimos años un gran número de investigaciones están centradas en la búsqueda de nuevos materiales para el uso en cátodos en celdas de combustible IT-SOFC [75,76]. Los materiales más empleados como cátodos presentan estructura Ruddlesden-Popper [77] y estructura perovskita. Este último, es uno de los más estudiados, debido a la baja

temperatura de funcionamiento, ya que, la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ presenta elevada conductividad eléctrica, alta actividad catalítica en el proceso de ORR, elevada estabilidad y compatibilidad con los electrolitos YSZ, LSGM y GDC [78]. La sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} provoca un aumento en la conductividad electrónica debido a la oxidación del Mn^{3+} a Mn^{4+} para mantener la electroneutralidad, pero son formación de vacantes aniónicas.

Como en el caso de materiales para ánodos, materiales con conductividad mixta son una buena alternativa para mejorar los procesos que tienen lugar en el cátodo. En materiales con estructura tipo perovskita (ABO_3), la sustitución en la posición A de un catión trivalente por un catión divalente puede originar la formación de vacantes aniónicas y por lo tanto conductividad iónica. Numerosos sistemas con diferentes cationes de formula general $\text{AA}''\text{BB}''\text{O}_{3-\delta}$ han sido estudiados a lo largo de los últimos años, algunos de ellos son $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ [79-81], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [82,83], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [82,84], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ [85,86].

En el caso del $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, que se trata de una cobaltita análoga al LSM, para contenidos bajos en Sr la compensación de carga se produce incrementando el estado de oxidación de Co, mientras que para valores de $x > 0.4$ se produce la formación de vacantes. En este último caso, tanto la conductividad iónica como la actividad catalítica aumentan con la sustitución de La por Sr, mejorando el rendimiento de la pila [87] y obteniéndose el valor más bajo de ASR ($0.023 \Omega\text{m}^2$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$) para la composición $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, utilizando como electrolito GDC [72].

Por su parte, la Perovskitas tipo lantano ferritas dopadas con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSF) han mostrado un buen rendimiento, respecto a la densidad de potencia y estabilidad a 750°C , además la reactividad con electrolitos del tipo YSZ y GDC es reducida y el coeficiente de expansión térmica es cercano al de los materiales de electrolitos mencionados[85,86], de igual forma, la sustitución con cobalto en el sitio B mejora las propiedades de la LSF original, donde el incremento en la conductividad iónica es

influenciado por la concentración de estroncio en el sitio A, mientras que la conductividad electrónica es más influenciada por la concentración de Fe y Co en el sitio B.

A temperaturas de operación bajas, cátodos basados en LSFC tienen mejor rendimiento que los basados en LSM, debido a la mayor área específica activa para la reducción de oxígeno que presenta este tipo de material [87]. Sin embargo, al igual que ocurre con el ánodo, se debe tener en cuenta la degradación (microestructural y eléctrica), producto de la Inter difusión catiónica, densificación localizada y formación de compuestos, debido a interacciones gas-sólido y sólido-sólido [88]. En el caso de utilizar electrolito del tipo GDC se puede eliminar el último inconveniente mencionado, ya que este material ha sido utilizado en trabajos anteriores para evitar la reacción entre las fases LSFC y YSZ [89-91].

2.4.4 TPB

El rendimiento electroquímico de una celda, está limitado por la polarización por activación óhmica y por concentración durante su operación, la cual hace que esta se vea disminuida. Una cinética de reacción lenta en el electrodo incrementa la polarización por activación, mientras que la resistencia eléctrica de los componentes induce la polarización óhmica, finalmente la polarización por concentración incrementa debido a la ineficiencia en el transporte másico en los electrodos.

Por lo tanto, el electrodo en una celda tipo SOFC no solo funciona como sitio para la oxidación/reducción electroquímica del combustible/oxígeno, sino también es necesario para la conducción de cargas iónicas desde y hacia el electrolito y de electrones desde los sitios de generación hasta el circuito externo y zonas de reacción [92]. En el electrodo la reacción electroquímica ocurre en la región que se conoce como frontera de triple fase (TPB, de sus siglas en inglés Triple Phase Boundary), donde el gas combustible/oxígeno), el conductor iónico y el catalizador se encuentran unidos uno al otro (Figura 2.4).

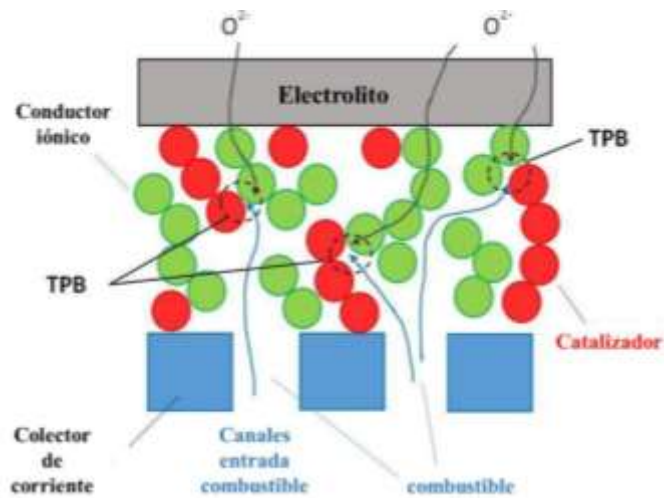


Figura 2.4. Frontera de Triple Fase en un electrodo [93]

Si no existe una adecuada microestructura, en el ánodo se genera una acumulación de gases de escape (producto) en la región electroquímicamente activa y se diluye la concentración de combustible, reduciendo de esta forma su rendimiento eléctrico, mientras que en el caso del cátodo se genera un déficit de gases (reactantes) en la región electroquímicamente activa, disminuyendo de esta forma la concentración de oxígeno. De ahí que, el mejor rendimiento se ve representado por un balance entre la porosidad abierta para la difusión del gas, una buena percolación en la red para la conductividad iónica y eléctrica y las propiedades catalíticas [94]

2.5 Clasificación de geometrías

Hasta el día de hoy, existen varias formas de clasificar los SOFC. Un enfoque se basa en la configuración de celda única, que está asociada con el componente que funciona como soporte estructural de la celda. Otra clasificación se realiza según la forma geométrica (por ejemplo, tubular o plana). Las características detalladas se discutirán a continuación.

2.5.1 Configuración de la celda

Las configuraciones de una celda unitaria SOFC se pueden clasificar en dos categorías principales: autosoporte y soporte externo. Para el tipo de autosoporte, uno de los

componentes de la celda (ánodo, cátodo y electrolito) proporciona la mayor resistencia mecánica. Mientras que, para el tipo de soporte externo, los dos electrodos y el electrolito se fabrican en capas delgadas y se sostienen mecánicamente con distintos componentes, como la interconexión o el sustrato poroso, como se ilustra en la Figura 2.5.

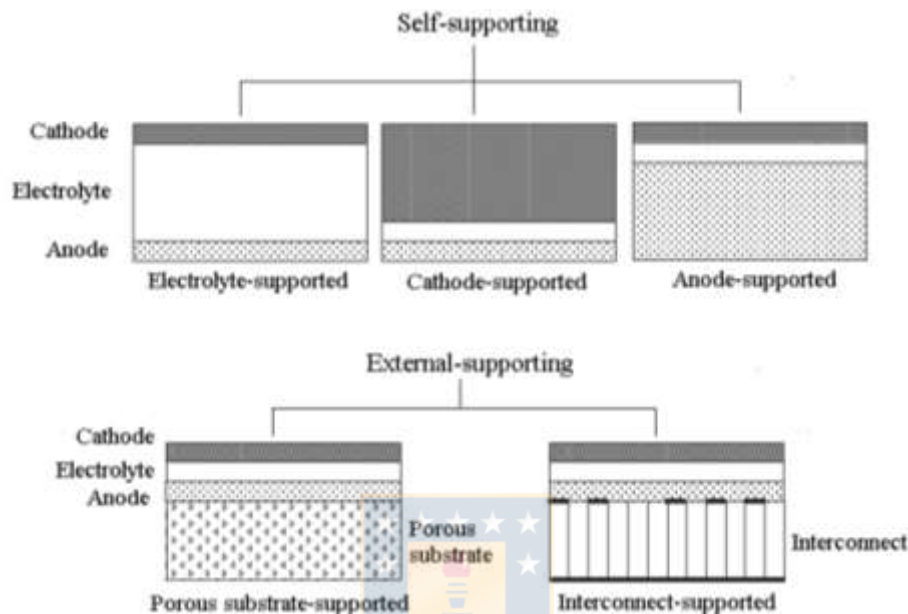


Figure 2.5: Ilustración de configuraciones de celda única [95]

El uso de SOFC con soporte anódico, como una opción adecuada para la generación de energía, tiene más ventajas en comparación con las SOFC con soporte, por el menor costo de fabricación, mayor resistencia mecánica y mayor densidad de energía, especialmente a temperaturas intermedias [96-100]. En las celdas SOFCs auto portadas sobre ánodo, el ánodo debe ser poroso y permeable al paso del gas de los reactantes, así como de los productos, sin embargo, no se puede descuidar los requerimientos mecánicos, que son tan importantes como los eléctricos, porque de lo contrario la celda podría sufrir daños y deteriorarse. Por lo tanto, el proceso de fabricación es crucial en el desarrollo de IT-SOFCs y los requisitos de porosidad del ánodo variarían dependiendo del grosor de los ánodos sinterizados alrededor de los 1400°C [101].

2.5.2 Tipos de diseño de pila

2.5.2.1 Planar

El diseño de la celda de SOFC depende de las propiedades eléctricas, físicas y electroquímicas de los componentes. Existen principalmente cuatro tipos de diseño de celda: diseño de series planas, tubulares, monolíticas y de celdas segmentadas. Las principales diferencias entre cada diseño están asociadas con la ruta de corriente, la configuración del flujo de gas, y la conexión eléctrica de celda a celda. La discusión detallada de sus características se realizará a continuación.

El diseño planar, ha recibido probablemente el mayor interés en las últimas dos décadas debido a su geometría simple y buena capacidad de fabricación. Una configuración de diseño plano esquemático se ilustra en la Figura 2.6.

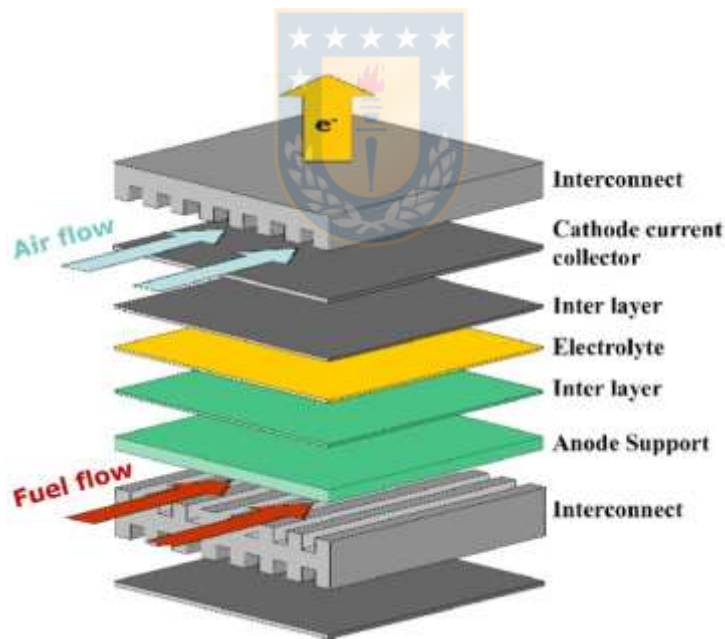


Figura 2.6 Los componentes típicos de una celda de combustible de óxido sólido plana [102].

La estructura plana, en la que los componentes de la celda se fabrican como placas planas con diferentes formas (rectangular o circular) y se conectan en serie eléctrica, es también el primer diseño que se ha probado en kilovatios-nivel [103].

Entre las diversas fabricaciones, se ha demostrado que las técnicas desarrolladas para fabricar SOFC planas como el prensado a presión y la fundición de cinta, proporcionan un mejor control del grosor del electrolito, que es uno de los factores clave que afectan el rendimiento de la célula. Se informa que un electrolito con menos de 10 μm de espesor podría reducir efectivamente las pérdidas óhmicas, mejorando así el voltaje de salida [103]. Con varias rutas de fabricación, como la deposición química de vapor (CVD), la deposición electroquímica de vapor (EVD) y el método sol-gel, el grosor podría controlarse dentro de un rango submicrónico.

Las principales limitaciones del diseño plano están asociadas con los sellos de gas de alta temperatura y los materiales de interconexión [104]. La distribución no uniforme de la tensión y los gradientes de temperatura, causados por la naturaleza inevitable de los sellos, pueden provocar el agrietamiento de la capa e imponer restricciones adicionales en la velocidad de calentamiento/enfriamiento, lo que resulta en tiempos de encendido / apagado indeseablemente largos.

2.5.2.2 Tubular

Por su parte para una celda tubular, los componentes de sellado se colocan comúnmente fuera de la zona de calentamiento (temperatura ambiente), por lo que se elimina el requisito de sellado a alta temperatura para aislar el combustible del oxidante y se extiende significativamente la gama de materiales disponibles.

Las celdas tubulares se pueden clasificar en dos tipos según su diámetro del tubo: el diseño sin sello convencional (diámetro > 15 mm) y el diseño micro-tubular (diámetro < 5 mm), este último es el fabricado en esta investigación.

Uno de los primeros diseños creados por Siemens Westinghouse (SW) Corporation, se ha investigado desde la década de 1960 y se comercializó en 1970.

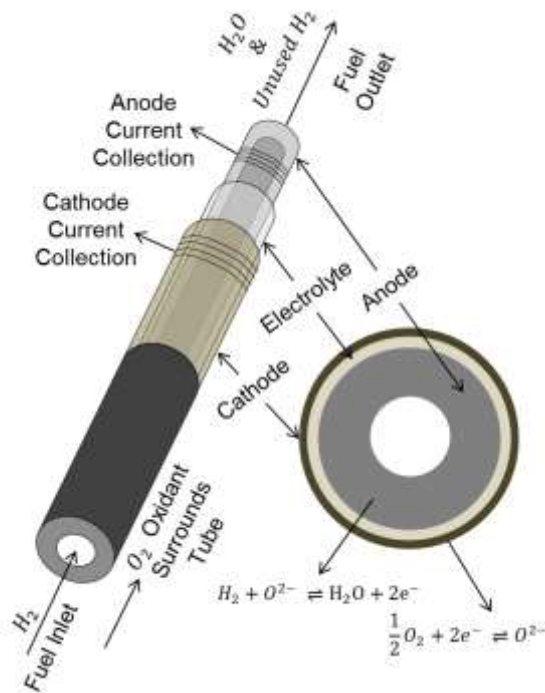


Figura 2.7 Los componentes típicos de una celda de combustible de óxido sólido tubular

[105]

Como se puede ver en la Figura 2.7, el flujo de hidrógeno atraviesa la vía interior mientras que el flujo de aire en la superficie exterior. A pesar de la mayor ventaja de un sellado fácil, el diseño tubular muestra algunos inconvenientes, como la densidad de potencia de área relativamente baja. Además, todo el proceso de fabricación requiere mucho tiempo y costos en comparación con la geometría plana. Estos inconvenientes, junto con el largo tiempo de arranque de 4-6 horas, sugieren que los SOFC tubulares de gran dimensión son principalmente adecuados para la generación de energía estacionaria y no tan atractivos en aplicaciones militares y de transporte [106, 107]. En contraste, el diseño micro-tubular exhibe ventajas que incluyen una mejora considerable en la densidad de potencia, un arranque rápido y un rendimiento de ciclismo adecuado. Por lo tanto, una cantidad cada vez mayor de trabajos se han concentrado en el desarrollo de SOFC micro-tubulares desde la década de 1990 [106].

2.6 Stack de las SOFC

En la literatura, solo se encuentran unos pocos conceptos de diseño para una SOFC. El diseño estándar es un conjunto de SOFC micro tubulares, con hidrógeno que fluye dentro de cada celda y aire que fluye por el exterior de la celda. La falta de diseños y de optimización de las matrices en la literatura se debe probablemente a dos razones: la primera es que los problemas asociados con las celdas individuales no han sido totalmente erradicados, por lo tanto, centrarán sus esfuerzos en celdas individuales; la segunda razón es que los grupos asociados con los socios industriales probablemente estarán protegiendo cuidadosamente sus diseños de SOFC, para mantener sus innovaciones ocultas ante sus competidores. Sin embargo, hay algunos diseños de reactores interesantes descritos tanto en la literatura como en patentes.

Para empezar, Sammes, 2005 [108] muestra un concepto para un stack de 40 celdas donde las celdas están conectadas junto con colectores de corriente en matrices planas. La característica principal de este diseño, es que estas filas únicas de celdas tubulares se pueden conectar eléctricamente en serie o en paralelo y se pueden conectar físicamente como partes de una pila más grande compuesta por estos módulos individuales. Se usa plata para soldar las celdas a los colectores de corriente y el proceso de soldadura se lleva a cabo dentro de un horno. La figura 2.8, ilustra un ejemplo del mecanismo de recogida y sellado de corriente para celdas conectadas en serie donde el terminal a la izquierda del conector de placa plana entra en contacto con el cátodo y el terminal a la derecha del ánodo proporcionando una conexión en serie que aumenta el voltaje.

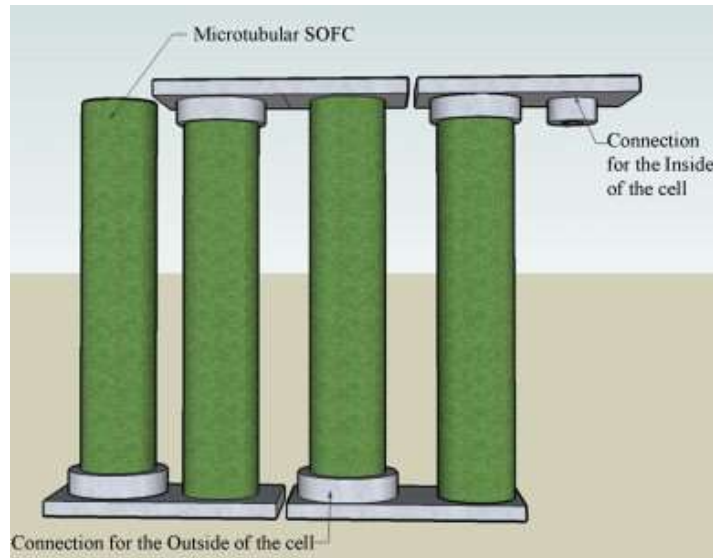


Figura 2.8 Representación de los colectores actuales y la configuración de la celda por Sammes et al. [109].

Funahashi [110] describe la fabricación de un paquete de micro tubular SOF (MT-SOFC) en forma de cubo que se puede ver en la Fig. 2.9. Los componentes del reactor se ensamblaron con éxito en un paquete de MT-SOFC en forma de cubo (3 cm x 3 cm x 3 cm), con 36 celdas tubulares de diámetro 2,0 mm cada una. En este tipo de diseño de celdas MT- SOFC, el cátodo consiste en bloques de matrices con varias ranuras que sostienen las MT-SOFC. Las matrices de cátodo se utilizan como colectores de corriente, la guía para la disposición de celdas y la ruta de flujo de oxidante. Este diseño original también es un ejemplo de una SOFC donde las celdas están conectadas en paralelo y recientemente en el grupo de Funahashi, 2008 [111] ha mostrado una técnica innovadora para conectar estas celdas en serie.

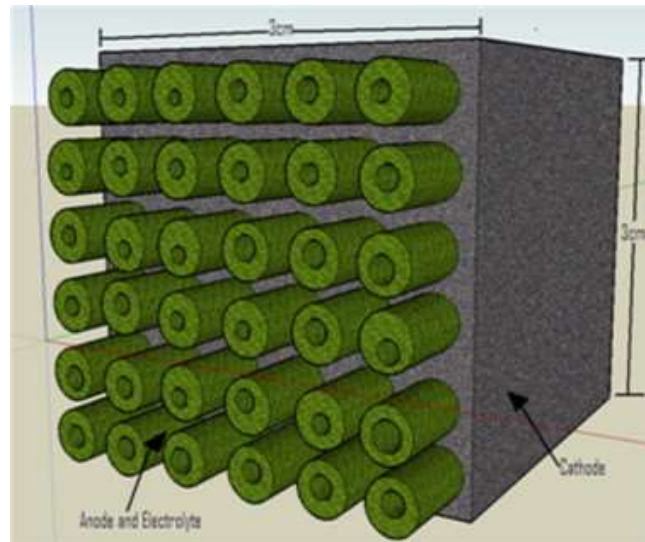


Figura 2.9 Ilustración de la estructura del cátodo SOFC en forma de cubo con tubos de ánodo de electrolito incrustados por Funahashi et al. [110]

Un cátodo de diseño de matriz como se ve en la 2.9 ha sido desarrollado con mucho éxito por un destacado grupo de investigación en Japón [112-114]. Estos diseños de matriz catódica son exclusivos del MT-SOFC, aunque para los diseños de planificador los diseños de matriz anódica y catódica son de interés. En este diseño, el cátodo tiene tres funciones principales; en primer lugar, para actuar como el colector de corriente, en segundo lugar, para ser una guía donde encaja el componente de electrolito/ánodo y, en tercer lugar, definen las rutas de flujo para el aire. Funahashi y col. [110] utilizó un cátodo LSCF de tamaño de partícula de 20 μm para permitir una resistencia sensible a la entrada de aire. También se descubrió que la temperatura de sinterización desempeña un papel clave en la porosidad y, por lo tanto, en la resistencia del flujo de aire de la matriz. El cambio de la temperatura de sinterización de 1300 ° C a 1500 ° C sin un formador de poros redujo el coeficiente de penetración de gas. Mori y col. [115] también utilizó un cátodo de 20 μm de tamaño de partícula y logró una porosidad del 75% en su matriz catódica.

El flujo de combustible al ánodo también es un área importante para optimizar en un diseño de reactor MT-SOFC. Actualmente, la mayoría de los grupos envían el

combustible a un extremo del ánodo de la celda micro-tubular y al otro extremo. Las conexiones eléctricas se realizan a través de cables alojados dentro del ánodo, mallas alojadas dentro o conexiones soldadas a áreas del ánodo no cubiertas por el electrolito. Recientemente Lee et al. [116] han demostrado su pila SOFC soportada por ánodo de 700 W para aplicaciones APU. Tiene un enfoque combinado, novedoso de suministrar el combustible y la conexión eléctrica utilizando el tubo de entrada conductor rojo y los cables naranjas como se ve en la Figura 2.10 . Sus celdas tienen 10 mm de diámetro y 160 mm de largo, que se encuentra en el extremo más grande de la escala MT-SOFC.

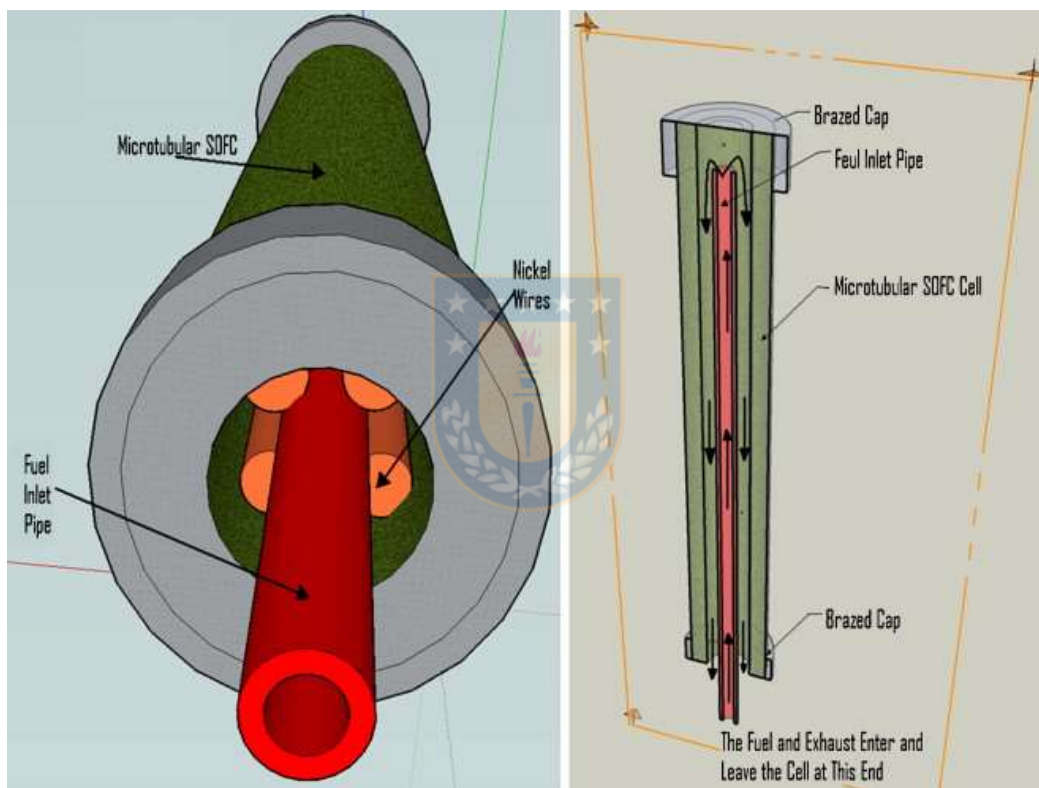


Figura 2.10. Ilustración del sistema de suministro de gas inventado por Lee et al. [116]

Una característica novedosa de este diseño es que la inclusión de una tubería metálica, alambres de níquel y una capa de fieltro de níquel dentro del ánodo deberían mejorar la eficiencia de utilización del combustible al reducir el volumen del canal de flujo de gas dentro del ánodo. Es importante destacar que, este sistema puede simplificar la entrada

de combustible y los colectores de escape, porque, tanto el combustible como el escape entran y salen de la celda en el mismo extremo. También, puede darse el caso de que la transferencia de calor desde el escape caliente al gas de entrada más frío en este sistema pueda mejorar la eficiencia general. Existe un aumento dramático en la potencia de salida de sus celdas de 0.24 a 0.54 W/cm² con una utilización de combustible del 45%. Las razones sugeridas para este aumento en el rendimiento se atribuyen a este nuevo sistema de suministro de combustible, una reducción en las pérdidas óhmicas y una reducción en la resistencia de contacto entre el ánodo y el colector de corriente.

Por otro lado, existen varios diseños destinados a explotar las ventajas de las geometrías planas y tubulares de SOFC mientras se reducen sus desventajas. Delta 8 o diseño triangular, es un ejemplo de dicha configuración y fue propuesta por Nagel et al. [117]. Este nuevo diseño implica una geometría tubular con una sección transversal triangular como se muestra en la figura 2.11. Los autores encontraron que esta geometría tenía propiedades de sellado similares a las SOFC tubulares, mientras que, al mismo tiempo, la ruta actual es corta en comparación con las SOFC planas.



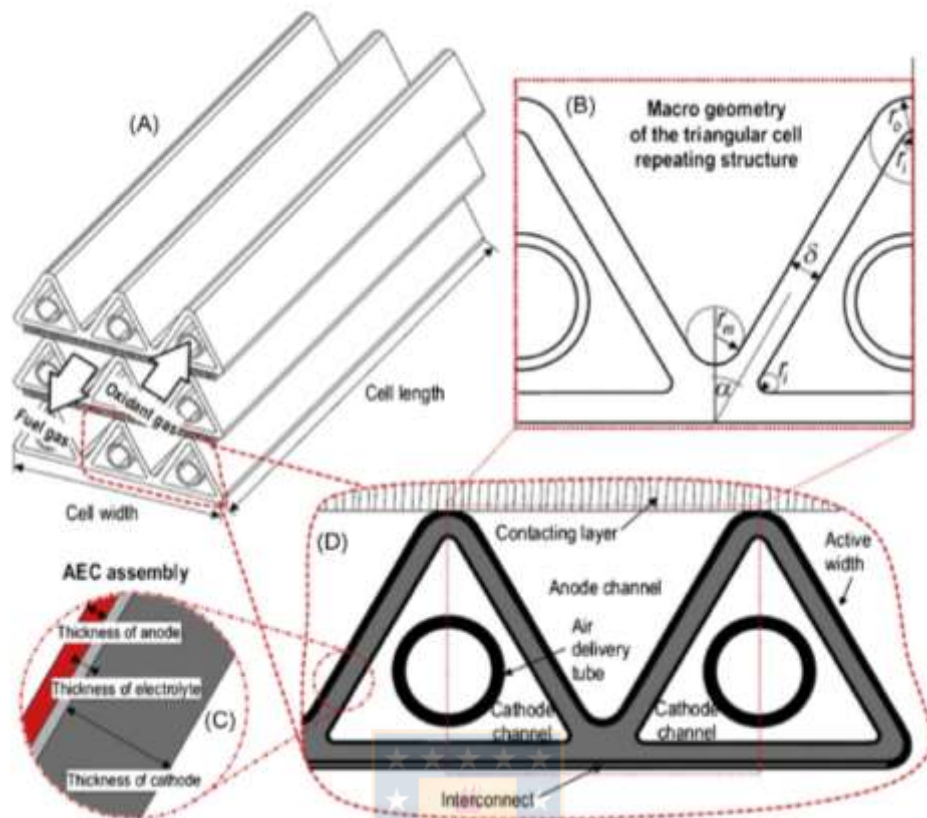


Figura 2.11. Vista esquemática de un delta 8 o SOFC triangular [117].

El enfoque de las discusiones anteriores fueron las geometrías de las celdas. Para diseñar una celda SOFC, es importante tener en cuenta que se debe considerar una longitud de expansión libre para la expansión y contracción de las celdas adyacentes debido a los gradientes de alta temperatura que ocurren con frecuencia durante las operaciones de arranque y apagado [117].

Capítulo 3: Metodología

En esta investigación se fabricó un prototipo de celdas tipo SOFC micro-tubular para temperaturas intermedias entre 500 y 600°C, auto soportada sobre ánodo, basados en cermet para sus electrodos obtenidos mediante el método de solución combustión con citrato en un solo paso.

Para el desarrollo de este prototipo, lo primero que se llevó a cabo fue la síntesis de los polvos cerámicos y su posterior caracterización. Se estudió las diferentes características mecánicas y eléctricas de los ánodos NiO-GDC y NiO-SDC. Luego la fabricación de la celda unitaria.

3.1 Metodología para estudio de las características mecánicas y eléctricas de los materiales anódicos.

Para obtener las pastillas de los materiales anódicos, se utilizaron los reactivos de las tablas 3.1 y 3.2. Para la síntesis de los polvos, se realizó el método solución combustión, que es un método de bajo costo para la producción de materiales a nivel industrial. Es un proceso versátil, simple y rápido, que permite la síntesis de una variedad de materiales de tamaño nanométrico [118-120].

Tabla 3.1: Reactivos para la síntesis de polvo NiO-GDC.

Compuesto	Fórmula	Pureza	Distribuidor
Nitrato de Ce Hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.0%	Sigma Aldrich
Nitrato de Gd Hexahidratado	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.9%	Sigma Aldrich
Nitrato de Ni hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99.9%	Sigma Aldrich
Ácido Cítrico (combustible)	$C_6H_8O_7$	>99.5%	Sigma Aldrich

Tabla 3.2: Reactivos para la síntesis de polvo NiO-SDC.

Compuesto	Fórmula	Pureza	Distribuidor
Nitrato de Ce Hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.0%	Sigma Aldrich
Nitrato de Sm Hexahidratado	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Sigma Aldrich
Nitrato de Ni hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Sigma Aldrich
Ácido Cítrico (combustible)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	>99.5%	Sigma Aldrich

Los procedimientos experimentales que se llevaron a cabo fueron los siguientes (ver figura 3.1):

1. Se masaron por separado las sales metálicas correspondientes a nitratos de iones metálicos necesarios y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y se disolvieron en 125 ml de agua bidestilada y agitados por 30 minutos a 500 rpm, en un agitador magnético, hasta formar una disolución completamente homogénea.
2. La disolución homogénea se transfirió a un crisol de alúmina y se colocó dentro de un horno (Nabertherm, LT 40/12) precalentado a 500°C por 10 minutos hasta completar la reacción de combustión. Como resultado de la reacción de combustión, se obtuvo un sólido espumoso poroso de color gris.
3. La espuma cerámica que se obtuvo del proceso de combustión se llevó a un proceso de molienda suave en mortero ágata para formar el polvo cerámico.
4. Finalmente, los polvos se calcinaron dentro de un horno (Nabertherm, HT 16/16) en atmosfera ambiente por 2 horas. Con la finalidad de obtener polvos cerámicos cristalinos.



Figura 3.1 Síntesis de polvos cerámicos por solución combustión. a) NiO, b) GDC.

Al tener los polvos calcinados, se fabricaron las pastillas para el análisis de las propiedades eléctricas y mecánicas. Para este paso se utilizó una prensa uniaxial y una matriz, para dar forma y compactación a las muestras.



Figura 3.2 Matriz para formar pastillas y prensa uniaxial.

Las pastillas tuvieron distintos tamaños (diámetro y espesor), cada una con una finalidad especial. La de mayor volumen para ensayos de dureza y tenacidad, mientras que las otras

son para análisis de morfología y de conductividad eléctrica. Se realizó triplicado de cada muestra.

Las pastillas fueron sinterizadas en un horno, marca Nabertherm, por un tiempo de 5 horas a una temperatura de 1450°C , con la finalidad de obtener una superficie sin imperfecciones al momento de realizar los ensayos. Luego, se procedió a desbastarlas con papeles de carburo de silicio de diferentes tamaños de grano (800, 1200 y 2400).

Cada vez que se cambió el papel abrasivo, se debía obtener una superficie plana, uniforme y con rayas en una misma dirección, con la finalidad de asegurar que las rayas de mayor profundidad del desbaste anterior habían sido eliminadas. Para finalizar se realizó un pulido con paños especiales, los cuales se humedecen con pasta de diamante de $5\ \mu\text{m}$, con la finalidad de eliminar todas las rayas producidas en procesos anteriores, por lo tanto, la pastilla queda como un espejo.



Figura 3.3. Pastillas de NiO-GDC

Se determinaron las propiedades eléctricas de la pastilla de NiO-GDC, midiendo las curvas I-V, mediante el método de 2 puntas. El esquema que define los parámetros necesarios para determinar la resistividad del material como se muestra en la figura 3.4.

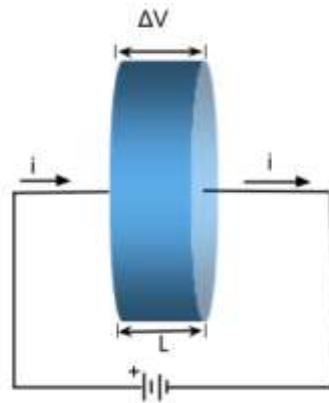


Figura 3.4. Esquema de parámetros importantes en una medición I-V a 2 puntas.

La conductividad eléctrica (σ) en sólidos es un proceso de transporte activado térmicamente en la mayoría de los casos. La conductividad de los aisladores y semiconductores aumenta particularmente con el aumento de la temperatura (T) [121], siendo el orden de magnitud del cambio dependiente principalmente de la estructura de la banda electrónica del material. Los materiales cerámicos, como los presentados en este trabajo (NiO-GDC y NiO-SDC), suelen presentar este tipo de comportamiento [122-129]. En estos casos, el comportamiento de $\sigma(T)$ se puede modelar, generalmente, mediante la bien aceptada relación de Arrhenius [125,126]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (3.1) \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde σ_0 es un factor pre-exponencial y es específico para cada material. E_a y k_B son la energía de activación para la conducción iónica y la constante de Boltzmann, respectivamente. Para efectos prácticos, $k_B \cong 8.6 \times 10^{-5}$ [eV / K] se considerará para los cálculos.

Por último, los ensayos de dureza y resistencia a la fractura de las pastillas, son muy relevantes en este tipo de celdas combustibles, ya que el ánodo debe tener una dureza y tenacidad óptima para ser el electrodo de soporte de la SOFC.

Durante las mediciones estandarizadas de dureza Vickers (H_V) se hizo penetrar un indentador de diamante en forma de pirámide de cuatro caras (ver figura 3.5) con un ángulo determinado en el vértice. La magnitud de H_V es también un esfuerzo convencional medio en la zona de contacto del indentador, el cual muestra y suele caracterizar la resistencia del material a la deformación plástica considerable. En la práctica se usa la siguiente ecuación:

$$H_V = 1.8544 \frac{F}{a^2} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde H_V está en [Gpa], F es la fuerza que uno le asigna al indentador. Las pruebas se llevaron a cabo variando F de 1 a 20 [N]. Las muestras también se sometieron a mediciones de tenacidad a la fractura por indentación a una F que variaba de 1 a 20 [N]. La tenacidad a la fractura es una medida de la resistencia al agrietamiento y al daño que ofrece el material frente a la tensión mecánica. Por lo tanto, se midieron las longitudes diagonales de las imágenes donde la muestra tenía daño y se calculó la tenacidad a la fractura mediante la siguiente expresión:

$$K_{IC} = 0.16H_V a^2 c^{-3/2} \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde K_{IC} es la tenacidad a la fractura en [$\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$], a y c son las longitudes de la diagonal y la grieta generada a partir de la muesca [130]

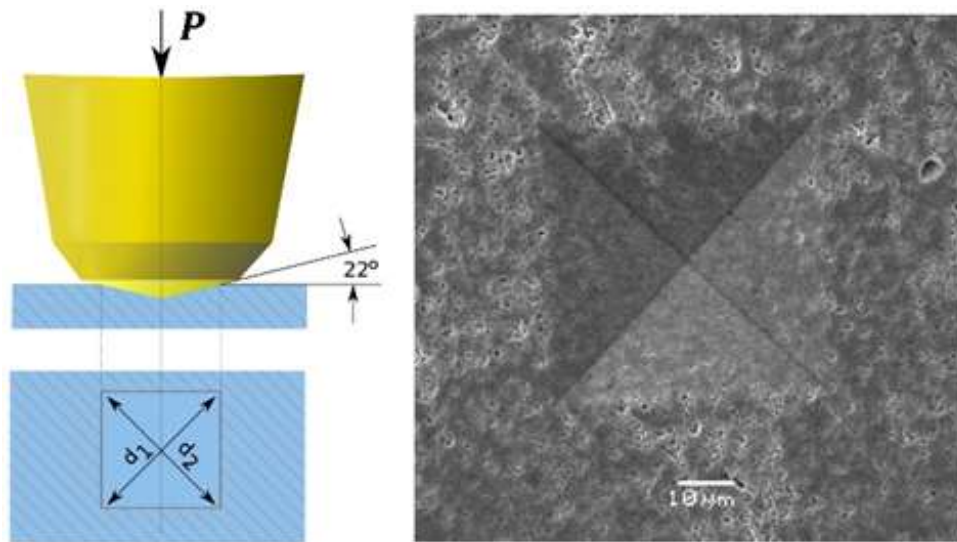


Figura 3.5 Indentador piramidal y microestructura de la muestra NiO-SDC después de la indentación

Para estudiar las estructuras cristalinas de los polvos de NiO-GDC y NiO-SDC, se empleó la técnica de Difracción de rayos X. Para la medición, se utilizó un difractómetro de rayos X marca BRUKER, modelo D4 ENDEAVOR, a un voltaje de 40kV y una corriente de 20mA, con una fuente de rayos X de cobre $K\alpha$ de longitud de onda 0.1542nm.

En la práctica, cuando los rayos X son dispersados por una red cristalina, se observan picos de intensidad dispersada, que corresponden a las siguientes condiciones: el ángulo de incidencia es igual al ángulo de dispersión y la diferencia de longitud de trayectorias es igual a un número entero de longitudes de onda. La condición de máxima intensidad contenida en la ley de Bragg (ecuación 3.3), nos permite calcular detalles sobre la estructura cristalina.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde n es un entero, λ corresponde a la longitud de onda de los rayos X emitidos desde la fuente de $\text{Cu } K\alpha$ y d_{hkl} corresponde a la distancia interplanar asociada a los planos (hkl).

Los peaks en los patrones de difracción se ajustaron a funciones Pseudo-Voigt para obtener las posiciones 2θ y el ancho del peak en la mitad de su intensidad máxima (FWHM). Estos parámetros son necesarios para el cálculo del tamaño promedio de cristalita y coeficiente de deformación mediante el modelo de Scherrer [131].

Aplicando el modelo de Scherrer los tamaños promedio de cristalitos (d_{hkl}) de las muestras se estimaron utilizando los diferentes anchos de picos asociados a (hkl) ($W_{hkl}(2\theta)$) de la siguiente manera:

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{W_{hkl}(2\theta)\cos(\theta)} \quad \text{Ec. 3.5}$$

donde K es la constante de Scherrer, que puede variar entre 0,62 y 2,08 dependiendo de la forma del cristalito, y λ ($\sim 0,154$ [nm]) es la longitud de onda de rayos X utilizada para los experimentos de DRX. En la práctica, $W_{hkl}(2\theta)$ tiene contribuciones intrínsecas de la configuración instrumental y de la muestra.

3.2 Metodología para fabricación de la celda microtubular SOFC.

3.2.1 Proceso de elaboración de una pasta cerámica basada en NiO-GDC.

Se desarrolló una formulación y un proceso para elaborar una pasta cerámica basada en n-octanol y su aplicación en el proceso de producción de ánodos tubulares por extrusión por pistón, para su posterior uso en el desarrollo de celdas de combustible de óxido sólido mini-tubular soportadas sobre ánodo. La formulación de la pasta cerámica está compuesta por 2 fases:

- a. una fase líquida aglutinante “Binder”.
- b. una fase sólida.

La fase líquida comprende al menos los componentes señalados en la Tabla 3.4. Por otro lado, la fase sólida está compuesta por una parte inorgánica nano-estructurada entre 70% en masa y un agente formador de poro entre 30% en masa. La parte inorgánica comprende óxido de níquel (NiO) 65 % en masa y óxido de cerio dopado con gadolinio (GDC) en la

proporción restante 35 % en masa. Este polvo nano-estructurado de óxidos metálicos corresponde al componente activo del ánodo. Por otra parte, el agente formador corresponde a α -celulosa.

Tabla 3.3 Formulación de fase líquida para pasta cerámica. Fuente: Elaboración propia

Sustancia	Función
1-octanol	disolvente
N,N-dimetilformamida	disolvente
Dioctil phtalato	plastificante
Ácido esteárico	surfactante
Etilcelulosa	aglutinante

El proceso para elaborar dicha pasta cerámica comprende las siguientes etapas:

- a. Síntesis de los componentes cerámicos: la parte inorgánica nano-estructurada NiO-GDC en proporción 65: 35 % masa, constituido por óxido de níquel (NiO) y óxido de cerio dopado con gadolinio (GDC), se produce mediante el método de combustión nitrato-combustible utilizando como reactivos, sales tipo nitratos metálicos. Específicamente, se utiliza nitrato hexahidratado de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato hexahidratado de cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y nitrato hexahidratado de gadolinio $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y como combustible se utiliza ácido cítrico anhidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y se disuelven en agua bidestilada en relación 1:2 (agua bidestilada/sólidos). Posteriormente, la disolución semi-gelatinosa resultante, se somete a combustión dentro de un horno pre-calentado a 500°C durante 10 minutos. Luego, el sólido espumoso obtenido al final de la reacción de combustión, se pulveriza y se lleva a calcinación en un horno a 600°C durante 2 horas.
- b. Preparación de fase líquida: en un reactor provisto de un sistema de agitación y termostato, se mezclan con agitación constante entre 1200 rpm y a una temperatura entre 70°C en las proporciones indicadas en la formulación: 1-octanol, N, N-dimetilformamida, dioctil phtalato y ácido esteárico. Cuando la mezcla se encuentre

- homogénea, se adiciona etilcelulosa. Es necesario e importante para una buena homogenización que la adición de estos se realice en el orden indicado anteriormente.
- c. Preparación y mezclado de la fase sólida: se mezcla el polvo cerámico NiO-GDC obtenido en la etapa (a) con α -celulosa en un recipiente, en la proporción deseada de acuerdo a las cualidades de porosidad y resistencia mecánica que se deseen obtener. Luego, la mezcla sólida se coloca en un molino de bolas y se le agrega la cantidad de etanol suficiente para garantizar un óptimo mezclado. El recipiente es sellado y se deja en el molino de bolas a 200 rpm durante 24 horas. Posteriormente, la mezcla es filtrada y el filtrado se lleva a calentamiento a una temperatura entre 150°C en un sistema provisto de agitación y termostato para eliminar el exceso de etanol.
 - d. Mezclado de fase líquida y fase sólida: en un recipiente con agitación constante se adiciona la fase sólida obtenida en la etapa (c) y luego se adiciona la fase líquida en la proporción necesaria para preparar la pasta cerámica, hasta que la fase líquida se mezcle completamente con la fase sólida. Posteriormente, la mezcla se lleva a un mezclado de alto corte a temperatura ambiente y a 50 rpm utilizando un equipo Prep-Mixer® (marca Brabender®) durante 15 minutos, para mejorar el proceso de mezclado y generar una pasta cerámica final con buena homogeneidad. En la Figura 1 se pueden apreciar diferentes fases de la preparación de la mezcla, donde (A) corresponde a la evaporación de solvente en producción de fase sólida; (B) al mezclado de fase sólida y fase líquida; y (C) al mezclado de alto corte.

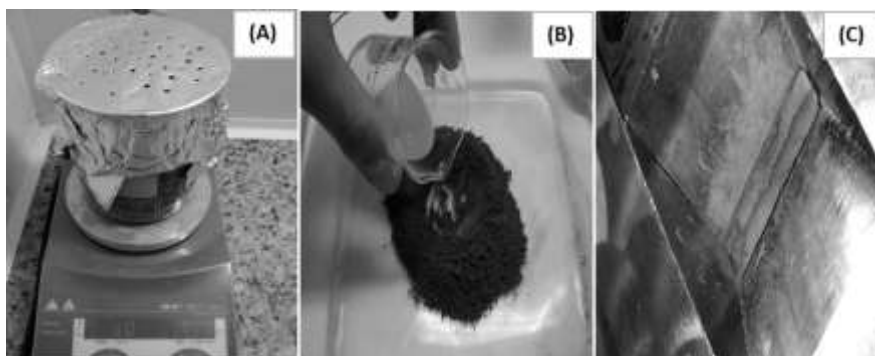


Figura 3.6. Proceso de fabricación de pasta cerámica. a) Proceso de mezclado de polvo cerámico y formador de poro, b) Unión de fase líquida y sólida, c) Proceso de mezclado de alto corte. Fuente: Elaboración propia.

3.2.2 Extrusión de tubos y obtención de ánodo de NiO-GDC.

La pasta cerámica obtenida, se utiliza para la elaboración de ánodos tubulares a través de un proceso de conformado por extrusión: la extrusión se lleva a cabo introduciendo en un volumen predefinido de pasta cerámica y manteniendo constante la velocidad del pistón.

El tubo se recibió en una ranura semicilíndrica de un molde de teflón, que luego se cortaron consecutivamente cada 20 cm de longitud, después de detener y reiniciar la extrusión en cada corte. Los tubos extruidos y cortados se llevan a un proceso de secado entre 40°C en atmósfera de aire, durante al menos 4 días sobre el molde. Para luego ser cortados transversalmente a la medida que se desea realizar el soporte anódico ánodo minitubulares en “verde” Figura 2 se puede observar en (A) la textura de la pasta tipo plastilina y en (B) se apreciar el proceso de extrusión de los tubos.

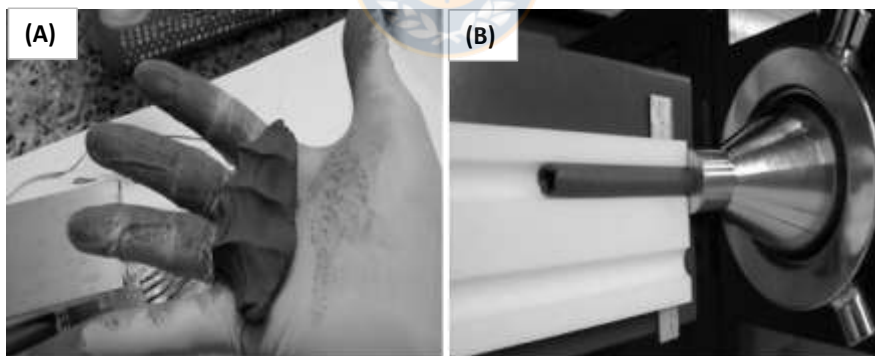


Figura 3.7. a) Pasta cerámica. b) Microtubos en verde.

3.2.3 Recubrimiento cerámico de GDC y LSFC-GDC y tratamiento térmico

Para preparar el Slurry del electrolito de GDC de alta densidad y del electrodo compuesto LSCF-GDC como cátodo poroso, serán necesarios los siguientes aditivos:

Tabla 3.4 Aditivos para la preparación del Slurry.

Nombre	Abreviatura	Función	Distribuidor
Alcohol poli-vinílico	PVA	Ligante	Sigma Aldrich
Polietilenglicol	PEG	Plastificante	Sigma Aldrich
Glicerol		Plastificante	Sigma Aldrich
1-octanol	Octanol	Surfactante	Sigma Aldrich
2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol etoxilato	TDE	Anti espumante	Sigma Aldrich
Acido poli-acrílico	PAA	Dispersante	Sigma Aldrich

Se utilizó como material base el electrolito de GDC y el electrodo LSFC-GDC. La preparación del Slurry se dividió en 2 etapas, las cuales se describen a continuación:

Primera etapa: preparación del agua pH 10, en un vaso precipitado se vierte agua destilada para luego adicionar unas gotas de hidróxido de amonio concentrado hasta lograr un pH 10.

Segunda etapa: La preparación de cada Slurry, se realizó introduciendo los aditivos respectivos indicados en la tabla 3.5 (solo varia los polvos a utilizar), en un recipiente cilíndrico de plástico con tapa rosca, comenzando con aquellos de consistencia líquida, los cuales son: PEG, glicerol, octanol, TDE y PVA. Luego de adicionar todos los aditivos líquidos, se introducen las bolas de circonia en una proporción de bolas versus peso total de aditivos 20:1. Se monta el embudo sobre el frasco para introducir el polvo base correspondiente (electrolito o cátodo) y se cierra herméticamente. Se monta el frasco sobre los rodillos giratorios del molino a 200rpm durante 12 horas. Las proporciones utilizadas de los anteriores componentes se optimizaron para garantizar que la viscosidad de la suspensión cerámica disminuya lo suficiente, parecida a la viscosidad del agua líquida para que no genere problemas en el sistema de recubrimiento por spray.

Tabla 3.5 Formulación de suspensión cerámica GDC. Fuente: Elaboración propia

Sustancia	% masa
Polvo Cerámico GDC	34.7
Agua pH 10	34.7
Solución PVA	22.1
PEG	3.2
Glicerol	3.2
1-Octanol	0.2
TDE	0.1
PAA	1.74

En esta investigación, hemos optimizado los parámetros de preparación del método spray coating. Esta técnica es de bajo costo en comparación con otras técnicas de recubrimiento más sofisticadas. La técnica consiste básicamente en atomizar el slurry sobre la superficie externa del tubo, utilizando para ello un aerógrafo. Este instrumento, se utilizó con una fina aguja de 0.5 mm de diámetro, un inyector que mezcla el aire con el slurry y un recipiente para esta última, junto con una manguera que conecta el aerógrafo con el suministro de aire a 50 psi. Para controlar el espesor de la capa aplicada y alcanzar la mayor uniformidad posible, se mantuvieron en rotación axial los tubos (a 200 rpm, aprox.) y se colocó el aerógrafo a una distancia de 10 cm de la celda, con un movimiento suave de izquierda a derecha con el objetivo de recubrir toda el área.

Dicho desplazamiento se hizo en forma continua, hasta que el tubo con slurry tomaba un “brillo” a luz. Luego, con los tubos pintados se procedía a secar la capa de slurry con aire tibio generado por un secador. Sobre esta primera capa, se aplicaron otras adicionales repitiendo el procedimiento anterior las veces que se estimó conveniente entre 2, 4,6,8,10 y 12 ciclos de recubrimiento electrolítico.

La temperatura para ejecutar el recubrimiento no fue un problema ya que en este método no es necesario un control para la aplicación, todo el proceso es a temperatura ambiente. Finalmente, los tubos recubiertos con slurry fueron secados en un horno a 45°C durante 12 horas. Este pintado, se debió hacer ágilmente pues el slurry se seca con rápido y produce estancamiento en la boquilla del aerógrafo, lo que implicaba el desarme de este spray para sacar la pintura pegada por dentro.

Posteriormente, los ánodos micro-tubulares recubiertos fueron sinterizados a 1450°C por 12 horas, garantizando una buena adherencia y una capa densa de electrolito (> 95%). Posteriormente a las semiceldas sinterizadas, se les realizó un proceso de recubrimiento con cátodo LSFC-CGO de la misma forma que se depositó la capa de electrolito. Finalmente, los tubos fueron nuevamente llevados a un proceso de sinterización a 1200°C por 6 horas garantizando una buena adherencia de la capa de cátodo sobre el electrolito.

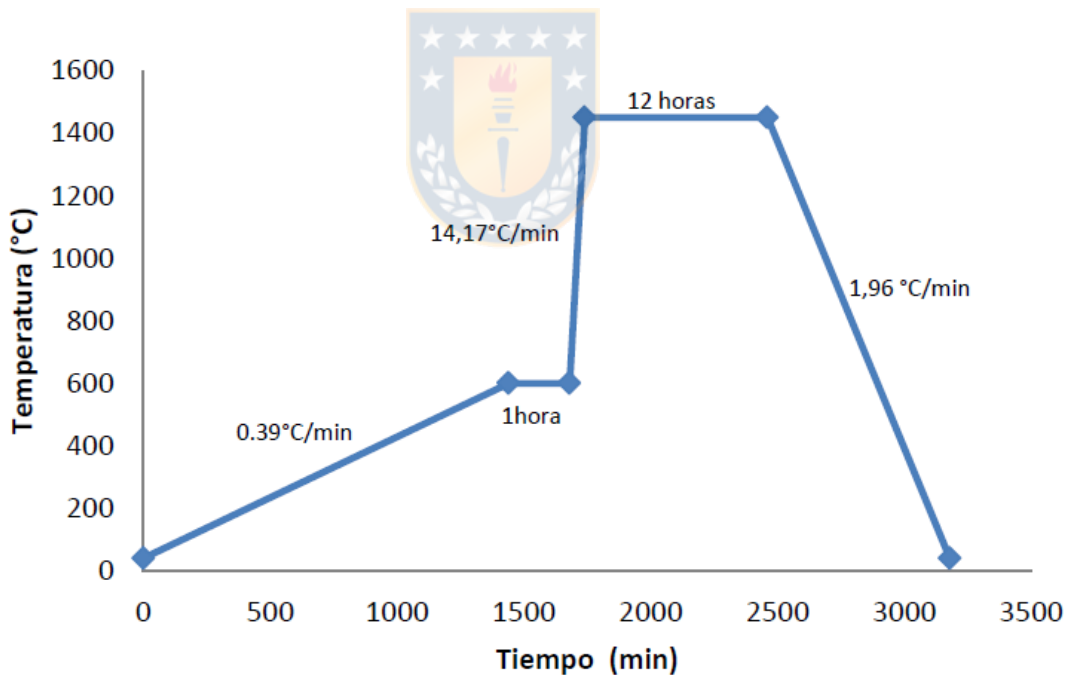


Figura 3.8. Perfil de calentamiento para la co-sinterización del soporte tubular NiO-GDC y el electrolito GDC.

3.2.4 Preparación de una suspensión cerámica de cátodo LSFC-GDC y proceso de recubrimiento y sinterización.

Luego de tener fabricada la semicelda ánodo-electrolito NiO-GDC/GDC, se realizó la última capa cerámica correspondiente al cátodo de la celda. Esta capa a diferencia del electrolito, debe ser porosa, lo cual simplifica el proceso de sinterización a menor temperatura, pero igual debe ser mecánicamente estable para que se pueda mantener en la celda y no sufra delaminación. Por lo tanto, se debe encontrar una temperatura óptima que permita mejor adherencia con la capa de electrolito.

Para el desarrollo del dispositivo se utilizó como electrodo óxido de lantano-hierro dopado con estroncio-cobalto, mezclado con óxido de cerio dopado con gadolinio en proporción 50:50 % moles $[La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3]_{0.5}[Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}]_{0.5}$ conocido como LSFC-GDC. El proceso de formulación de la suspensión cerámica y el recubrimiento en la planificación inicial contemplaba la utilización de la técnica Dip coating (recubrimiento por inmersión). Sin embargo, debido a los resultados obtenidos mediante su aplicación en el recubrimiento del electrolito, se decidió directamente continuar con las nuevas técnicas utilizadas para el recubrimiento con electrolito, es decir, recubrimiento por “spray coating”.

Se desarrolló una formulación y un proceso para el recubrimiento de semiceldas mini-tubulares ánodo/electrolito por el método “spray coating” con una suspensión cerámica de cátodo $[La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3]_{0.5}[Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}]_{0.5}$.

La formulación de la suspensión cerámica de cátodo para recubrimiento Spray coating está compuesta por: una fase sólida cerámica formada por óxido de lantano-hierro dopado con estroncio-cobalto, mezclado con óxido de cerio dopado con gadolinio en proporción 50:50 % moles $[La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3]_{0.5}[Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}]_{0.5}$ conocido como LSFC-GDC en una proporción 35.3 % en masa, correspondiente al componente activo del cátodo, mezclado con los diferentes aditivos señalados en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Formulación de suspensión cerámica LSFC-GDC. Fuente: Elaboración propia

Sustancia	% masa
Polvo Cerámico LSFC-GDC	34.7
Agua pH 10	34.7
Solución PVA	22.1
PEG	3.2
Glicerol	3.2
1-Octanol	0.2
TDE	0.1
PAA	1.74

La formulación de la suspensión cerámica de cátodo LSFC-GDC, se basó en los mismos componentes utilizados para la fabricación del electrolito GDC, con la intención de utilizar el mismo tipo de aditivos. Inicialmente, se probó con una formulación igual respecto los aditivos y a las proporciones, pero después del proceso de sinterizado mecánicamente, la capa de cátodo, se desprendía fácilmente de la semicelda y fue un inconveniente mayor, porque sobre esta capa luego se debían conectar alambres conductores, que luego de una mínima fricción podrían terminar destruyendo el cátodo y generar un mal funcionamiento de la celda.

Este comportamiento se debe a que la capa de cátodo se debe adherir sobre la capa de electrolito, la cual fue sido sinterizada previamente a mayor temperatura entre 1450°C, mientras que la sinterización de la capa de cátodo se realizó a una temperatura de solo 1200°C, debido a la porosidad que se requiere en este electrodo. Por otro lado, la superficie de electrolito era totalmente densa y con la ausencia de poros superficiales disminuyeron las posibilidades de una mejor unión entre las dos capas. La solución para este problema, fue mantener la misma dirección sobre la formulación, pero se incrementó el porcentaje de disolución de PVA que es el agente aglutinante “Binder”.

El proceso para elaborar dicha suspensión cerámica comprendió las siguientes etapas:

- a. Síntesis de polvo cerámico cátodo LSFC-GDC: el óxido de lantano-hierro dopado con estroncio-cobalto, mezclado con óxido de cerio dopado con gadolinio en proporción 50:50 % moles $[La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3]_{0.5}[Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}]_{0.5}$, se produjo mediante el método de combustión nitrato-combustible utilizando como reactivos, sales tipo nitratos metálicos. Específicamente, se utilizó, nitratos hexahidratado de lantano $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, nitrato de estroncio $Sr(NO_3)_2$, nitrato nonahidratado de hierro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, nitrato hexahidratado de cobalto $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, nitrato hexahidratado de cerio $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y nitrato hexahidratado de gadolinio $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, y como combustible se utilizó ácido cítrico anhidro ($C_6H_8O_7$) y disueltos en agua bidestilada en relación 1:2 (agua bidestilada/sólidos). Las cantidades de reactivos se calcularon usando los principios básicos de estequiometría química. Posteriormente, la disolución semigelatinosa resultante, se sometió a combustión dentro de un horno precalentado a $500^\circ C$ durante 10 minutos. Luego, el sólido espumoso obtenido al final de la reacción de combustión, se pulverizó y se llevó a calcinación en un horno a $700^\circ C$ durante 2 horas, con una rampa de calentamiento de $2^\circ C / min$.
- b. Preparación de la suspensión cerámica de cátodo: primero se preparó una disolución acuosa de alcohol polivinílico (PVA) 14 % masa, adicionando gradualmente PVA en agua bidestilada contenida en un recipiente parcialmente cerrado a $25^\circ C$ con agitación constante a 1200 rpm. La mezcla se llevó hasta una temperatura de $90^\circ C$ durante 4 horas, y posteriormente se incrementó y se mantuvo estable a $113^\circ C$ durante 2 horas adicionales; después de este tiempo se dejó enfriar la disolución hasta $25^\circ C$. Por otro lado, se preparó agua a $pH=10$, adicionando gotas de hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrado en agua bidestilada contenida en un vaso de precipitado y verificando el pH de la disolución con un pH metro, hasta lograr el valor de 10. Luego, en un recipiente provisto con bolas de zirconio de 10 mm, se mezclaron el polvo cerámico de GDC, con la disolución de PVA, agua $pH=10$; polietilenglicol (PEG, 200 g/mol);

glicerol; 1-octanol y 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol etoxilato (TDE), conservando las proporciones especificadas en la Tabla 3.7. Posteriormente, se cerró herméticamente el recipiente, y se dejó por 24 horas en un molino de bolas a 200 rpm.

- c. Recubrimiento por “spray”: preparada la suspensión cerámica de cátodo se procedió a recubrir la semicelda formada por (ánodo-electrolito) con cinco capas de la suspensión cerámica depositada por el método de recubrimiento por spray, utilizando un aerógrafo con boquilla de salida de 0.5 mm y una presión de aire de 50 psi. Posteriormente, los tubos fueron llevados a un proceso de secado a 50°C durante 6 horas.
- d. Sinterización de la capa de cátodo: para garantizar una buena adhesión y buenas propiedades mecánica de la capa de cátodo los tubos fueron sinterizados a 1200°C por 5 horas usando ciclo de calentamiento

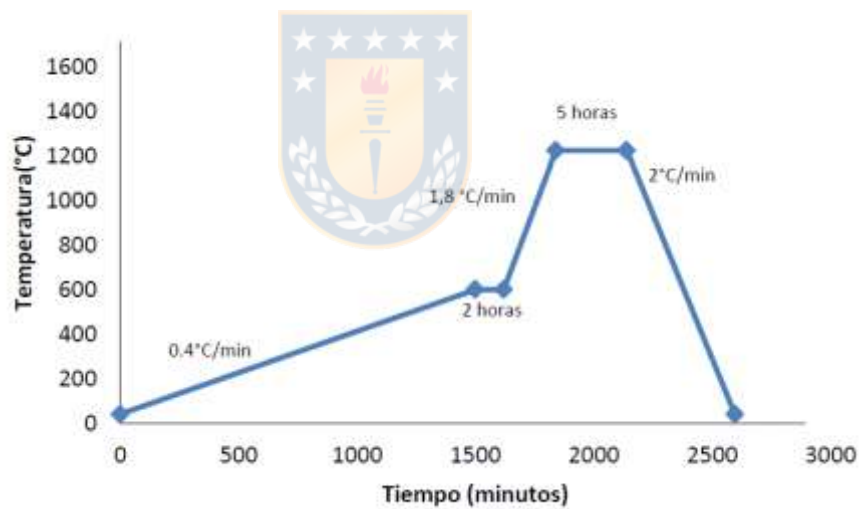


Figura 3.9 Perfil de calentamiento para la co-sinterización de la semi celda NiO-GDC/ GDC con el cátodo LSFC-GDC.

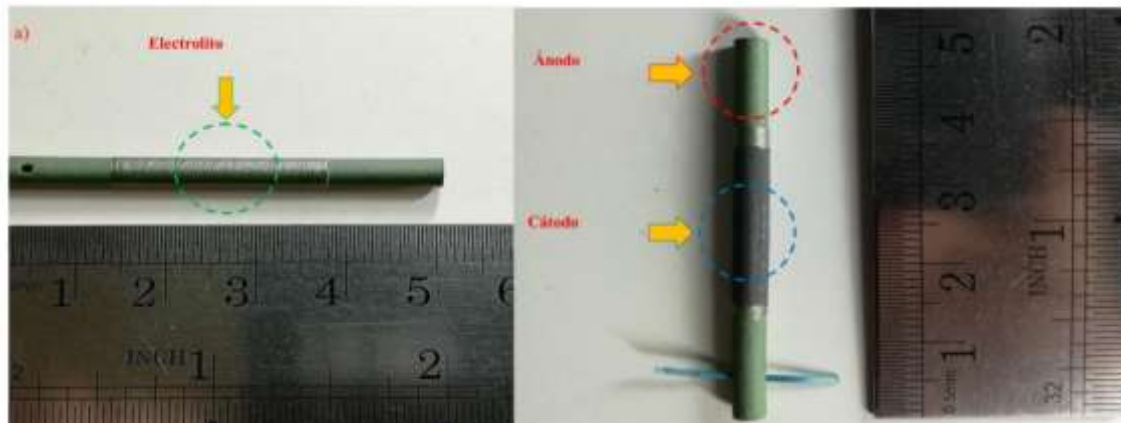


Figura 3.10. A) semi-celda donde se muestra la capa electrolítica, b) Celda completa, donde se muestra el cátodo.

3.2.5 Caracterización eléctrica de celda de combustible SOFC y Stack

Para evaluar el rendimiento eléctrico de la celda SOFC, se desarrolló un circuito adecuado para la medición de las curvas de corriente (I) vs Voltaje (V), y corriente (I) vs Potencia (W). Para este propósito, se utilizaron cables de plata como colectores de corriente enrollados en forma de bobinas y pasta de plata para mejorar la conectividad con el cátodo y ánodo.

Después de la aplicación de la pasta de plata esta fue curada térmicamente para garantizar un curado del material. Luego, la celda con hilos conductores se ubicó dentro del horno y se selló con ayuda de sellantes cerámicos a tubos de alúmina que sirven de soporte y ductos para el suministro de hidrógeno gaseoso $H_2(g)$ como combustible al interior de la celda (ánodo) y para la salida de los productos en este caso vapor de agua $H_2O(g)$.

Terminado el proceso de sellado, se redujo la temperatura a $600^{\circ}C$ siguiendo procedimiento previamente expuesto. Luego, se conectó las salidas de los electrodos de la celda, con los sistemas de recolección de datos eléctricos, para medir el voltaje de circuito abierto (OCV), curvas de voltaje versus corriente, bajo diferentes flujos de hidrógeno (H_2 , 20; 40 mL/min) a 500, 550 y $600^{\circ}C$, respectivamente.

Para el diseño del apilamiento de las SOFC, se definió la cantidad de celdas que se utilizarían para organizar las etapas del stack. El número de celdas necesarias para una potencia dada, es 1, 2, 4, 9. Además, se consideraron las interconexiones para flujo de corriente, flujo de gases, entre otros. El material que se utilizó fue alúmina al 99.8% (ver figura 3.11 a), por su capacidad para soportar altas temperaturas y no poseer poros donde se pudiera percolar el combustible. Se fabricaron distintos apilamientos de pequeñas dimensiones, que produjeron distintos valores de potencia. Gracias a esto se obtuvo una curva de densidad de Potencia y densidad de corriente. Para la correcta caracterización del apilamiento se utilizó un horno tubular Thermo Fisher Scientific (ver figura 3.11 b), que no presenta problemas para llegar a temperaturas sobres lo 800° C. Se estudiaron las curvas de voltaje versus corriente de cada apilamiento, con lo cual se obtuvo la densidad de potencia eléctrica y densidad de corriente.

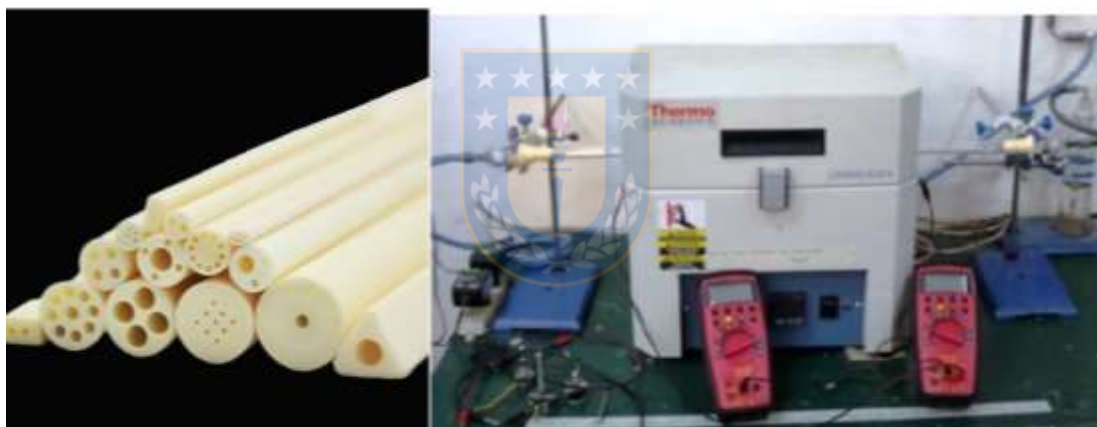


Figura 3.11 a) Tubos de alúmina al 99.8% b) Montaje del circuito para medición de desempeño de la celda SOFC

Capítulo 4: Resultados y discusiones

Gonzalo Abarzúa, Simón Roa, Nicolás Julve–Pérez, R. Udayabhaskar, T. Arun, R. V. Mangalaraja. Electrical and mechanical properties of Ni based cermet materials (NiO–GDC and NiO–SDC) for SOFC applications. (Enviado).

Journal: Chemical Physics Letters

4.1 1°Artículo: Electrical and mechanical properties of Ni based cermet materials (NiO–GDC and NiO–SDC) for SOFC applications.

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are considered as a potential alternative solution to the energy crisis and environmental pollution, which is a key to counter the depleting fossil fuels by moving towards clean energy harvesting. Earlier reports suggested the potential of the NiO–GDC (Gadolinium doped Ceria) and NiO–SDC (Samarium doped Ceria) as the anodic materials for intermediate temperature SOFCs due to their high conductivity and low activation energy. In this work, we report a fast solution combustion method for the synthesis of nanocomposite NiO–GDC and NiO–SDC cermet powders. The prepared cermet powders were mechanically compacted into discs for analyzing the mechanical and electrical. Vickers hardness tests showed relatively good mechanical properties for both the cermet's with hardness and fracture toughness in the range of 3.6–6.7 [GPa] and 0.5–2.6 [MPa·m^{1/2}], respectively. Both the materials depicted an insulating/semiconducting like electrical conductivity (σ , in the order of 10⁻² [S/cm]). The observed direct dependence of conductivity on the temperature (T) in the range of 650 and 1050 K was discussed. From the Arrhenius relation modelling of the $\sigma(T)$ behaviors, low activation energies of about 0.185 ± 0.006 [eV] for NiO–GDC and 0.179 ± 0.009 [eV] for NiO–SDC were estimated. The obtained results suggested the potential of our NiO–GDC and NiO–SDC cermet powders that suits for the fabrication of SOFCs anodes.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells, Cermet Materials, Solution Combustion Method, Vickers Hardness, Activation Energy.

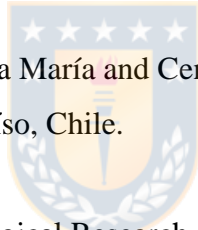
Electrical and mechanical properties of Ni based cermet materials (NiO–GDC and NiO–SDC) for SOFC applications.

Gonzalo Abarzúa^{a*}, Simón Roa^b, Nicolás Julve–Pérez^c, R. Udayabhaskar^d, T. Arun^d, R. V. Mangalaraja^{a,e,#}

^aAdvanced Ceramics and Nanotechnology Laboratory, Department of Materials Engineering, University of Concepcion, Concepcion, Chile.

^bBariloche Atomic Center and Balseiro Institute, National Atomic Energy Commission (CNEA), National Council for Scientific and Technical Research (CONICET), National University of Cuyo (UNCUYO), Av. E. Bustillo 9500, R8402AGP San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

^cUniversidad Técnica Federico Santa María and Centro Científico–Tecnológico de Valparaíso, Casilla 110–V, Valparaíso, Chile.



^dInstitute of Scientific and Technological Research (IDICTEC), University of Atacama, Copiapo, Chile.

^eTechnological Development Unit (UDT), University of Concepcion, Coronel Industrial Park, Coronel, Chile.

Abstract

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are considered as a potential alternative solution to the energy crisis and environmental pollution, which is a key to counter the depleting fossil fuels by moving towards clean energy harvesting. Earlier reports suggested the potential of the NiO–GDC (Gadolinium doped Ceria) and NiO–SDC (Samarium doped Ceria) as

the anodic materials for intermediate temperature SOFCs due to their high conductivity and low activation energy. In this work, we report a fast solution combustion method for the synthesis of nanocomposite NiO–GDC and NiO–SDC cermet powders. The prepared cermet powders were mechanically compacted into discs for analyzing the mechanical and electrical. Vickers hardness tests showed relatively good mechanical properties for both the cermet's with hardness and fracture toughness in the range of 3.6 – 6.7 [GPa] and 0.5 – 2.6 [MPa·m^{1/2}], respectively. Both the materials depicted an insulating/semiconducting like electrical conductivity (σ , in the order of 10⁻² [S/cm]). The observed direct dependence of conductivity on the temperature (T) in the range of 650 and 1050 K was discussed. From the Arrhenius relation modelling of the $\sigma(T)$ behaviors, low activation energies of about 0.185 ± 0.006 [eV] for NiO–GDC and 0.179 ± 0.009 [eV] for NiO–SDC were estimated. The obtained results suggested the potential of our NiO–GDC and NiO–SDC cermet powders that suits for the fabrication of SOFCs anodes.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells, Cermet Materials, Solution Combustion Method, Vickers Hardness, Activation Energy.

Corresponding authors: *Gonzalo Abarzua(gabarzua@udec.cl), #R.V.Mangalaraja (mangal@udec.cl)

1. Introduction

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are electrochemical devices that convert chemical energy directly into electrical energy through redox reactions. A typical SOFC consists of porous cathode, anode and dense electrolyte as key components. Nowadays, this technology is considered as a potential alternative solution for moving away from dependence from depleting fossil fuels that posing concerns such as energy and environmental crisis [1]. In recent past, global research community have been extensively have been extensively investigating various cost effective advanced functional materials for reducing the operation temperature of Intermediate Temperature (IT)–SOFC systems

and to reduce their thermal degradation. Certain physicochemical properties of SOFC anodes such as high electronic conductivity, matchable thermal expansion with the other SOFCs components, and good thermochemical stability under operating conditions are vital for efficient energy conversion. Optimizing these features would allow the considerable improvement in the competitiveness and reliability of the SOFCs market [2-3]. Cermet (ceramic/metal)-type anodes based on NiO and YSZ (Yttrium Stabilized Zirconium) are the most used materials for electrodes fabrication [4]. To overcome their poor performance at temperatures below 800°C [5, 6], several researchers suggested the strategic involvement of rare earth elements doped ceria due to its high ionic conductivity of oxygen [7, 8]. Among the various doped ceria, Gadolinium-Doped Ceria (GDC) and Samarium-Doped Ceria (SDC) have been reported as the best materials for IT-SOFCs due to their high conductivity and low activation energy [9]. Several researchers have reported that the Ni based cermet as a reliable for SOFC anode [10-11]. Among different nanocrystalline metal oxides, the interest in NiO and its compounds is increasing due to its high physical-chemical activity in different applications like magnetic materials [12], catalyst [13], gas sensors [14] and cermet anodes for SOFCs [15]. Another advantage of NiO is its capacity to be sintered at low temperatures and achieve high density, large surface area and high fracture toughness [16]. Currently, nanocrystalline materials like NiO-GDC for IT-SOFCs anodes has received more attention for presenting better performance and possessing unique physical properties than traditional ceramic materials [17]. Nevertheless, NiO-SDC has also gained the attention because of its similarity with NiO-GDC properties [2, 18-19]. NiO-GDC and NiO-SDC are considered to a best suitable material for IT- SOFCs by virtue of their enhanced electrochemical activity to oxidize fuels, high electronic conductivity with adequate porosity at the microstructural level and mere thermal compatibility with other cell components [20].

Regarding the current relevance of these cermet materials for the development of efficient anodes, we report a fast solution combustion method for the synthesis of nanocomposite NiO-GDC and NiO-SDC cermet powders with potential electrical and mechanical properties.

2. Experimental details

NiO–GDC powder was synthesized by using the following reagents purchased from Sigma Aldrich Corp.: Nickel (II) nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Cerium (III) nitrate hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Gadolinium (III) nitrate hexahydrate ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). On the other hand, NiO–SDC powder was synthesized by using the same compounds and Samarium (III) nitrate hexahydrate ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) instead the mentioned Gd source. Initial reagents concentrations were chosen for preparing NiO–GDC and NiO–SDC nanocomposite powders with a 65:35 % weight ratio. In both cases, reagents were dissolved in distilled water to form a homogeneous solution. Then each solution was transferred to an alumina crucible and placed inside a preheated furnace (Nabertherm, LT 40/12, Lilienthal, DE) for a few minutes at 500°C to complete the combustion reaction. After the combustion process, a foam-like fluffy material was achieved, which was crushed and ground with mortar and pestle to produce the corresponding NiO–GDC and NiO–SDC powders. Finally, these powders were calcined using an oven (Nabertherm HT 16/16, Lilienthal, DE) at 700°C for 2 hours. To study the properties of prepared cermet's, known quantity of calcined NiO–GDC and NiO–SDC powders were uniaxially compacted by using a die under a pressure of 300 MPa that resulted in 5 mm discs with 0.18 mm thickness. Then, the discs were sintered in an air atmosphere at 1400°C for 2 hours with a heating and cooling rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$, in relevance with the processing conditions of SOFC anodes. These discs were considered for mechanical, electrical and morphological characterization. The sintered samples were carefully polished to an optical finish by using the diamond polishing technique.

3. Results and discussion

The presence of NiO and CeO_2 in the synthesized NiO–GDC an NiO–SDC samples was corroborated by X-Ray Diffraction (see Fig. 1) technique. XRD patterns shown characteristic reflection peaks associated with the crystallographic planes of the face-centered-cubic structures of NiO (JCPDS #471049) and CeO_2 (JCPDS#340394). The considerable peak broadening ($0.2\text{--}0.8^\circ$) is associated with the polycrystalline nature of

samples, which involve crystal lattice internal stresses and finite size crystalline domains [21]. Applying Scherrer's model [22], the average crystallite sizes (d_{hkl}) of samples were estimated by considering Full Width Half Maximum (FWHM, $\beta_{hkl}(2\theta)$) of each (hkl) plane associated peaks.

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}(2\theta)\cos(\theta)} \quad (1)$$

where K is the Scherrer constant, which can vary between 0.62 and 2.08 depending on the crystallite shape, and λ (~ 0.154 nm) is the X-ray wavelength used for XRD experiments. In practice, $\beta_{hkl}(2\theta)$ have intrinsic contributions from sample and instrumental setup. However, nanocrystalline materials (with d_{hkl} in the order of 10^2 nm) usually presents more important contributions to the observed peak width (usually $> 0.2^\circ$) than the instrumental broadening [23], which typically varies between 0.02 to 0.05° for 2θ between 20 – 80° . Thus, the contribution of instrumental broadening is neglected in our case and the observed (hkl) peaks broadening is only attributed to sample effects. Using a Pseudo-Voigt model for fitting each peak, $\beta_{hkl}(2\theta)$ for all peaks were estimated with uncertainties lower than 5 %. By using Eq. 1 for $K = 0.9$ (spherical crystalline domains), d_{hkl} values were estimated to be varying between 10 – 30 nm (see Fig. 1). No significant differences for the crystallite sizes were found between the NiO–GDC and NiO–SDC samples.

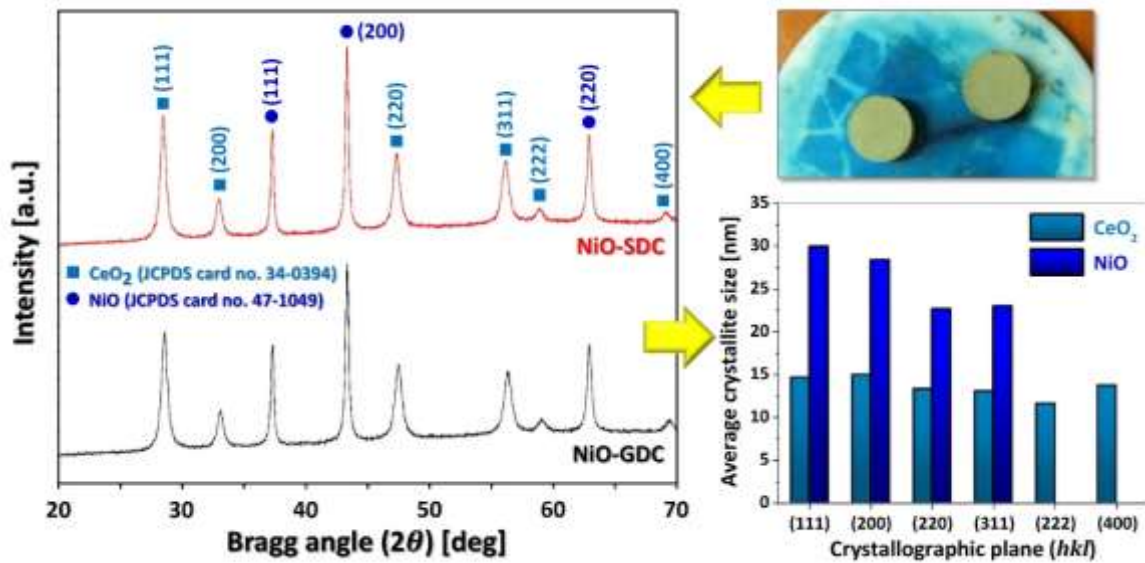


Fig. 1. XRD patterns of NiO–GDC and NiO–SDC samples. Average crystallite sizes (d_{hkl}) calculated for each phase found in NiO–GDC sample. Digital images of the cermet pellets.

A SOFC anode must have high electronic conductivity, adequate gas porosity, and better oxygen ion migration to improve performance (which is also governed by the resistivities of the electrocatalyst such as nickel) over potentials related to the transfer of charge in the triple phase limits, the ionic resistivity of the transport speed of electrolytes and gases through electrodes. SEM micrographs of the NiO–GDC and NiO–SDC samples (Figure 2) signify that the observed porosity is much favorable for optimal gas percolation when feeding the anode with fuel. The particle size was also observed to be reasonably good, which was due to the materials sintering temperature that promoted increase in particle size with the treatment temperature [24–26]. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis confirmed the presence of Ni, Ce, Gd and Sm in the samples. Normally, the transport rate of ions depends on the surface area and the particle size of the sample [27]. For the NiO–GDC and NiO–SDC cermet anodes, the distribution and bonding of Ni, SDC and GDC are of great importance. Ni particles offer electrocatalytic sites for the hydrogen oxidation reaction, while SDC and GDC mainly act as transporters for O²⁻ ions [28].

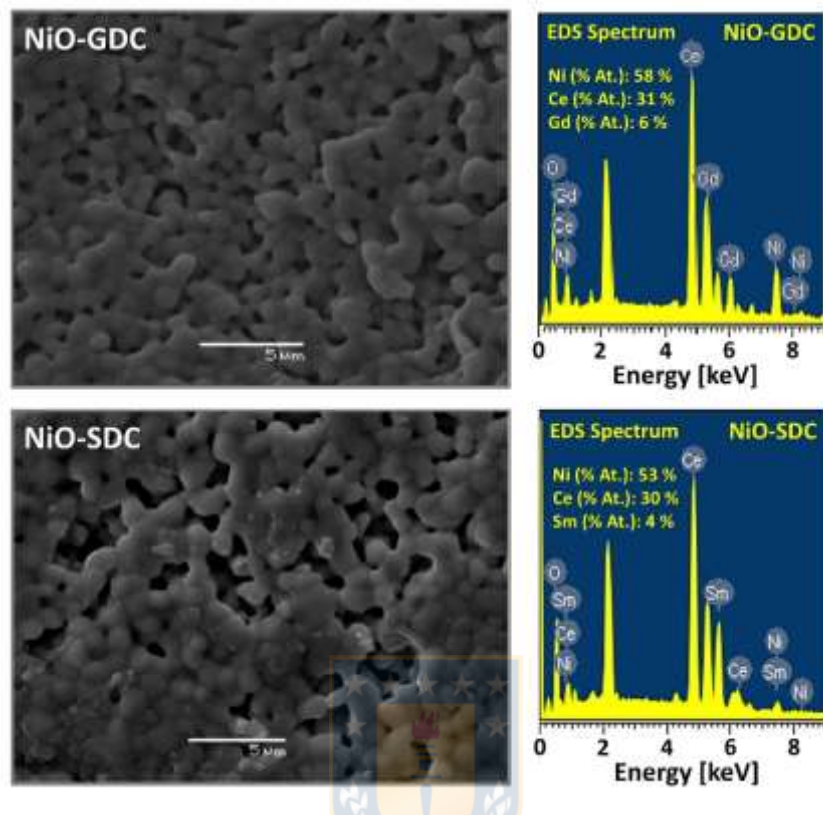


Fig. 2. SEM images and EDS spectrum of the NiO–GDC and NiO–SDC samples.

Vickers hardness values of the sintered discs were obtained by using a Struers microhardness tester. Indentations were carried out at room temperature. Vickers hardness (H_V , GPa) was determined by the ratio of the load applied (P , N) through a geometrically defined indenter to the contact (projected) area of the resulting footprint as follows:

$$H_V = 1854.4 \frac{P}{d^2} \quad (2)$$

where d (mm) is the diagonal length of the slit (Figure 3). Tests were carried out by varying P from 1 to 20 N. Fracture toughness is a measure of the resistance to cracking

and damage that offers the material against mechanical stress. The samples were also subjected to indentation fracture toughness measurements for varying P . Therefore, the diagonal lengths where the sample had damage were measured and fracture toughness was calculated by the following expression:

$$K_{IC} = 0.16H_V a^2 c^{-3/2} \quad (3)$$

where K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) is the fracture toughness, a and c are the lengths of the diagonal and the crack generated from the notch [29].

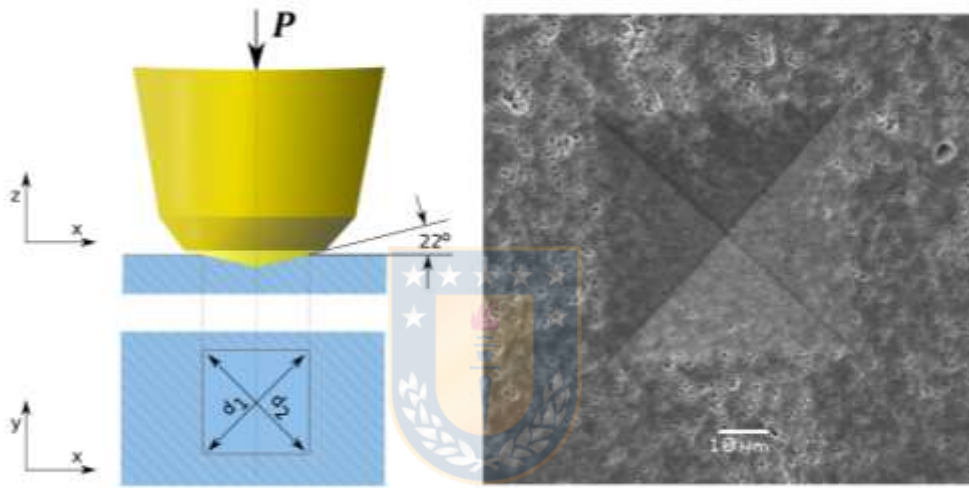


Fig. 3. (Left side) Vickers hardness test scheme. (Right side) Indentation footprint in a NiO–GDC sample, showing the characteristic Vickers indenter geometry. Ideal indentations are those keeping this geometry such that $d_1 = d_2 = d$.

To obtain representative data, indentation tests were performed five times per sample and the estimated average values of H_V and K_{IC} for NiO–GDC and NiO–SDC samples is shown in figure 4. The cracks observed near the indentation zones (Fig. 3) were used to estimate K_{IC} . Earlier Ponton et al. [30], Niihara et al. [31], Evans et al. [29] and Mangalaraja et al. [32] carried out the fracture toughness calculations with some conditions and limitations. The samples exhibited an increasing trend in hardness with the increase in load. The samples shown maximum hardness values of 5.3 and 6.7 GPa

for NiO–GDC and NiO–SDC, respectively. Both samples particularly presented opposite load–dependence for the fracture toughness. For both samples, the fracture toughness could not be measured for a load of 1 N. This is because that load was not enough to generate a crack in the material. On the other hand, maximum values of 2.56 MPa·m^{1/2} (at P = 20 N) for NiO–GDC and 2.41 MPa·m^{1/2} (at P = 5 N) for NiO–SDC were estimated. Minimum values of 2.29 MPa·m^{1/2} (at P = 5 N) for NiO–GDC and 0.60 MPa·m^{1/2} (at P = 20 N) for NiO–SDC were also estimated. By observing the mechanical characteristics of both the cermet's, despite NiO–SDC has high hardness, it does not compensate for the low fracture toughness. This leaves NiO–GDC as a suitable anode material that support more load than NiO–SDC in an anode supported SOFC configuration. The general trend for ceramic fracture toughness is that it increases when the hardness is reduced. In the case of NiO–SDC, this relationship is not complied because this material does not support much load due to the presence of porosity [32]. Comparing our results with the literature, we could see good agreement with similar research. For example, Cheng et al [33] reported the mechanical properties of NiO–SDC with different NiO proportions and sintering temperatures, shown hardness values between 3.2–4.4 GPa for a sintering temperature of 1350°C. These values are particularly lower when compared to our results. On the other hand, Park et al [34] presented higher hardness values for NiO–GDC, showing increasing hardness for higher GDC contents. However, our fracture toughness values agree for a GDC content of 20%. Morales et al [35] concluded that the compound fracture toughness decreased with increasing GDC content and all our fracture toughness values were higher than those reported by Morales et al (1.27 ± 0.13 MPa·m^{1/2}) [35].

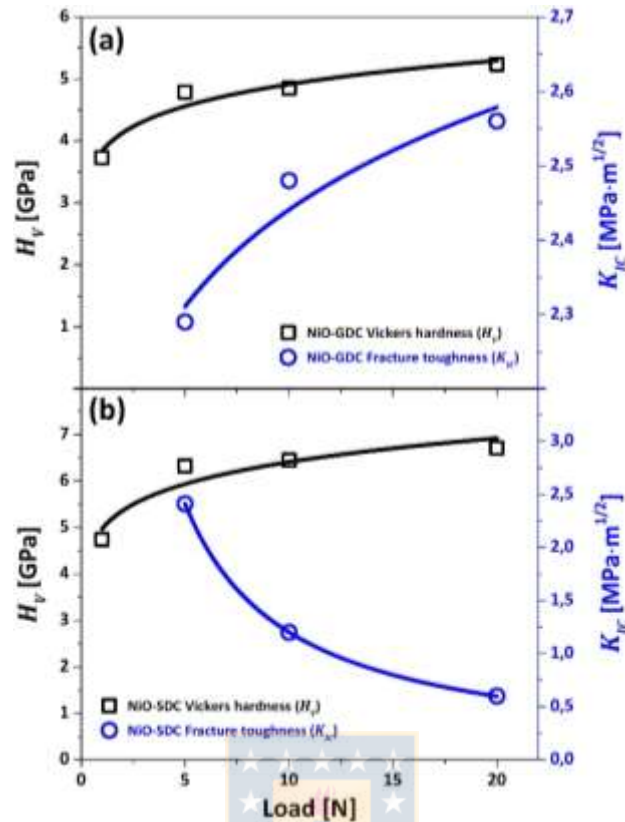


Figure 4: Estimated values of H_V and K_{IC} for the (a) NiO–GDC and (b) NiO–SDC cermet discs under different load conditions.

In general, the electrical conductivity (σ) in solids is a thermally activated transport process. The conductivity in insulators and semiconductors particularly increases with increasing temperature (T) [36], being the magnitude of the change mainly dependent on the material electronic band structure. Ceramic materials like those presented in this work (NiO–GDC and NiO–SDC) usually present this kind of behavior [37-40]. In cermet's, the $\sigma(T)$ behavior can be generally modeled by the well accepted Arrhenius's relation [39]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (4)$$

where, σ_0 is a pre-exponential factor that is specific for each material, E_a and k_B are the activation energy for the ionic conduction and Boltzmann's constant, respectively. The variation of the electrical conductivity with absolute temperature (K) for NiO-GDC and NiO-SDC discs is shown in figure 5. The conductivities at constant temperature were calculated from the electrical resistance (R) values obtained from I – V measurements using the relation $\sigma = (1/R)(L/A)$. As expected for these kinds of materials, a clear insulating/semiconducting $\sigma(T)$ behavior was observed for both NiO-GDC and NiO-SDC. From the electrical studies, σ values between 2.47×10^{-2} and 7.52×10^{-2} S/cm for temperatures between 673 and 1023 K were observed for NiO-GDC. These conductivity values are in well agreement with those typically observed for this kind of compound, which usually vary from the order of 10^{-4} up to 10^{-2} S/cm for the most efficient NiO-GDC anodes [37-39]. NiO-SDC showed σ values slightly lower to those observed for NiO-GDC, presenting values between 2.04×10^{-2} and 6.03×10^{-2} S/cm for temperatures between 673 and 1023 K. These values are also in well agreement to those reported in the literature, which usually vary from the order of 10^{-2} up to 10^2 [S/cm] for the most efficient NiO-SDC anodes [19, 33, 40]. NiO-GDC and NiO-SDC electrical conductivities are strongly dependent on the NiO:CeO₂ concentration ratios, which has been reported with considerable dispersion in conductivities [19,40] For the case of NiO-GDC, the optimum concentration ratios for achieving high conductivities are generally about of the used in this work. This could explain the observed high electrical conductivity that matches the typically reported ranges.

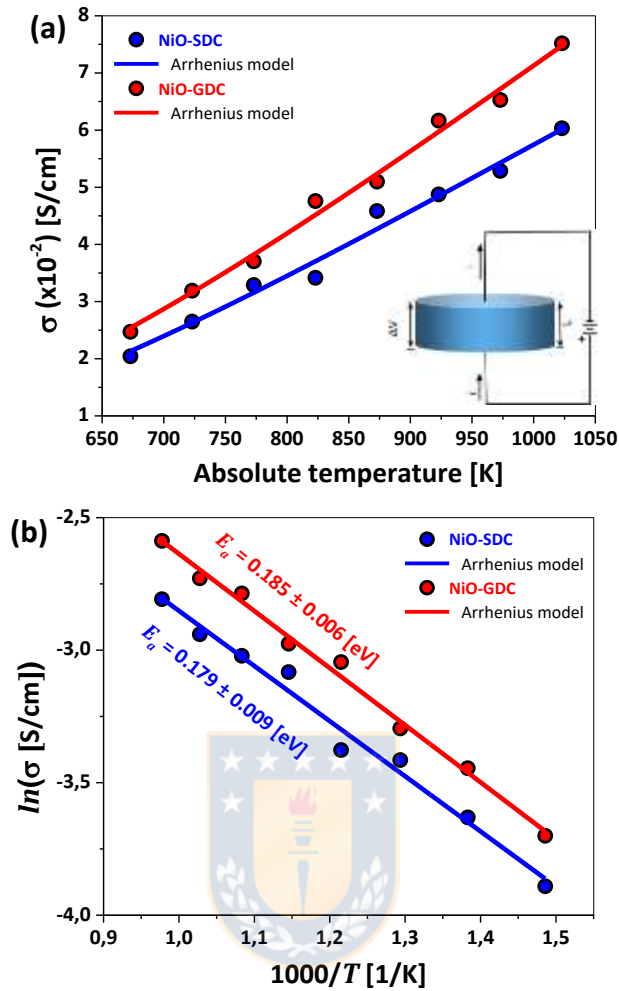


Figure 5: (a) Variation of the electrical conductivity with respect to the temperature for the NiO–GDC and NiO–SDC discs. The inset scheme shows the geometry used for I – V measurements (L -thickness and A -area of the disc). (b) Arrhenius plots for the NiO–GDC and NiO–SDC discs.

The activation energy (E_a) of anodes is another very important parameter to consider for the development of advanced SOFCs technologies. Minimizing E_a values can ensure a considerable reduction of the SOFCs operation temperatures, minimizing the energy spending and promoting a longer electrodes' lifespan by reducing possible thermally induced damages in long term [31]. This energy can be estimated by using the following equivalent version of Eq. 4:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \left(\frac{E_a}{k_B}\right) \frac{1}{T} \quad (5)$$

Fig. 5(b) shows the linear fits of $\ln(\sigma)$ vs. $1000/T$ by using the experimental conductivity data of the NiO–GDC and NiO–SDC discs. From the slope value of $\ln(\sigma)$ vs. $1/T$ plot, the activation energy E_a was estimated [28-31]. Activation energies of 0.185 ± 0.006 and 0.179 ± 0.009 eV were estimated for NiO–GDC and NiO–SDC samples, respectively. These values are in well agreement with the typical range (0.1 – 1 eV) that reported for these kind of materials [28-30]. These results strongly suggest the potential of these materials in SOFCs for intermediate operational temperature regime.

4. Conclusion

NiO–GDC and NiO–SDC cermet powders were successfully synthesized by a fast solution combustion technique. Both powders are easily compacted into discs under uniaxial compression, presenting good pore sizes, good connectivity between adjacent particles and uniform sizes. Relatively good hardness (3.6–6.7 GPa) and fracture toughness (3.6 – 6.7 [GPa]), together with high conductivities ($\sim 10^{-2}$ [S/cm]) and low activation energies (~ 0.18 eV), show the potential of the prepared NiO–GDC and NiO–SDC cermet powders for the fabrication of efficient SOFCs anodes. Among the two prepared cermet's, apart from the electrical conductivity performance, NiO–GDC exhibited better mechanical properties that can withstand more loading than NiO–SDC. This fact suggests the viability of our cermet powders for fabricating functional anodes which can act as a support for the realization of other functional layers in an anode supported SOFC configuration.

Acknowledgments

The authors acknowledge the project ANID-Fondecyt No. 1181703 and the author G.A acknowledges the ANID grant number 21171137.

References

- [1] X. Zhang, S. H. Chan, G. Li, H. K. Ho, J. Li, Z. Feng, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 685–702, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.07.045>
- [2] M. Kawano, H. Yoshida, K. Hashino, H. Ijichi, S. Suda, K. Kawahara, T. Inagaki, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 45–52, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.021>
- [3] A. Eichler, *Physical Review B* 64 (2001) 174103, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.174103>
- [4] C.-H. Lee, C.-H. Lee, H.-Y. Lee, S. M. Oh, *Solid State Ionics* 98 (1997) 39–48, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00100-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00100-8)
- [5] Y.-T. An, B.-H. Choi, M.-J. Ji, K.-J. Lee, H. J. Hwang, *Solid State Ionics* 207 (2012) 64–68, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.11.013>
- [6] B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature* 414 (2001) 345–352, <https://doi.org/10.1038/35104620>
- [7] V. Esposito, E. Traversa, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 1037–1051, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02347.x>
- [8] R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, P. Manohar, *Transactions of the Indian Ceramic Society* 64 (2005) 193–196.
- [9] Y. N. Kim, J.-H. Kim, A. Manthiram, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6411–6419, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.100>
- [10] V. Gil, C. Moure, J. Tartaj, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 4205–4209, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.119>
- [11] J. Durango-Petro, J. Usuba, H. Valle, G. Abarzua, H. Flies, R. Udayabhaskar, R. V. Mangalaraja, *Ceramics International* 46 (2020) 2602–2611, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.252>

- [12] M. Atif, M. Nadeem, R. Grössinger, R. Sato Turtelli, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5720–5724, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.163>
- [13] N.V.Krstajić, Lj.Gajić–Krstajić, U. Lačnjevac, B. M. Jović, S. Mora, V. D. Jović, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 6441–6449, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.105>
- [14] H. Gao, D. Wei, P. Lin, Chang Liu, Peng Sun, K. Shimanoe, N. Yamazoe, G. Lu, *Sensors and Actuators B: Chemical* 253 (2017) 1152–1162, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.177>
- [15] D. A. Macedo, F. M. L. Figueiredo, C. A. Paskocimas, A. E. Martinelli, R. M. Nascimento, F. M. B. Marques, *Ceramics International* 40 (2014) 13105–13113, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.010>
- [16] Z. Wang, G. M. Kale, M. Ghadiri, *Journal of the American Ceramic Society* 95 (2012) 3124–3129, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05366.x>
- [17] Hui Hui Lim, E. Sulistya, May Yuan Wong, B. Salamatinia, B. A. Horri, *Sol–gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*, Springer, Cham, 2017, pp. 157–183, https://doi.org/10.1007/978-3-319-49512-5_6
- [18] T. Misono, K. Murata, T. Fukui, J. Chaichanawong, K. Sato, H. Abe, M. Naito, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 754–757, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.074>
- [19] B. B. Patil, V. Ganesan, S. H. Pawar, *Journal of Alloys and Compounds* 460 (2008) 680–687, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.081>
- [20] I. Taniguchi, T. Hosokawa, *Journal of Alloys and Compounds* 460 (2008) 464–471, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.093>
- [21] D. Nath, F. Singh, R. Das, *Materials Chemistry and Physics* 239 (2020) 122021, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021>
- [22] B. Ingham, M. F. Toney, *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications* (2014) 3–38, <https://doi.org/10.1533/9780857096296.1.3>
- [23] M. Shiraishi, M. Inagaki, *Carbon Alloys* (2003) 161–173, <https://doi.org/10.1016/B978-008044163-4/50010-3>

- [24] S. A. Muhammed Ali, Ros E. Rosli, A. Muchtar, Abu B. Sulong, M. Rao Somalu, Edy H. Majlan, *Ceramics International* 41 (2015) 1323–1332, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.064>
- [25] Seung–Young Park, Chan Woong Na, Jee Hyaun Ahn, Rak–Hyun Song, Jong–Heun Lee, *Journal of Asian Ceramic Societies* 2 (2014) 339–346, <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.07.005>
- [26] R. Islam, Md. O. Rahman, M. A. Hakim, D. K. Saha, S. Saiduzzaman, S. Noor, Md Al–Mamun, *Materials Science and Applications* 3 (2012) 326–331, <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2012.35048>
- [27] Han Chen, Kui Cheng, Z. Wang, W. Weng, Ge Shen, P. Du, G. Han, *Journal of Materials Science & Technology* 26 (2010) 523–528, [https://doi.org/10.1016/S1005–0302\(10\)60079–5](https://doi.org/10.1016/S1005–0302(10)60079–5)
- [28] Ho–Chang Lee, Jung–A Lee, Joo–Hyung Lee, Young–Woo Heo, Jeong–Joo Kim, *Ceramics International* 43 (2017) 11792–11798, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.018>
- [29] A. G. Evans, E. A. Charles, *Journal of the American Ceramic Society* 59 (1976) 371–372, <https://doi.org/10.1111/j.1151–2916.1976.tb10991.x>
- [30] C. B. Ponton, R. D. Rawlings, *Materials Science and Technology* 5 (1989) 865–872, <https://doi.org/10.1179/mst.1989.5.9.865>
- [31] K. Niihara, *Journal of Materials Science Letters* 2 (1983) 221–223, <https://doi.org/10.1007/BF00725625>
- [32] R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, A. Schachtsiek, M. López, C. P. Camurri, R. E. Ávila, *Materials Science and Engineering: A* 527 (2010) 3645–3650, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.025>
- [33] J. Cheng, L. Deng, B. Zhang, P. Shi, G. Meng, *Rare Metals* 26 (2007) 110–117, [https://doi.org/10.1016/S1001–0521\(07\)60169–7](https://doi.org/10.1016/S1001–0521(07)60169–7)
- [34] J. Park, M. Ahn, S. Han, W. Lee, Y. Z. Lee, *Tribology Letters* 69 (2021) 71, <https://doi.org/10.1007/s11249–021–01449–3>

- [35] M. Morales, J. J. Roa, X. G. Capdevila, M. Segarra, S. Piñol, *Acta Materialia* 58 (2010) 2504–2509, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.036>
- [36] N. Aschcroft, N. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, United States, 1976.
- [37] A. U. Chavan, L. D. Jadhav, A. P. Jamale, S. P. Patil, C. H. Bhosale, S. R. Bharadwaj, P. S. Patil, *Ceramics International* 38 (2012) 3191–3196, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.023>
- [38] J. P. F. Grilo, C. G. Moura, D. A. Macedo, S. Rajesh, *Ceramics International* 43 (2017) 8905–8911, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.027>
- [39] M. N. Reddy, P. V. B. Rao, S. S. Bhoga, M. Bansod, *Journal of Scientific Research* 64 (2020) 334–341, <https://doi.org/10.37398/JSR.2020.640246>
- [40] Y. Yin, W. Zhu, C. Xia, G. Meng, *Journal of Power Sources* 132 (2004) 36–41, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.017>



4.2 2° Article: A feasible strategy for tailoring stable spray-coated electrolyte layer in micro-tubular solid oxide fuel cells.

Abarzua, G., Udayabhaskar, R., Mangalaraja, R. V., Durango–Petro, J., Usuba, J., & Flies, H (2021). A feasible strategy for tailoring stable spray coated electrolyte layer in micro-tubular SOFCs. (<https://doi.org/10.1111/ijac.13981>)

Journal: International Journal of Applied Ceramic Technology.

Abstract

By this work, the viability of the spray coating as a cost-effective, reliable technique for the coating of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) electrolyte layer on the mini-tubular NiO–GDC anodes in a SOFC fabrication was assessed. The compatibility of the anode and electrolyte was analyzed by using XRD. The variation in thickness and morphology of the electrolyte film as a function of the coating cycles was discussed with optical and scanning electron microscopes. By similar formulation, the coating of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3 - \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSFC–GDC) was performed to achieve porous cathode. An individual micro-tubular anode supported cell with configuration NiO–GDC/GDC/LSCF–GDC as anode/electrolyte/cathode was tested in fuel cell mode with humidified hydrogen as fuel and stationary air as oxidant. The fabricated mini-SOFC prototype that generated a maximum power density of 0.510 W/cm^2 at 600°C signifies the potential of this industrially scalable low-cost coating technique.

Key words: Spray coating; GDC; Electrolyte thickness; SOFC; Power density

RESEARCH ARTICLE

A feasible strategy for tailoring stable spray-coated electrolyte layer in micro-tubular solid oxide fuel cells

Abarzua, G*., Udayabhaskar, R., Mangalaraja, R. V.*, Durango–Petro, J., Usuba, J., & Flies, H

Abstract

By this work, the viability of the spray coating as a cost-effective, reliable technique for the coating of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) electrolyte layer on the mini-tubular NiO-GDC anodes in a SOFC fabrication was assessed. The compatibility of the anode and electrolyte was analyzed by using XRD. The variation in thickness and morphology of the electrolyte film as a function of the coating cycles was discussed with optical and scanning electron microscopes. By similar formulation, the coating of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3 - \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSFC-GDC) was performed to achieve porous cathode. An individual micro-tubular anode supported cell with configuration NiO-GDC/GDC/LSCF-GDC as anode/electrolyte/cathode was tested in fuel cell mode with humidified hydrogen as fuel and stationary air as oxidant. The fabricated mini-SOFC prototype that generated a maximum power density of 0.510 W/cm^2 at 600°C signifies the potential of this industrially scalable low-cost coating technique.

Key words: Spray coating; GDC; Electrolyte thickness; SOFC; Power density



1. Introducción

Among the various types of fuel cells, solid oxide fuel cells (SOFCs) play a fundamental role in the development of power generation due to their fuel flexibility and high system efficiency.¹⁻³ SOFCs with greater technological interest have gained much interest among the scientific community as potential alternatives for the energy harvesting. The micro-tubular SOFCs (MT-SOFC), on the other hand, have several advantages such as quick startup/shutdown cycles,⁴ high long-term structural stability, high resistance to thermal shock,⁵ and high volumetric output power density^{6,7} when compared to other cell

geometries (disc or planar). The usual high-temperature operation of the SOFCs ($800-1000^\circ\text{C}$) has disadvantages such as restriction in the selection of suitable materials, complex manufacturing strategies, interfacial diffusion, and micro-stress among the electrolyte and electrodes during the operating cycle. For the SOFC technology to be

economically viable, reduction in the manufacturing cost of cell components and selectivity of suitable materials for low-temperature operating conditions are vital. In the recent past, noticeable progress has been made in the development of thinner electrolytic membranes^{8,9} and vibrant active electrode materials^{10,11} that lowered the operating temperature window of SOFC to $\sim 400\text{--}800^\circ\text{C}$. Perhaps, most of the reported manufacturing techniques for these electrodes preparation engage high-cost equipment, which also involves longer time periods to adjust the processing parameters.^{12,13} Ni–GDC cermet has been categorized by numerous investigations as an efficient anodic material for MT–SOFC, Ni–GDC cermet excelled with its superior oxidation of H_2 and better structural stability at intermediate temperatures.¹⁴ Currently, among the various electrolyte materials, GDC is one of the most widely used and promising material by virtue of its inherent high ionic conductivity at intermediate temperatures ($500\text{--}700^\circ\text{C}$).¹⁵ In the case of the micro-tubular anode supported SOFC (MTSOFC) configuration, realization of proper electrolyte (dense and crack free), and (porous) cathode layers are challenging. The electrolyte layer must have good thermal and chemical stability in reducing and oxidizing atmospheres, as well as high ionic conductivity. The electrolyte layer should possess superior mechanical compatibility with other components to avoid cracks and de-lamination (layer separation) during the sintering processes.¹⁶ This difficulty can be solved by improving the coating technique (to be cost-effective) to obtain a thinner but gas-tight GDC electrolyte film on a tubular anode.

There are numerous coating techniques for realization of thin electrolyte layers in the SOFC regime, among which the chemical vapor deposition (CVD),^{17–19} pulsed laser deposition (PLD),²⁰ slurry coating,^{21–23} ribbon casting,²⁴ sol–gel,²⁵ and spray pyrolysis^{26,27} are well known. However, despite the fact that many researchers reported about the realization of high-quality thin films using these techniques, they all coincide for high implementation cost as a consequence of the incorporation of expensive equipment's or complex preparation practices. Some of these techniques require careful drying and sintering cycles to obtain full dense films of desired thickness. Also, most of these

processes consists of several coating–sintering cycles to eliminate cracks, which is a time consuming and expensive.

Considering all these factors, we intended to assess a profitable and efficient technique to obtain a fine electrolyte layer on mini-tubular anodes. The spray coating technique adopted in this work is facile, fast, and costeffective for the preparation of the dense electrolyte layer and capable of being scalable for industrial applications. This technique will be a key method for manufacturing low-size SOFCs with high durability, reliability, and highvolumetric potential density. By this work, we intended to study the behavior of the electrolyte layer densification in the co-sintering process and performance analysis MT-SOFC prototype with NiO–GDC/GDC/LSCF–GDC (anode/electrolyte/cathode) configuration for power density measurements.

2. Experimental

All the chemicals used were of high purity and purchased from Sigma–Aldrich. The nanocomposite powders of NiO:GDC (65:35 wt.%), GDC, and LSCF–GDC (1:1 wt. %) that synthesized by the solution combustion method were utilized for the fabrication of anode, electrolyte, and cathode components of MTSOFC, respectively. The typical synthesis of NiO, GDC, and LSCF powders with corresponding precursor reagents is reported elsewhere.²⁸ For better crystallinity, the obtained powders were subjected to calcination (800°C, 2 h).

For the micro-tubular electrode preparation, we followed the similar strategy that reported elsewhere.²⁸ The reported new ceramic paste formulation as a pre-step to the ram extrusion process was adopted for obtaining porous and mechanically sustainable micro-tubular anodes. The ceramic paste formulation consists of a liquid phase and a solid phase (ceramic powder + pore former). The solid phase was prepared by mixing NiO–GDC powder (80 wt.%) with α -cellulose (20 wt. %) and ethanol by ball milling (Wise MixR ball mill, 5 mm ZrO₂, 200 rpm) for 24 h and then dried. The liquid phase consists of 1-

octanol, N,N-dimethylformamide (DMF), dioctylphthalate (DOP), stearic acid, and ethyl cellulose. Details related to rheological behavior with varying pore former versus ceramic powder and ternary plot of ceramic powder (%):pore former (%):binder (ml) was reported elsewhere.²⁸ The solid and liquid phases were well mixed (Prep-Mixer (Bra benderR), 60 rpm, 20 min) and the homogeneous ceramic paste was moulded into micro-tubes by ram extrusion with a conical die of 40 mm in length (with 6 and 3 mm of external and internal diameter, respectively). The extruded tubes were left undisturbed for 5 days to dry at room temperature and hereafter they are referred as green tubes (GT) for convenience. Further, the GT anodes (21 mm of length) were subjected to a heat treatment (1200°C, 3 h, with a heating rate of 0.4°C/min and a cooling rate of 2°C/min) for removing the organic additives that improve the mechanical stability to sustain further the coating process and cell operating conditions. The solid ceramic phase of GDC that used for the coating process was prepared by the ball milling technique using gadolinium-doped ceria (34.7% by mass, corresponds to the active component of the electrolyte-solid charge), Polyvinyl alcohol (PVA) solution (22.1%, as binder), and water (34.7%, pH 10, as solvent). Further, the electrolyte slurry was obtained by the addition of additives such as polyethylene glycol (3.2%, as plasticizer), glycerol (3.2%, as plasticizer), 1-octanol (0.2%, as defoamer), 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol ethoxylate (0.1%, as surfactant) and polyacrylic acid (1.74%, as dispersant).²⁸ On the other hand, the slurry for the cathode has the same proportions described above, except that 35% is LSFC–GDC as a solid charge. The final viscosity of 150 mPa was maintained for the electrolyte and cathode suspensions (SV-10 viscometer, A&D Company Limited series) at room temperature, which was ideal for coating by airbrush spraying. The pre-sintered tubes were covered with GDC slurry using the spray coating technique to obtain a thin layer of electrolyte.

We have optimized the low-cost spray coating preparation parameters using an air blown type of atomizer assembly (lab-scale) for the deposition of the electrolyte and cathode layers on the MT anodes (NiO–GDC microtubes). For a typical coating stage at room temperature, an air jet type nozzle (diameter 0.5 mm) kept at a distance of 10 cm from the anode tube which was under constant axial rotation (200 rpm). Each coating cycle consists

of a deposition time of 5 s and a drying (ambient) time of 10 s. To study the densification of the electrolyte layer 2, 4, 6, 8, 10, and 12 cycles of coatings with electrolyte were performed. After electrolyte coating, the micro-tubes were co-sintered at 1400°C for 10 h with a heating rate of 10°C/min and a cooling rate of 2°C/min. The formulation and coating of the cathode (LSCF-GDC suspension) was similar to that of the electrolyte and the thin layer of the cathode was achieved on the half cell (micro-tubular anode/electrolyte substrates). After coating of the cathode layer (10 coating cycles), the micro-tubes were sintered at 1200°C for 4 h. This temperature was highly suitable for good sintering performance and to obtain a porous cathode which is very important for cell functioning.²⁸ The microstructural characterization of the NiO-GDC and GDC powders were carried out by X-ray diffraction (XRD) technique using a BRUKER diffractometer (D4 ENDEAVOR, 40 kV, 20 mA and Cu-K α source with 0.1542 nm). The crystal size (D) of the GDC was calculated using the Scherrer formula.²⁹ The topography and microstructure were further analyzed by using the optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM, JEOL/JEM 1200 EX II). For the performance evaluation of fabricated micro-tubular SOFC prototypes, lab-customized setup that consists of tubular furnace, electrical components, and gas flow systems was adopted. Individual silver wires were used as current collectors. The in situ reduction of the cell (up to 500°C) was carried out with the use of nitrogen (N₂, 60 ml/min) to expel the air. The nitrogen flow was then slowly changed to hydrogen (H₂, 40 ml/min, 5 h). The open-cell voltage (OCV) values of the NiO-GDC/GDC/LSCF-GDC prototype during reduction were measured at 500, 550, and 600°C. Once the OCV was steady, linear sweep voltammetry (LSV) measurements for polarization curves (cell voltage and power density variation with current density,

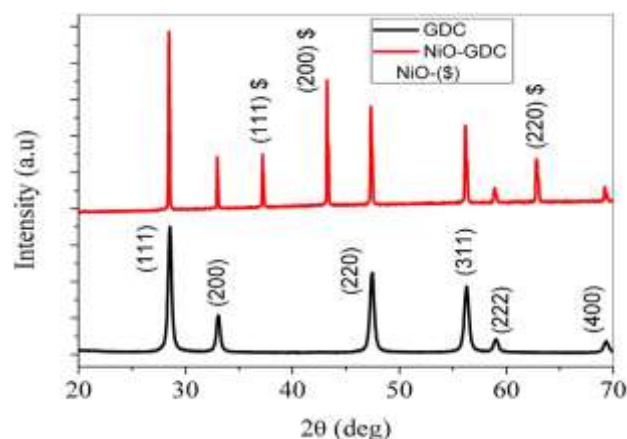


FIGURE 1 X-ray diffractograms of GDC and NiO–GDC ceramic powders

respectively) were performed. For all the electrochemical measurements, cathode side was exposed to air.

3. Results and discusión



The crystalline phase of the NiO–GDC and GDC powders was analyzed with the XRD data (Figure 1). All the diffraction peaks of GDC were well indexed with the (111), (200), (220), (311), (222), and (400) planes correspond to the cubic fluorite diffraction pattern of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (JCPDS# 43–1002). The diffraction peaks of NiO–GDC consist of peaks related to GDC and peaks correspond to (111), (200), (220) planes of face-centered cubic-structured NiO. The diffractograms were free of any additional peaks related to gadolinium oxide, metallic nickel, or other phases that indicate the successful incorporation of Gd^{+3} ions in the sites of Ce^{+4} ions of ceria. From the Scherrer equation, the estimated crystallite size of GDC powder was 20 nm and much smaller than other similar reports.³⁰

To assess the potential of the coating technique, GDC electrolyte coated (20 coating cycles) on the green (asextruded) and pre-sintered micro-tubular anodes were examined by the SEM. The SEM images in Figure 2 depict the superficial morphology of the GDC layers and it was evident that the GDC layer obtained on the pre-sintered micro-tubular anode (Figures 3A,C) was partially dense and with significant voids. This was due to the different contraction scenarios of the anode and electrolyte materials that affected by the multiple sintering cycles. Han et al. reported similar electrolyte densification problem.³¹

To solve this electrolyte layer densification problem, asextruded (green) micro-tubes were considered for further studies and also adopted a modified heating ramp for the sintering process instead of multiple sintering stages in manufacturing (details as given in Section 2 for the cosintering process) of the micro-tubular cells. Thus, a dense

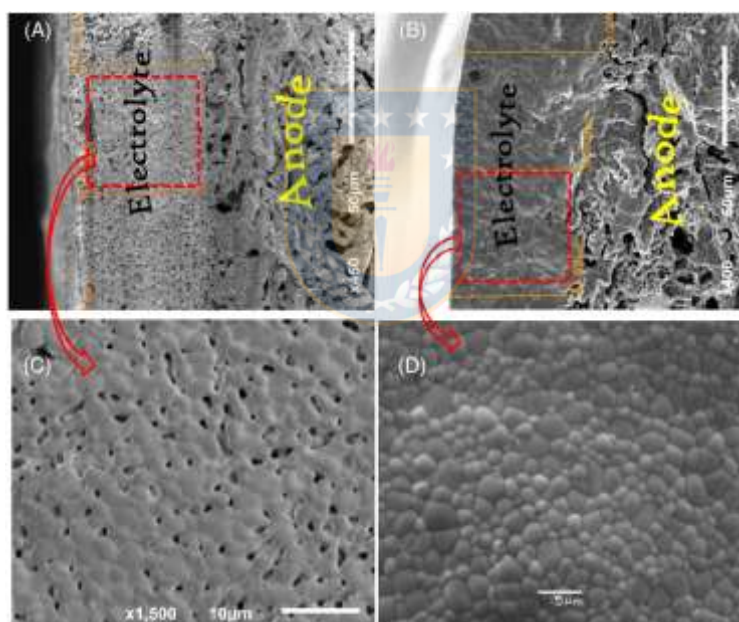


FIGURE 2. Scanning electron microscope (SEM) micrographs of the GDC layer (20 coating cycles) coated on (A, C) pre-sintered (1200°C) and (B, D) as-extruded (green tubes) micro-tubular anodes

layer of GDC (Figures 2B,D) was successfully achieved on the green micro-tubular anode support without any visible cracks or de-laminations. Our preliminary observations revealed that regardless of the number of depositions, the electrolyte layer coated on the pre-sintered anode tubes were inhomogeneous and discontinuous with cracks. Thereby, for further coatings of the electrolyte as extruded tubes were considered. Perhaps, the anticipated temperature range for the SOFC operation was 500–600°C that requires the electrolyte layer of 10–15 μm . With the proposed lab-customized coating process, the electrolyte layer thickness could be effected by axial rotational speed and coating cycles. Utmost care was taken to maintain the same axial rotational speed for all the coating cycles. With these preliminary observations, we varied the coatings cycles from 2 to 12 cycles. The electrolyte layers on the anode tubes that obtained from 2, 4, and 6 coating cycles (exhibited visual cracks and void spaces) were neither uniform nor continuous. The electrolyte coating of 8 cycles resulted in a well-covered superficial appearance with an approximate thickness of $\sim 15 \mu\text{m}$. The microscopic observation revealed the augment in thickness with increment in the coating cycles (Figure 3).

The topographic images of the coated electrolyte layer, obtained with OM, are shown in Figure 3. It was evident that we succeed in achieving a homogeneous, smooth and crack-free electrolyte layer on as-extruded tubular anode using the spray coating process (Figure 3D–F).³² Perhaps, the electrolyte layer from higher coating cycles depicted (Figure 3F) smaller cracks and with less homogeneity due to the elevated residual stresses from increased number of coating cycles.³¹ The absence of micro-cracks in the electrolyte layer that obtained from moderate number of coatings (8 coatings) was considered for further cell fabrication and performance analysis.

Figure 4 shows the SEM micrograph of the coated electrolyte layer on as-extruded (green) micro-tubular anode after co-sintering. It was clearly evident that the anode exhibited better porosity and the electrolyte densification was better as expected from our preliminary observations due to the single sintering stage. The crosssectional view of a single cell (with configuration NiO– GDC/GDC/LSCF–GDC as

anode/electrolyte/cathode, respectively) depicted electrodes (anode and cathode) with dominant porosity and dense thin electrolyte layer (Figure 4B).

The electrical performance of the individual cells with configuration NiO–GDC/GDC/LSCF–GDC (as anode/ electrolyte/cathode, respectively) was examined in a temperature range of 500–600°C. To improve the electrical

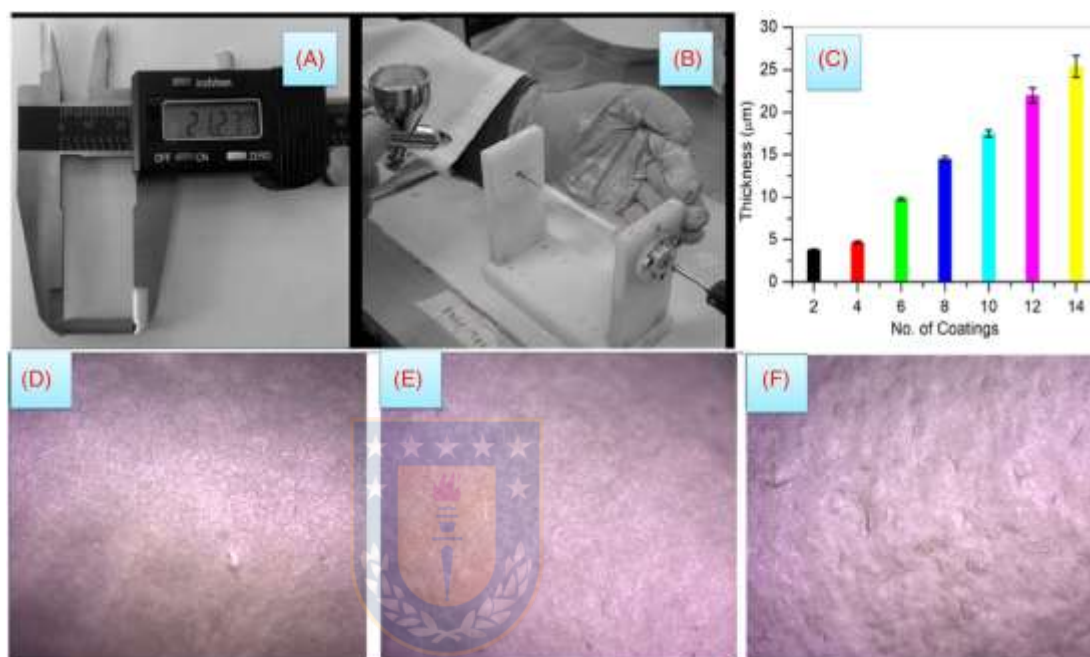


FIGURE 3 Digital image of the (A) ~21 mm extruded green tubes (length) and (B) lab-custom spray coating technique with airbrush on to micro-tubular anodes.

(C) Variation of film thickness with coating cycles (optical microscope). Superficial (optical microscope, 40× of magnification) images of electrolyte layers obtained from

(D) 8, (E) 10, and (F) 12 coatings on as-extruded micro-tubular anodes

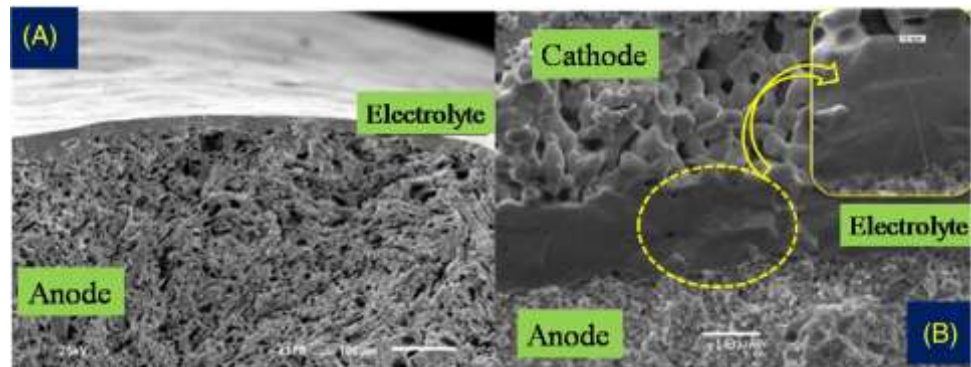


FIGURE 4 (A) Scanning electron microscope (SEM) photomicrograph of sintered (1400°C) half-cell. (B) Cross-sectional view of the micro-tubular cell with configuration NiO–GDC/GDC/LSCF–GDC as anode/electrolyte/cathode, respectively. Inset: electrolyte layer of thickness 15.4 μm

connection between electrodes and current collectors, individual silver wire extended from the cathode layer and anode support (with silver paste). The estimated OCV of the cell was found to be 0.82 V at 500°C and the further rise in temperature led to the decrease of OCV (Figure 5). The cells maintained the corresponding OCV even after several stages of reduction and oxidation process. These estimated values are comparable (Figure 5) with earlier reported values and lower than the theoretical value (1.1

V).^{33–35} The individual cell generated a power density of 0.270 W/cm² at 500°C. Prominent increment in the power density of the cell with the increase in temperature and exhibited a higher value (0.51 W/cm²) when operated at 600°C. The non-negligible loss in OCV was due to internal short circuit (current leakage) resulted from the rise in

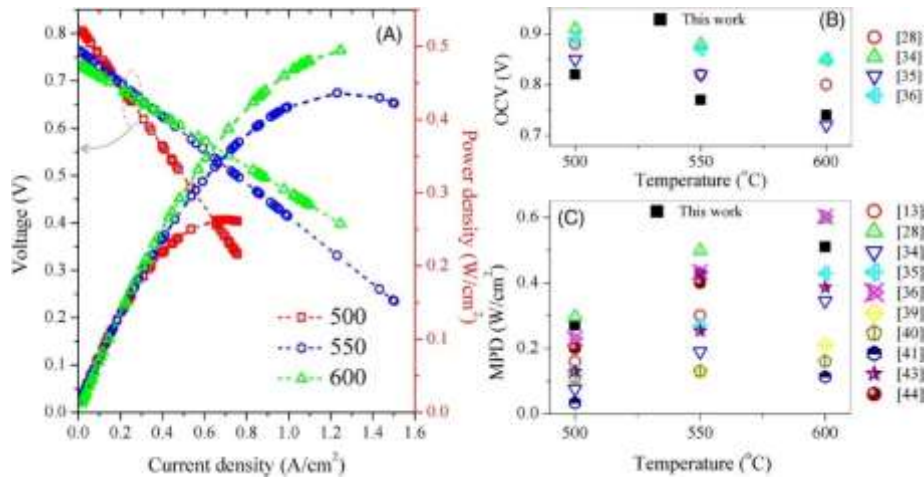


FIGURE 5 (A) Variation of current density vs. voltage and current density vs. power density. Comparison of (B) open-cell voltage (OCV) and (C) maximum power density (MPD) of the reported SOFCs with GDC electrolyte

Electronic conduction by the reduction of ceria (Ce⁴⁺ to Ce³⁺).^{13,28,36} Thus, for higher the operating temperatures greater the leakage through the GDC electrolyte and emphasize the suitability of the GDC-based SOFC application below 600°C.^{33–35,37–43} The obtained micro-tubular SOFCs were capable of generating power density of 0.502 W/cm² with corresponding current density of 1.25 A/cm² when operated at 600°C. For comparison, the maximum power density (MPD) of earlier reported SOFCs that consists of GDC electrolyte for temperatures 500–600°C was provided in Figure 5C. The nominal variation among the various reported values (Figure 5) is obvious due to the divergence in geometry, manufacturing, and operational parameters.^{13,28,33–35,37–44} Thus, we strongly believe that the proposed coating technique paves flourishing path way for the facile fabrication of micro-tubular SOFCs with less capital cost per cell.

4. Conclusions

By using the low-cost spray coating technique, a dense and homogeneous layer of the GDC electrolyte layer was fabricated on the micro-tubular NiO–GDC anodes. The variation of the thickness and superficial morphology of the electrolyte layer with the coating cycles were discussed. The optimization studies revealed that as-extruded anode tubes with 8 coating cycles followed by co-sintering served the superior purpose for the realization of the electrolyte layer than the presintered anode substrates. The same coating technique was also successfully adopted for the successive cathode layer coating. The anode supported micro-tubular SOFCs with the configuration NiO–GDC/GDC/LSCF–GDC as anode/electrolyte/cathode were evaluated in the range of 500–600°C and produced a peak power density of 0.270, 0.425, and 0.510 W/cm². The total fabrication strategy of this report (ram extrusion for micro-tubular anodes and spray coating method for electrolyte/cathode) is a cost-effective and facile industrial scalable for extensive manufacturing.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge ANID-FONDECYT Project No.: 1181703, Government of Chile and ViceRectoría of Research and Development, University of Concepción, Chile for the financial assistance. Gonzalo Abarzua acknowledges the ANID Doctoral Fellowship No.: 21171137.

REFERENCES

1. Wachsman ED, Lee KT. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science*. 2011;334(6058):935–9. <https://doi.org/10.1126/science.1204090>
2. Chen Y, Lin Y, Zhang Y, Wang S. Low temperature solid oxide fuel cells with hierarchically porous cathode nano-network. *Nano Energy*. 2014;8:25–33. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.05.010>

3. Weber A, Ivers-Tiffée E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *J Power Sources*. 2004;127 (1-2):273–83. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.024>.
4. Yashiro K, Yamada N, Kawada T, Nigara Y, Mizusaki J, Hong JO, Kaimai A, Nigara Y, et al. Demonstration and stack concept of quick startup/shutdown SOFC (qSOFC). *Electrochemistry*. 2002;70(12):958–60. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.70.958>
5. Hatchwell CE, Sammes NM, Kendall K. Cathode current collectors for a novel tubular SOFC design. *J Power Sources*. 1998;70(1):85–90. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02693-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02693-1)
6. Funahashi Y, Shimamori T, Suzuki T, Fujishiro Y, Awano M. Fabrication and characterization of components for cube shaped micro tubular SOFC bundle. *J Power Sources*. 2007;163(2):731–6. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.002>
7. Suzuki T, Yamaguchi T, Fujishiro Y, Awano M. Improvement of SOFC performance using a microtubular, anode-supported SOFC. *J Electrochem Soc*. 2006;153(5):A925. <https://doi.org/10.1149/1.2185284>
8. Evans A, Bieberle-Hütter A, Rupp JLM, Gauckler LJ. Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes. *J Power Sources*. 2009;194(1):119–29. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.048>
9. Ballée E, Ringuedé A, Cassir M, Putkonen M, Niinistö L. Synthesis of a thin-layered ionic conductor, $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, by atomic layer deposition in view of solid oxide fuel cell applications. *Chem Mater*. 2009;21(19):4614–9. <https://doi.org/10.1021/cm9016968>
10. Taylor FH, Buckeridge J, Catlow CRA. Screening divalent metals for A- and B-site dopants in LaFeO_3 . *Chem Mater*. 2017; 29(19):8147–57. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01993>
11. Song KE, Woo SH, Baek SW, Kang H, Choi WS, Park JY, et al. $\text{SmBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ layered perovskite cathodes for intermediate temperature-

- operating solid oxide fuel cells. *Front Chem.* 2021;8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.628813>
12. Suzuki T, Yamaguchi T, Fujishiro Y, Awano M. Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for operation in the intermediate temperature. *J Power Sources.* 2006;160(1):73–7. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2006.01.037>
 13. Suzuki T, Funahashi Y, Hasan Z, Yamaguchi T, Fujishiro Y, Awano M. Fabrication of needle-type micro SOFCs for micro power devices. *Electrochem Commun.* 2008;10(10):1563–6. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.08.016>
 14. Liu Y, Shao Z, Mori T, Jiang SP. Development of nickel based cermet anode materials in solid oxide fuel cells: now and future. *Mater Reports Energy.* 2021;1(1):100003. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2020.11.002>
 15. Ohashi T, Yamazaki S, Tokunaga T, Arita Y, Matsui T, Harami T, et al. EXAFS study of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$. *Solid State Ionics.* 1998;113–115:559–64. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00322-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00322-1)
 16. Chourashiya MG, Jadhav LD. Synthesis and characterization of 10%Gd doped ceria (GDC) deposited on NiO-GDC anode-grade-ceramic substrate as half-cell for IT-SOFC. *Int J Hydrogen Energy.* 2011;36(22):14984–95. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2010.12.083>
 17. Chour KW, Chen J, Xu R. Metal-organic vapor deposition of YSZ electrolyte layers for solid oxide fuel cell applications. *Thin Solid Films.* 1997;304 (1-2):106–12. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00017-5)
 18. Song HZ, Wang HB, Zha SW, Peng DK, Meng GY. Aerosol assisted MOCVD growth of Gd_2O_3 -doped CeO_2 thin SOFC electrolyte film on anode substrate. *Solid State Ionics.* 2003;156 (34):249–54. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00688-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00688-4)
 19. Meng G, Song H, Xia C, Liu X, Peng D. Novel CVD techniques for micro- and IT-SOFC fabrication. *Fuel Cells.* 2004;4(1–2):48–55. <https://doi.org/10.1002/FUCE.200400006>

20. Wachsman ED, Clites TL. Stable mixed-conducting bilayer membranes for direct conversion of methane to syngas. *J Electrochem Soc.* 2002;149(3):A242. <https://doi.org/10.1149/1.1445169>
21. Rupp JL, Gauckler LJ. Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films. *Solid State Ionics.* 2006;177 (26-32):2513–8. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.033>
22. Beckel D, Bieberle-Hütter A, Harvey A, Infortuna A, MueckeUP, Prestat M, Rupp JL, Infortuna A, Muecke UP, Prestat M, et al. Thin films for micro solid oxide fuel cells. *J Power Sources.* 2007;173(1):325–45. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.04.070>
23. Wang X, Lan WH, Xiao P. Fabrication of yttria stabilized zirconia coatings by a novel slurry method. *Thin Solid Films.* 2006;494 (1-2):263–7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.141>
24. Doshi R, Richards VL, Carter JD, Wang X, Krumpelt M. Development of solid-oxide fuel cells that operate at 500°C. *Electrochem Soc.* 1999;146(4):1273–8. <https://doi.org/10.1149/1.1391758>
25. Orel ZC, Orel B. Ion storage properties of CeO₂ and mixed CeO₂/SnO₂ coatings. *J Mater Sci.* 1995;30(9):2284–90. <https://doi.org/10.1007/BF01184574>
26. Perednis D, Gauckler LJ. Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis. *Solid State Ionics.* 2004;166(3–4):229–39. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2003.11.011>
27. Mangalaraja RV, Ananthakumar S, Uma K, Jiménez RM, López M, Camurri CP. Microhardness and fracture toughness of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} for manufacturing solid oxide electrolytes. *Mater Sci Eng A.* 2009;517:91–6. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.03.046>
28. Durango-Petro J, Usuba J, Valle H, Abarzua G, Flies H, Udaybhaskar R, et al. Ascendable method for the fabrication of microtubular solid oxide fuel cells by ram-

- extrusion technique. *Ceram Int.* 2020;46(3):2602–11. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.252>
29. Hu C, Zhang Z, Liu H, Gao P, Wang ZL. Direct synthesis and structure characterization of ultrafine CeO₂ nanoparticles. *Nanotechnology.* 2006;17(24):5983–7. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/24/013>
 30. Choolaei M, Cai Q, Slade RCT, Amini Horri B. Nanocrystalline gadolinium-doped ceria (GDC) for SOFCs by an environmentally-friendly single step method. *Ceram Int.* 2018;44(11):13286–92. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.04.159>
 31. Han Z, Yang Z, Han M. Fabrication of metal-supported tubular solid oxide fuel cell by phase-inversion method and in situ reduction. *Int J Hydrogen Energy.* 2016;41(25):10935–41. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.04.253>
 32. Philip A, Schweitzer PE. Surface Preparation and Application. *Paint and coatings: applications and corrosion resistance. Application Methods*, 1st Edition, Boca Raton: CRC Press; 2005. 77–8. <https://doi.org/10.1201/9781420027211>
 33. Fu CJ, Liu QL, Chan SH, Ge X.M, Pasciak G. Effects of transition metal oxides on the densification of thin-film GDC electrolyte and on the performance of intermediate-temperature SOFC. *Int J Hydrogen Energy.* 2010;35(20):11200–207. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.049>
 34. Ding J, Liu J, Yin G. Fabrication and characterization of low-temperature SOFC stack based on GDC electrolyte membrane. *J Memb Sci.* 2011;371(1–2):219–25. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.01.051>
 35. Zha S, Moore A, Abernathy H, Liu M. GDC-based low temperature SOFCs powered by hydrocarbon fuels. *J Electrochem Soc.* 2004;151(8):A1128. <https://doi.org/10.1149/1.1764566>
 36. Ding C, Lin H, Sato K, Hashida T, Amezawa K, Kawada T, Mizusaki J, et al. Effect of thickness of Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} electrolyte films on electrical performance of anode-supported solid oxide fuel cells. *J Power Sources.* 2010;195(17):5487–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.075>

37. Zha S, Rauch W, Liu M. Ni–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} anode for GDC electrolyte-based low-temperature SOFCs. *Solid State Ionics*. 2004;166(3–4):241–50. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.11.012>
38. Liu Y, Hashimoto S-I, Nishino H, et al. Fabrication and characterization of micro-tubular cathode-supported SOFC for intermediate temperature operation. *J Power Sources*. 2007;174:(1):95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.101>
39. Hirata Y, Matsumoto K, Sameshima S, Matsunaga N, Nagamori M, Shimonosono T. Cell performance of strontium ruthenium oxide cathode/Gd-doped ceria (GDC) electrolyte/ nickel-GDC anode system. *J Ceram Soc Japan*. 2009;117(1371):1141–6. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.1141>
40. Zhen YD, Tok AY, Jiang SP, Boey FYC. Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2008;178(1):69–74. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.113>
41. Yamaguchi T, Suzuki T, Shimizu S, Fujishiro Y, Awano M. Examination of wet coating and co-sintering technologies for micro-SOFCs fabrication. *J Memb Sci*. 2007;300(1–2):45–50. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2007.05.002>
42. Lee KT, Jung DW, Yoon HS, Lidie AA, Camaratta MA, Wachsman ED. Interfacial modification of La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_{3-δ}Er_{0.4}Bi_{0.6}O₃ cathodes for high performance lower temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2012;220:324–30. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.004>
43. Jaiswal A, Pesaran A, Omar S, Wachsman ED. Ceria/bismuth oxide bilayer electrolyte based low-temperature SOFCs with stable electrochemical performance. *ECS Trans*. 2017;78(1):361–70. <https://doi.org/10.1149/07801.0361ecst>
44. Zhou X, Zhou F. Application of La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Ti_{0.3}O_{3δ}/GDC electrolyte in LT-SOFC. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(15):9988–95. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.171>

How to cite this article: Abarzua G, Udayabhaskar R, Mangalaraja RV, Durango-Petro J, Usuba J, Flies H. A feasible strategy for tailoring stable spray-coated electrolyte layer in micro-tubular solid oxide fuel cells. *Int J Appl Ceram Technol.* 2021;1–8. <https://doi.org/10.1111/ijac.13981>



4.3 Resultados del stack

Luego de la fabricación del stack, se efectuaron una serie de mediciones con el fin de lograr una caracterización completa del stack. Estas mediciones arrojaron las curvas de densidad corriente y densidad de potencia utilizando una carga eléctrica variable, y bajo distintas condiciones de flujo de combustible y aire. En este sentido, se evaluaron las condiciones bajo las cuales se maximiza la potencia eléctrica de salida, estudiando el efecto del flujo de combustible y de la temperatura de operación sobre la potencia eléctrica de salida.

Se estudiaron varios diseños en los cuales se logró medir voltaje y corriente. A continuación, se muestra el primer stack de celdas fabricado.

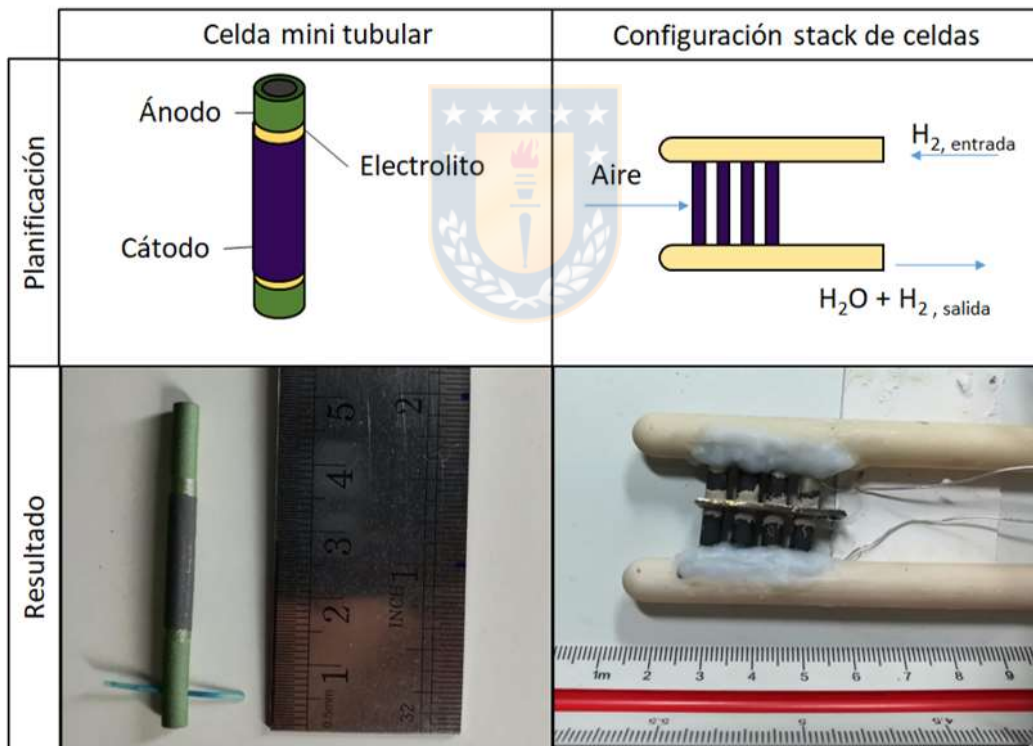


Figura 4.1. Stack de pruebas inicial 1°.

El 1° stack, tuvo una serie de inconvenientes por lo cual dejó de usarse en las pruebas definitivas. Esto llevó a demoras en la caracterización del stack, resolviendo cambiar la configuración. Los principales defectos fueron los siguientes:

- Dificultad en el sellado: Al aumentar el número de celdas, aumentaba la cantidad de grietas de sellado, que hacía necesario volver a sellar y esperar el tratamiento para el curado de la pasta sellante, que es de 6 horas.
- Flujo de gases: La reducción, es decir la reacción que da lugar a Níquel metálico a partir de su óxido, se daba sólo en algunos mini-tubos. Esto es un indicio de que el flujo de hidrógeno en el interior no se daba en forma homogénea, produciendo la reducción preferencial.

Con estos antecedentes, se decidió optar por nuevos diseños, que fueran capaces de minimizar los problemas anteriores y de paso robustecer el sistema. Estos diseños se resumen en la Figura 4.2.

De forma general se lograron mejoras significativas en la facilidad de ensamble y el proceso de reducción anódico. El tiempo de ensamble se redujo un 50% y la reducción del óxido de níquel a níquel metálico se aseguró para todo el conjunto de celdas, no se produjo solo en determinadas zonas como en el diseño anterior. Además, se logró aumentar considerablemente el voltaje de salida. Sin embargo, debido a la alta resistencia ofrecida por las configuraciones, la corriente eléctrica no era suficiente, desarrollando por consiguiente potencias reducidas.

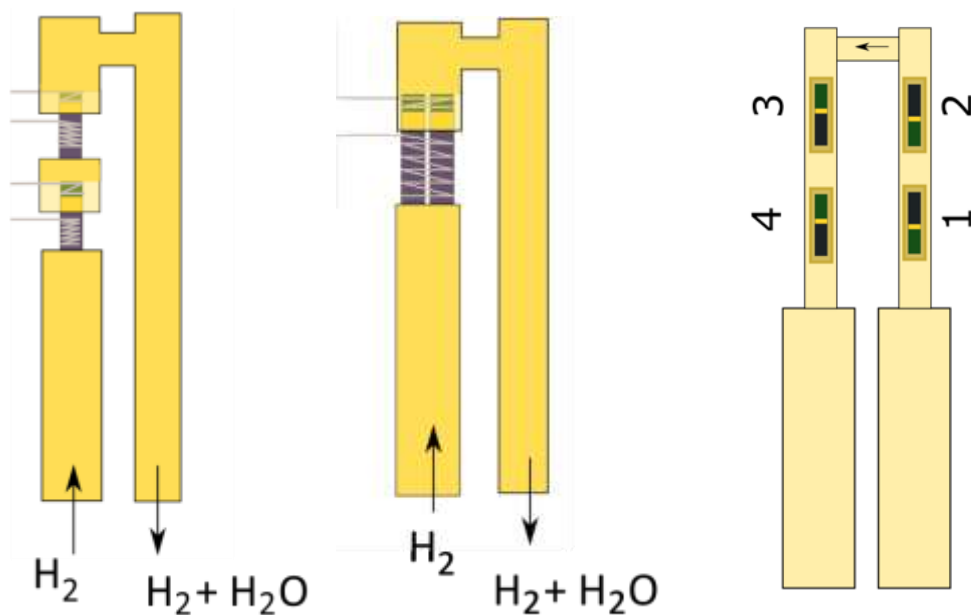


Figura 4.2. Stack de pruebas 2°, 3° y 4° (de izquierda a derecha).

Para estos stack, luego de la reducción de celda, estos tiempos (definidos como el tiempo necesario para llegar al máximo voltaje) son menores a 30 segundos en todas las configuraciones. Cabe mencionar que, solo el stack de prueba 2° la potencia sobre 1 W. Sin embargo, se lograron mejoras significativas en subidas de voltaje.

4.3.1 Presentación de resultados en los distintos stacks de celdas.

Se utiliza la numeración propuesta en el resumen de la Figura 4.2, iniciando desde la 2° hacia adelante, ya que la número uno no pudo ser testeada satisfactoriamente. Para las configuraciones 2° y 3, que se muestran en la Figura 4.3, se realizó un test para validarlos como diseños, y determinar la configuración que maximizara la potencia.

Desde el punto de vista del flujo de gas, en ambos casos las celdas lo enfrentan directamente, solo que en uno se divide (4.3 a) mientras que en otro el mismo flujo pasa en línea (4.3 b). Desde el punto de vista eléctrico, la primera se conecta en paralelo (buscando aumentar la corriente eléctrica) y la segunda en serie (buscando aumentar el voltaje).

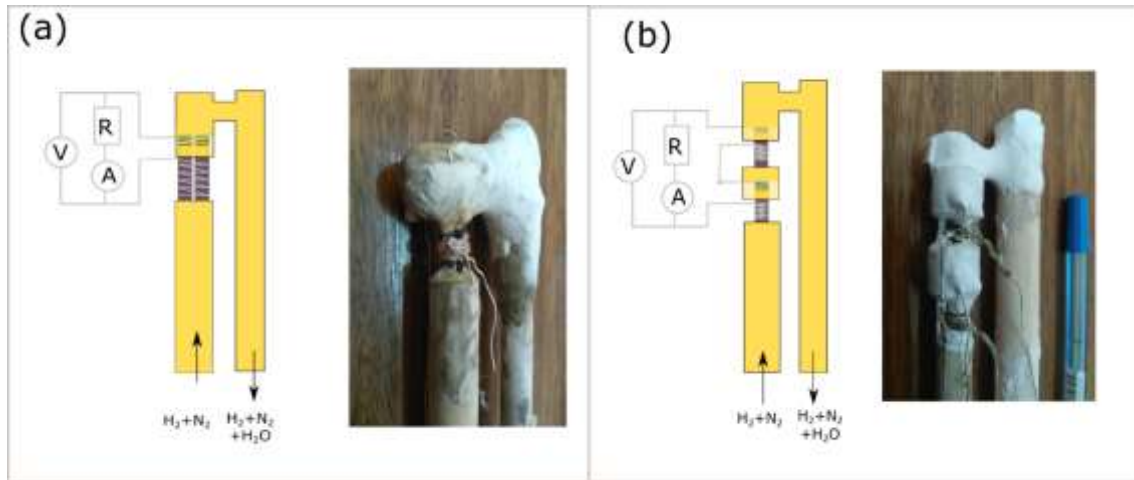


Figura 4.3. a) Conexión eléctrica de la fuente en paralelo; b) conexión eléctrica en serie.

Estos diseños permitieron verificar los comportamientos de los mini stacks frente a diversas condiciones de flujo de combustible. Las curvas de potencia versus densidad de corriente correspondiente a la configuración en paralelo (Figura 4.3 a) se muestran en la Figura 4.4. La densidad de potencia máxima obtenida fue de 1.04 W/cm^2 , con un flujo de hidrógeno de 70 ml/min e inyectando un flujo de aire. Al disminuir el flujo de hidrógeno manteniendo constante el nitrógeno, el efecto de inyección de aire es menor. Esto probablemente se debe a un efecto de reactivo limitante, en donde el oxígeno se agota más rápidamente a 70 ml/min de hidrógeno, necesitando la inyección de aire extra para aumentar la potencia, cuestión que a menores flujos de combustible es menos evidente, ya que el oxígeno es capaz de seguir el ritmo de consumo de hidrógeno, aunque aún se registra un aumento en la potencia al inyectar aire (Figura 4.4 b).

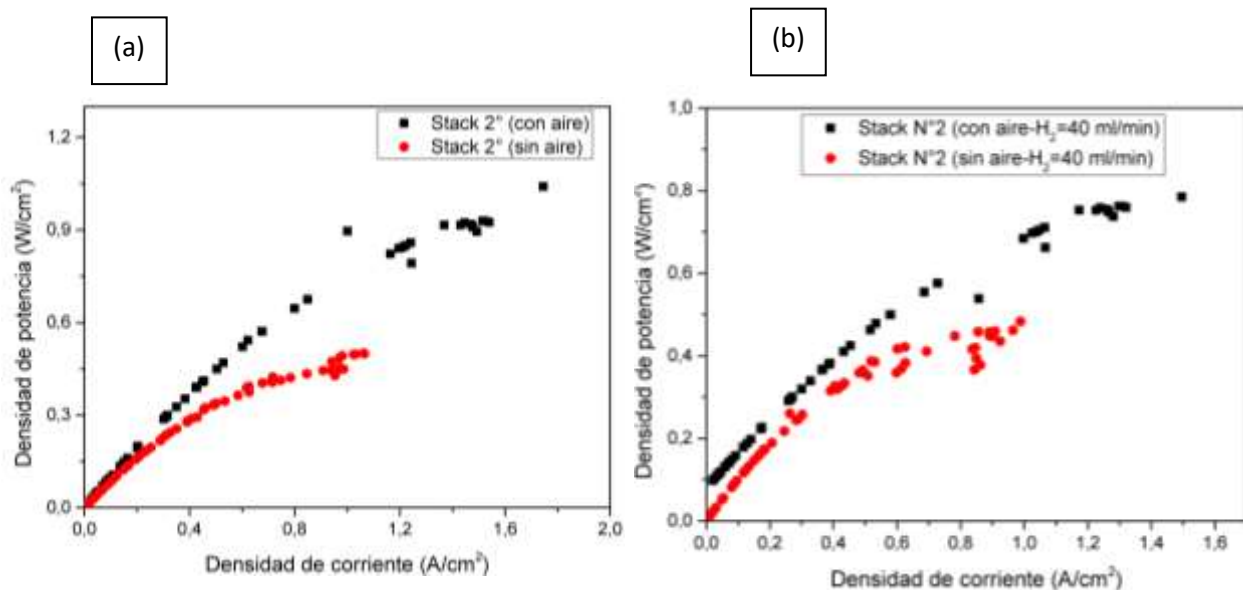


Figura 4.4. Distintas condiciones de flujo de combustible, nitrógeno y aire (500 ml/min) sobre configuración conectada eléctricamente en paralelo (stack N°2) a) Flujo de $H_2=70\text{ml/min}$, b) Flujo de $H_2=40\text{ ml/min}$

El stack 3°, conectada en serie, registró un aumento considerable del voltaje, registrando un OCV de 1.4 V, pero con corrientes eléctricas netas muy bajas, esto se debe a que la configuración en serie no produce un incremento en la corriente, sólo en voltaje.

La Figura 4.5 muestra el ensamble de la configuración 4°. Se logra observar el diseño, donde es importante destacar la numeración de las celdas (1,2,3 y 4) ya que cada una fue medida individualmente y registraron notorias diferencias entre sí, cuando el stack entró en operación (Figura 4.5 A).

La Figura 4.5. B) muestra el ensamble del stack. El flujo de combustible pasa unidireccionalmente por los 4 tubos, con lo cual se pretende estudiar el comportamiento del stack en esta configuración de montaje de celda en serie.

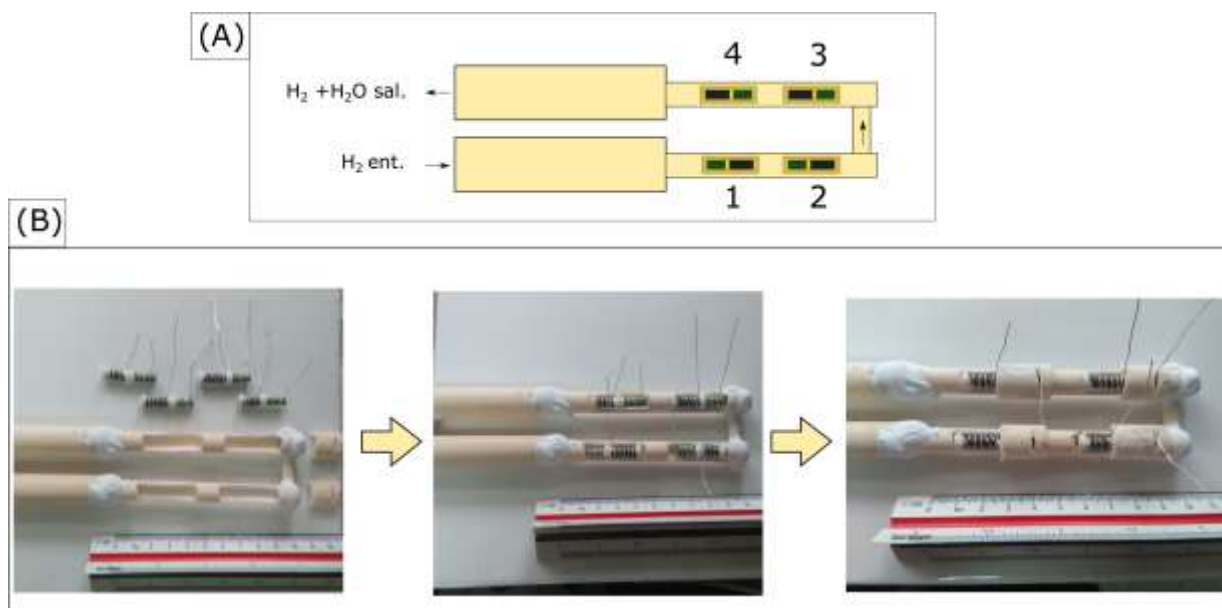


Figura 4.5. Armado del stack 3°

El comportamiento de cada celda se muestra en la Figura 4.6, a distintos flujos en ml/min de hidrógeno diluido en nitrógeno y con inyección de aire (hidrógeno: nitrógeno: aire). Bajo condiciones de voltaje en circuito abierto (OCV por sus siglas en inglés, Open Circuit Voltage) un flujo de 46 ml/min de hidrógeno produce un descenso lineal del voltaje, en donde la celda más cercana al flujo, celda 1, produce la mayor salida, reduciéndose en las celdas más alejadas.

Este comportamiento cambia a flujos mayores, que experimentan caídas y subidas, siendo más notorio a un flujo mayor, de 100 ml de H_2 , en donde las celdas de los extremos presentaron los mayores voltajes. El mismo comportamiento se observó en condiciones de circuito cerrado, en donde la máxima corriente presentó la misma tendencia para cada celda y flujos. En flujos reducidos, se observó un efecto de agotamiento, en donde la primera y segunda celda alcanzaron a consumir las moléculas de hidrógeno que se adsorben en la superficie interior del tubo, y que explica por qué bajo 46 ml/min de H_2 se obtuvieron los mayores voltajes y corrientes en las celdas 1 y 2, mientras que las demás registraron notorias bajas. Por otro lado, a 70 ml/min de H_2 , se observó un mejoramiento del desempeño en particular de la celda 3, por un efecto de acumulación bajo estas

condicione. Finalmente, a 100ml/min de H₂, los extremos se vieron favorecidos, aunque las celdas interiores (2 y 3) muestraron valores bajo lo esperados.

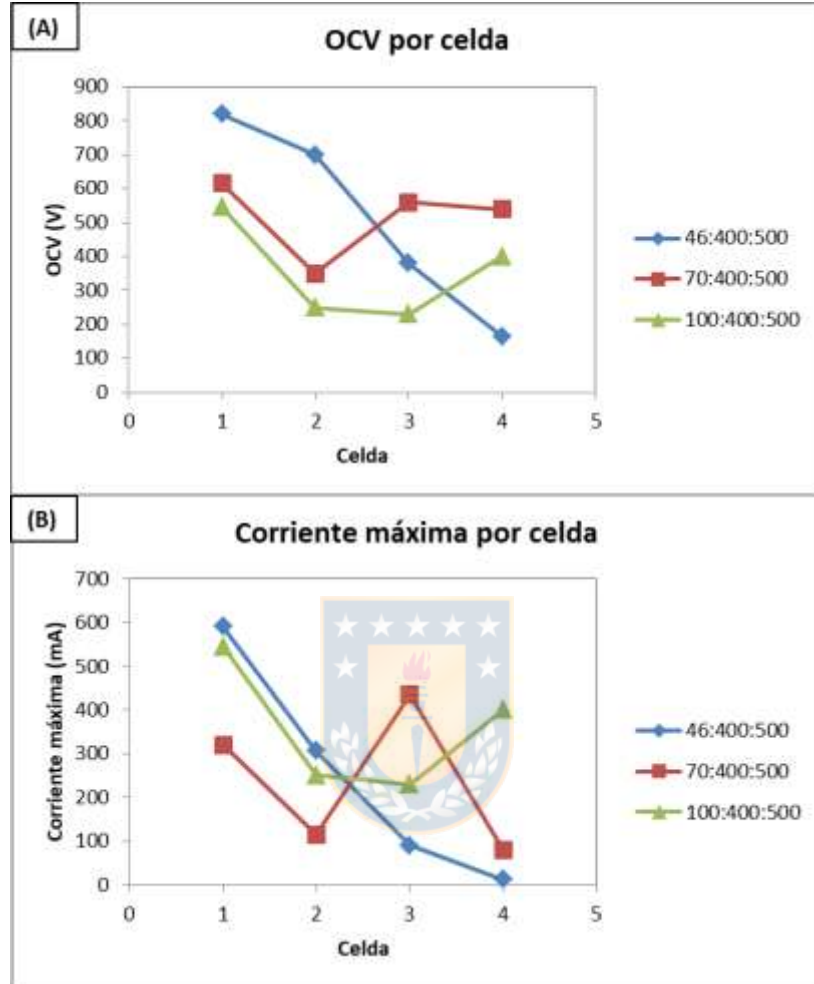


Figura 4.2: Variación del OCV y corriente máxima por celda dentro del stack a distintos flujos de hidrógeno:nitrógeno:aire

El funcionamiento del stack, como conjunto, mostró un elevado incremento de voltaje, hasta 2V, pero con corrientes de circuito cerrado aún bajas, del orden de 600mA (conexión eléctrica en serie). La conexión eléctrica en paralelo evidenció resultados más bajo, con la misma corriente máxima y voltajes en torno a 0,6V. Aunque el desempeño global fue reducido, con esta configuración fue posible conectar elementos electrónicos de bajo consumo, como encendiendo luces led y cargador de teléfono celular, con la

previa conexión de un mini convertidor DC-DC, que elevó el voltaje de 2 a 5V como muestra la figura 4.7.

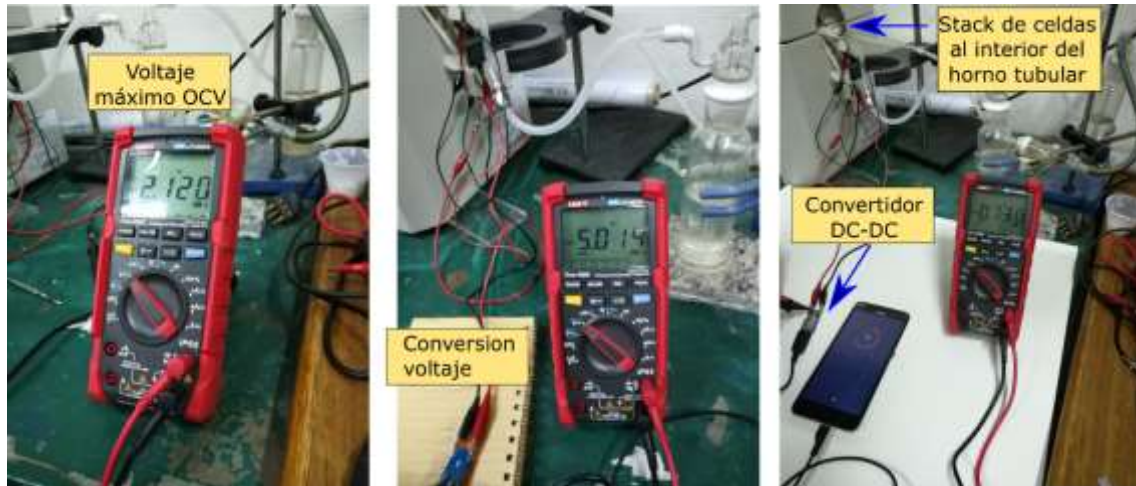


Figura 4.7: Variación del OCV y corriente máxima por celda dentro del stack a distintos flujos de hidrógeno: nitrógeno: aire



Capítulo 5: Conclusión

Los polvos de cermet NiO-GDC y NiO-SDC se sintetizaron con éxito mediante una técnica de combustión en solución rápida. Ambos polvos se compactan fácilmente en discos bajo compresión uniaxial, presentando buenos tamaños de poro, buena conectividad entre partículas adyacentes y tamaños uniformes. Relativamente buena dureza (3.6-6.7 GPa) y tenacidad a la fractura (3.6 - 6.7 [GPa]), junto con altas conductividades ($\sim 10^{-2}$ [S /cm]) y bajas energías de activación (~ 0.18 eV), muestran el potencial de los polvos de cermet NiO-GDC y NiO-SDC preparados para la fabricación de ánodos SOFC eficientes.

Entre los dos cermets preparados, además del rendimiento de conductividad eléctrica, NiO-GDC, exhibió mejores propiedades mecánicas que pueden soportar más cargas que NiO-SDC. Este hecho sugiere la viabilidad de nuestros polvos de cermet para fabricar ánodos funcionales que pueden actuar como soporte para la realización de otras capas funcionales en una configuración SOFC soportada por ánodo.

Mediante el uso de la técnica de recubrimiento por pulverización de bajo costo, se fabricó una capa densa y homogénea de capa de electrolito GDC en los ánodos microtubulares de NiO-GDC. Se discutió la variación del espesor y la morfología superficial de la capa de electrolito con los ciclos de recubrimiento.

Los estudios de optimización revelaron que los tubos de ánodo recién extruidos con 8 ciclos de recubrimiento seguidos de co-sinterización cumplían un propósito superior para la realización de la capa de electrolito que los sustratos de ánodo presinterizados. La misma técnica de recubrimiento también se adoptó con éxito para el recubrimiento de capas de cátodo sucesivas.

Las SOFC micro-tubulares soportadas por ánodo con la configuración NiO – GDC / GDC / LSCF – GDC como ánodo / electrolito / cátodo, se evaluaron en el rango de 500–600°C y produjeron densidades de potencia pico de 0.270, 0.425 y 0.510 W/cm².

La estrategia de fabricación total de este informe (extrusión de ariete para ánodos micro-tubulares y método de recubrimiento por pulverización para electrolitos / cátodos) es un escalable industrial fácil y rentable para la fabricación extensiva.

Se lograron caracterizar satisfactoriamente los nuevos diseños de stack de celdas, bajo distintas condiciones de flujo de combustible y aire, así como también distintas configuraciones eléctricas. A pesar de obtener bajos valores de potencia neta, es posible ver su funcionamiento en aplicaciones que, aunque todavía son de bajo consumo, permiten prever que las celdas funcionan correctamente y proyectar un escalamiento de los prototipos de stack para aplicaciones de mayor consumo.



Capítulo 6: Proyecciones.

Como continuación de esta investigación, quedan abiertas diferentes líneas en las que es posible continuar investigando y se dejan proyecciones para trabajos futuros:

Una de estas proyecciones es el desarrollo de un stack con un mayor número de celdas, 9 en total, tal como se muestra en la Figura 6.1, para aumentar la potencia de salida. Este prototipo, se espera que genere aproximadamente 10 W-15W.

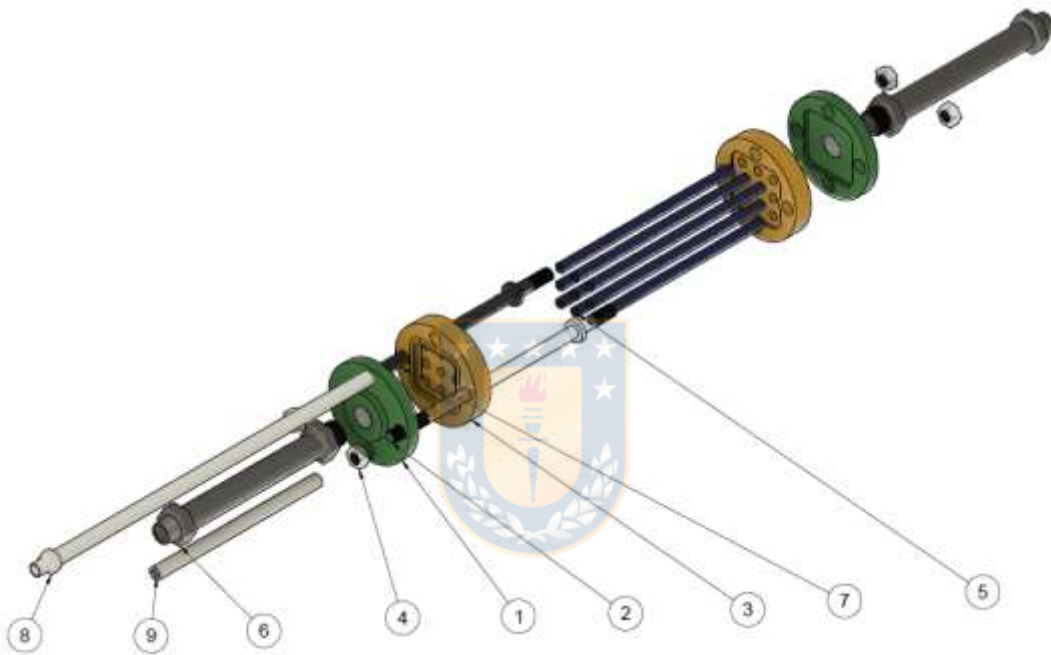


Figura 6.1. Diseño nuevo stack.

En la figura 6.1, se aprecia cada pieza que compone éste stack.

1. Placa terminal: por donde fluye el gas hacia las celdas, esta tiene las características de una cámara de gas para luego ser distribuida a cada celda.
2. Perno guía: es el que sujeta los dos extremos del stack. Existen dos pernos guías para mayor seguridad.
3. Base celdas: esta pieza tiene los orificios donde van las celdas.
4. Tuerca: del tamaño del perno guía.

5. Celdas: Celdas combustibles, que fabricamos en el proyecto, todas el mismo largo.
6. Input/Output: Entrada del Hidrógeno y Nitrógeno.
7. Perno guía: Que sujeta los dos extremos del stack. Existen dos pernos guías para mayor seguridad.
8. Canal Oxígeno: por este lugar entrará un tubo de alúmina que alimentará a las celdas con oxígeno.
9. Canal Cables: los cables irán por ese canal con un separador de alúmina hacia el exterior.

En la figura 6.2, se observan las tapas con orificios para diferentes números de celdas necesarias para una potencia dada, se probará con 2,3, 6, 9, etc, con el fin de llegar a un número determinado de W. Gracias a esto, podremos tener la relación de Potencia versus número de celda y con estos datos, se obtendrá la potencia específica y densidad energética del dispositivo.



Figura 6.2. Tapas del stack para diferente número de celdas.

Finalmente, una última proyección corresponde a optimizar el apilamiento de celdas de combustible de óxido sólido micro-tubulares, basado en NiO-CGO/CGO/LSFC-CGO y su posterior acople a sistemas de conversión de potencia, para el desarrollo de un generador capaz de producir una potencia desde los 5 hasta los 100 W.



Referencias

- [1] A.B. Stambouli, E. Traversa, “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6, (2002), 433–455.
- [2] S. B. Yoon, B. Fang, M. Kim, J. H. Kim and J. Yu; en G. Wilde (ed) “Nanostructured Materials”, Elsevier (2009), cap. 4.
- [3] Delgado Ferrer, E. (2017). Estudio y modelización de una pila de combustible SOFC (Bachelor's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya).
- [4] Membrillera, B. (2016). Integración de una pila de combustible tipo SOFC en una central de ciclo combinado. 85.
- [5] International Energy Outlook 2019. (2019). 85.
- [6] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella and F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons Inc., Third edit., 2016. 12 X. Li, in *Principles of Fuel Cells*, 2018
- [7] O. Yamamoto, “Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects” *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2423–2435.
- [8] Singhal, S. C. and Kendall, K., (2003), *High temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, design and applications*, Tokio, Japan, Elsevier
- [9] W. R. Grove, "On voltaic series and the combination of gases by platinum " *Philosophical Magazine Series 3*, vol. 14, pp. 127-130, 1839.
- [10] Barrientos, A. G., Pozos, O. Á., & Castillo, J. P. (2014). *Fuentes de Energías Alternas: Teoría y Práctica*.
- [11] W. Nernst, *Zeitschrift Fr Elektrochemie*, vol. 6, 1899.

- [12] W. Schottky, "Über stromliefernde Prozesse im Konzentrationsgefälle fester Elektrolyte," *Wiss. Veröff. Siemens Werke*, vol. 14, 1935.
- [13] E. Baur and H. Preis, "Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern," *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 43, pp. 727-732, 1937
- [14] F. Bidault, D. J. L. Brett, P. H. Middleton, and N. P. Brandon, "Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 187, pp. 39-48, 2009.
- [15] N.P. Brandon, S. Skinner, and B. C. H. Steele, "Recent advances in materials for fuel cells," *Annual Review of Materials Research*, pp. 183-213, 2003.
- [16] D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, and S. J. Skinner, "Intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, p. 1568, 2008.
- [17] J. W. Fergus, "Electrolytes for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 30-40, 2006.
- [18] Kolli, A., Gaillard, A., De Bernardinis, A., Bethoux, O., Hissel, D., & Khatir, Z. (2015). A review on DC/DC converter architectures for power fuel cell applications. *Energy Conversion and Management*, 105, 716-730.
- [19] Flores Ferrero, A. (2016). El futuro de la economía japonesa. Estudio sobre los sectores clave para la recuperación económica del país.
- [20] Ahmed, O. A., & Bleijs, J. A. M. (2015). An overview of DC–DC converter topologies for fuel cell-ultracapacitor hybrid distribution system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 609-626.
- [21] Buttay, C., Planson, D., Allard, B., Bergogne, D., Bevilacqua, P., Joubert, C., Lazar, M., Marton, C., Hervé, M., Toumier, D., & Raynaud, C. (2011). State of the art of high temperature power electronics. *Materials Science and Engineering: B*, 176(4), 283-288.
- [22] Jiménez Sáez, F. L. (2020). Evaluación técnica y económica del uso de hidrógeno verde en aplicaciones para la industria y desplazamiento de combustible fósil.

- [23] Hurtado, J. I. L., & Soria, B. Y. M. (2007). El hidrógeno y la energía. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI.
- [24] Laborde, M. A., Lombardo, E. A., Noronha, F. B., & Boaventura Filho, J. S. (2010). Potencialidades del hidrógeno como vector de energía em Iberoamérica. Buenos Aires: Ediciones CYTED.
- [25] L. Gandia, «Renewable Hydrogen Technologies, Elsevier,» 2013
- [26] Priego, A. P., & Vargas, Á. A. (2009). Aprovechamiento de recursos energéticos renovables no integrables en la red eléctrica. El caso de la producción de hidrógeno. Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Sevilla.
- [27] Riis, T., Hagen, E. F., Vie, P. J. S., & Ulleberg, O. (2006). Hydrogen production and storage—R&D priorities and gaps. International Energy Agency-Hydrogen Co-Ordination Group-Hydrogen Implementing Agreement.
- [28] Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157-172.
- [29] Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International journal of hydrogen energy*, 32(9), 1121-1140.
- [30] Nikitin, A., Li, X., Zhang, Z., Ogasawara, H., Dai, H., & Nilsson, A. (2008). Hydrogen storage in carbon nanotubes through the formation of stable C–H bonds. *Nano Letters*, 8(1), 162-167.
- [31] Comisso, N., Berlouis, L. E. A., Morrow, J., & Pagura, C. (2010). Changes in hydrogen storage properties of carbon nano-horns submitted to thermal oxidation. *international journal of hydrogen energy*, 35(17), 9070-9081.
- [32] Mileeva, Z. A., Shabalin, I. L., Ross, D. K., Bogolepov, V. A., Zaginaichenko, S. Y., Schur, D. V., & Matysina, Z. A. (2011). Carbon nano/microstructures for hybrid hydrogen storage based on specially treated carbon fibers. In *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II* (pp. 107-114). Springer, Dordrecht.

[33] www.CORFO.cl

[34] A. B. Stambouli, and E. Traversa, “Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 6 (2002) 433–455.

[35] N. Q. Minh, “Ceramic Fuel Cells” *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 563–588.

[36] D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, and S. J. Skinner, “Intermediate temperature solid oxide fuel cells” *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 1568.

[37] Tesis de Doctorado de la Universidad de Buenos Aires, Fernando Muñoz, que lleva por título: “Correlación entre las propiedades morfológicas, estructurales y catalíticas de soluciones sólidas nanoestructuradas de $Gd_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$ ”, año 2014.

[38] K. Huang, and J. B. Goodenough, *Solid oxide fuel cell technology*. 2009.

[39] N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and technology of ceramic fuel cells* 1995.

Elsevier.

[40] James Larminie, Andrew Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley & Sons, West Sussex, Inglaterra, 2nd edition, 2003.

[41] Castellan, G. W. *Fisicoquímica*, Pearson/Addison Wesley Longman, edición en español, México, D.F., 1998

[42] Cook, B. *An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology*. Heliocentris. Vancouver, Canada. 2001.

[43] Laidler, K.J., Meiser, J.H., *Fisicoquímica*, Compañía Editorial Continental, Quinta reimpresión, 2003.

[44] B. C. Steele, and A. Heinzl, “Materials for fuel-cell technologies” *Nature*, 414 (2001) 345–352.

- [45] Handbook, F. C. (2004). EG&G technical services. Inc., Albuquerque, NM, DOE/NETL-2004/1206, 1-10.
- [46] Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B., Engleman, R. R., & Klett, M. G. (1996). Fuel Cells: a handbook (pp. 7-4). Business/Technology Books.
- [47] J. Larminie, and A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained. 2003.
- [48] S. P. Jiang, and S. H. Chan, “A review of anode materials development in solid oxide fuel cells” *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 4405–4439.
- [49] M.L. Faro, D.L. Rosa, V. Antonucci, A.S. Arico; “Intermediate temperatura solid oxide fuel cell electrolytes”, *Journal of the Indian Institute of Science* (2009), Vol. 89-4, 363-381.
- [50] J. Alvarado-Flores and L. Ávalos-Rodríguez “Materiales para cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)” *Rev. Mex. Fis.*, 59 (2013) 66–87.
- [51] H. S. Spacil, Patente US 3503809 (1970).
- [52] I. Yasuda, and M. Hishinuma, “Chemical diffusion in polycrystalline calciumdoped lanthanum chromites” *J. Solid State Chem.*, 115 (1995) 152–157.
- [53] I. Yasuda, “Precise determination of the chemical diffusion coefficient of calcium-doped lanthanum chromites by means of electrical conductivity relaxation” *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1268.
- [54] J. a. Kilner, and M. Burriel, “Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells” *Annu. Rev. Mater. Res.*, 44 (2014) 365–393.
- [55] Irshad, M., Siraj, K., Raza, R., Ali, A., Tiwari, P., Zhu, B., Rafque, A., Ali, A., Kaleem Ullah, M., Usman, A.: A brief description of high temperature solid oxide fuel cell’s operation, materials, design, fabrication technologies and performance. *Sci. Appl.* (2016). <https://doi.org/10.3390/app6030075>

- [56] 2. Dziurdzia, B., Magonski, Z., Jankowski, H.: Commercialisation of solid oxide fuel cells-opportunities and forecasts. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* (2016). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/104/1/012020>
- [57]. Ruiz-Morales, J.C., Canales-Vázquez, J., Savaniu, C., MarreroLópez, D., Zhou, W., Irvine, J.T.S.: Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation. *Nature* 439, 568–571 (2006). <https://doi.org/10.1038/nature04438>
- [58]. Muecke, U.P., Beckel, D., Bernard, A., Hutter, A.B., Graf, S., Infortuna, A., Muller, P., Rupp, J.L.M., Schmeider, J., Gauckler, L.J.: Micro solid oxide fuel cells on glass ceramic substrates. *Adv. Funct. Mater.* 18, 3158–3168 (2008). <https://doi.org/10.1002/adfm.200700505>
- [59] Saebea, D., Authayanun, S., Patcharavorachot, Y.: Performance evaluation of low-temperature solid oxide fuel cells with SDC based electrolyte. *Chem. Eng. Trans.* 52, 223–228 (2016). <https://doi.org/10.3303/CET1652038>
- [60] Wang, W., Su, C., Wu, Y., Ran, R., Shao, Z.: Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels. *Chem. Rev.* 113, 8104–8151 (2013). <https://doi.org/10.1021/cr300491e>
- [61] Zuo, C., Liu, M., Liu, M.: Solid oxide fuel cells. *Conv. Altern. Energy Sol-Gel Process* (2012). <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1957-02>
- [62] Futamura, S., Muramoto, A., Tacjikawa, Y., Matsuda, J., Lyth, S.M., Shiratori, Y., Taniguchi, S., Sasaki, K.: SOFC anodes impregnated with noble metal catalyst nanoparticles for high fuel utilization. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 8502–8518 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.223>
- [63] Chelmehsara, M.E., Mahmoudimehr, J.: Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolytesupported SOFCs. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 15521–15530 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.114>

- [64] Wilson, J.R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Yi Chen, H., Hiller, J.M., Miller, D.J., Thornton, K., Voorhees, P.W., Adler, S.B., Barnett, S.A.: Three-dimensional reconstruction of a solid oxide fuel-cell anode. *Nat. Mater.* 5, 541–544 (2006). <https://doi.org/10.1038/nmat1668>
- [65] Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., Balani, K.: Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review. *Prog. Mater. Sci.* 72, 141–337 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
- [66] Laosiripojana, N., Wiyaratn, W., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Soottitantawat, A., Assabumrungrat, S.: Reviews on 4:113–126 1 3 solid oxide fuel cell technology. *Eng. J.* 13, 65–83 (2009). <https://doi.org/10.4186/ej.2009.13.1.65>
- [67] Basu, R.N.: Materials for solid oxide fuel cells. *Recent Trends Fuel Cell Sci. Technol.* (2007). https://doi.org/10.1007/978-0-387-68815-2_12
- [68] Niño Galeano, M. Á. (2017). Ánodos de Ni-GDC planos formados en vía acuosa como base para celdas de combustible de óxido sólido y sus características.
- [69] S. M. Haile, “Fuel cell materials and components” *Acta Mater.*, 51 (2003) 5981–6000.
- [70] Liu, N., Shi, M., Wang, C., Yuan, Y.P., Majewski, P., Aldinger, F.: Microstructure and ionic conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO₃. *J. Mater. Sci.* 41, 4205–4213 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6309-1>.
- [71] A. Demont, M. S. Dyer, R. Sayers, M. F. Thomas, M. Tsiamtsouri, H. N. Niu, G. R. Darling, a. Daoud-Aladine, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, “Stabilization of a complex perovskite superstructure under ambient conditions: Influence of cation composition and ordering, and evaluation as an SOFC cathode” *Chem. Mater.*, 22 (2010) 6598–6615.

- [72] L. Dieterle, P. Bockstaller, D. Gerthsen, J. Hayd, E. Ivers-Tiffée, and U. Guntow, “Microstructure of Nanoscaled $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells” *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 249–258.
- [73] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu, “Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs” *Acta Mater.*, 17 (2008) 4876–4889.
- [74] G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. A. Mims, “Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ with a perovskite related structure and ordered A cations” *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 2500–2505.
- [75] D. Johnson, *ZView: a Software Program for IES Analysis, Version 2.9c*, Scribner Associates, Inc., 2005.
- [76] S. B. Adler, “Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes” *Solid State Ionics*, 111 (1998) 125–134.
- [77] S. N. Ruddlesden, and P. Popper, “New compounds of the K_2NiF_4 type” *Acta Crystallogr.*, 10 (1957) 538–539.
- [78] A. J. Jacobson, “Materials for solid oxide fuel cells” *Chem. Mater.*, 22 (2010) 660–674.
- [79] S. Wang, H. Zhong, and Y. Zou, “Electrochemical properties of the $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3\text{--La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (LSGMC5)/LSGMC5 interface modified by an LSGMC5 interlayer synthesized using the citrate method” *J. Power Sources*, 161 (2006) 1154–1160.
- [80] C. Xia, and M. Liu, “Low-temperature SOFCs based on $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ fabricated by dry pressing” *Solid State Ionics*, 144 (2001) 249–255.
- [81] C. Xia, W. Rauch, F. Chen, and M. Liu, “ $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathodes for lowtemperature SOFCs” *Solid State Ionics*, 149 (2002) 11–19.
- [82] J. E. Soc, “Oxygen exchange and diffusion coefficients of strontium-doped lanthanum ferrites by electrical conductivity relaxation oxygen exchange and diffusion

- coefficients of strontium-doped lanthanum ferrites by electrical conductivity relaxation” *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1060–1067.
- [83] I. A. Starkov, S. F. Bychkov, S. A. Chizhik, and A. P. Nemudry, “Perovskite in isostoichiometric mode” *Chem. Mater.*, 26 (2014) 2113-2120.
- [84] M. Søggaard, P. Vang Hendriksen, and M. Mogensen, “Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite” *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 1489–1503.
- [85] D. P. Fagg, V. V Kharton, J. R. Frade, and A. A. L. Ferreira, “Stability and mixed ionic–electronic conductivity of (Sr,La)(Ti,Fe)O_{3-δ} perovskite” *Solid State Ionics*, 15 (2003) 45–57.
- [86] D. P. Fagg, J. C. Waerenborgh, V. V Kharton, and J. R. Frade, “Redox behavior and transport properties of La_{0.5-x}Sr_{0.5-x}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_{3-d} (0<x<0.1) validated by Mössbauer spectroscopy” *Solid State Ionics*, 146 (2002) 87–93.
- [87] A. Orera and P. R. Slater, “New chemical systems for solid oxide fuel cells” *Chem. Mater.*, 22 (2010) 675–690.
- [84] L. Dieterle, P. Bockstaller, D. Gerthsen, J. Hayd, E. Ivers-Tiffée, and U. Guntow, “Microstructure of nanoscaled La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells” *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 249–258.
- [85] M. Yang, Y. Yang, M. Zhang, Z. Zhou, Y. Dong and M. Cheng, *J. Power Sources*, 2008, 175, 345–354.
- [86] A. Esquirol, J. Kilner and N. Brandon, *Solid State Ionics*, 2004, 175, 63–67.
- [87] J. Sar, L. Dessemond and E. Djurado, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 41, 17037–138 7043.
- [88] M. R. Cesario, D. A. Macedo, A. E. Martinelli, R. M. Nascimento, B. S. Barros and D. M. A. Melo, *Cryst. Res. Technol.*, 2012, 47, 723–730.
- [89] Y. Leng, S.H. Chan, Q. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33, 3808–3817.
- [90] E. P. Murray, M. J. Sever and S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, 2002, 148, 27–34.
- [91] F. Deganello and A. Kumar, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 2018, 64, 23–61.

- [92] Z. Cheng, J. Wang, Y. Choi, L. Yang, M. Lin and M. Liu, *R. Soc. Chem.*, 2011, 4, 4380–4409.
- [93] V. Zaccaria, *Universita' Degli Studi Di Genova*, 2017.
- [94] M. Pihlatie, T. Ramos and A. Kaiser, *J. Power Sources*, 2009, 193, 322–330
- [95] N. Minh, "Solid oxide fuel cell technology: features and applications," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 271-277, 2004.
- [96] Y. Chen, Q. Liu, Z. Yang, F. Chen and M. Han, *RSC Adv.*, 2012, 2, 12118–12121.
- [97] B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M. D. Mat and Y. Kaplan, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, 56, 1101–1121.
- [98] F. Zhao and A. V. Virkar, *J. Power Sources*, 2005, 141, 79–95.
- [99] N. M. Sammes, Y. Du and R. Bove, *J. Power Sources*, 2005, 145, 428–434.
- [100] M. Liu, J. Gao, D. Dong, X. Liu and G. Meng, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35, 10489–10494.
- [101] Y. Du, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, 20, 959–965.
- [102] Chen, D., He, H., Zhang, D., Wang, H., & Ni, M. (2013). Percolation theory in solid oxide fuel cell composite electrodes with a mixed electronic and ionic conductor. *Energies*, 6(3), 1632-1656.
- [103] N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Oxford, UK: Elsevier Science, 1995
- [104] Abarzua, G. . (2016). Estudio de recubrimiento electrolítico GDC sobre ánodo en base a NiO-GDC para celdas combustible de óxido sólido (Doctoral dissertation, Universidad de Concepción).
- [105] Heenan, T. M. M. (2019). Investigating the Effects of Thermally Driven Degradation in Solid Oxide Fuel Cells (Doctoral dissertation, UCL (University College London)).
- [106] S. C. Singhal, K. Kendall, and W. Winkler, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Designs and Applications* (Eds: S.C. Singhal and Hendall). Oxford, UK: Elsevier 2003.

- [107] K. S. Howe, G. J. Thompson, and K. Kendall, "Micro-tubular solid oxide fuel cells and stacks," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 1677-1686, 2011.
- [108] Sammes, N. M., Du, Y., & Bove, R. (2005). Design and fabrication of a 100 W anode supported micro-tubular SOFC stack. *Journal of Power Sources*, 145(2), 428-434.
- [109] Sammes, N. M., Du, Y., & Bove, R. (2005). Design and fabrication of a 100 W anode supported micro-tubular SOFC stack. *Journal of Power Sources*, 145(2), 428-434
- [110] Funahashi, Y., Shimamori, T., Suzuki, T., Fujishiro, Y., & Awano, M. (2007). Fabrication and characterization of components for cube shaped micro tubular SOFC bundle. *Journal of Power Sources*, 163(2), 731-736.
- [111] . Funahashi, T. Suzuki, Y. Fujishiro, T. Shimamori, M. Awano, Fuel Cell Seminar & Exposition October 27–30, Phoenix Convention Center Arizona (USA), 2008
- [112] Yamaguchi, T., Suzuki, T., Fujishiro, Y., Awano, M., & Shimizu, S. (2010). Novel electrode-supported honeycomb solid oxide fuel cell: design and fabrication. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 7(4).
- [113] Y. Funahashi , T. Shimamori , T. Suzuki , Y. Fujishiro , M. Awano *J. Fuel Cell Sci. Technol.* , 7 (2010) , págs. 021014 – 021015
- [114] Suzuki, T., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y., Awano, M., & Funahashi, Y. (2010). Recent development of microceramic reactors for advanced ceramic reactor system.
- [115] M. Mori , Y. Liu , T. Itoh *J. Electrochem. Soc.* , 156 (2009) , págs. B1182 - B1187
- [116] Lee, S. B., Lim, T. H., Song, R. H., Shin, D. R., & Dong, S. K. (2008). Development of a 700 W anode-supported micro-tubular SOFC stack for APU applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(9), 2330-2336.
- [117] F.P. Nagel, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, A. Wokaun, Performance comparison of planar, tubular and Delta8 solid oxide fuel cells using a generalized finite volume model, *J. Power Sources* 184 (1) (2008) 143-164.
- [118] R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, K. Uma, R. M. Jiménez, M. López and C. P. Camurri, *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, 517, 91–96.
- [119] R. V. Mangalarajaa, S. Ananthakumar, K. Uma, R. M. Jiménez, M. López and C. P. Camurri, *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, 517, 91–96.

- [120] R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, M. Paulraj, H. Pesenti, M. López, C. P. Camurri, L. A. Barcos and R. E. Avila, *J. Alloys Compd.*, 2012, 510, 134-140.
- [121] N. Aschcroft, N. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, United States, 1976.
- [121] A. U. Chavan, L. D. Jadhav, A. P. Jamale, S. P. Patil, C. H. Bhosale, S. R. Bharadwaj, P. S. Patil, Effect of variation of NiO on properties of NiO/GDC (gadolinium doped ceria) nano-composites, *Ceramics International* 38 (2012) 3191-3196, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.12.023.
- [123] J. P. F. Grilo, C. G. Moura, D. A. Macedo, S. Rajesh, Effect of composition on the structural development and electrical conductivity of NiO-GDC composites obtained by one-step synthesis, *Ceramics International* 43 (2017) 8905-8911, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.04.027.
- [124] A. K. Soman, P. Kuppusami, A. M. Rabel, Electrical Conductivity of NiO-Gadolinia Doped Ceria Anode Material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Nano Hybrids and Composites* 17 (2017) 224-236, doi: 10.4028/www.scientific.net/NHC.17.224
- [125] M. N. Reddy, P. V. B. Rao, S. S. Bhoga, M. Bansod, Effect on the Properties of NiO-GDC20 Nano-composite Anodes with the Variation of NiO for Solid Oxide Fuel Cell, *Journal of Scientific Research* 64 (2020) 334-341, doi: 10.37398/JSR.2020.640246.
- [126] R. B. Nuernberg, Numerical comparison of usual Arrhenius-type equations for modeling ionic transport in solids, *Ionics* 26 (2020) 2405-2412, doi: 10.1007/s11581-019-03243-7.
- [127] J. Cheng, L. Deng, B. Zhang, P. Shi, G. Meng, Properties and microstructure of NiO/SDC materials for SOFC anode applications, *Rare Metals* 26 (2007) 110-117, doi: 10.1016/S1001-0521(07)60169-7.
- [128] B. B. Patil, V. Ganesan, S. H. Pawar, Studies on spray deposited NiO-SDC composite films for solid oxide fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds* 460 (2008) 680-687, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.06.081.

[129] Y. Yin, W. Zhu, C. Xia, G. Meng, Gel-cast NiO–SDC composites as anodes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 132 (2004) 36–41, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.01.017.

[130] Mangalaraja, R. V., Ananthakumar, S., Schachtsiek, A., López, M., Camurri, C. P., & Avila, R. E. (2010). Synthesis and mechanical properties of low temperature sintered, Sm³⁺ doped nanoceria electrolyte membranes for IT-SOFC applications. *Materials Science and Engineering: A*, 527(16-17), 3645-3650.

[131] M. Shiraishi, M. Inagaki, *Carbon Alloys* (2003) 161–173, <https://doi.org/10.1016/B978-008044163-4/50010-3>

